



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TYTTI JAAKKOLA
KASVUSTOJEN MUODOSTUMISEN ESTÄMISEEN SOVELTUVAT
BITUMIKATTEEN RATKAISUT

Diplomityö

Tarkastaja:
professori Erkki Levänen, DI Saara
Heinonen, DI Juha-Pekka Nikkanen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
6. huhtikuuta 2016

TIIVISTELMÄ

TYTTI JAAKKOLA: Kasvustojen muodostumisen estämiseen soveltuvat bitumikatteen ratkaisut

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 87 sivua, 14 liitesivua

Toukokuu 2016

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Tekniset polymeerimateriaalit

Tarkastaja: professori Erkki Levänen, diplomi-insinööri Saara Heinonen, diplomi-insinööri Juha-Pekka Nikkanen

Avainsanat: biologinen likaantuminen, jäkälä, sammal, syanobakteeri, kumibitumikermikate, pinnoite, antibakteriaalisuus, antimikrobiaalisuus, epäorgaaninen sideaine, sooli-geeli, kupari-ioni, titaanidioksidi, fotokatalyyysi, absorptio, liukeneminen

Biologinen likaantuminen on ongelma kumibitumikermikatteilla. Erityisesti jäkälät ja sammalet kasvavat katteilla saaden ne epäesteettisen näköisiksi. Kasvustot voivat myös vahingoittaa katteen pinnalla olevaa kivisirotetta. Jäkälät ja sammalet ovat ominaisuuksiltaan kasvustoja, jotka voivat elää monenlaisissa ympäristöissä. Osa niistä viihtyy emäksisissä, osa happamissa kasvuympäristöissä. Kumibitumikatteen vastaavat luonnon kovia emäksisiä kasvualustoja. Katteilla kasvustojen muodostumista edistävät sopiva pH, kosteus, eloperäiset roskat ja karhea pinnanmuoto.

Fotoaktiiviset puolijohdemateriaalit ja kupari-ioneja sisältävät materiaalit voivat toimia antimikrobiaalisesti. Työssä valmistettiin fotokatalyyttinen TiO_2 -pinnoite ja eri valmistusparametrein kuparisuoloista valmistettuja kupari-ioneja sisältäviä pinnoitteita kivisirotepartikkelien pinnalle. TiO_2 -pinnoitteet valmistettiin sooli-geeli-tekniikalla. Kupari-ionien lähteenä kuparipinnoitteissa käytettiin kolmea eri kuparin suolaa. Sideaineena kuparisuolapinnoitteissa käytettiin epäorgaanista sideainetta. Kaikki pinnoitteet oli mahdollista valmistaa kivisirotepartikkelin pinnalle.

Pinnoitettuja kivisirotepartikkeleita tutkittiin ja analysoitiin käyttämällä SEM-, XRD-, AAS- ja pH-mittauslaitteistoja. TiO_2 -pinnoitteiden fotoaktiivisuutta tutkittiin Resazurinia ja metyleeninsinistä apuna käyttäen, jolloin selvisi, että TiO_2 -pinnoitetut kivisirotepartikkelit olivat fotoaktiivisia. Kuparisuoloilla pinnoitettuja kivisirotepartikkeleita tutkittaessa selvisi, että kupari-ioneja liukeni kaikista pinnoitteista, jotka oli valmistettu eri parametrein. Valmistusparametrit vaikuttivat pinnoitteiden koostumukseen, rakenteeseen ja kupari-ionien liukenemiseen. Korkea sideainepitoisuus ja korkea käsittelylämpötila lisäsivät kupari-ionien liukenemistä. Kuparipinnoitteiden valmistusparametreja muuttamalla voidaan muuttaa kupari-ionien liukenemisnopeutta ja täten saada se sopivalle tasolle, jotta kuparia liukenee tasaisesti tarpeeksi suurina määrinä tarpeeksi pitkään.

ABSTRACT

TYTTI JAAKKOLA: The solutions for prevention of biofouling on bitumen roofing

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 87 pages, 14 Appendix pages

May 2016

Master's Degree Programme in Materials Science

Major: Technical Polymer Materials

Examiner: Professor Erkki Levänen, M.Sc Saara Heinonen, M.Sc Juha-Pekka Nikkanen

Keywords: biofouling, lichen, mosses, cyanobacteria, rubber modified bitumen roofing, coating, antibacterial, antimicrobial, inorganic binder, sol–gel, copper ion, titanium dioxide, photocatalysis, absorption, dissolution

Biofouling is a problem on rubber modified bitumen roofing. Especially lichens and mosses grow on roofing making them unaesthetic. Growths can also damage the stone granules located on the surface of the roofing. Lichens and mosses have abilities to grow on many different ecological niches. Some of the species prefer basic, some acidic environments. Rubber modified bitumen roofing is the equivalent of natural hard basic substrate. Growth is promoted on roofing by suitable pH, moisture, humus and rough surface.

Photoactive semiconductor materials and materials including copper ions can act antimicrobially. In this work photocatalytic TiO₂ coating and coatings made with certain copper salt were produced on stone granules using different manufacturing parameters. TiO₂ coating was produced by sol–gel method. The sources of copper ions in copper coatings were three different copper salts. Inorganic binder was used as a binder in copper salt coatings. All coatings were successfully produced and applied on stone granule surfaces.

Coated stone granules were studied and analyzed by using SEM, XRD, AAS and pH measuring devices. The photoactivity of TiO₂ coating was studied using Resazurin and methylene blue testing and it was proven that TiO₂ coated stone granules were photoactive. Stone granules coated by copper salts were studied and it was proven, that copper ions were dissolved from all the coatings made with different manufacturing parameters. Manufacturing parameters influenced the composition and structure and the copper ion dissolving. By changing the parameters of copper coatings, preferred dissolution rate of copper ions can be achieved, so that large enough quantities of copper ions leech from the coating steadily for long enough period of time.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin Materiaalitekniikan laitoksella Tampereen teknillisellä yliopistolla yhteistyössä Katepal Oy:n kanssa lukuvuonna 2015–2016.

Haluan kiittää Mikko Pellistä yhteistyöstä ja mahdollisuudesta osallistua tähän projektiin ja Katepal Oy:tä projektin rahoituksesta. Kiitokset Katepal Oy:n Jukka Pokelalle ja Timo Rantaselle. Haluan kiittää myös Sampsa Lommia siitä, että sain hyödyntää hänen osaamistaan mikro-organismien saralla.

Ohjaajilleni, Erkki Levänen, Juha-Pekka Nikkanen ja Saara Heinonen haluan esittää kiitokset työni ohjaamisesta oikeaan suuntaan ja tutkimuksen tukemisesta. Esimieheni Saara Heinosen kanssa vietimme tutkimuksen äärellä monet hetket ja koimme sekä mieltä askarruttavia vastoinkäymisiä, että erittäin hauskoja hetkiä. Kiitokset myös Kemian laitokselle siitä, että saimme mahdollisuuden käyttää heidän laitteistojaan.

Haluan kiittää Leo Hyväristä, Aaretti Kalevaa ja Juha-Pekka Nikkasta avusta laboratoriotöissä ja näytteiden analysoinnissa, sekä myös kaikkia kollegoitani ja erityisesti huonetovereitani avusta, jota olen saanut, sekä hauskoista hetkistä työn parissa.

Haluan kiittää myös perhettäni ja ystäviäni tuesta tämän prosessin ja kaikkien opiskeluvuosieni aikana. Lounaan äärellä ratkesivat monet murheet ja ongelmat ja tuimme toinen toisiamme diplomityöprosessin aikana.

Tampereella, 20.5.2016

Tytti Jaakkola

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | JOHDANTO | 1 |
| 2. | KASVUSTOT JA NIIHIN LIITTYVÄT ONGELMAT KUMIBITUMIKATTEISSA | 3 |
| 2.1 | Mikrobien kiinnittyminen ja biologinen likaantuminen ilmiönä | 3 |
| 2.2 | Mikro-organismit ja kasvustot..... | 4 |
| 2.2.1 | Levät ja syanobakteerit..... | 4 |
| 2.2.2 | Jäkälät..... | 6 |
| 2.2.3 | Sammalet | 9 |
| 2.3 | Kasvupaikkavaatimukset ja kasvustojen vaikutus kattomateriaaleihin | 11 |
| 2.4 | Bitumikatot ja niiden tarjoamat olosuhteet kasvustoille | 14 |
| 2.4.1 | Bitumikattojen valmistus..... | 14 |
| 2.4.2 | Katon tarjoamat olosuhteet mikro- ja makro-organismeille..... | 19 |
| 3. | RATKAISUT | 21 |
| 3.1 | Antibakteriaaliset toimintamekanismit | 21 |
| 3.2 | Sovellusta koskevat säädökset ja rajoitukset..... | 22 |
| 3.3 | Tällä hetkellä käytössä olevat biosidit | 22 |
| 3.4 | Metallit ja metalliyhdisteisiin perustuvat ratkaisut..... | 24 |
| 3.4.1 | Kupari antimikrobiaalisena aineena..... | 24 |
| 3.4.2 | Sinkki ja hopea antimikrobiaalisina aineina..... | 33 |
| 3.4.3 | Titaanioksidipinnoite | 33 |
| 3.5 | Pinnoitustekniikat | 36 |
| 3.5.1 | Sooli-geeli-tekniikka | 36 |
| 3.5.2 | Kastopinnoitus | 38 |
| 3.6 | Muut ratkaisut..... | 38 |
| 4. | MATERIAALIT JA TUTKIMUSMENETELMÄT..... | 40 |
| 4.1 | Materiaalit | 40 |
| 4.2 | Menetelmät..... | 40 |
| 5. | PINNOITTEIDEN VALMISTUS JA ANALYSOINTI..... | 43 |
| 5.1 | pH-mittaukset kattolaatoille | 43 |
| 5.2 | Titaanidioksidipinnoitteen valmistus ja sen fotoaktiivisuuden testaus..... | 44 |
| 5.3 | Kuparipinnoitteiden valmistus | 45 |
| 5.4 | Pinnoitteiden optinen tarkastelu | 46 |
| 5.5 | Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)..... | 47 |
| 5.6 | Röntgendiffraktometri (XRD)..... | 48 |
| 5.7 | Atomiabsorptiospektrofotometri (AAS) | 48 |
| 6. | TULOKSET..... | 49 |
| 6.1 | pH-mittaukset | 49 |
| 6.2 | Titaanidioksidipinnoitteen fotoaktiivisuus..... | 50 |
| 6.3 | Kuparisuolapinnoitteiden valmistukseen liittyviä huomioita..... | 51 |

| | | |
|-------|--|----|
| 6.4 | Optinen tarkastelu..... | 53 |
| 6.5 | Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)..... | 54 |
| 6.5.1 | Kivisirotepartikkeli | 54 |
| 6.5.2 | Titaanidioksidipinnoitteet..... | 56 |
| 6.5.3 | Kuparisuolapinnoitteet | 58 |
| 6.6 | Röntgendiffraktometria (XRD) | 67 |
| 6.7 | AAS-liuotusmittaukset..... | 69 |
| 7. | TULOSTEN TARKASTELU..... | 74 |
| 7.1 | pH-mittaukset | 74 |
| 7.2 | Titaanidioksidipinnoite | 74 |
| 7.3 | Optinen tarkastelu..... | 75 |
| 7.4 | Kuparisuolapinnoitteet..... | 76 |
| 8. | YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT | 79 |
| | LÄHTEET | 82 |

LIITE A: KOEJÄRJESTELYMATRIISI

LIITE B: SEM-KUVAT JA EDS-MITTAUKSET

LIITE C: XRD-KOONTI

LIITE D: AAS-LIUOTUSMITTAUKSET

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Yksiköt

| | |
|----|-----------------|
| eV | elektronivoltti |
| kg | kilogramma |
| l | litra |
| m | metri |
| W | watti |

Kemialliset kaavat

| | |
|---------------------------|-----------------|
| $C_2H_4O_2$ | Etikkahappo |
| H^+ | Vetyioni |
| $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | Natriumboraatti |
| OR | Alkoksidi |
| ROH | Alkoholiyhdiste |
| TiO_2 | Titaanidioksidi |

Lyhenteet

| | |
|-------|---|
| AAS | Atomic Absorption Spectrometry |
| AR | Algae resistant, antimikrobiaalinen |
| EDS | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| EPA | US Environmental Protection Agency |
| EU | Euroopan Unioni |
| FDA | Food and Drug Administration |
| FESEM | Field Emission Scanning Electron Microscopy |
| GRAS | Generally Recognized as Safe, FDA :n hyväksymä tuote ruokatuotannossa |
| NAR | Non-algae resistant, ei-antimikrobiaalinen |
| pH | Happamuusaste |
| PVC | Polyvinyylikloridi |
| RED | Reregistration Eligibility Decision |
| SBS | Styreeni-butadieeni-styreeni-elastomeeri |
| XRD | X-ray diffraction |
| Tukes | Turvallisuus- ja kemikaalivirasto |
| UV | Ultravioletti |

