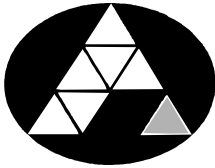


POHJOIS-KARJALAN AMMATTIKORKEAKOULU
Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma

Kristiina Saari

ANTIMIKROBINEN KUPARI

Opinnäytetyö
Toukokuu 2012



POHJOIS-KARJALAN
AMMATTIKORKEAKOULU

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2012
Kone- ja tuotantotekniikan
koulutusohjelma

Karjalankatu 3
80200 JOENSUU
p. (013) 260 6800

Tekijä
Kristiina Saari

Nimeke
Antimikrobinen kupari

Toimeksiantaja
Abloy Oy

Tiivistelmä

Kuparilla ja useilla kuparimetalleilla on luontainen kyky estää mikrobien kasvu ja tappaa 99,9 prosenttia mikrobeista kahden tunnin sisällä altistuksesta. Kun tiedetään, että valtaosa sairaalainfektioita aiheuttavista mikrobeista tarttuu kosketus-tartuntana, on perinteisten kosketuspintamateriaalien korvaaminen kuparilla tai kupariseoksella erittäin perusteltua.

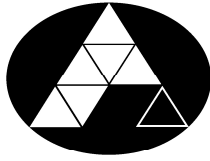
Opinnäytetyön tarkoituksena oli lisätä ja syventää tietoisuutta ja osaamista antimikrobisen kuparin ja sen seosten ominaisuuksista, työstettävyydestä ja soveltuvuudesta rakennushelatuotteisiin. Lisäksi pyrittiin vertailemaan eri kupariseosten hankintamahdollisuuksia ja kustannuksia. Tuotekehitystoiminnassa on tärkeää luotettavan ja riittävän kattavan pohjatiedon saatavuus uuden tuotteen eri raaka-ainevaihtoehtoista. Työ tehtiin perehtymällä laajasti aihetta käsittelevään kirjallisuuteen ja julkaisuihin, sekä haastatteleamalla asiantuntijaa nikkeli-pitoisten kupariseosten käytöstä.

Perinteisten kosketuspintamateriaalien korvaaminen kuparimetalleilla tuo mukanaan huomattavia etuja eri osapuolille. Infektioiden leviäminen vaikeutuu, kuparin myyntiin voidaan odottaa lisäystä ja esimerkiksi lopputuotevalmistajilla on mahdollisuus luoda uusia ratkaisuja ja vaihtoehtoja tarjottavaksi asiakkaille.

Kieli
suomi

Sivuja 50
Liitteitä 3, sivumäärä 4

Asiasanat
antimikrobinen kupari, kuparimetallit, kosketuspintamateriaali



NORTH KARELIA
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

THESIS
May 2012
Degree Programme in Mechanical and Production Engineering
Karjalankatu 3
80200 JOENSUU
FINLAND
p. +358 (0)13 260 6800

Author
Kristiina Saari

Title
Antimicrobial Copper

Commissioned by
Abloy Oy

Abstract

Copper and most copper alloys have an intrinsic ability to prevent microbial growth and kill 99,9 percent of microbes within two hours of exposure. It is a well known fact that most microbes that cause infections are transmitted via contact. This is why replacing traditional touch surface materials with antimicrobial copper or copper alloy is very promising in efforts to control infections.

The goal of this study was to increase and deepen the know-how of the properties and formability of antimicrobial copper and copper alloys and the applicability of these metals to architectural hardware products. Furthermore the aim was to study possible purchasing channels and prices of copper and copper alloys. In product development it is vital that there is enough reliable information of alternative raw materials to be used for new products.

The information presented in this study was gathered from various sources, including literature, research articles and copper producing organizations. An interview with a copper alloy specialist regarding the use of nickel in copper alloys was also done.

The use of copper and copper alloys to replace traditional touch surface materials offers several advantages to different parties. Infection control becomes more effective, the amount of copper and copper alloys sold increases and component manufacturers have an opportunity to bring new innovations to market.

Language
Finnish

Pages 50
Appendices 3, 4 pages

Asiasanat
antimicrobial copper, copper alloys, touch surface material

Sisältö

Tiivistelmä

Abstract

1	Johdanto	5
2	Kuparimetallit	6
2.1	Kuparimetallien nimikejärjestelmät ja ryhmittely	7
2.2	Muokattavat ja valettavat kuparimetallit	9
2.2.1	Puhdistetut kuparit	9
2.2.2	Seostetut kuparit	10
2.2.3	Kupari-sinkkiseokset (messingit)	11
2.2.4	Kupari-tinaseokset (tinapronssit)	15
2.2.5	Kupari-tina-lyijyseokset (lyijytinapronssit)	16
2.2.6	Kupari-tina-sinkkiseokset (punametallit)	16
2.2.7	Kupari-nikkeli-sinkkiseokset (uushopeat)	17
2.2.8	Kupari-nikkeliseokset (nikkelikuparit)	17
2.2.9	Kupari-alumiiniseokset (alumiinipronssit)	17
2.2.10	Kuparin erikoisseokset	18
2.3	Nikkeliä sisältävät kupariseokset	18
2.3.1	Nikkeliallergia	18
2.3.2	Nikkelin vapautuminen eräistä kupariseoksista ja ruostumattomasta teräksestä	20
2.4	Kuparimetallien kuumataonta	21
2.5	Kuparimetallien väri	23
3	Kuparin antimikrobisuus	23
3.1	Historiaa	24
3.2	Kuparin antimikrobisuuden perusteet	24
3.2.1	Mekanismi	25
3.2.2	Tutkimuksissa käytetyt mikrobit ja niiden tuhoutumisnopeudet	27
3.2.3	Metalliseoksen kuparipitoisuuden vaikutus mikrobien tuhoutumisnopeuteen	27
3.2.4	Olosuhteiden vaikutus mikrobien tuhoutumisnopeuteen	30
4	Antimikrobiseksi luokitellut kuparit ja kupariseokset	34
4.1	Hyväksyntätestaus	34
4.2	Antimikrobiseksi rekisteröidyt kupariseokset	36
4.3	International Copper Association (ICA):n tavaramerkit Antimicrobial Copper ja Cu ⁺	37
4.4	Käyttökohteet	37
5	Kuparimateriaalien hankinta ja hinnat	40
6	Pohdinta	44
	Lähteet	47

Liitteet

- Liite 1 Yhdysvaltojen Environmental Protection Agencyn antimikrobiseksi rekisteröimät kupariseokset
- Liite 2 Rekisteröityjen seosten UNS-tunnuksia vastaavat EN- ja ISO-tunnukset sekä eurooppalaiset nimikkeet
- Liite 3 Liitteessä 1 mainittujen seosten kaltaisia seoksia, joita EPA ei ole rekisteröinyt antimikrobiseksi Yhdysvalloissa, mutta joilla on todettu antimikrobinen vaikutus

1 Johdanto

Kuparin tekniset sovellukset ovat olleet merkittävässä osassa ihmiskunnan historiassa. Viime vuosina kuparimetalleja on tutkittu hyvin aktiivisesti jo kauan tiedossa olleen antimikrobisuuden osalta.

Taudinaiheuttajat leviävät yleisimmin erilaisten kosketuspintojen (kädensijat, painikkeet, vetimet, kaiteet, tasot jne.) kautta. On arvioitu, että jopa 80 % infektioista saadaan kosketuksen välityksellä.

Infektioita voidaan pyrkiä välttämään hyvällä hygienialla. Erityisen hyvää hygieniää vaaditaan erityiskohteissa, joissa infektioilla voi olla hyvin vakavia seurauksia. Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi sairaalat, laitospaikat, päiväkodit ja vanhainkodit.

Viimeisten vuosikymmenten aikana antibioottien huoleton ja jopa vastuuton käyttö on edesauttanut antibiooteille vastustuskykyisten mikrobikantojen kehittymistä. Tällöin puhutaan yleensä niin sanotuista sairaalabakteereista. Etenkin heikkokuntoiset potilaat altistuvat tällöin erilaisille tulehduksille, jotka voivat olla hyvinkin vaikeasti parannettavissa.

Yritettäessä saada hankalien infektioiden leviäminen hallintaan, on kiinnostuttu kuparista ja sen taudinaiheuttajia tappavasta ominaisuudesta. Tiedetään muinaisten egyptiläisten, kreikkalaisten ja roomalaisten käyttäneen kuparia muun muassa veden puhdistamiseen ja haavojen hoitoon.

Tutkimuksissa on todettu, että 99,9 % taudinaiheuttajista kuolee kuparin pinnalla kahden tunnin kuluessa kosketuksesta. Tämä ominaisuus tekee kuparista erittäin houkuttelevan vaihtoehdon erilaisten kosketuspintojen materiaalina.

Tässä opinnäytetyössä perehdytään kuparin ja sen seosten ominaisuuksiin, erityisesti antimikrobiseen ominaisuuteen. Lisäksi esitellään International Copper Associationin (ICA) luoma Cu⁺-merkki, joka osoittaa kyseisellä merkinnällä

varustetun raaka-aineen olevan Yhdysvaltojen Environmental Protection Agency (EPA) hyväksymien antimikrobisten raaka-aineiden listalla. Lopuksi tarkastellaan edellä mainittujen raaka-aineiden hankintamahdollisuuksia ja hintoja.

2 Kuparimetallit

Kupari on ollut ihmiskunnalle tärkeä metalli jo vuosituhansien ajan. Vanhimmat kuparikorut, joiden iäksi on arvioitu jopa kymmenen tuhatta vuotta, on löydetty Pohjois-Irakista. Korujen lisäksi kuparista tehtiin myöhemmin, n. 5000 vuotta sitten, aseita ja työkaluja. Tällöin kyseessä oli seostamaton kupari, jota saatiin sulattamalla kuparimalmia (malakiitti). [1.]

Kun havaittiin että seostamalla kupariin tinaa saadaan aikaan puhdasta kuparia vahvempaa metallia, voitiin valmistaa entistä vahvempia ja terävämpiä miekkoja ja muita aseita. Tämä kuparin ja tinan seos tunnetaan nimellä pronssi. Pronssin käyttö levisi nopeasti Egyptistä, Mesopotamiasta ja Indus-joelta muualle maailmaan ja tämän pronssikautena tunnetun ajanjakson katsotaan alkaneen Euroopassa noin 2300 eaa. [1.]

Kuparimetallit ovat käyttökelpoisia hyvin monissa sovelluksissa niiden hyvien fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien ansiosta. Loistava sähkön- ja lämmönjohtokyky yhdistettynä hyvään korroosionkestoan ja muokattavuuteen luo hyvät edellytykset kuparimetallien käytön lisääntymiselle ja uusien käyttökohteiden löytymiselle. [2, s. 8.] Kuparin muuten melko vaatimattomia lujuusominaisuuksia voidaan parantaa seosainelisäyksillä sekä kylmämuokkauksella [3, s. 547].

Kuparin arvioidaan riittävän ihmiskunnan tarpeisiin pitkälle tulevaisuuteen. On arvioitu, että suuri osa tähän mennessä kaivetusta ja jalostetusta kuparista on yhä käytössä. Lisäksi kupariesiintymiä on lukuisia ympäri maailmaa. Kuparimetalleja käytetään eniten rakennusteollisuudessa ja ennen kaikkea sähkön johtamiseen ja kuljettamiseen liittyvissä sovelluksissa. [2, s. 8.]

2.1 Kuparimetallien nimikejärjestelmät ja ryhmittely

Kuparimetallit voidaan jakaa karkeasti kolmeen ryhmään: puhdistetut kuparit, seostetut kuparit ja kupariseokset.

Euroopassa on käytössä kaksi eri standardia kuparimetallien nimikejärjestelmille. Standardissa SFS-ISO 1190-1 nimikkeet perustuvat seosten kemialliseen koostumukseen. Nimikkeet koostuvat alkuaineiden kemiallisista merkeistä (perusaine + seosaineet) ja näiden jälkeen olevista kirjaimista ja numeroista (kirjaimet ilmaisevat eri metallilajeja ja numerot kyseisen seosaineen nimellistä pitoisuutta). [2, s. 11.]

Toinen eurooppalainen standardi on SFS-EN 1412. Siinä nimike koostuu kuudesta merkistä, joista kaksi ensimmäistä on kirjaimia ja kolme seuraavaa numeroita, jotka kuvaavat aineen numeron kulloisessakin ryhmässä. Viimeinen merkki on aineryhmän tunnus. [2, s. 11.]

Kattavin kupariseosten nimikejärjestelmä on American Society for Testing and Materials (ASTM), Society of Automotive Engineers (SAE) ja Copper Development Association (CDA) kehittämä Unified Numbering System (UNS). Siinä seokselle annetaan viisinumeroinen tunnus jota edeltää kirjain C. Yleensä kuparimetallit jaetaan vielä muokattaviin ja valettaviin seoksiin. Taulukossa 1 on esitetty työstettävien ja valettavien kupariseosten jakautuminen tunnusryhmittäin. [4.]

Taulukko 1. UNS-nimikejärjestelmän mukaiset kuparimetalliryhmät [4].

	RYHMÄ	SEOSAINEET	UNS-tunnus	
MUOKATTAVAT	Kuparit		>= 99.3% Cu	C10100...C15999
	Runsaskupariset seokset		> 96% ... <99.3% Cu	C16000...C19999
	Messingit	Seostamattomat messingit	Cu-Zn	C21000...C28999
		Lyijymessinki	Cu-Zn-Pb	C30000...C39999
		Tinamessinki	Cu-Zn-Sn-Pb	C40000...C49999
	Pronssit	Tinapronssit	Cu-Sn-P	C50000...C52999
		Lyijytinapronssit	Cu-Sn-Pb-P	C53000...C54999
		Fosforikuparit	Cu-P, Cu-P-Ag	C55000...C55299
		Kupari-hopea-sinkki - seokset	Cu-Ag-Zn	C55300...C60799
		Alumiinipronssit	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn	C60800...C64699
		Piipronssit ja piimessingit	Cu-Si-Sn	C64700...C66199
		Muut kupari-sinkki - seokset	Cu-Zn-...	C66200...C69999
Nikkelikuparit Spinodiset pronssit			Cu-Ni-Fe Cu-Ni-Sn	C70000...C73499
Uushopeat		Cu-Ni-Zn	C73500...C79999	
VALETTAVAT	Kuparit		>= 99.3% Cu	C80000...C81399
	Runsaskupariset seokset		> 96% ... <99.3% Cu	C81400...C83299
	Messingit	Punametallit	Cu-Sn-Zn Cu-Sn-Zn-Pb	C83300...C84999
		Seostamattomat messingit	Cu-Zn	C85000...C85999
	Pronssit	Mangaanipronssit ja lyijyseosteiset mangaanipronssit	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb	C86000...C86999
		Piipronssit ja piimessingit	Cu-Zn-Si	C87000...C87999
		Kupari-vismutti Kupari-vismutti-seleeni - seokset	Cu-Bi Cu-Bi-Se	C88000...C89999
		Tinapronssit ja lyijytinapronssit	Cu-Sn-Zn Cu-Sn-Zn-Pb	C90000...C94500
		Nikkeli-tina -pronssit	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb	C94600...C94999
		Alumiinipronssit	Cu-Al-Ni-Fe	C95000...C95999
	Nikkelikuparit Spinodiset pronssit		Cu-Ni-Fe Cu-Ni-Sn	C96000...C96999
	Uushopeat		Cu-Ni-Zn-Pb-Sn	C97000...C97999
	Kupari-lyijy seokset		Cu-Pb	C98000...C98999
Erikoisseokset		Cu-...	C99000...C99999	

Tässä työssä käytetään pääasiassa UNS-järjestelmän mukaisia tunnuksia, koska rekisteröidyt antimikrobiset kupariseokset on luetteloitu kyseisen järjestelmän mukaisesti. Kuparimetallilaatuja käsittelevässä osassa käytetään SFS-ISO 1190-1-standardin mukaista nimikkeistöä, koska kaikille mainituille seoksille ei löydy suoraa vastinetta UNS-järjestelmästä.

2.2 Muokattavat ja valettavat kuparimetallit

Kuparimetallit jaotellaan niiden työstettävyyden perusteella yleensä kahteen ryhmään muokattaviin ja valettaviin. Seuraavassa käsitellään puhtaan kuparin ja kupariseosten koostumuksia ja ominaisuuksia.

2.2.1 Puhdistetut kuparit

Puhdistetulta kuparilta vaaditaan vähintään 99,85 prosentin kuparipitoisuus. Kaupalliset kuparilajit ovat happipitoinen kupari, hapeton kupari ja deoksidoitu kupari. [3, s. 546.]

Happipitoinen kupari on tarkoitettu pääasiassa sähkötekniisiin laitteisiin, mutta sitä käytetään myös esimerkiksi kattoihin ja julkisivuihin. Kuparin sisältämä happi (n. 0,02 %) sitoo itseensä muita epäpuhtauksia muodostamalla niiden kanssa oksideja ja näin välillisesti parantaa kuparin sähkönjohtavuutta. [2, s. 21; 3, s. 550.]

Happea sisältävä kupari on altis niin kutsutulle vetysairaudelle. Hehkutettaessa happikuparia pelkistävässä kaasussa kupariin diffundoituu vetyä, joka muodostaa hapen kanssa vesihöyryä. Tämä vesihöyry kerääntyy raerajoille ja mikrohuokosiin ja heikentää siten metallia. Tämä ominaisuus rajaa happikuparin käyttökohteiden ulkopuolelle esimerkiksi putkistot, koska niitä yleensä hehkutetaan taivutuksen yhteydessä. [2, s. 21; 3, s. 550.]

Tärkeimmät happikuparilaadut ovat elektrolyyttikupari Cu-ETP (electrolytically refined tough pitch copper, C11000) ja tuliraffinoimalla valmistettu Cu-FRHC (fire-refined high conductivity copper, C11020). [2, s. 21; 3, s. 550.]

Hapettomat kuparit on kehitetty kuparin vetysairauden välttämiseksi. Normaali-laatu Cu-OF (oxygen-free copper, C10200) on hyvän vetysairauskestävyytensä lisäksi hyvin kuumamuovattavissa ja sen kylmämuovattavuus on kupareista paras. Koska kuparipitoisuus on vähintään 99,95 %, on sen sähkön ja lämmönjoh-

tavuuskin huippuluokkaa. Elektroniikkateollisuutta varten kehitetty Cu-OFE (oxygen-free copper, electronic grade, C10100) on vielä Cu-OF -laatuakin puhtaampaa (Cu > 99,99 %, O₂ < 0,0005 %). [2, s. 21; 3, s. 552.]

Deoksidoidut eli fosforipitoiset kuparit ovat niin sanottuja yleiskupareita. Fosforilisäyksellä saavutetaan useita hyötyjä, joita ovat hapen poisto kuparisulasta (vähäinen vetysairausherkkyyys), vähäinen rakeenkasvutaipumus, kohonnut pehmenemislämpötila ja vähentynyt hehkutuksen aikainen suuntaistuminen (hehkutustekstuuri). Fosforin määrä näissä kuparilaaduissa on 0,002 - 0,050 %. Fosforikupari on yleisimmin käytetty kupariputkien materiaali. Yleisimmät fosforipitoiset kuparilaadut ovat Cu-DHP (phosphorous-deoxidized copper - high residual phosphorous, C12200 ja C12210)), Cu-DLP (phosphorous-deoxidized copper - low residual phosphorous) ja Cu-PHC (high-conductivity - phosphorous containing copper). [2, s. 21 - 22; 3, s. 551.]

Valamiseen soveltuvat puhtaat kuparit jaetaan kolmeen laatuun sähkönjohtokykyä perusteella. SFS-EN 1982 -standardin mukaisesti Grade A (C81100 ja C81200) valukuparin sähkönjohtavuus on vähintään 50 MS/m, kun taas heikoimmin sähköä johtavalta kuparilaadulta Grade C (C81100 ja C81200) vaaditaan vähintään 32 MS/m sähkönjohtavuus. [2, s. 42.]

2.2.2 Seostetut kuparit

Kun halutaan säilyttää kuparin perusluonne, mutta muuttaa sen ominaisuuksia tiettyyn suuntaan, lisätään kupariin vähäisiä määriä seosaineita. Seostuksella pyritään parantamaan pääasiassa lastuttavuutta ja/tai lujuutta [3, s.558].

Haluttaessa säilyttää kuparin hyvä sähkönjohtavuus, mutta lisätä kuparin virumiskestävyyttä ja nostaa pehmenemislämpötilaa, seostetaan kupariin vähäisiä määriä (0,03 - 0,25 %) hopeaa. Näitä hopeakupareita (CuAg_{0,04} [C11400], CuAg_{0,07} [C11500], CuAg_{0,10} [C11600]) käytetään esimerkiksi käämeissä, virrankatkaisimissa ja muissa vastaavissa kohteissa. [2, s. 23.]

Suurta lujuutta ja hyvää sähkönjohtavuutta vaativissa kohteissa käytetään yleensä kromilla ja/tai zirkoniumilla seostettua kuparia. Edellä mainituilla aineilla seostetut kuparit ovat lujitettavissa lämpökäsittelyllä. Tällaisia seostettuja kupareita voidaan käyttää jopa 450 °C lämpötilaan saakka lujuusominaisuuksien kärsimättä. Saatavilla on esimerkiksi kromikuparia (CuCr, C18500), joka sisältää 0,8 % kromia, 0,15 % zirkoniumia sisältävää zirkoniumkuparia CuZr (C15000) sekä kromizirkoniumkuparia (CuCr1Zr, C18150), joka sisältää 1 % kromia ja 0,1 % zirkoniumia. [2, s. 24; 3, s. 560.]

Puhdas kupari on vaikeasti lastuttava materiaali. Tätä ominaisuutta voidaan parantaa lisäämällä kupariin rikkiä, seleeniä tai telluuria. Nämä aineet muodostavat kupariin erilaisia liukenemattomia yhdisteitä (erkaumia), jotka toimivat työstössä lastun katkaisevina partikkeleina. Sähkönjohtavuuteen erkaumat eivät vaikuta ja näin ollen edellä mainittuja seoksia voidaan käyttää runsasta lastuvaa työstöä vaativissa kohteissa, joissa materiaaalilta vaaditaan myös hyvää sähkönjohtavuutta ja/tai lämmönjohtavuutta. [2, s. 24; 3, s. 559.]

Seostetuista kupareista yleisimmin valuissa käytetty laatu on kromikupari, joka sisältää kromia 0,4 - 1,2 % [2, s. 42].

2.2.3 Kupari-sinkkiseokset (messingit)

Kupariseoksista suurimman ja eniten käytetyn ryhmän muodostavat messingit. Messingit voidaan jakaa kolmeen ryhmään seostukseen käytettyjen aineiden perusteella. Seostamattomissa messingeissä ei ole sinkin lisäksi muita seosaineita. Lyijymessingeissä lyijyseostuksella pyritään parantamaan lastuttavuutta. Erikoismessingeissä eri seosaineilla pyritään parantamaan materiaalin lujuutta tai korroosionkestävyyttä. [2, s. 24.]

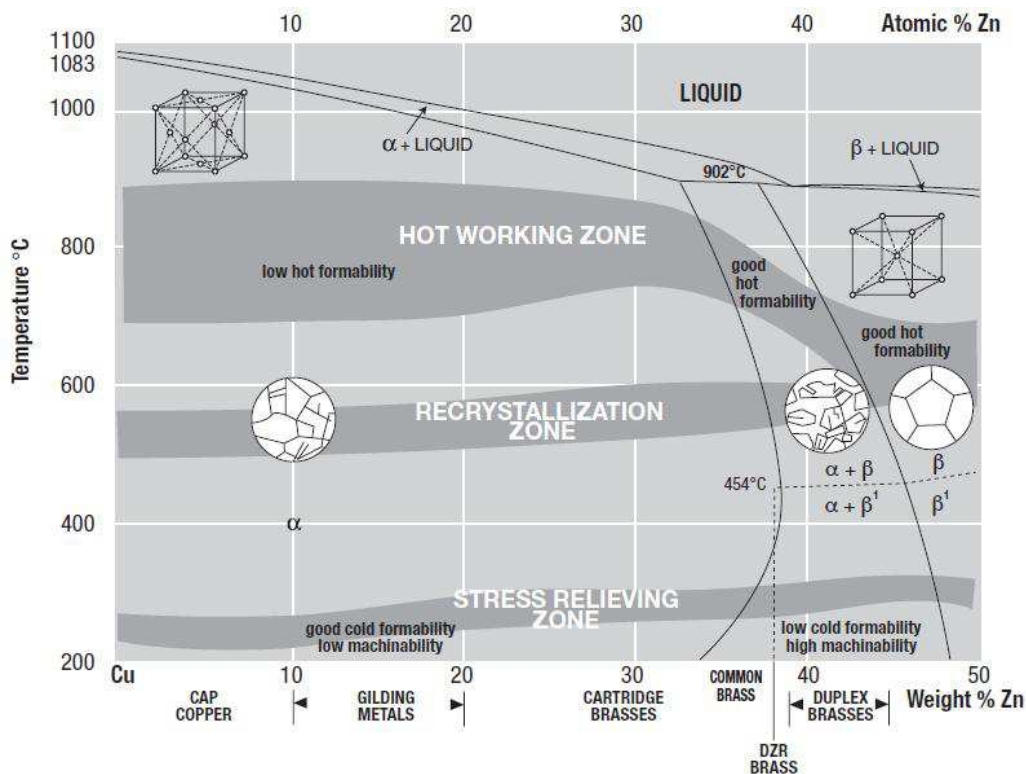
Messingin ominaisuudet muuttuvat sinkkipitoisuuden mukaan. Teollista käyttöä on vain α -, β - ja $\alpha+\beta$ -faasisilla seoksilla, eli alle 50 % sinkkiä sisältävillä seoksilla. Muut faasityypit ovat joko hauraita tai niiden lujuusominaisuudet ovat huonot. [3, s. 561]. Kuvassa 2 on Cu-Zn -seoksen tasapainopiirros, josta käy ilmi seok-

sen mikrorakenne eri sinkkipitoisuuksilla. Kuvassa 2 esiintyvät englanninkieliset eri messinkiseoksista käytetyt termit ovat:

- Cap copper CuZn5 (C21000), käytetään vain ammusten valmistuksessa
- Gilding metals CuZn10 (C22000), CuZn15 (C23000, C23400) ja CuZn20 (C24000), kullan värisiä seoksia, joita käytetään koruissa ja koristepinnoitteissa
- Cartridge brass, esimerkiksi CuZn30 (C26000), parhaiten syvävedettävä (kylmämuovattava) messinki
- Common brass CuZn37 (C27400) ja CuZn36 (C27200), yleismessinki
- DZR brass (dezincification resistant), esimerkiksi CuZn36Pb2As (C35330), sinkinkatoa kestävä messinki
- Duplex brasses, sinkkipitoisuus 38 - 42 %, mikrorakenne $\alpha+\beta$ -faasia.

Niin sanottujen alfa-messinkien rakenne (sinkkipitoisuus alle 38 %) on kuparin kaltainen ja näin ollen nämä messingit ovat helposti muovattavia varsinkin kylmänä (good cold formability). Lujuusominaisuudet paranevat sinkkipitoisuuden kasvaessa. Kun messingin sinkkipitoisuus on 38 - 45 %, esiintyy mikrorakenteessa yhtä aikaa α - ja β -faasia. β -faasi on lujempaa mutta sitkeydeltään heikompi kuin α -faasi. Kuumamuovattavuus (good hot formability) sen sijaan paranee, mitä enemmän seoksessa on β -faasia. [2, s. 25 - 26; 3, s. 564 - 565.]

Yli 45 % sinkkipitoisuudella seoksen mikrorakenne on kokonaan β -faasia. Koska β -faasin sitkeys on huono, ei suuremman sinkkipitoisuuden omaavilla messingeillä ole enää kaupallista käyttöä. [2, s. 25 - 26; 3, s. 564 - 565.]



Kuva 2. Cu-Zn -tasapainopiirros, lämpötila 200 - 1100 °C, sinkkipitoisuus 0-50 % [5, s. 35 - 36].

Messinkien väri vaihtelee sinkkipitoisuuden mukaan. Alle 5 % sinkkiä sisältävät messingit ovat väriltään vielä lähellä kuparinpunaista, tätä suuremmilla sinkkipitoisuuksilla (noin 10 % saakka) väri on punaisenruskea. Kullankeltainen väri saavutetaan 15 - 20 % sinkkiseostuksella, ja 30 - 37 % sinkkiä sisältävät messingit ovat väriltään vihertävän keltaisia. Tätä suuremmilla sinkkipitoisuuksilla messingin väri voi vaihdella pitoisuudesta riippuen ruskeanpunaisen ja kullankeltaisen välillä. [2, s. 26; 3, s. 562.]

Messinkien korroosionkestävyys heikkenee jonkin verran sinkkipitoisuuden lisääntyessä, mutta on silti niin hyvä, että messinkejä ei yleensä tarvitse erikseen suojata korroosiolta. Yli 20 % sinkkiä sisältävät messingit ovat alttiita jännityskorroosiolle ja sinkinkadolle. Jännityskorroosioherkkyyttä voidaan vähentää messinkien lämpökäsittelyllä. Eroosiorroosionkestävyyttä voidaan lisätä seos-

tamalla messinkiin alumiinia. Tinaseostus lisää messinkien yleiskorroosionkestävyyttä. Sinkinkatotaipumusta α -messingeillä vähentää 0,08 % arseeni- tai antimonilisäys. [2, s. 27; 3, s. 569 - 572.]

Yleisimmät seostamattomat messingit ja niiden tavallisimmat käyttökohteet ovat:

- CuZn10 (C22000), rakennushelat, koriste-esineet, mitalit, luotivaipat
- CuZn15 (C23000, C23400), sähköalan tarvikkeet, säänkestävät ruuvit ja kiinnittimet
- CuZn20 (C24000), pellitykset ja ulkoverhoukset, mitalit, kotelot
- CuZn30 (C26000), syvävetämällä valmistettavat tuotteet
- CuZn37 (C27400), yleismessinki [2, s.27; 6, s. 231].

Messingin lastuttavuutta voidaan parantaa lyijyseostuksella. Lyijy muodostaa rakenteeseen pieniä sulkeumia, jotka toimivat lastunkatkaisijoina. Erilaisia lyijymessinkejä on useita, sinkkimäärien vaihdellessa 35 - 43 % välillä ja lyijypitoisuuden 0,5 - 4 % välillä. Eniten käytettyjä lyijymessinkejä ovat:

- CuZn39Pb3, sorvimessinki
- CuZn39Pb2, erinomainen kuumamuokattavuus
- CuZn36Pb2As (C35330), kestää sinkinkatoa
- CuZn35Pb1, hyvä kylmämuovattavuus ja lastuttavuus [2, s. 28 - 29; 6, s. 231 - 232].

Erikoismessingeissä pyritään parantamaan tiettyä ominaisuutta erilaisin alkuainelisäyksin. Yleensä pyritään vaikuttamaan lujuuteen, kulumiskestävyyteen tai korroosionkestävyyteen. Messinkiin voidaan haluttavien ominaisuuksien mukaan seostaa rautaa, alumiinia, mangaania, tinaa, arseenia ja antimonia. Tavallisimpia erikoismessinkejä ovat:

- CuZn20Al2As, kestää eroosiokorroosiota ja sinkinkatoa
- CuZn28Sn1As (C44300), erinomainen korroosionkestävyys [2, s. 30].