Termit

| | |
|-------------------|--|
| Anataasi | Titaanidioksidin kidemuoto |
| Biofouling | Biologinen likaantuminen |
| Biomonitori | Kasvi, jota voidaan käyttää kuvaamaan ympäristön saastuneisuutta |
| Biosidi | Kemiallisesti toimiva antimikrobiaalinen aine |
| Bitumi | Raakaöljypohjainen valmiste |
| Fotokatalyyysi | Puolijohdemateriaalissa tapahtuva fotolyysin nopeutuminen |
| Fotolyysi | Reaktio, jossa valo rikkoo kemiallisen yhdisteen komponentteikseen |
| Fungisidi | Sieniä tuhoava aine |
| Fylliitti | Kivisirote |
| Genotoksinen | Perimälle myrkyllinen aine |
| Gram-negatiivinen | Gram-värijäystestissä negatiivisen tuloksen antava solu |
| Gram-positiivinen | Gram-värijäystestissä positiivisen tuloksen antava solu |

| | |
|-----------------|--|
| Humus | Eloperäinen kerros |
| Juurtumahapset | Jäkälillä ja sammalilla rakenteen osat, joilla kiinnittyminen kasvualustaan tapahtuu |
| Kolloidi | Seostyyppi, joka on homogeenisen ja heterogeenisen välimuoto |
| Kumibitumikermi | Kumilla vahvistetusta bitumista valmistettu katemateriaali |
| Rutiili | Titaanidioksidin kidemuoto |
| Sooli | Nanopartikkelien muodostama kolloidinen liuos nesteessä |
| Usniinihappo | Jäkälän tuottama happo |

1. JOHDANTO

Biologinen likaantuminen on ongelma monilla teollisuuden aloilla. Lian esiintyminen pinnoilla aiheuttaa terveydellisiä ongelmia lääketieteessä, taloudellisia tappioita, hydrodynaamisuuden pienentyessä laivoissa ja materiaalien korroosionopeuden kasvua. Kumibitumikatteilla biologinen likaantuminen ilmenee syanobakteerien, jäkälien ja sammalten muodossa esteettisenä haittana ja voi myös vaikuttaa katon muihin ominaisuuksiin heikentävästi. Vaikka kasvustoilla ei ole katteen läpi tunkeutuvia juuria, jotka heikentäisivät vedeneristysominaisuuksia, ihmisten silmissä likaiselta näyttävä kasvustojen peittämä kate vaikuttaa vedeneristysominaisuuksiltaan epäluotettavalta.

Kasvustoista pyritään pääsemään eroon useilla keinoilla, joista monet ovat osoittautuneet tehottomiksi. Yksi keino poistaa kasvustoja on mekaaninen irrotus. Kasvustoja irrotettaessa kumibitumikatteesta irtoaa niiden pintaa suojaamassa olevaa kivisirotetta altistaen sen alta paljastuvan bitumin UV-säteilylle. Kasvusto-ongelmaa vastaan on jo kehitetty antimikrobiaalisia ratkaisuja, mutta niiden suurin haittapuoli on niiden huuhtoutuminen pois veden mukana. Tästä johtuen ratkaisut ovat vain väliaikaisia ja käsittelyjä joudutaan uusimaan jopa puolen vuoden välein.

Kestäville antimikrobiaalisille ratkaisuille on tarvetta. Tässä tutkimuksessa pyrittiin etsimään pitkäkestoisia antimikrobiaalisia ratkaisuja kumibitumikatteille ottaen huomioon tiukka ympäristölainsäädäntö. Tutkimuksessa keskitytään ongelmallisten kasvustojen ominaisuuksiin ja kasvuympäristöihin, antimikrobiaalisten ratkaisujen toimintamekanismeihin ja siihen, miten ratkaisut voitaisiin yhdistää kumibitumikatteen rakenteeseen.

Tutkimuksessa kuvataan tyypillisten kasvustojen rakenne, ominaisuudet, kasvuympäristö sekä kumibitumikatteiden ja kasvustojen vuorovaikutus. Työssä esitellään antimikrobiaalisten pinnoitteiden valmistaminen kivisirotepartikkelien pinnalle, jotka sijaitsevat kumibitumikatteiden pintakerroksessa. Valmistettuja antimikrobiaalisia pinnoitteita ovat TiO_2 -pinnoite ja eri kuparisuoloista valmistetut pinnoitteet. TiO_2 -pinnoitteen antimikrobiaalisuus perustuu fotokatalyysiin. Kuparisuolojen antimikrobiaalisuus perustuu kuparin ja sen ionien kykyyn rikkoa mikro-organismien solukalvo ja siihen, että kupari-ionit voivat kiinnittyä solun sisällä oleviin elintärkeisiin entsyymeihin. Tutkimuksen lopuksi esitellään valmistettujen pinnoitteiden fotoaktiivisuuden ja liukenemisominaisuuksien analysointi, pinnoitteiden koostumustutkimukset ja tehtyjen analyysien tulokset sekä johtopäätökset.

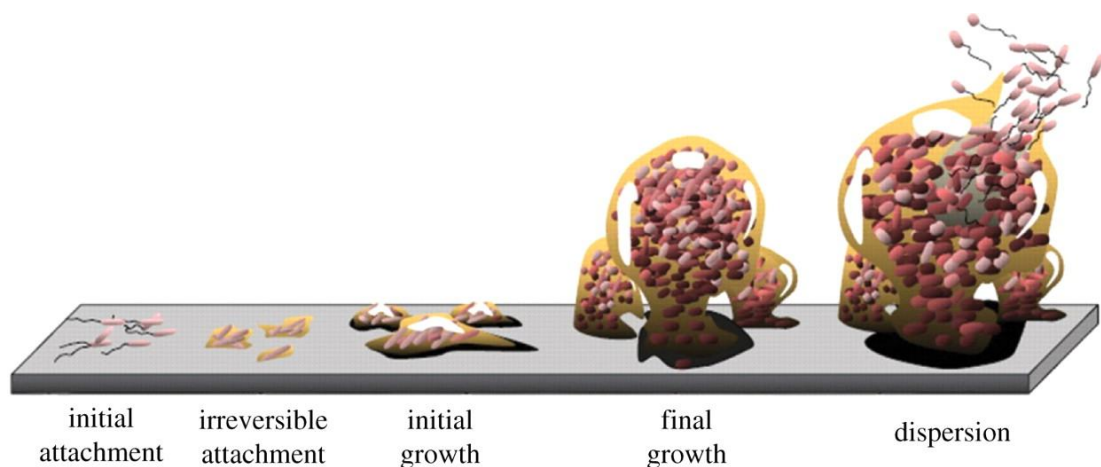
Tutkimus tehtiin diplomityönä Tampereen teknilliselle yliopistolle (TTY) yhteistyössä Katepal OY:n kanssa.

2. KASVUSTOT JA NIIHIN LIITTYVÄT ONGELMAT KUMIBITUMIKATTEISSA

Katoille kerääntyvät kasvustot aiheuttavat ongelmia muuttaen katon pinnan epäesteettiseksi muuttaen katon ominaisuuksia. Tässä luvussa esitellään yleisimpiä katoilla esiintyviä kasvustoryhmiä ja bitumikaton valmistusta. Luvussa kerrotaan kattojen ja kasvustojen välisestä vuorovaikutuksesta ja siihen vaikuttavista asioista.

2.1 Mikrobien kiinnittyminen ja biologinen likaantuminen ilmiönä

Biofouling eli haitallisen biologisen aineksen kerääntyminen pinnoille on ongelma monissa eri teknisissä sovelluksissa. Pintojen likaantuessa niille voi kerääntyä mikroskooppisen pieniä organismeja ja myös makrokoon kasvustoja. Kerääntynyt aines voi olla myös muuta haitallista, epäorgaanista ainesta, josta käytetään englanninkielistä termiä inorganic fouling. Epäorgaanista ainesta pinnoille syntyy esimerkiksi korroosion, kiteytymisen ja jäätyksen yhteydessä. Vallitsevista olosuhteista riippuu, onko biologinen likaantuminen vai epäorgaaninen likaantuminen vallitsevaa ja kuinka suuressa mittakaavassa sitä tapahtuu. Fouling-ilmiöön ja sen voimakkuuteen vaikuttavat esimerkiksi lähialueen epäorgaaniset sakkautumat ja organismit. Biologisen likaantumisen vaiheet voidaan nähdä kuvasta 1. Ensin tapahtuu reversiibeli bakteerien adsorptio, jota seuraa irreversiibeli bakteerien kiinnittyminen. Tämän jälkeen bakteerit kasvavat ja muodostavat biofilmin, jolloin muut, suuremmat organismit voivat kiinnittyä valmiiseen biofilmiin. [1]



Kuva 1: Biofilmin muodostuminen vaiheittain [1]

Ihmisille orgaaninen ja epäorgaaninen pintojen likaantuminen aiheuttaa terveystriskejä ja taloudellisia menetyksiä. Lääketieteessä haitallista likaantumista tapahtuu esimerkiksi implanttien, katetrien ja lääketieteellisten välineiden pinnalla. Likaantuminen voi aiheuttaa vakavia terveysongelmia, kuten implanttien hylkimisreaktioita ja taudinaiheuttajien leviämistä. Merenkulun kannalta orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen kerääntyminen pinnoille on hyvin yleinen ja taloudellisesti merkittävä ongelma. Laivojen pohjaan helposti muodostuva humuskerros ja kerääntyvät kasvustot pienentävät laivojen hydrodynaamisuutta suuresti ja laivat kuluttavat enemmän polttoainetta liikkeessään eteenpäin. Kerääntyneet ainekset myös lisäävät laivojen rungoissa tapahtuvaa korroosiota. Likaantuminen on myös yleinen ilmiö tuotantolaitoksissa ja elintarviketuotannossa käytettävissä putkistoissa ja voi aiheuttaa siellä tukkeumia ja esimerkiksi saastuttaa puhtaan veden. Kattoteollisuudessa likaantuminen ja erityisesti biologinen likaantuminen aiheuttaa esteettisiä ongelmia ja kattomateriaali rapautumista voi tapahtua. [1–2]

2.2 Mikro-organismit ja kasvustot

Monenlaiset mikro-organismit ja kasvustot ovat ongelma teollisuudessa. Näistä esitellään tarkemmin kolme ryhmää, jotka yleisesti kerääntyvät erilaisten yläkattorakenteiden pinnalle aiheuttaen esteettisiä ongelmia.

2.2.1 Levät ja syanobakteerit

Levät ovat yksinkertaisia yksi- tai monisoluisia eliöitä. Levälajeja on erilaisia, kuten viher- ja punalevä ja ne erotetaan seitsemään eri ryhmään sen mukaan, mitä pigmenttejä ne käyttävät fotosynteesissä, soluseinämien rakentumisen mukaan, sekä energian varastointitavan mukaan. Kaikki ryhmien levät saavat energiansa auringosta yhteyttämällä. Ne sisältävät lehtivihreää ja muita pigmenttejä, jotka ovat vastuussa eliön fotosynteesistä, eli energiantuotannosta. Levät kasvavat makeassa ja suolaisessa vedessä, sekä kostean maan ja kiven pinnalla. Ne tarvitsevat kostean kasvupaikan, mutta kasvuun vaikuttaa hyvin vahvasti kosteuden lisäksi myös eliön saama valoenergia. [3]

Syanobakteerit, eli sinibakteerit ovat saman suvun eliöitä, joista puhutaan arkikielessä sinilevinä. Syanobakteereita kasvaa esimerkiksi Suomen järvissä kesäisin. Koska syanobakteereilla on klorofylli a:ta ja ne voivat synnyttää happea fotosynteesin avulla, ne yhdistetään puhuttaessa usein 'levien sukuun'. Väriinsä puolesta niitä kutsutaan viher-sinileviksi. Kehittyneempien kasvien ja levien tavoin syanobakteerit yhteyttävät ja tuottavat happea ja ovat siten omavaraisia energiantuotannoltaan. Syanobakteerien nimitys sinileviksi tulee siis siitä, että ne ovat toiminnaltaan ja ekologiaaltaan samanlaisia kuin levät, joskin ovat rakenteeltaan lähempänä bakteereita. Syanobakteeri *Gloeocapsa Magma* on kuvattuna mikroskoopilla kuvassa 2. [4–5]



Kuva 2: *Gloeocapsa Magma* [6]

Syanobakteerit ovat yksi- tai monisoluisia yksinkertaisia eliöitä, jotka ovat maailman vanhimpia ja niistä uskotaankin kaiken elollisen lähteneen kehittymään. Rakenteeltaan syanobakteerit ovat esitumallisia eliöitä, joilta puuttuvat erilaistuneet kalvojen ympäröivät soluelimet. Ne voivat olla yksisoluisia 1–2 mikrometriä kooltaan olevia yksilöitä tai jopa 10 senttimetriä pitkiä filamenttimaisia eliöitä. Kun syanobakteereita tutkitaan elektronimikroskoopin avulla, huomataan, että bakteerisolut muistuttavat gram-negatiivisia bakteereita. Soluseinä on kuitenkin paksumpi kuin monilla gram-negatiivisilla bakteereilla ja koostuu ulommasta rasvakalvosta ja mureiinikerroksesta. Syanobakteereihin lukeutuva *Gloeocapsa Magma* aiheuttaa suurilla alueilla ongelmia kasvaessaan kattojen pinnoilla [7]. Kuvasta 3 voidaan nähdä, millä alueilla *Gloeocapsa Magma* koetaan ongelmalliseksi kasvustoksi kaupunkiympäristöissä. [5]

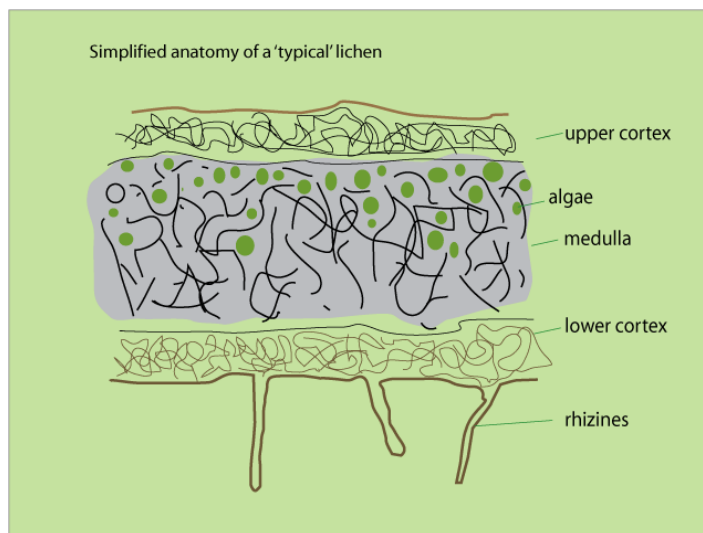


Kuva 3: Syanobakteerin (*Gloeocapsa Magma*) levinneisyys USA:ssa [8]

Pohjois-Euroopassa yleisimpiä levämäisiä organismeja ovat Chlorophyta-suvun viherlevät, jotka voivat kasvaa monilla eri alustoilla, kuten puiden rungoilla, kivillä ja kattorakenteilla. Ne muodostavat usein sienien kanssa jäkälän sekovarren. Trooppisissa olosuhteissa paremmin viihtyvät syanobakteerit ovat yleisiä lämpimillä alueilla ja voivat kasvaa kivillä ja kattorakenteilla. Syanobakteerit selviytyvät myös ankarissa olosuhteissa ja voivat toimia jäkälän kanssa yhteistyössä (fykobionttina). Ne eivät tarvitse orgaanisia ravinteita fotosynteesikyvystä johtuen. Syanobakteerien kasvupaikat vaihtelevat kuumista lähteistä lumeen ja jäähän, maahan, kiviin, puunrunkoihin ja taloihin. Niitä kasvaa jopa Etelämantereella. [5; 9–11]

2.2.2 Jäkälät

Jäkälä (Lichenes) koostuu kahdesta eri osasta, rakenteen luovasta sienestä (mykobiontti) ja levästä (fykobiontti), joka on vastuussa fotosynteesistä, eli yhteyttämisestä. Ne ovat siis useimmiten levien ja sienien muodostamia kaksoiselioita. Jäkälän kaksi osaa yhdessä muodostavat sekovarren [12]. Jäkälän voi kuitenkin muodostaa myös sekovarressa olevat sieni ja viherlevä sekä sinilevä tai vain sieni ja sinilevä. Eri levät muodostavat erilaisia sokereita. Levä sijaitsee sekovarressa aivan yläpinnan lähellä, joten yhteyttäminen on mahdollista auringon avulla[13]. Tyypillisen jäkälän yksinkertaistettu anatomia voidaan nähdä katsomalla kuva 4. Siinä nähdään alhaalla monille jäkälille ominaiset juurtumahapset (ritsoidit), joilla jäkälä kiinnittyy kasvualustaan ja ottaa vettä maaperästä.



Kuva 4: Tyypillisen jäkälän yksinkertaistettu anatomia [3]

Jäkälät voidaan jakaa rupi-, lehti- ja pensasjäkäliin. Jokaisella ryhmällä on tyypillinen ulkomuoto. Jäkälät voidaan jakaa ryhmiin myös niiden sieniosakkaan tai leväosakkaan mukaan. Eri jäkäläryhmäjaottelut ja ryhmiin kuuluvien jäkälän suhteelliset määrät voidaan nähdä seuraavasta kuvasta 5. Siitä voidaan nähdä, että yleisin jäkälän

leväosakas on viherlevä ja että suurin osa jäkälistä on sieniosakkaaltaan kotelosieniä (ascomycotina). [13–14]

| | (%) Lichens |
|--|-------------|
| Lichen mycobiont | |
| Ascomycotina | 98 |
| Basidiomycotina | 0.4 |
| Deuteromycotina | 1.6 |
| Lichen photobiont | |
| Green algae | 85 |
| Cyanobacteria | 10 |
| Green algae plus Cyanobacteria | 3–4 |
| Lichen structure | |
| Homoeomerous (nonstratified) thalli | 55 |
| Placodioid or squamulose thalli | 20 |
| Foliose or fructose heteromerous (stratified) thalli | 25 |

Kuva 5: Jäkälien eri ryhmät ja niiden prosentuaaliset osuudet [15]

Levän yhteyttämällä tuottamasta hiilihydraatista osan se luovuttaa sienelle, joka muodostaa valtaosan näkyvästä sekovarresta sekä antaa samalla levälle suojaisen elinympäristön ja estää sitä kuivumiselta, kuumuudelta ja liialta auringonvalolta. Sieni muodostaa siis kuoren levän ympärille ja kuoren alla on leväkerros. Jäkälät elävät ympäristöissä, joissa sieni yksinään ei löytäisi hiilihydraatteja ja ilmaston vaikutus tuhoaisi suojattoman yksinäisen levän. Kovakuoristen jäkälien pinnalla on usein hengityskoloja tai viirumaisia huokosia, joista elintärkeä happi, hiilidioksidi ja vesihöyry pääsevät tiiviin rakenteen sisään. [12–14]

Jäkälät selviytyvät monenlaisissa ankarissa olosuhteissa siksi, että ne pystyvät hyvin nopeasti siirtymään latenttiin lepotilaan. Tällöin jäkälä kuivuu ja menettää suurimman osan vedestään ja yhteyttäminen ja hengitys vähenevät minimiin. Lepotilassa tietyt jäkäläyksilöt voivat kestää ääriämpötiloja ja useimmat vähintään $-20\text{ °C} - 70\text{ °C}$. Tärkeää on kuitenkin huomata, että vain kuivuneet jäkäläyksilöt voivat säilyä ääriämpötiloissa vahingoittumattomina. Kallio-olosuhteissa kasvavat rupijäkälät voivat kestää äärimmäistä kuivuutta jopa kuukausia lepotilassa ja pelkästä aamukasteesta saatu vesimäärä voi riittää siihen, että jäkälän levä pystyy yhteyttämään. Kuvassa 6 nähdään yleinen laakajäkälälaji, joka viihtyy emäksisillä ja typpipitoisilla kivillä, sekä kovilla alustoilla kulttuuriympäristöissä. Kulttuuriympäristöt ovat ihmisten rakentamia alueita, kuten kaupunkeja, joista kasvustot löytävät uudenlaisia kasvualustoja. [14]



Kuva 6: Laakajäkäliin kuuluva seinälaakajakälä (*Physcia dubia*), yleinen katoilla kasvava jäkälälaji [16]

Useista muista eliöistä eroten jäkälät eivät voi estää monien kemikaalien ja raskasmetallien pääsyä sisään rakenteeseensa. Tästä johtuen monet kemikaalit voivat helposti kerääntyä suurina määrinä jäkäliin ja häiritä jäkälän metabolisia prosesseja usein tappaen jäkälän. Eräät kemikaalit voivat myös nopeuttaa jäkälän kasvua. Kemikaalit kerääntyvät jäkälän sekovarteeseen, sillä jäkälät eivät voi poistaa sisään päässeitä kemikaaleja [17]. Tästä johtuen monet jäkälät ovat alttiita ilmansaasteille [12]. Jäkälää käytetään yleisesti biomonitoreina, kun tutkitaan saasteiden tai raskasmetallien määriä ilmassa [14]. Jäkälän kasvupaikan tulee olla häiriötön, sillä jäkälän kasvunopeus on erittäin pieni, esimerkiksi monien rupijäkälän kasvuvauhti kallioilla on vain joitakin millimetrin kymmenesosa vuodessa. Jäkälät voivat elää satoja tai jopa tuhansia vuosia.

Jäkälä ottaa ravintonsa suoraan ilmasta, sadevedestä ja erittämänsä usniinihapon (engl. usnic acid) ja muiden jäkälähappojen avulla myös kalliosta tai kivistä. Joissakin jäkälissä olevat sinilevät pystyvät takaamaan jäkälän valkuaisaineiden rakennusaineksi tarvittavan tyypin saannin ilmassa olevaa kaasumaista tyyppiä vangitsemalla [13]. Toiset jäkälät voivat myös tuottaa sekundäärisiä yhdisteitä, joiden epäillään suojelevan jäkälää bakteereilta ja hyönteisiltä. Jäkälät lisääntyvät suvullisesti itiöistä tai kasvullisesti varren palasista tai jäkälämuruista. Jäkälän kannalta suvullinen lisääntyminen ei ole ongelmatonta. Sieni-itiön on kohdattava sopiva levä voidakseen muodostaa uuden jäkälän. Suvuton, eli kasvullinen lisääntyminen onkin jäkälän kohdalla huomattavasti

yleisempää. Sieni- ja leväosakkaan sisältävät jäkälämurut leviävät helposti tuulen ja sateiden mukana lähialueille. [12; 14; 18]

2.2.3 Sammalet

Suurin osa ympäröivästä kasvillisuudesta koostuu kehittyneistä kasveista, joilla on juurien avulla maahan kiinnittyvä lehdellinen verso. Sammalten (Bryophyta) rakenne on kuitenkin hyvin yksinkertainen, vaikka niiden luokittelu ei ole yksinkertaista. Ne ovat monessa suhteessa versokasvien (esim. sanikkaiset) ja sekovartisten (jäkälät) välimuoto. Sammaliksi luokitellaan kolmeen eri kehityslinjaan kuuluvia kasveja. Nämä ryhmät ovat maksasammalet, lehtisammalet ja sarvisammalet. Sarvisammalia ei tavata Suomen luonnossa lähes lainkaan. Sen sijaan lehtisammalet ovat todella yleisiä. Kolmen eri ryhmän sammaleet ovat rakenteeltaan erilaisia, esimerkiksi lehtisammalilla on erilaistuneet varret ja lehdet, kun taas maksasammalten rakenne täyttää sekovartisen tuntomerkit ja ne koostuvat vihreistä, litteistä liuskoista. Monet samaan ryhmään kuuluvat lajit voivat ulkoisesti näyttää hyvin erilaisilta. Kuvassa 7 voidaan nähdä kaksi lehtisammaliin kuuluvaan Suomessa yleistä lajia. [14]

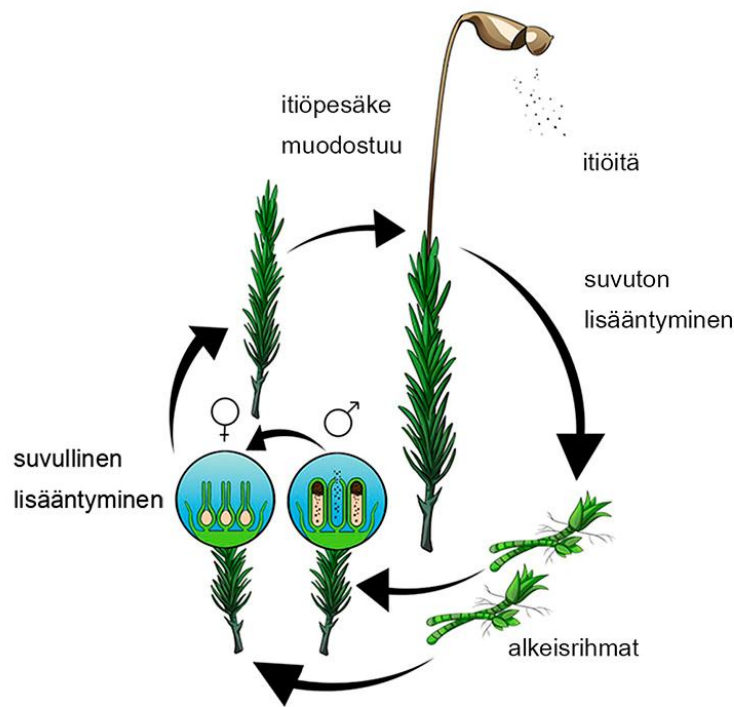


Kuva 7: Lehtisammaliin kuuluvat katoilla yleiset kulosammal (*Ceratodon purpureus*)(vas.) ja harmosammal (*Hedwigia ciliata*)[19; 20]

Eri sammallajeilla ja -ryhmillä on kuitenkin myös yhdistäviä tekijöitä. Maksasammalilla ja lehtisammalilla on molemmilla ominaisesti muotoutunut sekovarsi ja juurtumahapset, joilla ne kiinnittyvät alustaansa ja toisiin sammalyksilöihin luoden tiheitä mättäitä. Sammalilla ei siis ole juuria eikä veden ja ravinteiden kuljetukseen tarkoitettuja johtojänteitä. Kiinnittymiseen käytetyt juurtumahapset voivat olla yksisoluisia haarautumattomia tai monisoluisia ja haarautuneita solurihmoja. [13–14]