Valumessingeissä on otettava edellä mainittujen seosainevalintojen ja epäpuhauksien enimmäismäärien lisäksi huomioon valutapa. Esimerkiksi alumiinilisäys

on välttämätön kokilli- ja painevalussa, mutta erityisen haitallinen hiekkavalussa. Tärkeimmät valumessingit ovat:

- CuZn33Pb2, hiekka- ja keskipakovalu, hyvä valettavuus ja lastuttavuus
- CuZn39Pb1Al (C36500), kokilli- ja painevalu, yleismetalli rakennushelavalmistuksessa
- CuZn25Al5Mn4Fe3, lujin valumessinki, murtolujuus min. 750 N/mm² [2, s. 43; 6, s.249].

2.2.4 Kupari-tinaseokset (tinapronssit)

Pronsseilla on aikaisemmin tarkoitettu pelkästään kuparin ja tina seoksia. Sittemmin pronssi-nimitystä on ryhdytty käyttämään kaikista kuparin ja jonkin muun aineen (poisluettuna sinkki ja nikkeli) seoksista. Pronssit nimetään pääseosaineen mukaan esimerkiksi tinapronsseiksi ja alumiinipronsseiksi. [2, s. 30.]

Englanninkielessä käytettävä termi phosphorous bronze viittaa tinapronssien valmistuksessa tarvittavaan fosforiseostukseen, joka estää hauraan tinaoksidin muodostumisen. Aikaisemmin tinapronsseista on käytetty myös suomenkielessä nimitystä fosforipronssi. Tinapronssit ovat melko kalliita kuparimetalleja tinaan korkean raaka-ainehinnan vuoksi. [2, s. 30, 44.]

Kaupallisesti merkittävät tinapronssit sisältävät alle 16 % tinaa. Tätä suuremmilla tinapitoisuuksilla mikrorakenteessa esiintyy hauraita faaseja, jotka vaikeuttavat metallin muokkausta huomattavasti. Tinapronssit lujittuvat kylmämuokkauksessa nopeasti ja jäännösfosfori estää rakeenkasvua, mikä puolestaan parantaa tuotteiden väsymislujuutta. Yli 5 % tinaa sisältävät tinapronssit kestävät kuparimetalleista parhaiten korroosiota merivedessä ja happamissa liuoksissa. Hyvien lujuus- ja jousiominaisuuksiensa sekä hyvän korroosionkestonsa vuoksi tinapronssit ovat tärkeitä jousi- ja kosketinaineita sähkötarvikkeissa ja elektroniikkalaitteissa. Tärkeimmät muokattavat tinapronssilaadut ovat CuSn4 (C51100), CuSn6 (C51900) ja CuSn8 (C52100). Edellä mainittuja pronsseja

käytetään kohteissa, joissa messinkien ja uushopeiden lujuus ja korroosionkestävyys eivät riitä. [2, s. 32; 3, s. 574 - 577.]

Tinapronssien valaminen on melko vaativaa helposti syntyvän huokoisuuden takia. Valumenetelminä käytetään yleensä hiekka-, jatkuva- ja keskipakovalua. Yleisimmät valettavat tinapronssilaadut ovat CuSn10 ja CuSn12. Tärkeimmät käyttökohteet näille seoksille ovat hammaspyörät, liukulaakerit sekä suurten rasiusten ja syövyttävien aineiden vaikutuksille joutuvat koneiden osat. [2, s. 44 - 45; 3, s. 577.]

2.2.5 Kupari-tina-lyijyseokset (lyijytinapronssit)

Raskaasti kuormitetuissa laakereissa käytetään lyijyllä seostettua tinapronssia. Lyijy pienentää kitkaa ja estää laakerin kiinnileikkautumisen vaikka voitelu olisi puutteellista. Lisäksi lyijytinapronssit kestävät muita kupariseoksia paremmin happamia vesiä. Tärkeimmät lyijytinapronssilaadut ovat CuSn10Pb10 ja CuSn7Pb15. [2, s. 45 - 46; 3, s. 577; 6, s. 250.]

2.2.6 Kupari-tina-sinkkiseokset (punametallit)

Kuparin tinaseoksista määrällisesti laajin käyttö valukappaleina on niin sanotuilla punametalleilla, jotka ovat kuparin, tinan, sinkin ja yleensä myös lyijyn seoksia. Punametallit ovat tina- ja lyijytinapronsseja halvempia, mutta messinkejä kalliimpia. Punametallien valu on sinkkilisäyksen ansiosta muita tinapronsseja helpompaa. Punametallia käytetään yleensä korvaamaan messinkivaluja paremman korroosionkestävyyden vuoksi. Yleisimmät punametallit ovat CuSn5Zn5Pb5 (C83600) ja CuSn7Zn4Pb7. Näitä seoksia käytetään, kun halutaan materiaalilta helppoa valettavuutta, kohtuullista lujuutta sekä hyvää korroosionkestoa ja lastuttavuutta. Parhaat mekaaniset ominaisuudet omaava punametalli on nimeltään tykkimetalli (admiralty gun metal) CuSn10Zn2. [2, s. 46; 3, s. 578.]

2.2.7 Kupari-nikkeli-sinkkiseokset (uushopeat)

Uushopeaksi kutsutaan messinkejä, joihin on seostettu runsaasti nikkeliä. Näin saadaan metallille hopeinen, lähes valkoinen väri (>10 % Ni). Nikkelilisäys parantaa myös korroosionkestävyyttä ja lujuutta, minkä vuoksi uushopeat ovat tärkeitä jousiaineita. Valkoisen värin ja hyvien syväveto-ominaisuuksien takia uushopeaa käytetään myös astiastojen ja ruokailuvälineiden valmistukseen. Kaksi eniten käytettyä uushopealaatua ovat CuNi12Zn24 (C75700) ja CuNi18Zn20 (C75200), joista jälkimmäisen väri on lähes hopeanvalkoinen. [2, s. 32; 3, s. 579.]

2.2.8 Kupari-nikkeliseokset (nikkelikuparit)

Nikkelikupareita käytetään erityisesti kohteissa, joissa materiaali joutuu kosketuksiin virtaavan lämpimän meriveden kanssa, esimerkiksi lauhduttimien ja lämmönsiirtimien putkissa. Kulkuneuvojen jarrulaitteiden paineputkena käytetään seosta CuNi10Fe1Mn (C96200) ja seosta CuNi30Mn1Fe (C71500, C71520) putkistoissa, joissa nesteen virtausnopeus on erittäin suuri. Nikkelikupariseos CuNi25 (C71300) on yleinen rahametalli. [2, s. 32 - 33; 3, s. 580 - 581.]

2.2.9 Kupari-alumiiniseokset (alumiinipronssit)

Muokattavissa alumiinipronsseissa alumiinipitoisuus rajoittuu n. 12 prosenttiin. Alumiinipitoisuuden kasvaessa metalliseoksen lujuus kasvaa. Lisäksi seoksilla on erittäin hyvä korroosionkesto ja kulumiskestävyys. Muokattavien alumiinipronssien käyttöä rajoittavat vaikea valmistettavuus ja siitä johtuva korkea hinta. Alumiinipronssit ovatkin pääasiassa valumetalleja. [2, s. 33; 3, s. 582 - 583.]

Valetuista kupariseoksista parhaat lujuusarvot ja paras korroosionkestävyys on alumiinipronsseilla. Valettavuudeltaan nämä seokset ovat kuitenkin melko huojoja alumiinin voimakkaan oksidinmuodostustaipumuksen vuoksi. Seoksella

CuAl10Fe5Ni5 (C95520, C95800, C95820) on kuparimetalleista parhaat lujuusominaisuudet. Seosta CuAl10Fe2 (C95200, C95210) käytetään mekaanisesti rasitetuissa koneenosissa. [2, s. 46 - 47; 3, s. 582 - 583.]

2.2.10 Kuparin erikoisseokset

Tärkeimmät kuparin erikoisseokset ovat berylliumpronssit, piipronssit ja mangaanipronssit. Berylliumpronssilla on kupariseoksista parhaat jousiominaisuudet, mutta berylliumin myrkyllisyyden vuoksi sen käyttöä pyritään yleensä välttämään. Piipronssi on kuparimetalleista parhaiten hitsattava. Mangaanipronssia käytetään esimerkiksi vaimennuslevyinä. [2, s. 33.]

2.3 Nikkeliä sisältävät kupariseokset

Nikkelikupareita on EPA rekisteröityjen seosten listalla 47 ja uushopeaseoksia seitsemän. Edellä mainittujen seosten väri muistuttaa ruostumatonta terästä. Koska ruostumatonta terästä käytetään paljon esimerkiksi sairaalaympäristöissä, olisi sen korvaaminen samenvärisellä antimikrobisella kupariseoksella hyvin houkuttelevaa. Tällöin tulee kuitenkin arvioitavaksi se, voidaanko yli kymmenen prosenttia nikkeliä sisältäviä materiaaleja käyttää kosketuspintoina, kun otetaan huomioon nikkelille allergiset henkilöt.

2.3.1 Nikkeliallergia

Suomen väestöstä noin kaksikymmentä prosenttia nuorista naisista ja pari prosenttia miehistä on herkistyneitä nikkelille [7, s. 168]. Yliherkkyyden muodostuminen vaatii yleensä pitkäaikaisen kosketusaltistuksen esimerkiksi nikkeliä sisältävien korujen tai lääketieteellisten välineiden kanssa [8, s. 14].

Nikkeli on yleisin kosketusyliherkkyyttä aiheuttava aine [9, s. 98]. Nikkeliä sisältävät korut ja vaatetuksen metalliosat altistavat niitä käyttävän henkilön allergial-

le jatkuvan ihokosketuksen kautta [10]. Yleisimmin nikkeli-allergia ilmenee kosketushottumana [9, s. 98].

EU:n nikkeli-direktiivin mukaan koruista ja vaatetuksen metalliosista, silloin kun ne on tarkoitettu ihon kanssa välittömään ja pitkäaikaiseen kosketukseen, ei saa irrota nikkeliä enempää kuin $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ viikossa kahden vuoden käyttöaikana. Myöskään ensiasennuskoruista tai niiden osista, jotka on tarkoitettu pidettäväksi lävistetyissä korvissa ja muissa ihmiskehon osissa ei saa vapautua nikkeliä enempää kuin $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ viikossa. [11.]

Nikkelyliherkkyyden muodostuminen vaatii altistuksen 100 - 1 000-kertaiselle nikkeli-pitoisuudelle verrattuna pitoisuuteen, joka aiheuttaa kosketushottuman jo entuudestaan nikkelyliherkälle henkilölle. On havaittu, että nikkelyliherkille henkilöille aiheutuu lievä ihoärsytys, kun nikkeliä vapautuu nikkeli-seoksesta alle $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{vko}$. Voimakas ihoreaktio aiheutuu tilanteissa, joissa nikkeli-seoksesta vapautuu nikkeli-ioneita yli $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{vko}$. [8, s. 14.]

Nikkeliä on myös kolikoissa, joista sitä siirtyy myös seteleihin. Joillekin jo nikkelyliherkkyydestä kärsiville henkilöille ihottuma kehittyy tilanteessa, jossa henkilö joutuu käsittelemään metallirahoja tuntikausia päivässä. Muuten kolikoiden hermistämisvaara on pieni. [7, s. 169.] Yhdysvaltalaisen Agency for Toxic Substances and Disease Registry:n [8, s. 14] mukaan lyhytaikainen kosketus esimerkiksi nikkeliä päällystettyjen kolikoiden tai oven painikkeiden ja vetimien kanssa ei altista nikkelyliherkkyydelle.

Hukkasen [12] mukaan nikkeliä seostettua kuparia käytetään kolikoissa pääasiassa hopeaa muistuttavan värin ja hyvän korroosionkeston vuoksi. Ennen eurovaluuttan siirtymistä kaikki markkakolikot oli valmistettu nikkelikuparista. Eurokolikoissa yhden euron kolikon rengas on nikkelimessinkiä (75 % Cu, 20 % Zn, 5 % Ni) ja keskiosa nikkelikuparilla (75 % Cu, 25 % Ni) päällystettyä nikkeliä. Kahden euron kolikon rengas on nikkelikuparia (75 % Cu, 25 % Ni) ja keskiosa nikkelimessingillä päällystettyä nikkeliä. Näistä seoksista nikkelikupari on ollut käytössä kolikoissa Suomessa 1920-luvulta lähtien. Nikkelimessinkiä käytetään esimerkiksi Isossa-Britanniassa kolikkojen materiaalina.

Vuonna 2002 Euroopan parlamentin jäsen Cristiana Muscardini esitti komissiolle kirjallisen kysymyksen, jossa tuotiin esiin Nature-lehden syyskuussa 2002 julkaisema Zürichin yliopiston tekemä tutkimus, jonka mukaan yhden ja kahden euron kolikoiden nikkelpitoisuus voi olla 240 - 320-kertaa suurempi kuin yhteisön direktiiveissä sallitaan [13]. Komission vastauksessa kysymykseen todettiin, ettei edellä mainitussa tutkimuksessa suoritettu koe, jossa koehenkilöille aiheutui allerginen reaktio kolikoiden sisältämästä nikkelistä, vastannut eurokolikoiden normaalia käyttöä. Lisäksi todettiin, että ”komission tiedossa ei ole nikkeliallergiatapauksia, joiden voitaisiin osoittaa johtuneen yhden tai kahden euron kolikoiden käytöstä tai käsittelystä” [14].

2.3.2 Nikkelin vapautuminen eräistä kupariseoksista ja ruostumattomasta teräksestä

Milos̆ev & Kosec:n [15] tutkimuksen mukaan kupariseoksesta Cu-18Ni-20Zn 30 vuorokauden aikana niin sanottuun keinotekoiseen hikeen liuenneen nikkelin pitoisuus oli yli 500 kertaa korkeampi kuin nikkelidirektiivissä määritetty $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ viikossa. Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös tutkittaessa kupariseosta 62,5Cu-23Ni-12Zn-2,5Sn [16].

Milos̆ev & Kosec [15] huomauttavat kuitenkin tutkimuksessaan, että fysiologiset olosuhteet, joissa nikkeliä sisältävästä yhdisteestä tehty tuote (esimerkiksi lävistyskoru) normaalissa käyttötilanteessa on, eivät suoraan vastaa testissä käytettyjä olosuhteita. Näin ollen tutkimuksen tulosten merkitystä ei pidä ylikorostaa arvioitaessa normaalissa käytössä kyseisistä seoksista vapautuvan nikkelin määrää.

Nikkeliä käytetään seosaineena kupariseosten lisäksi myös teräksissä. Esimerkiksi austeniittisen ruostumattoman teräksen toinen pääseosaine kromin lisäksi on nikkeli. Kokonaan austeniittinen rakenne saavutetaan, kun teräksen nikkelipitoisuus ylittää 30 % [4, s. 456]. Yleisesti oven painikkeissa ja -vetimissä käy-

tyssä AISI 304-tyypin ruostumattomassa teräksessä on nikkeliä seosaineena 8 - 10,5 % [17].

Normaalisti ruostumattomasta teräksestä valmistetut, pitkälliseen ihokosketukseen joutuvat tuotteet eivät aiheuta allergiavaaraa. On kuitenkin henkilöitä, joiden hiki sisältää niin paljon suoloja, että ne pystyvät aiheuttamaan korroosiota ruostumattomassa teräksessä. Tällöin esimerkiksi nikkelin vapautuminen mahdollistuu. [7, s. 169.]

Helposti koneistettavat ruostumattomat teräslaadut sisältävät rikkiä yli 0,3 %. Korkea rikkipitoisuus kuitenkin altistaa teräksen korroosiolle ja siten myös nikkelin vapautuminen helpottuu. Tutkimukset ovat osoittaneet, että korkearikkinen teräslaatu (AISI 303) oli tutkituista ruostumattomista teräksistä (AISI 303, 304, 304L, 316, 316L, 310S, 430) ainoa, josta koeolosuhteissa vapautui nikkeliä enemmän kuin $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ viikossa. [18, s. 28.]

2.4 Kuparimetallien kuumataonta

Useimmat kuparimetallit ovat helposti muokattavissa korkeissa lämpötiloissa. Kuumataonnan etuja muihin työstötapoihin verrattuna ovat vähäinen jatkokoneistuksen tarve, hyvä pinnanlaatu ja tiukat mittatoleranssit, erikoisten yksityiskohtien lisäämisen helppous ja soveltuvuus massatuotantoon. [2, s.82.]

Kuumataontaan soveltuvat kupariseokset (pyöreät aihiot) standardin SFS-EN 12165:2011 mukaan on esitetty taulukossa 2. Yleisimmät kupariseokset ja kupari soveltuvat eräitä tinapronsseja lukuun ottamatta kuumataontaan. [2, s.82.]

Taulukko 2. Kuumataontaan soveltuvat kuparimetallit standardin SFS-EN 12165:2011 mukaan [19].

UNS-tunnus	Nimike	EN-tunnus	UNS-tunnus	Nimike	EN-tunnus
C11000	Cu-ETP	CW004A	C27400	CuZn37	CW508L
C10200	Cu-OF	CW008A	C28000	CuZn40	CW509L
C80410					
	Cu-HCP	CW021A	C35330	CuZn36Pb2As	CW602N
C12200	Cu-DHP	CW024A		CuZn38Pb2	CW608N
C12210					
C12300					
C17200	CuBe2	CW101C		CuZn39Pb0.5	CW610N
	CuCo1Ni1Be	CW103C		CuZn39Pb1	CW611N
C17500	CuCo2Be	CW104C		CuZn39Pb2	CW612N
C18500	CuCr1	CW105C		CuZn39Pb2Sn	CW613N
C18150	CuCr1Zr	CW106C		CuZn39Pb3	CW614N
C70260	CuNi1Si	CW109C		CuZn39Pb3Sn	CW615N
C17510	CuNi2Be	CW110C		CuZn40Pb1Al	CW616N
C64700	CuNi2Si	CW111C		CuZn40Pb2	CW617N
C70250	CuNi3Si1	CW112C		CuZn40Pb2Sn	CW619N
C70252					
C15000	CuZr	CW120C		CuZn23Al6Mn4Fe3Pb	CW704R
	CuAl6Si2Fe	CW301G		CuZn25Al5Fe2Mn2Pb	CW705R
C64200	CuAl7Si2	CW302G		CuZn35Ni3Mn2AlPb	CW710R
C64210					
C61400	CuAl8Fe3	CW303G	C46200	CuZn36Sn1Pb	CW712R
	CuAl9Ni3Fe2	CW304G		CuZn37Mn3Al2PbSi	CW713R
C61800	CuAl10Fe1	CW305G		CuZn37Pb1Sn1	CW714R
	CuAl10Fe3Mn2	CW306G		CuZn39Mn1AlPbSi	CW718R
C95500	CuAl10Ni5Fe4	CW307G	C46400	CuZn39Sn1	CW719R
	CuAl11Fe6Ni6	CW308G		CuZn40Mn1Pb1	CW720R
C70600	CuNi10Fe1Mn	CW352H		CuZn40Mn1Pb1AlFeSn	CW721R
C70610					
C71500	CuNi30Mn1Fe	CW354H		CuZn40Mn1Pb1FeSn	CW722R
C71520					
	CuNi7Zn39Pb3Mn2	CW400J		CuZn40Mn2Fe1	CW723R
	CuNi10Zn42Pb2	CW402J			

Kuumataonnassa lopputuotteen laadun kannalta on tärkeää valita kuumennuslämpötila, -aika ja -atmosfääri kupariseoksen mukaan oikein.

2.5 Kuparimetallien väri

Sisustustuotteissa raaka-aineen muokattavuuden ja korroosionkeston lisäksi seoksen väri on tärkeä tuotteen ulkonäköön vaikuttava tekijä. Kuvassa 3 on esitetty kuparimetallien laaja väriskaala.

Copper C11000	Admiralty Metal C44300	Aluminum Bronze C63000	Copper Nickel C70600
Commercial Bronze C22000	Phosphor Bronze C51000	Silicon Aluminum Bronze C64200	Copper Nickel C71500
Red Brass C23000	Phosphor Bronze C52100	Silicon Bronze C65100	Nickel Silver C75200
Brass C24000	Aluminum Bronze C61400	Silicon Bronze C65500	Nickel Silver (Coin) C76500
Cartridge Brass C26000	Aluminum Bronze C62400	Silicon Manganese Aluminum Brass C67400	Tin Bronze C90700
Yellow Brass C27000	Aluminum Bronze C62500	Manganese Bronze C67500	Aluminum Bronze C95400

Kuva 3. Esimerkki kuparimetallien laajasta värikirjosta [20, s. 16].

Kuparimetallien pinnalle vähitellen muodostuva patina (Cu_2O) saa pinnan näyttämään hiukan epäsiistiltä. Pinnan säännöllinen puhdistus vähentää patinoitumista ja esimerkiksi sitruunahappokäsittelyllä pintaan saadaan jälleen alkupeäinen väri [21]. Taipumus patinoitumiseen on vähäinen nikkelikuparilla, uushopealla ja piitä sisältävillä seoksilla [20, s. 16].

Mikäli halutaan ruostumatonta terästä muistuttava harmaa väri ilman nikkeliseostusta, voidaan käyttää esimerkiksi mangaanilla seostettua kuparia CuMn20 (C66930) [22, s. 1].

3 Kuparin antimikrobisuus

Kupari on luonnostaan antimikrobinen materiaali, jonka pinnalla bakteerit, virukset ja homeet eivät menesty. Tätä ominaisuutta on käytetty hyväksi useita vuo-

sisatoja sairauksien hoidossa ja juomaveden steriloinnissa. Seuraavaksi perehdytään antimikrobisuuden mekanismiin ja asiaa koskeviin tutkimuksiin.

3.1 Historiaa

Ensimmäinen kirjallinen merkintä kuparin lääketieteellisestä käytöstä on Smith Papyruksessa, joka kirjoitettiin n. 2600 - 2200 eKr. Tämä egyptiläinen kirjoitus kertoo kuparin käytöstä haavojen ja juomaveden sterilointiin. Muinaiset kreikkalaiset, roomalaiset ja azteekit käyttivät kuparia päänsäryn, palovammojen ja korvatulehdusten hoitoon. Uudelleen kiinnostus kuparin lääketieteellistä käyttöä kohtaan heräsi 1800-luvun alkupuolella, kun Pariisissa huomattiin kuparityöläisten olevan immuuneja koleraepidemioidelle, jotka levisivät kaupungissa. Kuparin lääketieteellinen käyttö oli laajamittaista aina vuoteen 1932 saakka, jolloin antibiootit tulivat kaupallisesti saataville. [23, s.1541.]

Tunnettua on, että vuosien kuluessa bakteerit ovat kehittyneet yhä paremmin antibiootteja kestäviksi. Tästä syystä on herännyt tarve kehittää uusia tapoja hillitä antibiooteille vastustuskykyisten bakteerien leviämistä. Erityisesti sairaaloissa, vanhainkodeissa ja ruoanjalostuslaitoksissa edellä mainitun kaltaiset bakteerikannat aiheuttavat merkittävää haittaa.

Vuonna 1983 Kuhn [24] nosti esiin mahdollisuuden messingin ja pronssin käytämisestä erilaisten kosketuspintojen materiaalina sairaalabakteerien leviämisen estämisessä. Kuitenkin vasta viime vuosina kuparin antimikrobisuutta ja sen käyttömahdollisuuksia on ryhdytty tutkimaan enemmän ja tällä hetkellä tutkimustoiminta on erittäin aktiivista.

3.2 Kuparin antimikrobisuuden perusteet

Viime vuosina on pyritty selvittämään mekanismit, jotka aiheuttavat mikrobien tuhoutumisen ja/tai estävät niiden kasvun kuparimetallien pinnoilla. Seuraavaksi

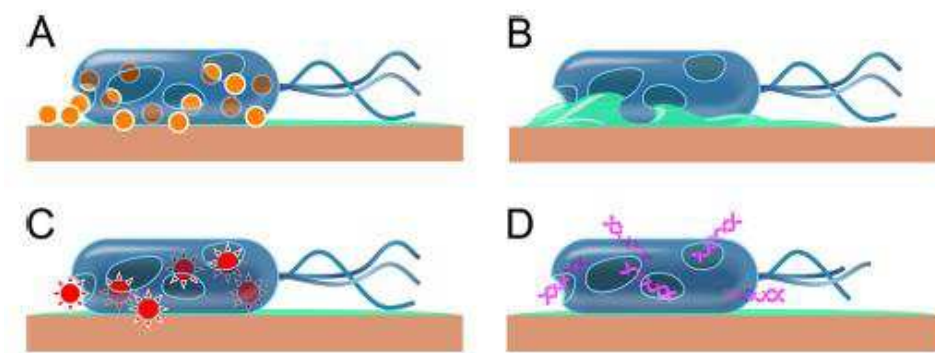
perehdytään näihin mekanismeihin ja olosuhteisiin, jotka vaikuttavat mikrobin tuhoamistehokkuuteen.

3.2.1 Mekanismi

Kuparipinnoilla tapahtuvaa mikrobin tuhoutumista ja sen mekanisme on viime vuosina tutkittu paljon. Eri tutkimuksissa on esitetty melko pitkälti toisiaan tukevia ja täydentäviä havaintoja tuhoutumismekanismien aiheuttajista ja vaiheista. Esimerkiksi Warnes ja Keevil [25] esittävät, että kupari-ionit käynnistävät hapettumisreaktioita ja tämän seurauksena bakteerin soluhengitys lopulta estyy.

Hong et al. [26] ovat puolestaan tutkineet *Escheria colin* solukalvon sisältämien fosfolipidien (fosfaatti + rasva) hapettumista ja tämän jälkeistä solukalvon tuhoutumista.

Grass et al. [23] ovat tarkastelleet lukuisia tutkimuksia kuparin pinnalla tapahtuvasta mikrobin tuhoutumisen mekanismeista ja esittäneet, että tämän hetkisen tiedon mukaan bakteerien tuhoutuminen (englanninkielinen termi contact killing) kuparimetallien pinnalla tapahtuu useassa vaiheessa. Kuvassa 4 on esitetty nämä vaiheet.

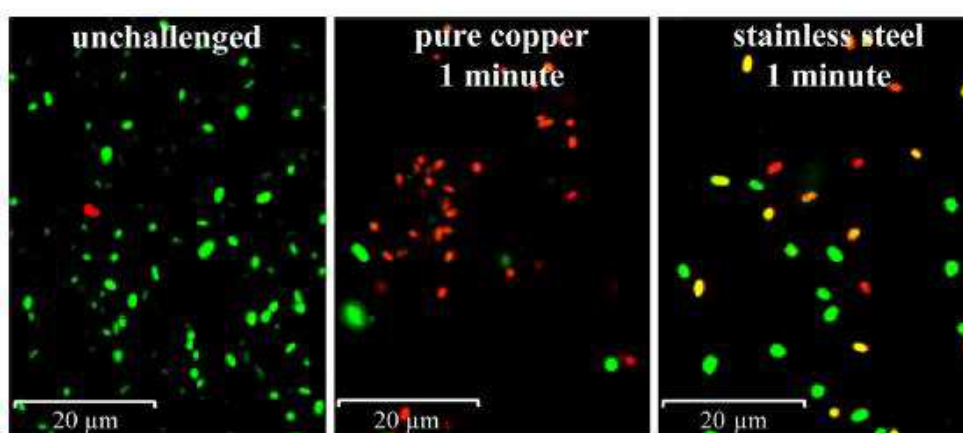


Kuva 4. Alustava näkemys mekaniemista, joka aiheuttaa bakteerin kuoleman kuparipinnalla [23, s. 1544].

Aluksi kuparin pinnalta liukenee kupari-ioneita, jotka läpäisevät bakteerin solukalvon (A). Tämän jälkeen solukalvo rikkoontuu (B) ja bakteerissa ja sen ympärillä.

rillä olevat kupari-ionit käynnistävät hapetus-pelkistysreaktioiden sarjan edistämällä solukalvon tuhoutumista (C). Lopuksi bakteerin DNA tuhoutuu (D).

Espírito Santo et al. [27] eivät tutkimuksessaan havainneet suoranaista solukalvon repeilyä kuparipinnalle levitetyissä bakteereissa, mutta solukalvon fysikaalinen heikentyminen oli hyvin havaittavissa. Kuvasta 5 havaitaan, että minuutin altistuksen jälkeen kuparin pinnalla olevat bakteerit ovat kärsineet merkittäviä vaurioita, kun taas ruostumattoman teräksen pinnalla tällaista vaurioitumista ei havaita.



Kuva 5. Kuparipinnalla olevat bakteerit kärsivät solukalvon vaurioista jo minuutin altistuksen jälkeen. Elävät bakteerit, joiden solukalvo on ehjä, näkyvät kuvassa vihreänä. Punaisena näkyvät bakteerit ovat kärsineet mittavia solukalvovaurioita. Fluoresenssimikroskooppikuva. [27.]

Eräs erityisesti sairaalaympäristöissä huomioon otettava seikka kuparin antimikrobisuudessa on se, voivatko mikrobit tulla vastustuskykyiseksi kuparille ja sitä kautta tulla entistä vaikeammin hallittaviksi. Tutkimuksissa on havaittu tämän olevan erittäin epätodennäköistä seuraavista syistä:

- Kuparia esiintyy luonnostaan maaperässä ja tähän mennessä ei ole löytynyt yhtään kuparille kokonaan vastustuskykyistä mikro-organismia. Kuparia sietäviä mikrobeja on olemassa, mutta jopa nämä kuolevat ollessaan kosketuksissa kuparipintaan.
- Kuparin mikrobeja tuhoava vaikutus perustuu useaan eri mekanismiin eikä pelkästään vaikutukseen yhteen tiettyyn osaan mikrobeissa.

- Mikrobit tuhoutuvat ennen kuin ne ehtivät lisääntyä, mikä estää geneettisen perimän siirtymisen eteenpäin, ja näin myös vastustuskyvyn muodostuminen estyy. [28, s. 4.]

3.2.2 Tutkimuksissa käytetyt mikrobit ja niiden tuhoutumisnopeudet

Robine et al. [29] käyttivät tutkimuksessaan *Enterococcus faecalis* bakteeria, joka kuuluu kuuluvat suolen normaaliflooraan ja on yleisimpiä suoliston aerobisia bakteereita. Enterokokit aiheuttavat tavallisimmin sairaalaoiloissa virtsatieinfektioita. Vuonna 1986 löydettiin myös ensimmäinen vankomysiini-antibiootille resistentti enterokokki (VRE). Tutkimuksessa, jossa bakteerit levitettiin tutkittaville pinnoille aerosolina, havaittiin että ilmankosteudesta riippuen joko kaikki tai merkittävä osa bakteereista tuhoutui 96 tunnin sisällä. [30.]

Tärkeimpiä sairaalainfektioita aiheuttavia patogeenejä tutkivat Gould et al. Tutkitut bakteerit, meticilliinille resistentti *Staphylococcus aureus* (MRSA), *Pseudomonas aeruginosa*, *Escheria coli*, vankomysiinille resistentti enterokokki (VRE) ja *Staphylococcus aureus*, kerättiin kahdesta lontoolaisesta sairaalasta. Edellä mainittujen bakteerien selviytymistä ruostumattoman teräksen ja kuparin pinnalla verrattiin. Tutkimuksen mukaan pääosa kaikista bakteereista kuoli kuparin pinnalla 60 minuutin aikana, vaihteluvälin ollessa 40 - 100 minuuttia. Ruostumattoman teräksen ei havaittu vaikuttavan bakteereihin lainkaan. [31.]

3.2.3 Metalliseoksen kuparipitoisuuden vaikutus mikrobien tuhoutumisnopeuteen

Michels et al. [32] tutkivat ympäristön lämpötilan ja materiaalin kuparipitoisuuden vaikutusta bakteerien tuhoutumisnopeuteen. Taulukossa 3 on esitetty tutkimuksessa käytettyjen kupariseosten ja referenssinä käytetyn ruostumattoman teräksen kemialliset koostumukset.