Sammalet voivat olla joko yksikotisia tai kaksikotisia riippuen siitä, sijaitsevatko heteet ja emit samassa sammalyksilössä. Hedelmöittyminen voi tapahtua vain märässä ympäristössä, jonka jälkeen itiöpesäkkeessä muodostuvat hedelmöittyneet itiöt. Sammalet voivat lisääntyä suvullisesti sadevesien tai tuulen avulla. Hedelmöittyneet sammalitiöt leviävät kuivalla säällä tuulen mukana irrotessaan sammalien suvunjatkamisrakenteista, kuten suoristuneista joustimista tai auenneista hampaista. Rakenteet vaihtelevat lajeittain hyvin monimuotoisesti. Itiöiden siirtyminen uusille

alueille voi myös tapahtua virtaavan veden tai hyönteisten välityksellä. Uudelle alueelle siirtyneestä itiöistä kasvaa ensin alkeisrihma (protonema), jonka silmuista sammalkasvit saavat alkunsa. Sammalet ovatkin suvullisessa lisääntymisessään kaksiportaisia. Sammalet voivat lisääntyä myös kasvullisesti eli suvuttomasti ja monelle sammallajille tämä onkin pääasiainen lisääntymistapa. Leviämistä helpottaakseen joillain sammaleilla on helposti irtoavia itujuväsia, -levyjä tai -versoja. Ne sijaitsevat joko lehtien kärjissä, suurentuneiden lehtien välissä tai erityisten perien päässä. Itujuväset ovat läpimitaltaan vain 15–20 µm ja siksi kulkeutuvat herkästi ilmavirtojen mukana myös kauas syntysijoiltaan [21]. Eräät sammallajit ovat hyvin nopeakasvuisia ja siten leviävät herkästi. Suvullisen ja kasvullisen lisääntymisen yksinkertaistettu periaate on esitetty kuvassa 8. Suvullisen lisääntymisen kaksiportaisuus voidaan nähdä, sillä suvullinen lisääntyminen ja itiöpesäkkeen muodostuminen ovat kaksi erillistä vaihetta lisääntymisessä. [13–14]



Kuva 8: Sammalten elinkierto ja lisääntyminen [22]

Yleisesti ottaen sammalet ovat maakasveja, mutta koska niiden ulkopinnalla on vain ohut pintakelmu, kutikula, monet lajit ovat herkkiä kuivumiselle ja viihtyvät kosteilla ja varjoisilla kasvupaikoilla. Etenkin maksasammalien pinnalla on hengitysaukkoja, joita sammal ei voi avata ja sulkea vesitalouden säätelyä varten. Monet sammallajit pystyvät kuitenkin sitomaan itseensä vettä ja pitävät ympäristönsä pidempään kosteana. Sammalet ovat tehokkaita ottamaan ravinteita suoraan sadevedestä, valumavedestä ja ilman pienhiukkasista, myös kerryttäen raskasmetalleja rakenteeseensa yli tarpeen [21].

Sammalia käytetään tästä johtuen usein bioindikaattoreina tutkittaessa ympäristön saastuneisuutta [23]. Koska sammalet eivät helposti voi estää veden poistumista hengitysauskojen kautta, lehtisammalet suojautuvat kuivuudelta käpertymällä siten, että niiden lehtien kovat alapinnat ovat ulospäin. Kallioympäristöissä kasvavat sammalet kuitenkin kestävät kuumuutta ja kuivuutta hyvin. Ne voivat kestää jopa 70 °C lämpötiloja ja pitkiä kuivia aikoja menen lepotilaan ja jatkaa kasvamista taas saadessaan vettä. Tässä asiassa ne eroavat siemenkasveista [13]. Monet sammalet selviävät myös hyvin vähällä auringonvalolla ja viihtyvät varjoisissa ja hämärissä onkaloissa. Kasvualustan pH vaikuttaa sammalten kasvuun. Eräät sammalet viihtyvät hyvin happamissa olosuhteissa, joiden pH voi olla 3-4. Toisaalta taas Cratoneuron-lajien edustajat kasvavat emäksisessä, kalkkipitoisessa vedessä. Monilla lajeilla on niille tyypillinen pH, jossa ne viihtyvät ja voivat kärsiä pH:n muutoksista. [14]

2.3 Kasvupaikkavaatimukset ja kasvustojen vaikutus kattomateriaaleihin

Aiemmin tehtyjen tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että monenlaisilla kasvualustoilla viihtyvät jäkälät ja sammalet voivat kasvaa katoilla. Asuinympäristö ja lähellä kasvavat puut vaikuttavat siihen, mitkä jäkälä- ja sammalajit voivat levitä uudelle kasvualustalle talon katolle. Suomen metsät ovat suurelta osaltaan havumetsiä ja koko pohjoisen pallonpuoliskon havumetsävyöhykkeen sammal- ja jäkälälajisto on yllättävän yhtenäinen. Etelä-Suomen valtapuu on kuusi, mutta myös lehtipuita kasvaa enemmän etelään siirryttäessä. Kaupunkien kattoja voidaan pitää luonnollisia kovia pintoja vastaavina kasvualustoina. Kasvustot, jotka katoille levittyvät, ovat usein peräisin paikallisista luonnon kasvuympäristöistä, joissa on kalliopintoja. Jäkälä- ja sammalesiintymät painottuvatkin enemmän kuivilla alueilla ja alustoilla kasvaviin lajeihin. Jotkin sammal- ja jäkälälajit voivat elää hyvin monenlaisilla kasvupaikoilla, mutta suurimmalla osalla lajeista on tarkemmat vaatimukset kasvuympäristönsä suhteen. Useimmilla lajeilla on vain yksi tyypillinen kasvualusta ja -ympäristö. [13; 21]

Monet Suomessa yleiset metsä- ja kalliosammalet (kalkinkarttajat), ovat sopeutuneet kasvamaan happamalla alustalla, eivätkä edes siedä kovin emäksistä kasvualustaa sillä vain murto-osa Suomen kallioista on happamuutta tehokkaasti neutraloivaa kalkkikiveä. Happamiin sateisiin liittyvän tutkimuksen mukaan sammalet ovat jäkälää herkempiä pH:n muutoksille. Happamat sateet vaikeuttavat joidenkin jäkälien kasvua, mutta parantavat happamista oloista pitävien jäkälien kasvuolosuhteita. Erityisesti alhaiset pH:n arvot voivat vähentää sammalten fotosynteesiä. Toisaalta pH:n alentaminen vaikuttaa lisäävästi metsänpohjan typpimääriin, joka lannoittaa sammalia ja jäkälää. Happamista olosuhteista pitävien lajien lisäksi on lajikkeita, jotka viihtyvät emäksisissä olosuhteissa. Nämä lajikkeet menestyvät hyvin kalkkipitoisilla kallioilla ja esimerkiksi betonipinnoilla, joista kalkkia irtoaa helposti. Kalsium on kaikkien kasvien kannalta tärkeä ravinne ja se edistää myös muiden ravinteiden liukenemistä kasvien käyttöön.

Kalsium myös sitoo maaperän hydroksidi-ioneja muodostaen erittäin emäksistä kalsiumhydroksidia. Ilmastosta johtuen Suomessa kuitenkin maaperä happamoituu erityisesti alueilla, joissa kalsiumia on niukasti. Emäksisistä kasvuolosuhteista pitävät lajit voidaan vielä lajitella sen mukaan, kuinka emäksisistä olosuhteista ne pitävät. Kalkinsuosijasammallajeiksi kutsutaan lajeja, jotka viihtyvät neutraaleissa tai vain hieman happamissa olosuhteissa. Kalkinvaatijat sen sijaan tarvitsevat neutraalit tai emäksiset kasvuolosuhteet. Huomattavaa kaupunkiympäristöjä tutkittaessa on kalkkipitoisilla alustoilla kasvavien jäkälälajien määrän suuri osuus katoilla kasvavista jäkälistä. [18; 21; 24]

Kalkinsuosijoiden lisäksi toinen yleisesti katolla edustettuna oleva kasvustoryhmä on eri puulajien rungoilla esiintyvät jäkälät ja sammaleet. Jäkälien ja sammalten itiöt, sekä muruset jäävät usein lähelle emäkasviaan, vaikka toisinaan voivat kulkeutua tuulen mukana pitkiäkin matkoja. Katoilla esiintyvä lajimäärä on suurempi jäkälien, kuin sammalten osalta. Katoilta löytyneet sammallajit olivat Vähätalon tutkimuksessa kaikki lehtisammalten kaareen kuuluvia. Sääolosuhteet voivat vaikuttaa kasvustoihin, mutta pakkanen, eikä kova auringonpaiste tuhoa monia sammalia ja jäkäliä. Toisaalta toiset lajit voivat olla erittäinkin herkkiä paahtavalle auringolle. Karuissa olosuhteissa jäkälien kasvua helpottaa lehtimetsän suoja, sillä ne saavat kosteutta ja lehtikarike maatu ja lannoittaa kasvualustaa. Lannoitepöly ja lintujen lannoittava vaikutus takaavat ravinteikkaamman kasvualustan. Jäkälät ja sammaleet ovat kehittyneet kasvamaan rosoisilla kalliopinnoilla, joista ne saavat otteen juurtumahapsillaan. Monet suuremmat kasvit eivät pysty saamaan otetta kiven pinnan pienistä uurteista. Kasvustojen vaatimuksia ja niiden kasvua heikentäviä ympäristöominaisuuksia on kerätty taulukkoon 1. [13; 21; 24]

Taulukko 1: Eri kasvustojen ominaisuuksia ympäristön suhteen

| Kasvusto | Kasvu- vaatimukset | Mikä vahingoittaa | Lisätietoja | Vahingot katto- materiaalille |
|-----------------------------|---|--|---|---|
| Syano- bakteerit | valo, kosteus | kuivuus, kupari/sinkki/ boraatti | Gloeocapsa Magma on syanobakteeri, elää jopa Antarktiksella ja kuumissa lähteissä | muodostaa raitoja |
| Jäkälä | valo, kosteus, voi mennä lepotilaan kuivana aikana, sopiva pH, | saasteet, porot | -200 – 100 °C | voi lisätä kemiallista rapautumista, haittaa |

| | ravinteet | | | esteettisyyttä |
|---------------|--|-------------------|---|--|
| Sammal | valo, kosteus, voi mennä lepotilaan kuivana aikana, sopiva pH, ravinteet | saasteet, kuivuus | 70 °C, joillekin lajeille pakkasessa lepotila | haittaa esteettisyyttä, voi mennä rakoihin, ja avata kermien välisiä saumoja |

Katoilla kasvavat eliöt voivat aiheuttaa vahinkoa katon pinnalle, mutta kasvustot ovat monelle kuluttajalle erityisesti esteettinen ongelma. Kasvustot eivät kerääny katolle tasaisesti, vaan katto näyttää niiden johdosta laikukkaalta. Kasvustot ovat myös usein erivärisiä kuin katon pinta, joten ne voidaan helposti havaita katolla. Ihmiset haluavat kattojensa olevan puhtaita, esteettisesti miellyttäviä ja uuden näköisiä. Usein kasvustojen peittämää kattoa pidetään myös vedeneristysominaisuksiltaan epäluotettavana. Esteettisyyden heikentyminen ja lajien levittäytyminen kattorakenteille voidaan havaita kuvasta 9. Siinä vasemmalla nähdään runsasta sammalkasvustoa bitumikermikatteella ja oikealla jäkälän muodostumista bitumilaattakatolla. [21; 25]



Kuva 9: Kasvustojen valtaamia bitumikattorakenteita [25–26]

Vaikka monissa tutkimuksissa on puhuttu eliöperäisestä rappeutumisesta rakennusmateriaaleissa yleisellä tasolla, ei asiaan syvemmälle menneitä tutkimuksia ole, joiden pohjalta voitaisiin helposti suunnitella eliöperäistä rappeutumista vastustavia tuotteita. Osaksi tämä johtuu standardoitujen tutkimusmenetelmien puuttumisesta. [27] Jäkälät voivat kuitenkin aiheuttaa kemiallisen (abiottisen) rapautumisen kiihtymistä tietyillä kattomateriaaleilla, joka luonnossa on kivien pinnoilla havaittavissa. Luonnonkivien rapautuminen ilman kasvustojen vaikutusta on huomattavasti pienempää kuin kasvien vaikutus huomioon otettuna. Joissain tapauksissa kasvustot voivat kuitenkin suojata kattoa rapautumiselta pitäen kattomateriaalin yhtenäisenä [28]. Tiilikatoilla ongelmia aiheuttavat levät ja syanobakteerit. Ne värjäävät katolle

epäesteettisiä raitoja ja voivat vaikuttaa katon toimintaan heikentämällä sen mekaanisia ominaisuuksia. [29]