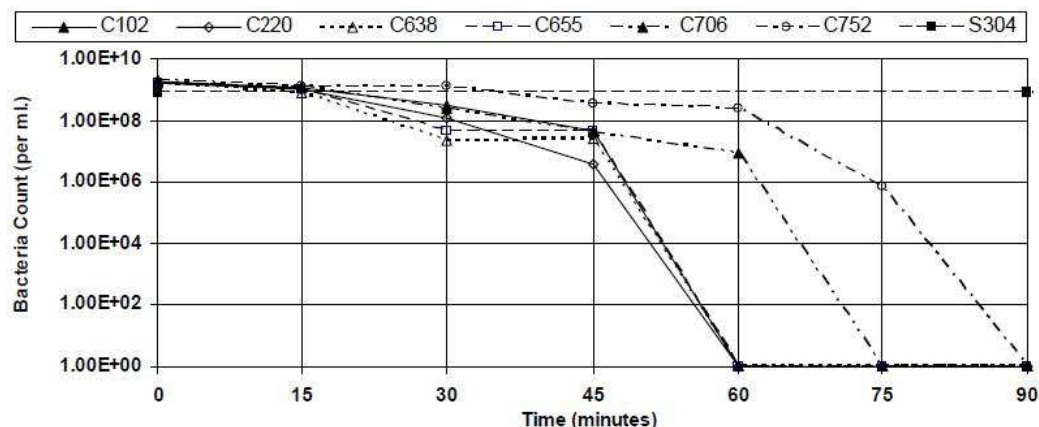
Taulukko 3. Michels et al. [32] tutkimuksessaan käyttämien kupariseosten ja ruostumattoman teräksen kemialliset koostumukset.

UNS-tunnus	Cu	Zn	Sn	Ni	Al	Mn	Fe	Cr	P	Si	Mg	Co
Kupari												
C10200	99,95											
C11000	99,90											
C19700	98,95						0,7		0,25		0,1	
Messinki												
C22000	90	10										
C23000	85	15										
C24000	80	20										
Y90*	78	12		3		7						
Pronssi												
C51000	94,8		5						0,2			
C63800	95				2,8					1,8		0,4
C65500	97									3		
Nikkelikupari												
C70600	88,6			10			1,40					
C71000	79			21								
Uushopea												
C75200	65	17		18								
C77000	55	27		18								
RST												
S30400	0			8			74	18				

* ei UNS-numeroa

Verrattaessa materiaaleja, joiden kuparipitoisuudet vaihtelivat 99,95 - 65,0 prosentin välillä (kuva 6) havaittiin, että materiaalin kuparipitoisuuden ylittäessä 90 prosenttia, kaikki *Listeria monocytogenes*-bakteerit kuolivat noin 60 minuutin aikana. Seoksen C70600 pinnalta bakteerit kuolivat n. 75 minuutin kuluessa. Kyseisen seoksen kuparipitoisuus on lähes 90 prosenttia. Se, että kyseisen seoksen pinnalla bakteerit tuhoutuivat muita kuparipitoisuudeltaan lähellä 90 % olevia seoksia hitaammin, johtunee C70600-seoksen paremmasta korroosionkestosta. Parempi korroosionkesto vastaa vähäisempää saatavilla olevien Cu⁺²-ionien määrää, mikä puolestaan vaikuttaa suoraan materiaalin antimikrobiseen tehoon. C75200-seoksen hitaampi vaikutus bakteerien tuhoutumiseen johtuu seoksen muihin koemateriaaleihin verrattuna alhaisesta kuparipitoisuudesta. Ruostumattoman teräksen pinnalla ei havaittu lainkaan bakteerikuolemia. [32.]

Alhaisimman kuparipitoisuuden seos C77000 (55 % Cu) ja korkean korroosionkeston omaava C71500 (70 % Cu - 30 % Ni) eivät 360 minuutin aikana pystyneet tuhoamaan kaikkia pinnallaan olleita bakteereita [32].

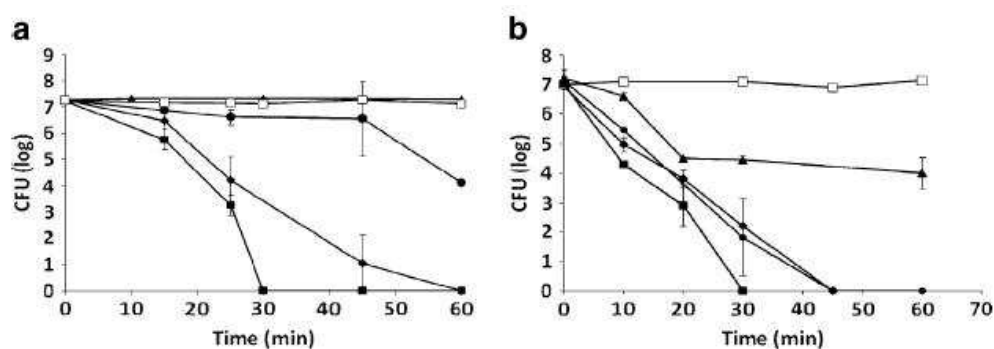


Kuva 6. Elävien *L. monocytogenes*-bakteerien lukumäärät ajan funktiona eri materiaalien pinnoilla 20 °C-lämpötilassa [32].

Elguindi et al. [30] havaitsivat tutkimuksessaan, että kuparin pinnoittaminen tai korroosiota estävien kemikaalien käyttö heikentävät kuparin antimikrobisuutta huomattavasti. Esimerkiksi yleisesti kuparin korroosion estämiseen käytetty yhdiste BTA (Benzotriazoli), joka muodostaa kuparin kanssa kemiallisen yhdisteen estäen siten kuparin korroosiota [33], pidensi *E. coli*- ja *E. faecium*-bakteerien selviytymisaikaa materiaalin pinnalla huomattavasti (Kuva 7). Kuvassa on esitetty bakteerien CFU:t (colony forming unit, suomeksi pmy, joka tarkoittaa pesäkkeen muodostavaa yksikköä [34]) pinnoittamattoman kuparin (musta neliö), elektrolyyttisesti pinnoitetun kuparin (timantti), elektrolyyttisesti pinnoitetun termisesti oksidoidun kuparin (ympyrä), BTA:lla käsitellyn elektrolyyttisesti pinnoitetun kuparin (kolmio) sekä ruostumattoman teräksen (neliö) pinnalla ajan funktiona.

Kuvasta havaitaan, että BTA:lla käsitellyllä pinnalla *E. colin* tuhoutuminen käytännössä estyi ja *E. faeciumin* tuhoutuminen hidastui huomattavasti verrattuna pinnoittamattomaan kupariin.

On tärkeää myös huomata, että ruostumattoman teräksen pinnalla ei tässäkään tutkimuksessa havaittu bakteereiden tuhoutumista lainkaan.



Kuva 7. (a) *E. coli*-bakteerien ja (b) *E. faecalis*-bakteerien selviytyminen eri tavoin käsitellyillä kuparipinnoilla (vertailumateriaalina ruostumaton teräs) [30].

Michels et al. [32] havaitsivat kuparin pinnalle syntyvän patinan (Cu_2O) tehostavan kuparipinnan antimikrobisuutta etenkin runsaasti kuparia sisältävillä seoksilla. Tutkitut seokset olivat C19700 (99 % Cu), C22000 (90 % Cu-10 % Zn) ja C77000 (55 % Cu-27 % Zn-18 % Ni). Seoksella C19700 patinan vaikutus oli huomattava, messingillä C22000 hiukan heikompi, mutta silti voimakas. Patinan antimikrobisuutta lisäävää vaikutusta ei voitu havaita seoksen C77000 pinnalle levitetyistä bakteereista, mikä johtunee kyseisen seoksen pienestä kuparipitoisuudesta ja korkeasta korroosionkestosta.

Useissa tutkimuksissa on havaittu, että kupariseoksen tulisi sisältää yli 60 prosenttia kuparia ollakseen antimikrobinen.

3.2.4 Olosuhteiden vaikutus mikrobien tuhoutumisnopeuteen

Tutkimuksissa on havaittu, että metalliseoksen kuparipitoisuuden lisäksi on eräitä tekijöitä, jotka vaikuttavat suoraan mikrobien tuhoutumisnopeuteen kappaleen pinnalla.

Michels et al. [35] tutkivat kupariseosten ja hopeapitoisen pinnoitteen antibakteerisuutta suhteellisen ilmankosteuden ja lämpötilan eri yhdistelmillä. Tutkimuksessa käytettiin MRSA-sairaalabakteeria. Vertailumateriaalina käytettiin

ruostumatonta terästä. Tutkimuksessa havaittiin (taulukko 4), että suurempi ilman suhteellinen kosteus lisää bakteerien tuhoutumista kupariseosten pinnalla jonkin verran. Hopeaa sisältävällä pinnoitteella ilman suhteellisen kosteuden merkitys bakteerien tuhoutumiseen oli huomattavasti suurempi. Taulukosta 4 havaitaan, että normaaleissa huoneolosuhteissa (lämpötila noin 20 °C ja ilman suhteellinen kosteus noin 24 %) hopeapinnoitteen antimikrobinen teho putoaa lähes nolnaan.

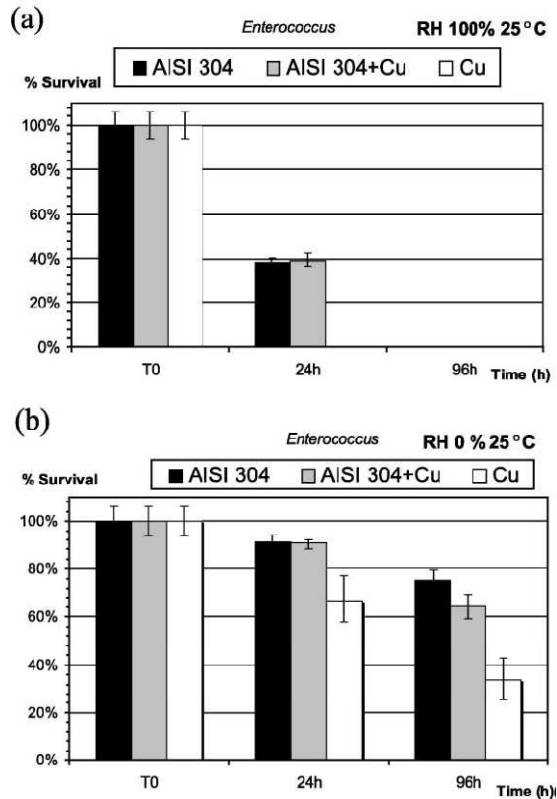
Taulukko 4. Suhteellisen ilmankosteuden (RH) ja lämpötilan eri yhdistelmien vaikutus elinkelpoisten bakteerien määrään eri pinnoilla. Log₁₀ vähenemä verrattuna vertailumateriaalin pinnalla olleeseen bakteerimäärään. [35.]

Materiaali	>90 % RH	>90 % RH	~20 % RH	~24 % RH
	~35°C	~20°C	~35°C	~20°C
C11000: kupari	>6,4	>6,1	>5,5	>5,9
C51000: tinapronssi	>6,4	>6,1	>5,5	>5,9
C70600: nikkelikupari	>6,4	>6,1	>5,5	>5,9
C26000: hylsymessinki	>6,3	>6,1	>5,5	>5,9
C75200: uushopea	>6,4	>6,1	>5,5	>5,9
Ag-A*	>6,4	5,5	0	<0,2

* hopeaioneja sisältävä pinnoite

Samantyyppiseen tulokseen päätyivät Robine et al. [29] vertaillessaan ruostumattoman teräksen ja kuparin tehoa suhteellisen ilmankosteuden suhteen (kuva 8).

He havaitsivat, että erittäin kosteassa ympäristössä kuparipinnalla olleet bakteerit tuhoutuvat alle 24 tunnissa, mutta täysin kuivissa olosuhteissa kuparin teho laskee, ollen kuitenkin merkittävä verrattuna ruostumattomaan teräkseen.



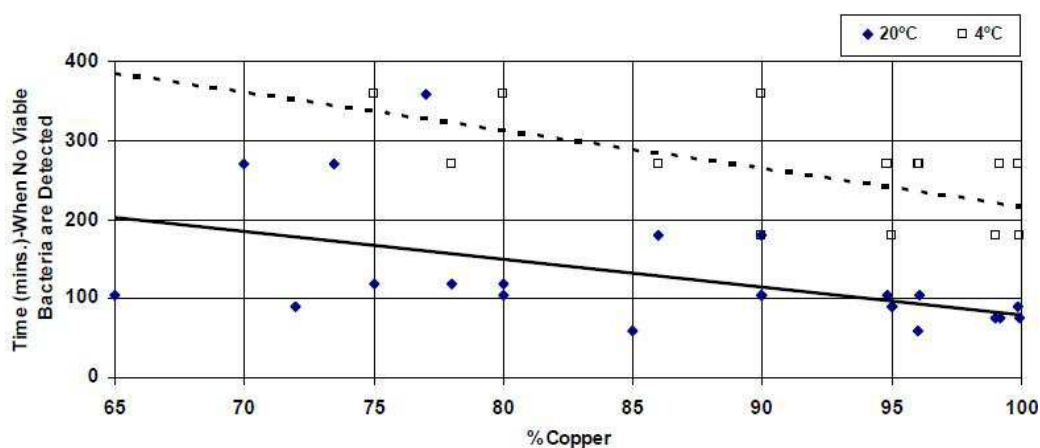
Kuva 8. Aerosolina levitettyjen *E. faecalis* bakteerien selviytyminen 25 °C lämpötilassa ruostumattoman teräksen (AISI 304), kuparipitoisen (3 % Cu) ruostumattoman teräksen ja puhtaan kuparin pinnalla ilman suhteellisen kosteuden (relative humidity, RH) ollessa 100 % (a) ja 0 % (b) [29].

Useimmissa laboratorio-olosuhteissa tehdyissä tutkimuksissa käytetään bakteerien annostelemiseen menetelmää, jossa bakteerit on ensin sekoitettu pieneen määrään nestettä, joka sitten levitetään materiaalin pinnalle. Saattaa kuitenkin olla mahdollista, että tämä menetelmä ei matki riittävän hyvin normaaleissa sairaalaolosuhteissa tapahtuvaa bakteerien leviämistä kuiville pinnoille. [23.] Espirito Santo et al. esittävätkin tutkimuksessaan [27], että kuivilla kuparipinnoilla bakteerien tuhoutuminen voi olla jopa nopeampaa kuin tilanteessa, jossa bakteerit ovat joutuneet kosketuksiin kuparin kanssa nesteen mukana.

Koska kuparin antimikrobinen ominaisuus vaikuttaa säilyvän riippumatta ympäristön suhteellisesta kosteudesta, Robine et al. [29] esittävät hypoteesin, jossa selitykseksi em. ominaisuuden säilymiseen erilaisissa olosuhteissa esitetään kahta eri mekanismia. Kosteissa olosuhteissa bakteerin pinta säilyy myös kosteana ja kupari-ionit kulkeutuvat helpommin solukalvon läpi aiheuttaen lopulta bakteerin tuhoutumisen. Kuivissa olosuhteissa edellä mainitun kaltainen mekanismi ei toimi, ja onkin todennäköistä, että ilman kanssa kosketuksissa olevan kuparipinnan hapettuminen muuttaa pinnan bakteereille epäsuotuisaksi. Tämä johtunee siitä, että bakteerit eivät pysty poistamaan sisälleen kertyneitä kupari-ioneita ulkopuoliseen nesteeseen, mikä on mahdollista kosteassa ympäristössä [36].

Taulukosta 4 havaitaan myös, että korkeampi lämpötila edistää mikrobien tuhoutumista kupariseosten pinnalla jonkin verran. Michels et al. [32] totesivat tutkimuksessaan, että kuparin C11000 pinnalla lämpötilassa 20 °C *E.colin* bakteerien lukumäärä putosi nolnaan n. 90 minuutissa, kun taas 4 °C lämpötilassa samaan kului aikaa n. 270 minuuttia.