Jäkälistä foliose-tyypin lehtevät jäkälät ottavat enemmän partikkeleita itseensä (enemmän suhteellista pinta-alaa), kuin frukticosit jäkälät [30]. Koska jäkälät tuottavat erilaisia orgaanisia happoja, kuten oksaali-, sitruuna-, jäkälä- ja tartaarihappoa, ne voivat irrottaa kivistä tarvitsemiaan ravinteita ja samalla aiheuttaa rapautumista. Rapautumisessa irtautuvat ravinteet lisäävät jäkälien kasvua, jolloin voi syntyä itseään ruokkiva ketju. Jäkälän tuottamat hapot lisäävät vetyionien määrää, joka johtaa pH:n alenemiseen ja alumiinin ja piin liukenemiseen. Jäkäliden tuottamista hapoista johtuen katon pinnan pH voi muuttua suosiollisemmaksi happamesta maaperästä pitävälle sammalille. Sammalten juurtumahapsien tiedetään tunkeutuneen kumibitumikermien saumojen alle, joskaan tämä ei vaikuttanut katon vedeneristysominaisuuksiin. Vedeneristys pysyy myös hyvänä, vaikka kasvien juuret tunkeutuisivat kattolaattojen saumakohdista, sillä laattojen alla on vettä eristävä aluskermi [31]. [2; 15]

Jäkäliden kasvun mittaaminen ei ole helppoa, sillä ne kasvavat vain millimetrejä vuodessa, jotkut lajit vuosittain vain millimetrin kymmenesosa. Jäkälän kasvu voidaan mitata lineaaristen mittojen muutoksesta tai biomassasta. Sammalten kasvun mittaaminen on hieman helpompaa, sillä niiden kasvunopeus on suurempaa. Jäkäliden ja sammalten koon mittaamisessa tulee ottaa huomioon veden vaikutus. Sateiden jälkeen kosteat eliöt ovat massaltaan ja lineaarisilta mitoiltaan suurempia, kuin kuivat lepotilassa olevat eliöt. [12; 18; 21]

2.4 Bitumikatot ja niiden tarjoamat olosuhteet kasvustoille

Suomessa kattojen yläpohjamateriaaleina käytössä ovat metallikate (esimerkiksi kuumasinkitty teräsohutlevy, kupari tai alumiini), tiili (perinteinen savitiili, betonitiili), bitumi- ja kumibitumikermi sekä PVC-kate, (CPE- ja TPO-kermit ja EPDM-kermit). Rakennustuotteita ja niiden käyttöä koskevat EU-tasoiset rakennustuotedirektiivit, standardit, kansalliset säädökset, sekä suositukset. Direktiivien vaatimukset täyttävä tuote voi käyttää CE-merkintää. [31]

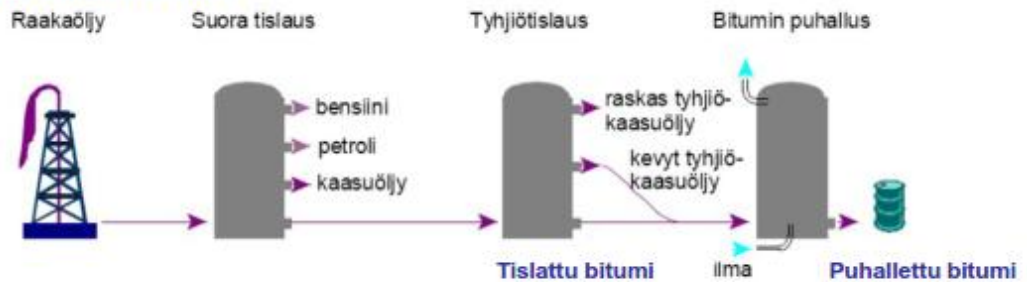
2.4.1 Bitumikattojen valmistus

Bitumi- ja kumibitumikermien lähtöraaka-aineena käytetään bitumia. Kattoteollisuudessa käytetty bitumi on raakaöljypohjainen valmiste, johon käytetään öljyn raskaimpia, eli suurimolekyylisimpiä osia, asfalteeneja. Raakaöljyn asfaltenipitoisuus kuvastaa raakaöljystä saatavan bitumin määrää. Kahta täysin samanlaista bitumia ei ole olemassa, sillä raakaöljyesiintymät ovat aina hieman erikäisiä ja ne ovat syntyneet erilaisissa olosuhteissa. Bitumin jakeet ovat seoshiilivetyjä, joten niille ei voida kirjoittaa täysin tarkkaa kemiallista kaavaa. Bitumia voidaan pitää kemiallisesti verrattain inerttinä aineena. Öljypohjaiset liuottimet, sekä polttoöljyt

voivat liuottaa tai vahingoittaa bitumia, mutta se kestää hyvin emäksiä, happoja tiettyyn pitoisuuteen saakka sekä vesipohjaisia liuottimia. Bitumin mekaaniset ominaisuudet ovat lämpötilariippuvaisia ja riippuvat myös kuormituksen kestosta. Alhaisissa lämpötiloissa bitumiin voidaan soveltaa kiinteiden aineiden kimmomodulia. Korkeissa lämpötiloissa bitumi on viskoosinen, newtoninen neste ja näiden lämpötila-alueiden välissä bitumi käyttäytyy viskoelastisesti. Bitumin yleinen käyttölämpötila sijaitsee viskoelastisella alueella. [32]

Bitumin valmistusprosessin ensimmäisessä vaiheessa toteutetaan suolapoisto, jossa suolat ja kiinteät epäpuhtaudet uutetaan veteen ja vesi erotetaan öljystä vaihtovirran avulla. Jos suolat jätettäisiin raakaöljyyn, suuri määrä vettä absorboituisi valmiiseen bitumiin. Suolanpoiston jälkeen toteutetaan raakaöljyn tislauk. Lämpötilan avulla poistetaan öljyn keveimmät tisleet. Tämän jälkeen suoritetaan tyhjiötislauk, jossa pohjimmaisena tuotteena saadaan bitumia. Tyhjiötä käyttämällä tislaukta voidaan jatkaa ilman, että öljyn rakenne hajoaa. Tislattua bitumia voidaan käyttää sellaisenaan, mutta sille voidaan myös suorittaa puhallus ns. leikkausöljyllä, kun halutaan muokata bitumin ominaisuuksia. Tislattu bitumi ja puhallettu bitumi eroavat ominaisuuksiltaan toisistaan siten, että puhalletun bitumin pehmenemispiste on tyypillisesti korkeampi, kuin tislattulla bitumilla ja se on myös erittäin viskoosia. Bitumia on käytetty kattomateriaalina jo toissa vuosisadan vaihteesta saakka. Bitumin valmistuskaavio on esillä kuvassa 10. Suolanpoisto tapahtuu ennen kuvassa esitettyä vaihetta suora tislauk. [32–33]

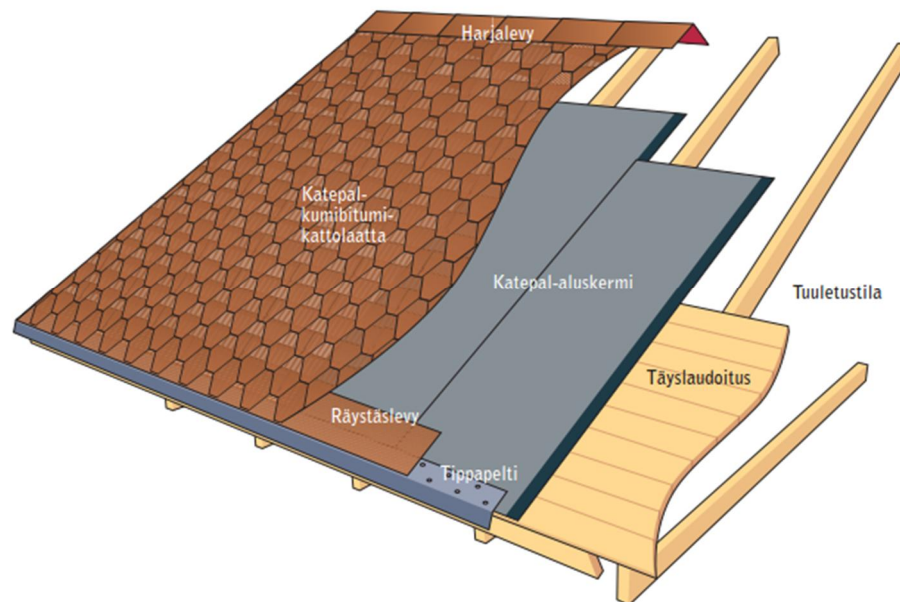
Bitumin valmistuskaavio :



Kuva 10: Tislattun ja puhalletun bitumin valmistusprosessin periaate [34]

Bitumiin voidaan lisätä aineita, jotka muuttavat sen ominaisuuksia. Modifioidut bitumikatot valmistetaan yleensä bitumista ja SBS-kumibitumista tai APP-muovibitumista. Kolme suurta suomalaista bitumikattoja valmistavaa yritystä ovat Lemminkäinen Oy, Katepal Oy sekä Icopal Oy. [21] Katepal on vuonna 1949 perustettu kateaineiden ja bitumituotteiden valmistaja ja Katepalin päätuoteryhmiä ovat SBS-kumibitumipohjaiset rullatavarat, kattolaatat, sivelyaineet ja pakattu bitumi. Katepalin tuotteet ovat CE-merkittyjä ja yrityksellä on käytössä ISO 9001-laatujärjestelmä. [35]

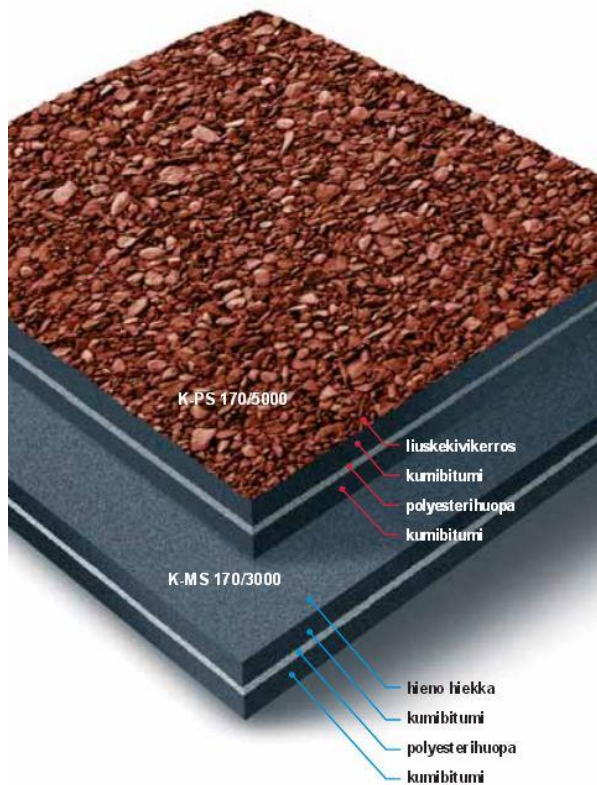
Bitumikatot ovat kerrosrakenteellisia ja ne voivat koostua 1–3 päällekkäin asennetusta kermistä. Useimmissa kerrosrakenteissa on ainakin aluskermi ja pintakermi, mutta myös yksikerroskateratkaisuja on käytössä. Rakenteen valinta tehdään ottaen huomioon vedenpaineen vaikutus kattoon, johon vaikuttaa katon jyrkkyys. Eri katon jyrkkyysasteille on määritetty vaadittavat kateratkaisut, joita merkitään TL 1, TL 2, tai TL 3 tarvittavien kerroksien mukaan. Ne määrittävät myös aluskermien käytön tarpeen. Erilaisia bitumikattoratkaisuja ovat kolmiorimakate, kumibitumikermikate, tiivissaumakate tai kumibitumikattolaatat. Kumibitumikattolaattojen alle asennetaan aina aluskermi. Havainnekuva kaksikerrosrakenteesta, jossa on kumibitumikattolaatat ja aluskermi on kuvassa 11. Eri maissa suositaan selvästi eri bitumikattoratkaisuja, esimerkiksi Venäjällä suositaan kattolaattoja. [31]



Kuva 11: Kumibitumilaattakaton yläpohjarakenne [31]

Kumibitumikattokermin ja – laattojen valmistuksessa on monta vaihetta. Ensin tislattu bitumi saapuu säiliöautoilla tuotantolaitokselle kuumana, jolloin bitumimassaan lisätään SBS(styreeni-butadieeni-styreeni)-elastomeeri, kalsiumkarbonaatti ja muut lisäaineet [31]. Kalsiumkarbonaatin lisääminen parantaa bitumimassan palonkesto-ominaisuuksia toimien myös täyteaineena. Kalsiumkarbonaatti parantaa myös massan säänkestoa. SBS-elastomeeri antaa bitumille elastisuutta ja parantaa tuotteen kylmäominaisuuksia pitäen sen elastisena myös viileämissä olosuhteissa. Kumibitumi lisätään lasikuituisen tai polyesterisen, tukikerroksena toimivan pohjakankaan päälle jatkuvassa prosessissa kastamalla kangas kumibitumialtaaseen, jolloin kangas impregnoituu kumibitumista molemmiin puolin. SBS-kumibitumi yhdistettynä vahvaan ja sitkeään polyesteri- tai lasikuitukerrokseen antaa katteelle sen tarvitsemat elastisuus- ja lujuusominaisuudet. Lasikuitu- ja polyesterikerros eroavat ominaisuuksiltaan siten, että lasikuitukerroksella

on parempi mittapysyvyys, mutta polyesterikerros omaa paremmat venymäominaisuudet ja kestää väsytystä lasikuitukerrosta paremmin. Ylimääräinen kumibitumimassa puristetaan kankaan päältä pois kalanteroimalla, jolloin saavutetaan tarkasti oikea neliöpaino. Neliöpainoa tarkkailemalla bitumin määrä ja paksuus kankaan pinnalla pysyy haluttuna. Kumibitumikermin alapinnalle ja aluskermien päällipinnalle lisätään pintakangas tai ohut muovikalvo (polypropeeni- tai polyeteenikalvo) tai tarttumista estävä hiekka. Kumibitumikermin ja kumibitumilaattojen päälle lisätään peruskalliosta louhittu kivisirote jatkuvana prosessina, kun kumibitumikermi on vielä 160 asteista. Kalanteritelat painavat sirote kiinni kuumaan bitumiin ja sirote uppoaa hieman tuotteen pintaan jääden siihen kiinni. Valmiin kumibitumikermin rakenne on nähtävissä kuvassa 12. Siinä yllä voidaan nähdä kivisirotetta sisältävä päällikermi ja alempana hiekalla pinnoitettu aluskermi. Valmis tuote ajetaan jäähdytystelojen kautta, kumibitumilaatat leikataan mallinmukaisiksi ja pakataan. [35–36]