Samassa tutkimuksessa Michels et al. [32] osoittivat kuparipitoisuuden ja lämpötilan yhteisvaikutuksen bakteerien tuhoutumisnopeuteen (kuva 9).



Kuva 9. *E. coli*-bakteerien tuhoutumiseen vaadittu aika eri kupariseosten pinnalla kahdessa eri lämpötilassa [32].

Kuvasta 9 nähdään, että matala ympäristön lämpötila hidastaa bakteerien tuhoutumista samassa suhteessa eri seoksilla. Suuri hajonta antimikrobisessa

tehossa saman kuparipitoisuuden omaavien seosten välillä johtuu seosten korroosionkeston eroista. Kuten edellä on jo mainittu, parempi korroosionkesto vähentää pinnalla olevien Cu^{+2} -ionien määrää ja siten myös seoksen antimikrobista tehoa. [32.]

4 Antimikrobisiksi luokitellut kuparit ja kupariseokset

Yhdysvaltojen Environmental Protection Agency (EPA) rekisteröi vuonna 2008 yli 300 kupariseosta antimikrobisiksi [23]. Seuraavassa käydään läpi testauskäytännöt, joilla materiaalin antimikrobisuus todennetaan, esitellään (liitteet 1, 2 ja 3) rekisteröidyt kuparit ja kupariseokset sekä selvitetään antimikrobisten kuparimetallien käyttömahdollisuuksia.

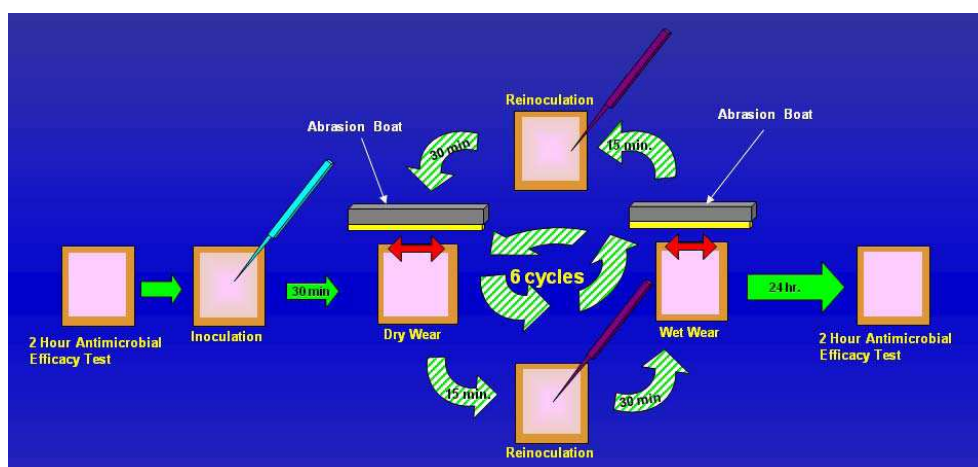
4.1 Hyväksyntätestaus

Mikäli kuparin tuottaja, myyjä ja/tai lopputuotteen valmistaja haluaa markkinoida tuotettaan Yhdysvalloissa kuparin antimikrobisten ominaisuuksien perusteella, on raaka-aineen oltava EPA:n rekisteröimä. Raaka-aine voidaan rekisteröidä antimikrobiseksi, mikäli se läpäisee kolme EPA:n hyväksymää hyvän laboratorioskäytännön eli GLP:n (Good Laboratory Practice) mukaista testiä [37]. GLP on laatu järjestelmämalli, jota seurataan ei-kliinisissä terveys- ja ympäristöturvallisuustutkimuksissa [38]. Edellä mainitut testit ovat:

1. Efficacy of Copper Alloy Surfaces as a Sanitizer
2. Residual Self-Sanitizing Activity of Copper Alloy Surfaces
3. Continuous Reduction of Bacterial Contamination on Copper Alloy Surfaces.

Ensimmäiseksi mainitun testin tarkoituksena on todeta elävien bakteerien lukumäärä testattavalta pinnalta kahden tunnin kuluttua altistuksesta [39].

Toisessa testissä (kuva 10) kuparinäyte asetetaan ensimmäisen bakteerianoksen (Inoculation) jälkeen standardoituun pyyhkäisylaitteeseen. Testi kestää kokonaisuudessaan noin vuorokauden, jona aikana näytteen pintaa pyyhitään (Abrasion Boat) vuorotellen kuivalla (Dry Wear) ja kostealla (Wet Wear) kankaalla. Jokaisen pyyhkäisyjakson välillä pinnalle annostellaan uudelleen (Reinoculation) tietty määrä bakteereja. Ennen testiä ja sen jälkeen lasketaan elävien bakteerien lukumäärä tutkittavalta pinnalta [40].



Kuva 10. Pyyhintätestin suoritus EPA:n hyväksymän testauskäytännön mukaan [41].

Kolmannessa testissä lasketaan elävien bakteerien määrät kuuden bakteerilisyksen jälkeen. Tässä testissä tutkittavaa pintaa ei puhdisteta bakteerilisyksien välillä. [42.]

Edellä mainituissa testeissä käytetyt bakteerit ovat: *Staphylococcus aureus*, *Enterobacter aerogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus* MRSA ja *Escherichia coli* O157:H7 [42].

EPA:n rekisteröimien kuparimetallien markkinoinnissa voidaan käyttää seuraavia lausumia (edellä mainittujen bakteerien osalta):

- Antimikrobiset kuparimetallit vähentävät jatkuvasti bakteerikontaminaatiota saavuttaen 99,9 % vähennyksen kahden tunnin kuluessa altistuksesta.

- Antimikrobiset kuparimetallipinnat tappavat enemmän kuin 99,9 % Gram-negatiivisista ja Gram-positiivisista bakteereista kahden tunnin kuluessa altistuksesta.
- Antimikrobiset kuparimetallipinnat säilyttävät tehonsa toistuvan kuiva-kostea pyyhinnän ja uudelleenaltistuksen jälkeen tuhoten 99,9 % bakteereista kahden tunnin kuluessa altistuksesta.
- Säännöllisesti puhdistettuina antimikrobiset kuparimetallipinnat tappavat enemmän kuin 99,9 % bakteereista kahden tunnin kuluessa ja enemmän kuin 99 % toistuvan altistuksen jälkeen.
- Antimikrobiset kuparimetallipinnat auttavat estämään bakteerien kasvun ja kertymisen kahden tunnin sisällä altistuksesta säännöllisten puhdistusten välillä. [43, s. 4.]

4.2 Antimikrobisiksi rekisteröidyt kupariseokset

Tällä hetkellä antimikrobisiksi rekisteröityjä kupariseoksia on 353 kpl (US EPA) ja 18 kpl sellaisia seoksia, joita EPA ei ole rekisteröinyt, mutta jotka muutoin hyvin läheisesti vastaavat koostumukseltaan EPA:n listalla olevia seoksia tai niistä on muutoin riittävästi tietoa antimikrobisuuden todistamiseksi. [44.]

Liitteessä 1 on lueteltu rekisteröidyt kupariseokset UNS-tunnuksien perusteella. Liitteeseen 2 on listattu ne seokset, joille on olemassa EN- ja/tai ISO -tunnus. Liitteessä 3 on luettelo seoksista, joita EPA ei ole rekisteröinyt Yhdysvalloissa markkinoitaviksi, mutta joita voidaan muualla maailmassa markkinoida antimikrobisina.

4.3 International Copper Association (ICA):n tavaramerkit Antimicrobial Copper ja Cu⁺

Kuparintuottajien maailmanlaajuinen etujärjestö International Copper Association on luonut yhteistyössä Copper Development Associationin (CDA) kanssa tavaramerkit Antimicrobial Copper ja Cu⁺ (kuva 11) osoittamaan merkkien käyttöön oikeutetun raaka-aineen tuottajan ja/tai raaka-ainetta käyttävän valmistajan noudattavan tarkasti sääntöjä, jotka edellyttävät, että organisaatio käyttää ja markkinoi tuotetta olemassa olevan aiheeseen liittyvän tutkimustiedon ja lainsäädännön mukaan. Lisäksi merkkien käyttö osoittaa organisaation noudattavan ICA:n viimeisintä Brand Identity Guidelines -ohjeistusta.



Kuva 11. International Copper Associationin tavaramerkit Antimicrobial Copper ja Cu⁺ [44].

Käyttöoikeuden edellä mainituille tavaramerkeille myöntää hakemuksesta International Copper Association. Cu⁺-merkin käyttö osoittaa, että tuotteet on valmistettu EPA:n ja ICA:n hyväksymästä kupariseoksesta ja niitä käytetään kosketus- tai komponentin pintamateriaalina. Yhdysvalloissa muita kuin EPA:n hyväksymiä seoksia ei voida markkinoida antimikrobisina. [44.]

4.4 Käyttökohteet

Kuparimetallien antimikrobisuutta voidaan hyödyntää elintarviketeollisuudessa, talotekniikassa (LVI) ja erityisesti kohteissa, joissa kosketustartuntana leviävien tautien hallinta on erityisen tärkeää.

Vaikka kuparimetalleja ei voida käyttää kohteissa, joissa ne joutuvat suoraan kontaktiin elintarvikkeiden kanssa, on niiden käyttäminen elintarviketeollisuudessa yleisen hygienian ylläpidossa varsin perusteltua [45, s. 37.]

Ilmastointi- ja ilmanvaihtolaitteissa on kohtia, joissa on mikrobin kasvuun erinomaiset olosuhteet. Pahimmassa tapauksessa mikrobit voivat levitä sisäilmaan ja aiheuttaa terveysriskin. Homeiden ja bakteerien kasvua voidaan näissä kohdissa vähentää kuparimetalleista valmistetuilla komponenteilla. [46.]

Laajimmat antimikrobisten kuparimateriaalien käyttömahdollisuudet ovat kuitenkin hyvää hygieniaa vaativissa erityiskohteissa, joissa infektioilla voi olla hyvin vakavia seurauksia. Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi sairaalat, laitospöytä, päiväkodit ja vanhainkodit.

Maailmalla on tehty lukuisia kliinisiä tutkimuksia kuparimetallien toimivuudesta antimikrobisina kosketuspintoina sen jälkeen, kun tohtori Phyllis Kuhn julkaisi vuonna 1983 tutkimuksen, jossa hän selvitti *E. coli* -bakteerien selviytymistä messinkisten ja ruostumattomasta teräksestä valmistettujen nuppivetimien pinnalla. Tämän tutkimuksen tulokset osoittivat messingin vähentävän bakteerikasvua huomattavasti ruostumatonta terästä enemmän. [24.]

Lokakuuhun 2011 mennessä oli maailmalla tehty tai paraikaa käynnissä useita kliinisiä tutkimuksia kuparimetallien tehokkuudesta antimikrobisena kosketuspintana (kuva 12) [47].



Kuva 12. Antimikrobisten kuparimetallipintojen kliinisten kokeiden suorituspaikkoja maailmalla [47].

Kaikissa kohteissa korvattiin muovista, alumiinista ja ruostumattomasta teräksestä valmistettuja esineitä kuparimetallisilla tuotteilla ja seurattiin mikrobien määriä esineiden pinnoilla sekä verrattiin näitä määriä samanlaisessa käytössä olleisiin verrokkipintoihin (alumiini, muovi, ruostumaton teräs). Korvattuja esineitä olivat muun muassa oven painikkeet ja -vetimet, oven työntölevyt, vesihanat, sängynkaiteet, yöpöytien pinnat, WC-istuimet, valokatkaisimet jne. [43, s. 5-6.]

Karpanen et al. [49, s. 8] toteavat tutkimuksessaan, että kaikkein eniten koskettujen esineiden, kuten oven painikkeet, vetimet ja työntölevyt, pinnalla bakteerimäärät olivat pieniä, kun valmistusmateriaalina käytettiin kuparia.

Selly Oak -sairaalassa korvaavina materiaaleina käytettiin kupariseoksia CuZn15, CuZn30, CuZn37, CuSn8, CuZn39Pb3, CuZn39Pb1Al ja kupareja CuETP, CuDHP ja CuOF [43, s. 7].

Yhteenvedona em. tutkimuksista voidaan todeta seuraavaa:

- Ei-kupariset pinnat toimivat mikrobien lähteinä esimerkiksi säännöllisesti puhdistetuissa tehohoitoyksiköissä.
- Kuparipinnoilla bakteerimäärät olivat jatkuvasti n. 97 % pienemmät verrattuna vastaaviin muista materiaaleista valmistettuihin pintoihin.
- MRSA- ja VRE- bakteereja ei löytynyt kuparipinnoilta lähes ollenkaan
- Tehohoitoyksikössä sairaalabakteeri-infektiot vähenivät vähintään 40 % kun kosketuspinoissa käytettiin kuparia.
- Kuparin käyttäminen kosketuspinoissa tarjoaa kustannustehokkaan ratkaisun sairaalabakteeri-infektioiden torjuntaan. [43, s.6.]

Antimikrobiset kuparimetallipinnat eivät korvaa säännöllisiä siivous- ja puhdistusrutiineja. Esimerkiksi EPA vaatii rekisteröityjen antimikrobisten kuparimetallien markkinoinnin yhteydessä mainittavan, että käyttäjien tulee edelleen noudattaa kaikkia voimassa olevia infektioiden leviämistä estäviä toimenpiteitä, mukaan luettuna pintojen puhdistus- ja desinfiointikäytäntöjä. [43, s. 4.]

5 Kuparimateriaalien hankinta ja hinnat

Maailmanlaajuisesti kupariraaka-aineen sekä -puolivalmisteiden tuottajia on tuhansia. Euroopassa on useita tuottajia, joilla on oikeus käyttää International Copper Associationin Antimicrobial Copper Cu⁺ -tuotemerkkiä. Hakemalla itselleen ICA:lta merkin käyttöoikeuden tuottaja voi osoittaa noudattavansa tunnustettuja sääntöjä ja toimittavansa tutkitusti antimikrobisia kuparituotteita.

Euroopassa ainakin seuraavilla kuparipuolivalmisteiden tuottajilla on Cu⁺ -merkin käyttöoikeus:

- Aalco Metals Ltd (Iso-Britannia)
- W & S Allely Ltd (Iso-Britannia)
- Alsafil (Ranska)
- Amari Copper Alloys Ltd (Iso-Britannia)

- Foma (Italia)
- HALCOR S.A. (Kreikka)
- KME (Kansainvälinen)
- La Farga Group (Italia)
- Le Bronze Industriel (Ranska)
- Luvata Group (Kansainvälinen)
- MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH (Saksa)
- Silmet S.p.A. (Italia)
- Wieland-Werke AG (Kansainvälinen) [50].

Pohjoismaissa toimivat esimerkiksi Aurubis Finland Oy, Cupori Group Oy ja Nordic Brass Gusum Ab.

Kuparimetallit hankitaan pursotettuina ja vedettyinä tankoina tai putkina, valukappaleina tai -harkkoina sekä valssattuina nauhoina tai levyinä [2, s. 180]. Esimerkiksi KME:llä on erillinen KME Plus antimikrobisten kupariseosten tuoteryhmä.

Kuparin ja seosaineiden hinta määräytyy päivittäin Lontoon metallipörssissä. Kuvassa 13 on nähtävissä kuparin, kuvassa 14 sinkin, kuvassa 15 tinan ja kuvassa 16 nikkelin markkinahinnan vaihtelu viimeisen vuoden aikana. Raaka-aineiden hinnoille ovat tyypillisiä melko nopeat suhdannevaihtelut.

Kupariseosten hinta määräytyy raaka-aineiden hinnan lisäksi valmistuskustannuksista, jotka voivat seoksesta riippuen vaihdella melko paljon.



Kuva 13. Kuparin hinnan (\$/tonni) vaihtelu viimeisen vuoden aikana [51].

Kuparin hinta on vaihdellut seitsemästä tuhannesta kymmeneen tuhanteen dollariin tonnilta (kuva 13).



Kuva 14. Sinkin hinnan (\$/tonni) vaihtelu viimeisen vuoden aikana [51].

Messinkien pääseosaine sinkki on muihin seosaineisiin verrattuna halpaa. Sen tonnihinta on vaihdellut 1 700 ja 2 500 dollarin välillä (kuva 14).

Yleisimmistä kuparin seosaineista kalleinta on tina, jonka tonnihinta on viimeisen vuoden aikana liikkunut 19 000 ja 32 000 dollarin välillä (kuva 15).



Kuva 15. Tinan hinnan (\$/tonni) vaihtelu viimeisen vuoden aikana [51].

Seuraavaksi kalleinta on nikkeli, jonka hinnan vaihtelu on tinan lailla melko voimakasta.



Kuva 16. Nikkelin hinnan (\$/tonni) vaihtelu viimeisen vuoden aikana [51].

Viimeisen vuoden kuluessa nikkeli on halvimmillaan maksanut noin 17 000 dollaria tonnilta ja kalleimmillaan huhtikuussa 2011 27 000 dollaria tonnilta (kuva 16).

Jos seokseen on voitu käyttää raaka-aineena metalliromua ja/tai metallia, joka sisältää enemmän epäpuhtauksia, on seos halvempaa kuin jos se olisi valmistettu puhtaista lähtöaineista. Muita tuotteen hintaan vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi erä koko, kuljetuskustannukset sekä se, onko kyseessä niin sanottu vakiotuote, jota on jatkuvasti valmistuksessa. [2, s. 180.]

Yleiseen rakenneteräkseen verrattuna kuparituotteiden hinta on noin 5 - 6 - kertainen. Verrattaessa kuparituotteita ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin tuotteisiin ovat ne samanhintaisia tai hiukan kalliimpia. [2, s. 180.]

6 Pohdinta

Vaikka kuparimetallien antimikrobisuus on ollut ihmiskunnan tiedossa jo vuosituhansia, on vasta viime vuosina havahduttu kyseisen ominaisuuden tarjoamiin uusiin sovellusmahdollisuuksiin. Sairaalabakteerien kehittyminen ja leviäminen on yksi tärkeimmistä tekijöistä, jotka ovat pakottaneet hakemaan uusia ratkaisuja infektioiden hallintaan. Lukuisia kliinisiä tutkimuksia kuparimetallien soveltuvuudesta kosketuspintoihin ja mikrobien tuhoamistehokkuudesta hyvin erilaisissa tuotteissa on tehty tai tehdään eri puolilla maailmaa ja tulokset näistä tutkimuksista ovat olleet erittäin rohkaisevia.

Antimikrobisesta kuparista valmistetut kosketuspinnat tarjoavat tehokkaan tavan mikrobien leviämisen estämiseen jo olemassa olevien ratkaisujen rinnalle. Mikrobeja tuhoavia kosketuspintoja voidaan käyttää sairaalaympäristöjen ja muiden erityiskohteiden (vanhainkodit, koulut, päiväkodit) lisäksi myös esimerkiksi julkisissa kulkuvälineissä, urheiluhalleissa ja lukuisissa muissa kohteissa, joissa useat ihmiset käyvät ja altistuvat kosketuksen kautta haitallisille mikrobeille.

Kuparimetallien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet tekevät niistä helposti työstettäviä, korroosionkestäviä ja tarjoavat laajan väriskaalan kohteisiin, joilta vaaditaan toiminnallisuuden lisäksi myös tietynlaista ulkonäköä. Kaikki nämä

tekijät yhdessä luovat erinomaiset mahdollisuudet esimerkiksi rakennushelautteiden jatkokehitykselle ja uusille innovatiivisille ratkaisuille.

Pelko mikrobien kehittymisestä vastustuskykyisiksi kuparipintojen antimikrobi-suudelle on suurella todennäköisyydellä turha. Tämä on seurausta siitä, että kuparipintojen mikrobeja tuhoava vaikutus perustuu useille eri mekanismeille, eikä kohdistu vain yhteen mikrobin osaan ja/tai toimintaan.

Yli 60 prosenttia kuparia sisältävät kupariseokset ovat antimikrobisia lukuisille haitallisille mikrobeille, myös vaikeasti hallittaville sairaalabakteereille kuten MRSA ja VRE. On kuitenkin otettava huomioon, että kupariseoksen antimikrobinen teho pienenee korroosionkeston lisääntyessä (esimerkiksi runsaasti nikkeliä sisältävät seokset). Lisäksi täytyy muistaa, että antimikrobiseksi tarkoitettua kuparimetallipintaa ei missään oloissa saa pinnoittaa, ja että kyseiset pinnat eivät yksinään voi toimia ainoana keinona infektioiden torjunnassa, vaan ne ovat tehokas lisä jo olemassa oleviin keinoihin (säännölliset siivous- ja desinfektiokäytännöt).

International Copper Association, Copper Development Association ja Yhdysvaltojen Environmental Protection Agency ovat yhteistyössä luoneet loistavan perustan kuparimetallien käytön laajentamiselle kosketuspintamateriaaliksi juuri antimikrobisen ominaisuuden perusteella. EPA on rekisteröinyt tähän mennessä yli 350 kupariseosta, joilla on todistettavasti havaittu riittävä teho mikrobien tuhoamisessa. Lisäksi on kehitetty Antimicrobial Copper Cu⁺ -tuotemerkki lisäämään ja helpottamaan antimikrobisten kuparimetallien markkinointia sekä helpottamaan raaka-aineiden ja puolivalmisteiden tuottajien erottautumista kyseisten materiaalien vastuullisina markkinoijina. Samalla kuluttajien tietoisuus lisääntyy ja tuotteiden valinta helpottuu. Maailmalla on tuhansia kuparimetallitoimittajia, joista useat ovat tehneet ICA:n kanssa sopimuksen noudattaa määritellyjä ehtoja ja sääntöjä, voidakseen markkinoida tuotteitaan Antimicrobial Copper Cu⁺ -merkin avulla.

Mietittäessä sopivaa antimikrobista kuparimetallia jonkin tietyn tuotteen raaka-aineeksi on otettava huomioon tuotteen tulevan käytön asettamat vaatimukset.

Yleensä joudutaan tekemään kompromissi eri ominaisuuksien välillä. Esimerkiksi sisäoven painikkeissa materiaalin korroosionkestolle ei tarvitse asettaa niin suuria vaatimuksia kuin jos painiketta käytettäisiin ulko-ovessa. Tässä tapauksessa voidaankin valita seos, jolla on hyvän muokattavuuden lisäksi sopiva väri ja riittävä antimikrobinen teho.

Tärkeää on myös ottaa huomioon valitun seoksen hinta, joka määräytyy pitkälti kuparin ja seosmetallin sen hetkisestä markkinahinnasta, seoksen ja tuotteen valmistuskustannuksista, kuljetuksista ja siitä, räätälöidäänkö seos juuri tiettyyn tarpeeseen, vai onko se niin sanottu vakiotuote, jota on saatavilla suoraan raaka-ainetoimittajalta.

Perinteisten kosketuspintamateriaalien kuten ruostumattoman teräksen ja muovin korvaaminen kuparimetallilla tuo mukanaan huomattavia etuja eri osapuolille. Terveystieteiden tutkimusten mukaan kuparin myyntiin voidaan odottaa lisäystä ja esimerkiksi lopputuotevalmistajilla on mahdollisuus luoda uusia ratkaisuja ja vaihtoehtoja tarjottavaksi asiakkaille.

Kuparimetallien antimikrobisuuden tutkimus todennäköisesti lisääntyy tulevaisuudessa ja kyseiseen ominaisuuteen pohjautuvien teollisten sovellutusten määrä tulee kasvamaan.

Lähteet

1. Hamilo, M. Kyproksen metalli päätti kivikauden. Helsingin Sanomat 16.1.2007.
2. Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET. Kuparimetallit. Raaka-ainekäsikirja 3, 2. uudistettu painos. MET-julkaisuja nro 1/2001. Helsinki. 2001. 186 s. ISBN 951-817-742-2.
3. Lindroos, V., Sulonen, M. & Veistinen, M. Uudistettu Miekk-ojan metallioppi. Helsinki. 1986. 841 s. ISBN 951-666-216-1.
4. Substech. Classification of copper alloys. [Viitattu 21.4.2012]. Saatavissa:
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=classification_of_copper_alloys.
5. Copper Development Association. The Brasses - Properties & Applications. Pub 117. 2005. 64 s. Saatavissa:
<http://www.copperinfo.co.uk/alloys/brass/brasses-properties-and-applications.shtml>.
6. Chapman, W. Modern Machine Shop's Guide to Engineering Materials. Cincinnati, USA. 2004. 380 s. ISBN 1-56990-358-1.
7. Haahtela, T., Hannuksela, M., Mäkelä, M. & Terho, E.O. (toim.). Allergia. Helsinki. 2007. 456 s. ISBN 978-951-656-095-6.
8. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Nickel. 2005. 351 s. [Viitattu 1.4.2012]. Saatavissa:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>.
9. Lachapelle, J.M., Tennstedt, D. & Marot, L. Atlas of Environmental Dermatology. Braine-l'Alleud, Belgium. 1997. 218 s. ISBN 2-87301-022-3.
10. American Osteopathic College of Dermatology. Dermatologic Disease Database. Nickel Allergy. [Viitattu 9.3.2012]. Saatavissa:
http://www.aocd.org/skin/dermatologic_disases/nickel_allergy.html.
11. Valtioneuvoston asetus 494/2005 nikkeliä ja sen yhdisteitä sisältäviä tuotteita koskevista kielloista ja rajoituksista annetun valtioneuvoston päätöksen liitteen muuttamisesta.
12. Hukkanen, J. 2012. Teknologiapäällikkö, Suomen Rahapaja Oy. Puhe- linhaastattelu 17.4.2012.
13. E-2716/02. KIRJALLINEN KYSYMYKSET esittäjä(t): Cristiana Muscardini (UEN) komissiolle. EYVL C 155 E, 03/07/2003 (s. 45). Saatavissa:
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=WQ&reference=E-2002-2716&language=FI>.
14. E-2716/02. Pedro Solbes Miran komission puolesta antama vastaus. EYVL C 155 E, 03/07/2003 (s. 45). Saatavissa:
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getAllAnswers.do?reference=E-2002-2716&language=FI>.
15. Milos̆ev, I. & Kosec, T. Metal ion release and surface composition of the Cu-18Ni-20Zn nickel-silver during 30 days immersion in artificial sweat. Applied Surface Science 254 (2007). S. 644 - 652.
16. Colis, S., Jolibois, H., Chambaudet, A. & Tireford, M. Corrosion stability of nickel in Ni-alloys in synthetic sweat. International Biodeterioration & Biodegradation, volume 34, Issue 2. 1994. S. 131 - 141.
17. ASM Material Data Sheet. AISI Type 304 Stainless Steel. [Viitattu 9.3.2012]. Saatavissa:
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A>.

18. Santonen, T., Stockmann-Juvala, H. & Zitting, A. Review on toxicity of stainless steel. Työterveyslaitos. 2010. 87 s. [Viitattu 3.4.2012]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/en/publications/Electronic_publications/Documents/Stainless_steel.pdf
19. SFS-EN 12165:2011. Kupari ja kupariseokset. Muokatut ja muokkaamattomat takoihiot. Helsinki. 2011. 29 s. Vahvistettu ja julkaistu englanninkielisenä.
20. Copper Development Association. Design Guide - The Copper Advantage: A Guide to Working With Copper and Copper Alloys. 2010. 28 s. [Viitattu 30.3.2012]. Saatavissa: <http://www.antimicrobialcopper.com/uk/news-and-download-centre/brochures.aspx#>.
21. Siivous.info -sivusto. Kuparin puhdistaminen. [Viitattu 29.4.2012]. Saatavissa: <http://www.siivous.info/siivousohjeet/kuparin-puhdistus>.
22. KME. Rolled products. TECSTRIP_white. Product data sheet. [Viitattu 30.4.2012]: Saatavissa: http://www.kme.com/assets/uploads/files/datasheet/ri/mds_kme_tecstrip_white_cumn20_english.pdf.
23. Grass, G., Rensing, C. & Solioz, M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. Applied and environmental Microbiology, Mar. 2011, Vol. 77, No 5. S. 1541 - 1547. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/grass11.pdf>.
24. Kuhn, P. Doorknobs: a source of nosocomial infection? Diagnostic Medicine, November/December 1983. S. 62 - 63. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/kuhn83.pdf>.
25. Warnes, S.L. and Keevil, C.W. Mechanism of Copper Surface Toxicity in Vancomycin-Resistant Enterococci following Wet or Dry Surface Contact. Applied Environmental Microbiology. September 2011, vol. 77, no. 17. S. 6049 - 6059.
26. Hong, R., Kang, T.Y., Michels, C.A. & Gadura, N. Membrane Lipid Peroxidation in Copper Alloy-Mediated Contact Killing of Escherichia coli. Applied Environmental Microbiology. March 2012, vol. 78, no. 6. S. 1776 - 1784.
27. Espírito Santo, C., Lam, E.W., Elowsky, C.G., Quaranta, D., Domaille, D.W., Chang, C.J. & Grass, G. Bacterial Killing by Dry Metallic Copper Surfaces. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 77, No. 3. 2011. S. 794 - 802. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/espiritosanto11.pdf>.
28. Copper Development Association. Antimicrobial Copper FAQs. CDA Publication 201, 2012. 5 s. [Viitattu 30.3.2012]. Saatavissa: <http://www.antimicrobialcopper.com/uk/news-and-download-centre/brochures.aspx#>.
29. Robine, E., Boulange-Petermann, L. & Derange`re, D. Assessing bactericidal properties of materials: the case of metallic surfaces in contact with air. Journal of Microbiological Methods 49 (2002). S. 225 - 234. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/robine02.pdf>.
30. Elguindi, J., Moffitt, S., Hasman, H., Andrade, C., Raghavan, S. & Rensing, C. Metallic copper corrosion rates, moisture content, and growth medium influence survival of copper ion-resistant bacteria. Appl Microbiol

- Biotechnol (2011) 89. S. 1963 - 1970. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/elguindi11.pdf>.
31. Gould, S., Fielder, M., Kelly, A., Morgan, M., Kenny, J. & Naughton, D. The antimicrobial properties of copper surfaces against a range of important nosocomial pathogens. *Annals of Microbiology*, 59(1). 2009. S. 151 - 156.
 32. Michels, H.T., Wilks, S.A., Noyce, J.O. & Keevil, C.W. Copper Alloys for Human Infectious Disease Control. Presented at Material Science and Technology Conference, September 25 - 28, 2005, Pittsburgh, PA. Copper for the 21st Century Symposium. ISSN: 1546-2498. [Viitattu 30.3.2012]. Saatavissa: http://www.antimicrobialcopper.com/media/69850/infectious_disease.pdf.
 33. Antonijevic, M.M. ja Petrovic, M.B. Copper Corrosion Inhibitors. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (2008). S. 1 - 28. [Viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: www.electrochemsci.org.
 34. Smith & Nephew Corporate Website. Bakterit. [Viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: <http://wound.smith-nephew.com/fi/node.asp?NodeId=4019>.
 35. Michels, H.T., Noyce, J.O. & Keevil, C.W. Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper. *Letters in Applied Microbiology* 49. 2009. S. 191 - 195. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/michels09.pdf>.
 36. Molteni, C., Abicht, H.K. & Solioz, M. Killing of Bacteria by Copper Surfaces Involves Dissolved Copper. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 76, No. 12. 2010. S. 4099 - 4101. [Viitattu 4.4.2012]. Saatavissa: <http://copperpen.ch/pdf/molteni10.pdf>.
 37. Michels, H.T., Anderson, D.G., Noyce, J.O., Wilks, S.A. & Keevil, C.W. The Antimicrobial Properties of Copper Alloys and their Potential Applications. *Proceedings of the Sixth International Copper-Cobre Conference, August 25-30, 2007, Toronto, Ontario, Canada. Volume I, Plenary / Copper and Alloy Casting and Fabrication / Copper-Economics and Markets.* S. 121 - 133.
 38. Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus. GLP. [Viitattu 16.4.2012]. Saatavissa: http://www.sttv.fi/Kemo/kemikaali_frameset.htm.
 39. United States Environmental Protection Agency, EPA. Test Method for Efficacy of Copper Alloy Surfaces as a Sanitizer. [Viitattu 9.3.2012]. Saatavissa: http://www.epa.gov/oppad001/pdf_files/test_method_copper_alloy_surfaces.pdf.
 40. United States Environmental Protection Agency, EPA. Test Method for Residual Self-Sanitizing Activity of Copper Alloy Surfaces. [Viitattu 9.3.2012]. Saatavissa: http://www.epa.gov/oppad001/pdf_files/test_meth_residual_surfaces.pdf.
 41. Michels, H.T., Moran, W. & Michel, J. Antimicrobial Properties of Copper Alloy Surfaces, with a Focus on Hospital-Acquired Infections. *Advanced Materials & Processes Web Exclusive*. November 2008. [Viitattu 16.4.2012]. Saatavissa: http://www.tistrip.be/websites/uploadfolder/75/cms/images/effet_ab_sur_bact_hospi.pdf
 42. United States Environmental Protection Agency, EPA. Test Method for the Continuous Reduction of Bacterial Contamination on Copper Alloy