Kuva 12: Kumibitumikermitteen rakenne, aluskermi ja päällikermi (polyesterihuopa osassa tuotteista korvattu lasikuitumatolla) [37]

Kuumaan kumibitumikermiin lisätty peruskalliosta louhittu kivinen pintasirote antaa bitumikatolle värin, karhean kitkapinnan, suojan UV-säteilyltä sekä parantaa paloteknisiä ominaisuuksia. Karhea kitkapinta on hyödyllinen talvisin, sillä se pitää lumen tiukasti paikoillaan. Karhea pinta aiheuttaa kuitenkin myös ongelmia. Pinnankarheuden suurentuessa jäkälän ja muiden epäpuhtauksien on helpompaa tarttua

katon pintaan. Katepal Oy:llä on käytössä eri sirotteita. Tuotannossa käytetään pinnoittamatonta fylliittikivisirotetta, erilaisilla väriaineilla pinnoitettua fylliittikivisirotetta ja nikkelisulaton kuonaa. Fylliitti on muodostunut savikivestä ja sisältää kiillemineraaleja ja kvartsia [38]. Fylliitti on huokoinen kivilaatu, mutta sen kvartsia sisältävät kohdat ovat vähemmän huokoisia. Koska pintasirote on osaksi uppoutunut 160 °C asteisen kumibitumikermin pintaan, on tärkeää, että kivisirote kiinnittyy kumibitumin pintaan hyvin. Silloin se jää osaksi kumibitumin pinnalle suojaamaan rakennetta, mutta ei uppoa liian syväälle. Uppoamissyvyyteen vaikuttaa kivisirotteen koko ja kumibitumikermin lämpötila. [7; 35]

Sirotteen tärkeät ominaisuudet ovat valonkesto ja säänkesto, emäksenkestävyys ja terminen stabiliteetti. Väripigmentin ominaisuudet ovat tärkeitä, mutta yhtä tärkeitä ovat sideaineen ominaisuudet. Tästä syystä sirotteen pinnoittamisessa käytetään epäorgaanisia sideaineita, jotka ovat orgaanisia sideaineita kestävämpiä. Käytettävät epäorgaaniset sideaineet ovat itsessään värittömiä, joten on tärkeää, että käytetty pigmentti ei ole läpikuultavaa. Pinnoitettavan sirotteen omat ominaisuudet on otettava huomioon, sillä sirotteessa olevat yhdisteet voivat värjäysprosessissa hajotessaan vaikuttaa lopulliseen väriin. On tärkeää huomata, että pigmentti värjää ensin kivisirotteen pinnan epämuodostumat ja vasta sen jälkeen muodostaa peittävän kerroksen sirotteen pinnalle. Pigmentti kiinnitetään sirotteeseen sideaineen kanssa käyttämällä lämpöä ja sekoitusmyllyä. Polttolämpötilan säätely on tärkeää, jotta värisävy saadaan oikeaksi ja sitova rakenne muodostuu sideaineeseen. Esimerkiksi 850 ja 1000 asteen polttolämpötiloja käytetään Bayerilla sirotteiden pinnoitusprosessissa. [39]

Kumibitumikermikate tai – laatat voidaan asentaa useammalla eri tavalla. Kumibitumilaatat sisältävät valmiiksi liimautuvaa bitumia muovikalvon alla, joten niiden asennus on helppoa. Jokainen laatta myös kiinnitetään mekaanisesti kohdasta, joka jää seuraavan laatan alle. Kumibitumikermikatteita voidaan kiinnittää liimaamalla ja hitsaamalla. Hitsaamalla kiinnitettävät katot tehdään ammattilaistyönä ja asentajalla tulee olla tulityölupa. Myös mekaanisia kiinnikkeitä käytetään kermikatteita kiinnitettäessä. [31] Asentamisessa tulee ottaa monia asioita huomioon, kuten katon asennus siten, että tuuletus toimii ja kattomateriaali on tiiviisti läpivientien ympärillä. Laattojen ja muiden kohtien saumaus tulee hoitaa hyvin, jotta sauman väliin ei pääse itiöitä, eliöitä eikä kosteutta. Asennuslämpötila tulee myös ottaa huomioon, jotta katto kiinnittyy hyvin. Ääriämpötilaolosuhteissa katteen asennusta ei yleisesti suositella.

Kumibitumikermikatteen ominaisuuksille on monia vaatimuksia. Sen tärkein ominaisuus on vedeneristys. Vedeneristyksen lisäksi kattomateriaali toimii höyrynsulkuna, joten kermin höyrynsulkuominaisuuksien tulee olla erityisen hyvät. Muita tärkeitä ominaisuuksia ovat kermin paloturvallisuus, kemiallinen ja hankauksenkesto, hyvä repimislujuus ja taivutuksenkesto. Koska kattomateriaali altistuu kesäisin ja talvisin täysin eri lämpötiloille, sen lämpötilankeston tulee olla riittävä.

Ominaisuuksien tulee pysyä hyvänä lämpötilavälillä -35–80 °C. Katepal Oy:llä käytetyn kumibitumin pehmenemispiste on 100 °C, joten periaatteessa lämpötilankesto on lähelle sataa astetta. Muita kattokermiltä toivottavia ominaisuuksia ovat edullisuus, esteettisyys, helppo asennus, pitkä käyttöikä ja sen kyky pitää talvisin satava lumi katolla turvallisesti. [35]

2.4.2 Katon tarjoamat olosuhteet mikro- ja makro-organismille

Verrattaessa kaupunkiympäristöjen kasvupaikkoja häiriöttömiin, alkuperäisiin kasvuympäristöihin, ne ovat hyvin erilaisia. Kaupunkien ekosysteemeillä on erilaiset maaperän happamuustasot ja ravinnetasapaino. Kalsiumpitoisuus ja kiviaineksen osuus ovat yleensä korkeampia, maatumisprosessi tapahtuu nopeammin ja maaperässä on vähemmän orgaanista ainetta ja enemmän ihmisperäistä jätettä verrattuna luonnontilassa olevaan kasvuympäristöön. Kaupunkiympäristöillä on myös yhteistä luonnontilassa olevien kasvuympäristöjen kanssa. Niissä molemmissa esiintyy yhtäläisiä kovia ja pehmeitä, kuivia ja kosteita ympäristöjä. [21] Katon monet ominaisuudet ja katolla tapahtuvat eri muutokset vaikuttavat siihen, pitävätkö kasvustot sitä sopivana kasvualustana. Ne yhdessä luovat katolle olosuhteet, jotka voivat olla otollisia tai mahdottomia kasvustojen muodostumiselle. Kasvustojen muodostumiseen vaikuttavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi kattomateriaalin huokoisuus, pinnankarheus ja pH. Kasvustoihin vaikuttavia muutoksia voi tapahtua esimerkiksi sääolosuhteissa, kosteuspitoisuudessa ja paikallisessa eliöstössä sekä ravinnemäärissä.

Bitumikatto on kasvualustana erittäin vaativa elinympäristö. Kesän ja talven vaihtelu luo katolle monenlaisia sääolosuhteita. Katolla on vaihtelevasti kuivia, kosteita, lämpimiä ja kylmiä olosuhteita. Tumman bitumikaton pintalämpötila voi vaihdella yön ja päivän vaihtelusta johtuen välillä -35 °C ja 80 °C [35]. Jyrkillä katoilla eroosivoimien vaikutus on suurempi, kuin tasakatoilla, joskaan eroosivoimien vaikutus ei ole suuri pieniin eliöihin, kuten jäkäliin, jotka kasvavat katon pintaa pitkin. Katon jyrkkyys voi kuitenkin estää suurempien kasvien kasvun katon pinnalla. [21]

Kattopinnan huokoisuus, pinnankarheus ja pinnoite vaikuttavat sen ominaisuuksiin kasvualustana. Huokoisuus vaikuttaa siten, että se vaikuttaa materiaalin kykyyn absorboida vettä. Suuri pinnankarheus helpottaa mikro-organismien adheesiota katon pintaan niiden saadessa juuret ja juurtumahapset kiinni katon mikromuodostumiin. Kattomateriaalin pinnoittaminen voi vaikuttaa sen muihin kasvustojen syntymistä edistäviin ominaisuuksiin. Kattolaattojen ja -kermien sirotteena toimiva kiviaines vastaa hyvin kuivaa ja kovaa luonnonmukaista kasvuympäristöä. Monet lajit kasvavat kivien pinnalla luonnossa ja ne myös pitävät katoilla olevaa kivisirotetta hyvänä kasvualustana. Erityisesti kattolaatoissa on saumakohtia, joista kasvustojen juurtumahapset saavat tukevan otteen. Kattolaattojen saumakohtat voivat myös pidättää kosteuden pidempään

katon pinnalla. Sammalen kerääntyminen erityisesti saumakohtiin voidaan nähdä kuvasta 13. [21; 27; 29]



Kuva 13: *Sammalta bitumilaattakatolla*

Katon tarjoamiin olosuhteisiin vaikuttaa suuresti myös ilmasto ja säätila. Katolle satava vesi on makeaa, normaalisti hieman hapanta ollen pH:n arvoltaan 5,6. Tämän lisäksi ajoittaiset happamat sateet voivat muuttaa katolla vallitsevaa pH-tasapainoa johtuen niiden normaalia sadevettä happamammasta luonteesta. Loivalla katolla sadevesi saattaa kerääntyä lammikoiksi helpommin, jos vedenpoisto ei ole järjestetty tarvittavalla tavalla. Kattojen pohjoispuolella ja varjoon jäävillä lappeilla sadeveden ja kosteuden aiheuttama kosteus ei haihdu auringon säteilyn vaikutuksesta, vaan jää katon pinnalle. Kosteuden jäätyessä syntyvät jääpaanteet voivat myös sulaaessaan aiheuttaa paikallisia kosteita olosuhteita. Kosteutta jää helposti myös läpivientien ja ylösvetojen juureen. Monimutkaiset muodot, kattolaattojen saumat ja jiirit ovat myös ominaisia paikkoja keräämään eloperäistä roskaa, joka muuttuu humusmassaksi tarjoten ravinteikkaan kasvualustan organismeille. Humusmassan kerääntymisen todennäköisyys katoilla kasvaa, jos puita kasvaa rakennuksen välittömässä läheisyydessä [40]. Kumibitumikermeissä käytettävä täyteaine kalsiumkarbonaatti sisältää kasvustoille tärkeää hivenainetta. Jos kalkki on helposti saatavilla kermin pinnasta kasvustojen juurtumahapsilla, kumibitumikermi voi olla erityisesti kalkinsuosijoille kasvuympäristönä ihanteellinen. [7]

3. RATKAISUT

Antimikrobiaaliset ratkaisut voidaan karkeasti jakaa fysikaalisiin ja kemiallisiin ratkaisuihin. Fysikaalisiin ratkaisuihin voidaan lukea esimerkiksi vesiympäristöissä käytetty pieni vastus, joka edistää organismien huuhtoutumista veden mukana ja pinnan alhainen adheesio, joka estää organismien kiinnittymisen pintaan. Tämän lisäksi antimikrobiaalisuuteen vaikuttavia fysikaalisia ominaisuuksia, kuten kostuvuutta ja mikrorakennetta voidaan parantaa. Pinta voidaan esimerkiksi tehdä niin tiiviiksi, että siihen eivät mitkään organismit pysty kiinnittymään. Kemialliset antimikrobiaaliset ratkaisut voivat perustua esimerkiksi erittymiseen, biosidivaikutukseen, liukeneviin metalli-ioneihin tai reaktiivisiin radikaaliyhdisteisiin. Kattorakenteisiin soveltuvia antimikrobiaalisia ratkaisuja, niiden valintaan vaikuttavia rajoitteita ja niihin tarvittavia sovelluksia esitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa. [1]