- Surfaces. [Viitattu 9.3.2012]. Saatavissa:
http://www.epa.gov/oppad001/pdf_files/test_meth_contin_reduc_surface_s.pdf
43. Copper Development Association. Reducing the Risk of Healthcare Associated Infections - The Role of Copper Touch Surfaces. CDA Publication 196, 2011. 12 s. [Viitattu 30.3.2012]. Saatavissa:
<http://www.antimicrobialcopper.com/uk/news-and-download-centre/brochures.aspx#>.
 44. International Copper Association. ICA Antimicrobial Copper Logo and Cu+ Mark. Conditions of Use. [Viitattu 30.3.2012]. Saatavissa:
<http://.antimicrobialcopper.com/media/83761/amc-conditions-of-use.pdf>.
 45. Reunanen, V. Kuparimetallien antimikrobisuuden hyödyntäminen elintarviketeollisuudessa. Opinnäytetyö. Turun ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikka. Elintarviketekniikka. Turku. 2011. 39 s.
 46. Copper Development Association. Application data sheet. Copper, Brass, Bronze. Intrinsic Antimicrobial Properties of Copper in HVAC Applications. 2007. [Viitattu 28.4.2012]. Saatavissa:
<http://www.copperinfo.co.uk/antimicrobial/downloads/hvac-antimicrobial.pdf>.
 47. Tur, M. Practical aspects of deploying copper. Industry Symposium: Reducing environmental contamination and improving patient outcomes by strategic incorporation of antimicrobial copper. Eleventh Congress of the International Federation of Infection Control. 2011. [Viitattu 29.4.2012]. Saatavissa: <http://www.antimicrobialcopper.com/media/211013/tur-ific-2011.pdf>.
 48. Paukku, T. Kupari tuhoaa sairaalan bakteerit. Helsingin Sanomat. 18.10.2011.
 49. Karpanen, T.J., Casey, A.L., Lambert, P.A., Cookson, B.D., Nightingale, P., Miruszenko, L. & Elliott, T.S.J. The Antimicrobial Efficacy of Copper Alloy Furnishing in the Clinical Environment: A Crossover Study. *Infection Control and Hospital Epidemiology*, Vol. 33, No. 1 (January 2012). S. 3 - 9. [Viitattu 14.3.2012]. Saatavissa:
<http://www.jstor.org/stable/10.1086/663644>.
 50. International Copper Association. Find semi-finished antimicrobial copper products. [Viitattu 29.4.2012]. Saatavissa:
<http://www.antimicrobialcopper.com/uk/find-products-and-suppliers/find-antimicrobial-copper-semi-finished-products.aspx>.
 51. London Metal Exchange. [Viitattu 29.4.2012]. Saatavissa:
<http://www.lme.com>.

LIITE 1

Yhdysvaltojen Environmental Protection Agency:n antimikrobisiksi rekisteröimät kupariseokset [44].

UNS-tunnus									
C10100	C14410	C19020	C26200	C50100	C61400	C65600	C70400	C82400	C95700
C10200	C14415	C19025	C26800	C50200	C61500	C66200	C70500	C82500	C95710
C10300	C14420	C19027	C27000	C50500	C61550	C66300	C70600	C82510	C95720
C10400	C14500	C19030	C27200	C50510	C61800	C66400	C70610	C82600	C95800
C10500	C14510	C19040	C27400	C50580	C61900	C66410	C70620	C82700	C95810
C10700	C14520	C19050	C28000	C50590	C62200	C66420	C70690	C82800	C95820
C10800	C14530	C19170	C40400	C50700	C62300	C66430	C70700	C85550	C95900
C10910	C14700	C19200	C40410	C50705	C62400	C66700	C70800	C87300	C96200
C10920	C15000	C19210	C40500	C50710	C62500	C66900	C71000	C87500	C96300
C10930	C15100	C19215	C40810	C50715	C62580	C66908	C71100	C87600	C96400
C10940	C15500	C19220	C40820	C50725	C62581	C66910	C71300	C87610	C96600
C11000	C15650	C19240	C40850	C50780	C62582	C66913	C71500	C87700	C96700
C11010	C15715	C19250	C40860	C50900	C63000	C66915	C71520	C87710	C96800
C11020	C15720	C19260	C41000	C51000	C63010	C66925	C71580	C87800	C96900
C11030	C15725	C19280	C41100	C51080	C63020	C66950	C71581	C87850	C96950
C11040	C15760	C19400	C41110	C51100	C63200	C68300	C71590	C89320	C96970
C11045	C15815	C19410	C41120	C51180	C63280	C68350	C71640	C89510	C99300
C11100	C16200	C19419	C41300	C51190	C63380	C68700	C71700	C89520	C99400
C11300	C16500	C19450	C41500	C51800	C63400	C68800	C72500	C89550	C99500
C11400	C17000	C19500	C42000	C51900	C63800	C69050	C72650	C89560	C99710
C11500	C17200	C19700	C42200	C51980	C64200	C69100	C72700	C89833	
C11600	C17410	C19710	C42220	C52100	C64210	C69250	C72800	C89835	
C11700	C17450	C19720	C42500	C52180	C64700	C69300	C72900	C89835	
C12000	C17460	C19750	C42520	C52400	C64710	C70100	C72950	C89842	
C12100	C17500	C19800	C42600	C52480	C64725	C70200	C73500	C89940	
C12200	C17510	C19900	C43000	C55180	C64728	C70230	C74300	C94700	
C12210	C17530	C19910	C43500	C55181	C64730	C70240	C74400	C95200	
C12220	C18620	C21000	C43600	C55280	C64740	C70250	C74500	C95210	
C12300	C18661	C22000	C44250	C55281	C64745	C70252	C75200	C95220	
C12500	C18665	C22600	C44300	C55282	C64750	C70260	C75700	C95300	
C12510	C18835	C23000	C44400	C55283	C64760	C70265	C76400	C95400	
C12900	C18900	C23030	C44500	C55284	C64770	C70270	C80100	C95410	
C13100	C18980	C23400	C49250	C55285	C64780	C70280	C80410	C95420	
C13150	C19000	C24000	C49260	C55385	C64785	C70290	C81100	C95500	
C14180	C19002	C25600	C49300	C55386	C64900	C70310	C81200	C95510	
C14181	C19010	C26000	C49340	C61000	C65100	C70350	C82000	C95520	
C14300	C19015	C26130	C49350	C61300	C65500	C70370	C82200	C95600	

Rekisteröityjen seosten UNS-tunnuksia vastaavat EN- ja ISO-tunnukset sekä eurooppalaiset nimikkeet [44].

UNS-tunnus	Nimike	EN-tunnus	ISO-tunnus
C10100	Cu-OFE	CW009A	Cu-OFE
C10200	Cu-OF	CW008A	Cu-OF
C10400	CuAg0,04(OF)	CW017A	CuAg0,05(OF)
C10500	CuAg0,04(OF)	CW017A	CuAg0,05(OF)
C10930	CuAg0,04(OF)	CW017A	CuAg0,05(OF)
C11000	Cu-ETP	CW004A	Cu-ETP
C11020	Cu-FRHC	CW005A	Cu-FRHC
C11040	Cu-ETP-1	CW003A	-
C11400	CuAg0,04	CW011A	CuAg0,05
C11500	CuAg0,07	CW012A	-
C11600	CuAg0,10	CW013A	CuAg0,1
C12000	Cu-DLP	CW023A	Cu-DLP
C12100	CuAg0,10P	CW016A	CuAg0,1(P)
C12200	Cu-DHP	CW024A/CR024A	Cu-DHP
C12210	Cu-DHP	CW024A/CR024A	Cu-DHP
C12220	Cu-C Grade A, Cu-C Grade B, Cu-C Grade C	CC040A/A, CC040A/B, CC040A/C	-
C12300	Cu-DHP	CW024A/CR024A	-
C12500	Cu-FRTP	CW006A	Cu-FRTP
C14500	CuTeP	CW118C	CuTe(P)
C14510	CuTeP	CW118C	CuTe(P)
C14520	CuTeP	CW118C	CuTe(P)
C15000	CuZr	CW120C	-
C16200	CuCd1,0	CW131C	CuCd1
C17000	CuBe1,7	CW100C	CuBe1.7
C17200	CuBe2	CW101C	CuBe2
C17500	CuCo2Be	CW104C	CuCo2Be
C17510	CuNi2Be	CW110C	CuNi2Be
C18665	CuMg0,5	CW128C	-
C19000	CuNi1P	CW108C	-
C19400	CuFe2P	CW107C	-
C21000	CuZn5	CW500L	CuZn5
C22000	CuZn10	CW501L	CuZn10
C23000	CuZn15	CW502L	CuZn15
C23400	CuZn15	CW502L	CuZn15
C24000	CuZn20	CW503L	CuZn20
C25600	CuZn28	CW504L	-
C26000	CuZn30	CW505L	CuZn30
C26130	CuZn30As	CW707R	CuZn30As
C26800	CuZn33	CW506L	CuZn33
C27000	-	-	CuZn35
C27200	CuZn36	CW507L	-
C27400	CuZn37	CW508L	CuZn37
C28000	CuZn40	CW509L	CuZn40
C42500	CuSn3Zn9	CW454K	-
C43600	CuZn19Sn	CW701R	-
C44300	CuZn28Sn1As	CW706R	CuZn28Sn1
C51000	CuSn5	CW451K	CuSn5
C51100	CuSn4	CW450K	CuSn4
C51900	CuSn6	CW452K	CuSn6
C52100	CuSn8	CW453K	CuSn8

UNS-tunnus	Nimike	EN-tunnus	ISO-tunnus
C61400	CuAl8Fe3	CW303G	CuAl8Fe3
C61800	CuAl10Fe1	CW305G	-
C63000	CuAl10Ni5Fe4	CW370G	CuAl10Ni5Fe4
C63020	CuAl10Ni5Fe4	CW370G	CuAl10Ni5Fe4
C63380	CuMn11Al8Fe3Ni3-C	CC212E	-
C64200	CuAl7Si2	CW302G	CuAl7Si2
C64210	CuAl7Si2	CW302G	CuAl7Si2
C64700	CuNi2Si	CW111C	CuNi2Si
C65100	CuSi1	CW115C	CuSi1
C65500	CuSi3Mn1	CW116C	CuSi3Mn1
C65600	CuSi3Mn1	CW116C	CuSi3Mn1
C68700	CuZn20Al2As	CW702R	CuZn20Al2
C69100	CuZn13Al1Ni1Si1	CW700R	-
C69300	CuZn21Si3P	CW724R	-
C70250	CuNi3Si1	CW112C	-
C70252	CuNi3Si1	CW112C	-
C70260	CuNi1Si	CW109C	CuNi1Si
C70600	CuNi10Fe1Mn	CW352H	CuNi10Fe1Mn
C70610	CuNi10Fe1Mn	CW352H	CuNi10Fe1Mn
C70620	CuNi10Fe1Mn1-B, Cu-Ni10Fe1Mn1-C	CB380H, CC380H	-
C71300	CuNi25	CW350H	CuNi25
C71500	CuNi30Mn1Fe	CW354H	CuNi30Mn1Fe
C71520	CuNi30Mn1Fe	CW354H	CuNi30Mn1Fe
C71640	CuNi30Fe2Mn2	CW353H	CuNi30Fe2Mn2
C72500	CuNi9Sn2	CW351H	CuNi9Sn2
C75200	CuNi18Zn20	CW409J	CuNi18Zn20
C75700	CuNi12Zn24	CW403J	CuNi12Zn24
C80100	Cu-C Grade A, Cu-C Grade B, Cu-C Grade C	CC040A/A, CC040A/B, CC040A/C	-
C80410	Cu-OF	CW008A	Cu-OF
C81100	Cu-C Grade A, Cu-C Grade B, Cu-C Grade C	CC040A/A, CC040A/B, CC040A/C	-
C81200	Cu-C Grade A, Cu-C Grade B, Cu-C Grade C	CC040A/A, CC040A/B, CC040A/C	-
C87800	CuZn16Si4-B, CuZn16Si4-C	CB761S, CC761S	-
C95200	CuAl10Fe2-B, CuAl10Fe2-C	CB331G, CC331G	CuAl10Fe3
C95210	CuAl10Fe2-B, CuAl10Fe2-C	CB331G, CC331G	CuAl10Fe3
C95500	CuAl10Ni5Fe4	CW307G	CuAl10Ni5Fe4
C95520	CuAl10Fe5Ni5-B, CuAl10Fe5Ni5-C	CB333G, CC333G	CuAl10Fe5Ni5
C95700	CuMn11Al8Fe3Ni3-C	CC212E	-
C95710	CuMn11Al8Fe3Ni3-C	CC212E	-
C95800	CuAl10Fe5Ni5-B, CuAl10Fe5Ni5-C	CB333G, CC333G	CuAl10Fe5Ni5
C95810	CuAl10Fe5Ni5-B, CuAl10Fe5Ni5-C	CB333G, CC333G	-
C95820	CuAl10Fe5Ni5-B, CuAl10Fe5Ni5-C	CB333G, CC333G	CuAl10Fe5Ni5
C96200	CuNi10Fe1Mn1-B, Cu-Ni10Fe1Mn1-C	CB380H, CC380H	-
C96400	CuNi30Fe1Mn1NbSi-C	CC383H	-

LIITE 3

Liitteessä 1 mainittujen seosten kaltaisia seoksia, joita EPA ei ole rekisteröinyt antimikrobisiksi Yhdysvalloissa, mutta joilla on todettu antimikrobinen vaikutus [44].

Nimike	EN-tunnus	ISO-tunnus	Tyyppi	~ UNS-tunnus
-	-	-	CuZn39Pb2	C35340
CuCr1	CW105C	CuCr1		C18500
CuCr1Zr	CW106C	CuCr1Zr		C18150
CuSn0,15	CW117C			C14200
-	-	-	CuSi3Zn3Fe1Mn	C65620
CuSn5Zn5Pb5-C	CC491K	CuPb5Sn5Zn5		C83600
-	-	-	CuZn10Ni9Mn5	-
-	-	-	CuZn20Mn12Al1	-
CuZn30As	CW707R	CuZn30As		C26130
CuZn33Pb2-C	CC705S	CuZn33Pb2		-
CuZn36Pb2As	CW602N	CuZn36Pb2As		C35330
CuZn36Pb3	CW603N	CuZn36Pb3		C36000
CuZn36Sn1Pb	CW712R	-		C46200
-	-	-	CuZn37Pb0.25	C27450
CuZn37Pb2	CW606N	CuZn37Pb2		C35300
CuZn39Pb1	CW611N	CuZn39Pb1		-
CuZn39Pb1Al-C	CC754S	CuZn40Pb		C36500
CuZn39Sn1	CW719R	CuZn38Sn1		C46400