3.1 Antibakteriaaliset toimintamekanismit

Antibakteriaalisuus voi perustua kolmeen erilaiseen toimintamekanismiin. Näitä ovat kosketuksen avulla tapahtuva antibakteriaalisuus (contact killing), ionien vaikutus ja fotokatalyyysi. Antibakteriaalisuus kosketuksen avulla tapahtuu, kun bakteeri, tai muu organismi koskee antibakteriaaliseen pintaan. Mekanismit ei tunneta kovin hyvin, mutta ollessaan kosketuksessa antibakteriaalisen pinnan kanssa, bakteerin solukalvo repeää, jolloin tärkeät rakenneaineet valuvat ulos bakteerin sisältä. Ionien ja ionisuolojen johdosta tapahtuva antibakteriaalisuus on toimintamatkaltaan pidempi. Ionit voivat liikkua lähtöpaikaltaan vaihtelevan pitkiä matkoja ja osuessaan bakteeriin aiheuttavat sen tuhoutumisen. Fotokatalyyttiset antibakteriaaliset pinnat toimivat auringon valon tai keinotekoisien UV-säteily avulla. UV-säteily aiheuttaa fotokatalyyttisen materiaalin pinnalla tapahtumaketjun, jonka seurauksena pinnalle muodostuu reaktiivisia yhdisteitä, radikaaleja. Nämä reaktiiviset yhdisteet reagoivat orgaanisten yhdisteiden ja organismien kanssa erittäin helposti voiden siten vahingoittaa ja rikkoa bakteerien solukalvon. Monesti antibakteriaaliset sovellukset toimivat usean mekanismin yhteistyönä, jolloin vaikutus on tehokkaampaa. Antibakteriaalisuutta ja antimikrobiaalisuutta käytetään termeinä sen mukaan, mitkä organismit niiden käytöstä häiriintyvät. Termeinä niitä usein käytetään sekaisin toistensa tilalla monissa tilanteissa. Erona on se, että antibakteriaaliset ratkaisut tuhoavat ja estävät bakteerien kasvua, antimikrobiaalisten ratkaisuiden vaikutus on laaja-alaisempi. Ne pystyvät tuhoamaan ja estämään bakteereita, sieniä ja viruksia leviämästä ja kasvamasta. [41–42]

3.2 Sovellusta koskevat säädökset ja rajoitukset

Suomessa antimikrobiaalisia aineita ja niiden käyttöä valvoo Tukes. Tämän lisäksi Suomessa biosidien käyttöä rajoittaa biosidiasetus eli Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) N:o 528/2012 biosidivalmisteiden asettamisesta saataville markkinoilla ja niiden käytöstä. Asetus korvasi aiemman biosididirektiivin 98/8/EU. Asetus on suoraan kaikkien EU:n jäsenmaiden sitovaa lainsäädäntöä siirtymäajat huomioon ottaen. Biosidivalmisteet hyväksytään viranomaisten taholta, jonka jälkeen niitä voidaan myydä, käyttää, tuoda maahan ja varastoida. Valmistajille, jotka sisältävät uusia biosidiaineita, tulee hakea lupa ennen markkinoille asettamista. Suomessa lupa haetaan Tukesilta. [43]

Ympäristönsuojelulain mukaisesti valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 määritetään raja-arvot maaperän raskasmetallipitoisuuksille. Asetukset ovat apuna maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnissa. Niitä voidaan myös käyttää apuna määrittäessä raja-arvoja raskasmetallien liukenemiselle katolta. Asetuksen liitteessä olevan taulukon mukaan kuparin luonnollinen määrä maaperässä on 22 mg/kg. Kynnysarvo on 100 mg/kg. [44] Vaikka rajoitukset biosideille ja raskasmetalleille ovat tiukat, ratkaisun on tärkeää olla kuitenkin riittävän tehokas kestäviä kasvustoja kohtaan.

Antimikrobiaalisia ratkaisuja koskevia rajoituksia tulee myös valmistustekniseltä näkökannalta. Valmistettavan tuotteen tulee olla turvallinen, eikä se saa aiheuttaa myrkykaasuja. Valmistuksessa on käytettävä tarvittavia suojarusteita. Koska kattokermien valmistukseen käytettävät koneet ovat usein malliltaan avoimia, sovellus ei saa aiheuttaa turvallisuusongelmia missään vaiheessa prosessia. Olisi suotavaa, että ratkaisu teollisessa mittakaavassa olisi helposti ja kustannustehokkaasti toteutettavissa, ja että se ei negatiivisesti vaikuttaisi katon asentamiseen.

Kattomateriaalin normaalit ominaisuudet eivät saa erityisesti heikentyä ratkaisun johdosta ja tarvittavat standardit tulee täyttyä. On tärkeää, ettei esimerkiksi rännimateriaali vahingoitu tai ruostu katolta sadeveden mukana tulevista aineista ja partikkeleista johtuen. Antimikrobiaalinen ratkaisu ei myöskään saa värjätä kattomateriaalia luonnottoman väriksi. Yleisesti antibakteriaalisten ja antimikrobiaalisten tuotteiden, käyttöä rajoittaa mahdollisuus siitä, että ne voivat aiheuttaa resistenttejä kantoja organismeissa. Tämä koskee sekä metallisia, että biosidiratkaisuja. Joitakin tapauksia resistenttien kantojen syntymisestä on bakteerikantojen sekä jäkälien kohdalla todettu. [45–46]

3.3 Tällä hetkellä käytössä olevat biosidit

Biosidit ovat kemiallisia aineita, valmisteita tai pieneliöitä, joiden tarkoitus on tuhota, torjua tai tehdä haitattomaksi haitallisia eliöitä, estää niiden vaikutusta tai rajoittaa niiden esiintymistä. Biosideiksi lasketaan sellaiset aineet, joiden vaikutusmekanismi ei

ole pelkästään fysikaalinen tai mekaaninen. Biosidivalmisteiden ryhmään kuuluu monenlaisia aineita, joiden toimintatapa vaihtelee ainekohtaisesti. Biosidit voivat toimia esimerkiksi kemiallisesti tai biologisesti. Esimerkkinä biosideista voidaan mainita erilaiset desinfiointiaineet, tuholaistorjunta-aineet, teollisuudessa käytettävät säilytys- ja puunsuoja-aineet sekä marine- eli laivanrakennusteollisuudessa käytettävät alusten kiinnittymisenestoaineet. Tämän lisäksi biosideja käytetään katoilla ja puutarhoissa haitallisten kasvien ja mikrobin tuhoamiseksi ja torjumiseksi. Kaupallisia biosideja löytyy taulukosta 2. [43]

Taulukko 2: Kaupalliset biosidivalmisteet

| Biosidin kaupan nimi | Valmistava yritys | Vaikuttava(t) aine(et) valmistajan antamien tietojen mukaan |
|--|--------------------------|---|
| K-10 | Katepal Oy | Kvaternääriset ammoniumyhdisteet, bentsyyli-C12-16-alkyyli dimetyyli, kloridit (M=10) (Quaternary ammonium compounds, benzyl-C12- 16- alkyldimethyl, chlorides (M=10)) |
| Sikagard-715 W | Sikagard | |
| Kattopesu | Icopal | Etoksiloidut alkoholit C9-C11:1 - 5 %, Heksyyli-D-glokosidi:1 - 5 %, Bentsyyli-C12-16-alkyyli dimetyyli ammoniumkloridi:1 - 4 % |
| Kerabit Bio Plus Sammaleen-poistoaine | Kerabit | Etoksiloidut alkoholit C9 - C11 0,5 - < 2,5 % Heksyyli-D-glukosidi 0,5 - < 2,5 % Bentsyyli-C12-16-alkyyli dimetyyli ammoniumkloridi 0,5 - 2 % |
| Ulkopesu | Geveko | C12-C16-alkyylibentsyyli dimetyyli ammoniumkloridi 2,5–4,5 % Glutamiinihappo < 2,5 % Alkoholietoksyalaatti < 2,5 % Kvaternäärinen kookosalkyyli dimetyyli amiinietoksyalaattimetyyli kloridi < 2,5 % |
| Clear-Shield Rx | Garland | Dikloro-2-n-oktyyli-4-isotioazolin-3-1 |

| | | |
|--|--|---|
| | | (Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one) <0.1 % Natriumkuparietyleenidiamiinitetra-asetatti (Sodium copper ethylenediaminetetraacetate) <0.05 % |
|--|--|---|

Yllä oleva taulukko 2 listaa tällä hetkellä käytettäviä kaupallisia biosidivalmisteita, joita käytetään katoilla kasvustojen poistoon. Vaikuttavilta aineiltaan muitakin samankaltaisia biosidivalmisteita on kuitenkin kaupallisesti saatavilla. Monet biosidivalmisteet sisältävät kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä tai klorideja. Biosidikäsittelyt on uusittava katoilla vähintään vuoden välein, jotta niiden toiminta on kokoaikaista ja tehokasta. Käsittelyn uusimisvälin lyhyydestä johtuen kattojen huoltokustannukset nousevat. Moni kokee myös usein tapahtuvat huoltotoimenpiteet hankalina ja aikaa vievinä. Biosidien käytön huono puoli on myös se, että niiden vaikutus ei näy katolla heti, vaan vaikutus näkyy viiveellä. [29]

Biosidien käytön toisena varjopuolena vuosittaisen uusinnan lisäksi on se, että biosidien ollessa organismeille haitallisia, katoilta valuvat vedet voivat aiheuttaa vaaraa lähistön kasveille ja eläimille. Erityisen biosidipitoisia ovat ensimmäiset käsittelyn jälkeiset katolta valuvat sadevedet. Moni kerää ränneistä tulevan sadeveden kasvien kasteluvedeksi. Tällöin on huomattava keskeyttää veden käyttö käsittelyn ajaksi, sillä biosidipitoinen vesi voi vahingoittaa kasteltavia kasveja. Valumavesien vahinkoa ympäristöä kohtaan voidaan estää esimerkiksi käyttämällä erityisesti suunniteltuja valumisenestoja katon reunoilla. [47]

3.4 Metallit ja metalliyhdisteisiin perustuvat ratkaisut

Hopean, kuparin, titaanidioksidin ja sinkkioksidin nanopartikkelien on tutkittu voivan toimia antimikrobiaalisesti nanopartikkeleja sisältävissä materiaaleissa. Nanopartikkeleissa on suurempiin partikkeleihin verrattuna enemmän ympäristön kanssa reagoivaa pintaa, mikä puoltaa niiden käyttöä. [48] Tutkimusnäyttöä on myös metallioksidinanopartikkelien tehosta fungisideinä [49].

3.4.1 Kupari antimikrobiaalisena aineena

Kupari on suurina määrinä bakteerisoluille, organismeille ja niiden soluille vaarallinen, vaikka pieninä määrinä onkin tärkeä hivenaine monille organismeille, kuten ihmiselle. Kuparin antibakteeriaalisuuteen vaikuttaa lämpötila, kuparin konsentraatio, tuhottavat mikro-organismit ja niiden rakenne. Kuparin antimikrobiaalisesta käyttäytymisestä ei tiedetä kaikkea, mutta kuparin vaikutus mikrobeihin on monitahoinen. Kuparin

antimikrobiaalisista vaikutusmetodeista tunnetaan kaliumin ja glutamiinihapon vuoto bakteerin ulomman kalvon läpi, osmoottisen tasapainon häirintä, kiinnittyminen proteiineihin, jotka eivät normaalisti käytä kuparia ja vetyperoksidien synnyttäminen, jotka aiheuttavat oksidatiivista stressiä solussa. Gram-negatiiviset ja gram-positiiviset bakteerit reagoivat kupariin eri tavoin niiden erilaisesta rakenteesta johtuen. [50–52]

Tutkimusten mukaan kuparin antimikrobiaalinen toimintamalli on kaksiportainen: Ensin bakteerin tai mikrobin koskettaessa (engl. contact killing) kuparipintaa bakteerin ulompi kalvo repeää. Tällöin toisessa vaiheessa solun toiminta heikkenee, kun solukalvossa olevista rei'istä pääsee valumaan ulos tärkeitä ravintoaineita ja vettä. Soluseinämässä on pieni sähköinen virta, johon kupari voi aiheuttaa oikosulun. Tämä heikentää solukalvoa, ja voi aiheuttaa reikiä. Toinen tapa, jolla kupari voi aiheuttaa reikiä solukalvoon, on paikallinen oksidaatio. Tällöin kupari-ioni irtoaa kuparin pinnasta ja osuu solukalvon rakennusaineeseen. Jos törmäyksessä on mukana happea, oksidatiivinen rikkoutuminen solussa tapahtuu. Kun solukalvoon on tullut repeämä joko kosketuksen tai oksidatiivisen rikkoutumisen takia, kupari-ionit pääsevät solun sisälle ja voivat kiinnittyä elintärkeisiin entsyymeihin estäen niiden toiminnan. Tällöin solun normaalit toiminnot, kuten lisääntyminen ja ravintoaineiden käyttö lakkaavat. Metallisten kuparipintojen antimikrobiaalinen toiminta perustuu siis sekä kosketukseen, että pinnasta irtoavien kupari-ionien vaikutukseen. Tutkimuksen mukaan voidaan päätellä, että kosketus kuparipinnan kanssa rikkoo bakteerin solukalvoa, jolloin kupari-ionien pääsy solun sisälle on mahdollista ja solu tuhoutuu. On kuitenkin todettu, että kupari ei ole bakteerien perimälle myrkyllinen, eli ei ole genotoksinen, vaan tuho tapahtuu kalvon repeämisestä johtuen ja keskittyy proteiineihin [41]. Kuparin on myös todettu estävän klorofyllin valmistuksessa tarvittavien entsyymien toimintaa [21]. [50; 51; 53]

Tutkimusten mukaan kuparipinnat tappavat 2 tunnin kuluessa laboratorio-olosuhteissa 99,9 % pinnalla olevista bakteereista. Tutkimuksessa käytetyt bakteerit olivat gram-negatiivinen bakteeri *Escherichia coli* DH5 α ja gram-positiiviset bakteerit *Bacillus subtilis* ja *Streptococcus aureus*. Kuparioksidipartikkelien ja liuenneiden kupari-ionien antimikrobiaalisuutta on myös tutkittu näiden bakteerien avulla. Kupariseoskappale (alloy), jossa 58 % kuparia, pystyy vielä toimimaan antimikrobiaalisena pintana, vaikka seoksessa olisi mukana muitakin metalleja. [51; 54]

Metallisen kuparin antimikrobiaalista käyttäytymistä bitumikattosovelluksessa on tutkittu. Helsingin yliopiston tutkimuksessa käytettiin kuparin lähteenä kupariputkea katon yläosassa, jolloin sadeveden mukana kupariputkesta irtoavat kupari-ionit voisivat tuhota kasvustoja. Kuparin tarkkaa määrää pinta-alan suhteena ei ilmoitettu, mutta tutkimustuloksista käy ilmi, että kuparin määrä oli riittämätön toimimaan antimikrobiaalisena ratkaisuna. [21] Kuparin on tutkitusti todettu tappavan tai inaktivoivan monenlaisia bakteereita, sieniä ja viruksia. Näihin lukeutuvia yksilöitä on kerätty taulukkoon 3.

Taulukko 3: Mikrobit, joihin kupari toimii antimikrobiaalisesti [51]

| Virus | Sieni | Bakteeri (+) | Bakteeri (-) |
|-----------------------|---|---|--------------------------|
| Adenovirus | Aspergillus niger (kuuluu homesieniin) | Clostridium difficile | Acinetobacter baumannii |
| Influenza A (H1N1) | Candida albicans (sammashiiva) | Listeria monocytogenes | Campylobacter jejuni |
| Poliovirus | | MRSA (including E-MRSA) | Enterobacter aerogenes |
| | | Vancomycin-resistant enterococcus | Escherichia coli O157:H7 |
| | | Tubercle bacillus +- (sekä gram +, että gram -) | Helicobacter pylori |
| | | | Legionella pneumophila |
| | | | Pseudomonas aeruginosa |
| | | | Salmonella enteritidis |
| | | | Staphylococcus aureus |

Yhdysvaltalainen yritys 3M, eli Minnesota Mining and Manufacturing Company on kehittänyt kuparipohjaisen antimikrobiaalisen, levää vastaan toimivan ratkaisun bitumikatoille, jonka yritys on patentoinut patenttinumeroilla 5356664 vuonna 1994. Yrityksen antimikrobiaalisessa ratkaisussa mineraalisirote on pinnoitettu kolmella kerroksella, joilla jokaisella on oma tehtävänsä rakenteessa. Kaksi alinta kerrosta sisältävät kuparioksidia (C_2O), sinkkioksidia ja boraattia ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Päällimmäinen kerros sisältää vain boraattia ja sinkkioksidia. [7]

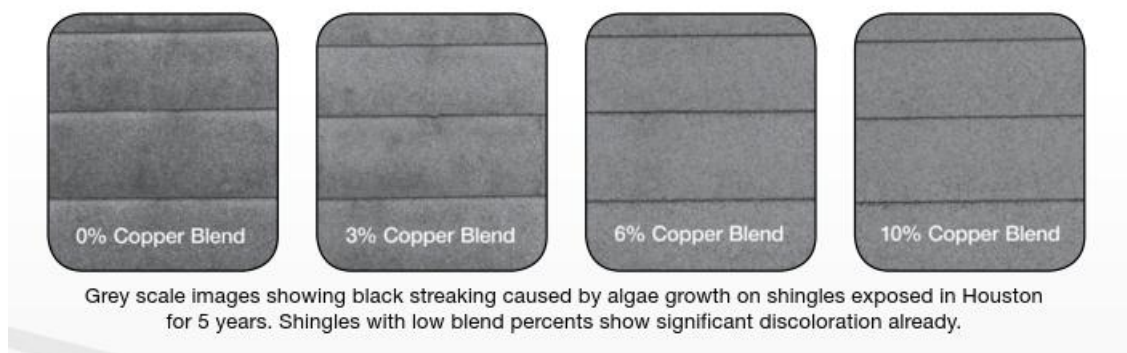
Granulaattipatenttiin liittyy osana jo aiemmin yrityksen tutkimuksen kohteena ollut pintasirotteen värjäys. Mineraalisirote pinnoitetaan maalilla siten, että mineraalin pinnalle tuodaan pigmentti, joka on liuotettu epäorgaaniseen sidokseen. Yleensä sidos on silikaattiliuoksessa, ja pigmentti saadaan irtomaan liuoksesta joko lämmön avulla tai yhteistyönä kemiallisesti ja lämmön avulla. Tällöin voidaan valmistaa veteen liukenematon pinnoite, joka kiinnittyy granulaattiin voimakkaasti ja on tasaisesti jakautunut granulaatin pinnalle. Sirotteen kivilaadulla ei tutkimuksen mukaan ole suurta vaikutusta pinnoitetun granulaatin toimintaan. [7]

Patentissa mainitaan, että sinkkioksidi parantaa kuparioksidin leviää tuhoavaa ominaisuutta. Sinkkioksidin määrä (kaikissa kolmessa kerroksessa), keskimääräinen partikkelikoko ja boraatin määrä uloimmassa keraamipinnoitteessa vaikuttaa erittäin paljon granulaatin toimivuuteen. Kiinnostavaa patentissa on huomio siitä, että pintakerroksella tulee olla kontrolloitu morfologia, jossa se voi säännöstellä kupari-ionien eluutiota. Pinnoituksesta johtuen kuparin määrä voi olla granulaatin rakenteessa suurempi ja hallitun eluution myötä eluution vaikutus katolla on pidempiaikaista. Pienet kuparijäänteet eivät ole riittäviä pitämään levää pois katoilta ja kuparia tulee kuitenkin liueta riittävä määrä. Ranskalaisella (indirect process) tavalla (massalla mitattuna yleisin tapa) valmistetun sinkkioksidin ja boraattiyhdisteiden on myös huomattu parantavan sirotteen adheesiota bitumin pintaan. Suositeltu boraattiyhdiste on tässä sovelluksessa booraksi (E285). Alumiinisilikaatti toimii yhdisteessä sideaineena. Kuparigranulaatin rakenne on esillä taulukossa 4. Siitä nähdään eri kerrosten yhdisteiden suhteelliset määrät. [7]

Taulukko 4: Patentoidun kuparigranulaatin rakenne [7]

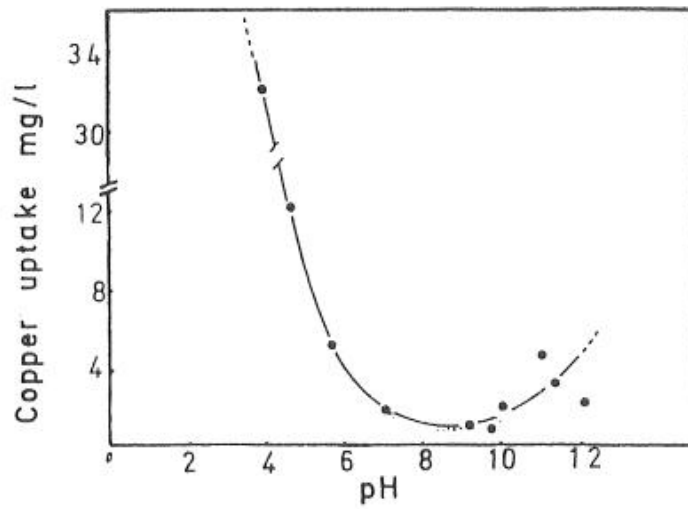
| Yhdiste | Partikkelikoko | Määrä | Rakenne |
|---------------------|--|---------------------------|--|
| AR | Sama kuin normaaleilla granulaateilla, 425–1600 µm | painosuhte AR:NAR 5–100 % | Kaksi pinnoitekerrosta kivisirotteen päällä, jotka sisältävät kuparia ja yksi päälliskerros, jossa ei kuparia, vaan sinkkioksidia ja boraattia |
| Kuparioksidi | | kuparin määrä 3–75 g/kg | Cu ₂ O |
| Sinkkioksidi | <0,13 tai jopa <0,10 mikrometriä | | ZFP (French) |
| Boriitti | | | Borax:Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O |

Leviä tuhoavia ja normaaleja kivisirotteita käytetään katolla sekaisin. Patentin mukaan bitumikattolaatan pinnalla antimikrobiaalisten (AR) ja ei-antimikrobiaalisten (NAR) epäorgaanisten liuskekivisirotekappaleiden suhde on optimoitu tarkasti. Kuvassa 14 voidaan nähdä eri sekoitussuhteiden vaikutus kaupallisessa katossa. Syanobakteerien vaikutus voidaan nähdä tummempina, värjäytyneinä alueina. Jos kattolaatoissa leviä tuhoavien granulaattien määrä suhteessa on liian pieni, syanobakteerit eivät tuhoudu. Jos antimikrobiaalista sirotetta lisätään yli 6 %, levän vaikutus vähenee huomattavasti. 3M:n kuparigranulaatteja sisältävien bitumikattolaattojen kaupp nimi on Scotchgard. [7; 55]



Kuva 14: Käsiteltyjen sirotepartikkelien määrä verrattuna normaalin sirotteen määrään [55]

Kuparin ja kupari-ionien liukeneminen eri liuoksiin on kiinnostavaa antimikrobiaalisten ratkaisujen tutkimuksen kannalta. Metallinen kupari liukenee typpihappoon, hieman hypokloorihapokkeeseen ja ammoniumhydroksidiin. Se on lähes liukenematon veteen. Kuparin toimimiseen antimikrobiaalisena aineena liittyy vahvasti sen ionien kyky liueta veteen vallitsevissa olosuhteissa. Ionien liukenemiseen vaikuttaa veden happipitoisuus, pH ja lämpötila. Kuvassa 15 on kuparin liukenemiskäyrä, joka määrittelee kupari-ionien kykyä liueta veteen. Siitä voidaan nähdä, että lähellä pH:n arvoa 8,5 kuparin liukeneminen saavuttaa miniminsä. Kun pH on alle 7, kupari-ioni on liuoksessa stabiili. Emäksisissä olosuhteissa vesiliuoksessa kupari suosii oksidimuotoa. Lämpötilan vaikutus kuparin liukenevuuteen näkyy erityisesti happamissa olosuhteissa. [56–57]



Kuva 15: Liukenemiskäyrä systeemille $\text{Cu-H}_2\text{O}$ [58]




Kupari-ionien liukeneminen riippuu myös käytettävän kuparisuolan muodosta. Kuvassa 16 listataan kuparin eri ionien liukenevuutta eri liuottimiin. Kahdenarvoisen ja yhdenarvoisen kuparin suolojen liukenevuus veteen vaihtelee. Esimerkiksi kahdenarvoisen kuparin asetaatti ja sulfaatti ovat veteen liukenevia, mutta oksidi ja karbonaatti liukenevat niin heikosti, että niiden voidaan sanoa olevan veteen liukenemattomia. [57]




| | | |
|--------------------|-----------------|-------------------------|
| Copper (II): | Soluble | Insoluble |
| Acetate | Alcohol, Ether | - |
| Bromide | Alcohol | Ether |
| Butyrate | Alcohol | - |
| Carbonate | - | Alcohol |
| Chlorate | Alkali, Alcohol | - |
| Chloride | Water, Alcohol | - |
| Chromate | Acid | Water |
| Chromite | Water | - |
| Citrate | Acid | - |
| Formate | Water, Alcohol* | - |
| Glycinate | Alcohol* | - |
| Ferrocyanide | Alkali | Acid, |
| Water | | |
| Copper (II): | Soluble | Insoluble |
| Fluoride | Water | - |
| Gluconate | Water, Alcohol | - |
| Hexafluorosilicate | Water | - |
| Hydroxide | Acid, Alkali | Water |
| Nitrate | Alkali | - |
| Oleate | Alcohol, Ether | Water |
| Oxalate | Ether | Acid, |
| Alcohol | | |
| Oxide | Acid | Water, Alcohol |
| Phosphate | Acid, Water | - |
| Selenate | Water | Alcohol |
| Selenite | Acid | Water |
| Stearate | - | Ether |
| Sulphate | - | Water |
| Sulphide | Acid, Alkali, | - |
| Tartrate | Acid, Alkali | - |
| Tungstate | - | Water |
| Copper (I) | Soluble | Insoluble |
| Cyanide | - | Alcohol, Acid |
| Iodide | Alkali | Acid, Alcohol, Water |
| Mercuric iodide | - | Alcohol, Water |
| Oxide | - | Water |
| Sulphide | - | Water |
| Sulphite Alkali, | Water* | Alcohol |

Kuva 16: Kuparin eri suolojen liukenevuus [57]

Taulukossa 5 tarkasteltava asia veteen liukenemisen lisäksi kuparin suolojen suhteen on niiden toksisuus ja muut varoitukset, jotka niihin liitetään. Jotta antimikrobiaalisuus olisi tehokasta, ionien täytyy tuhota organismien solukalvo. Toisaalta ratkaisu ei saa olla liian toksinen, jotta se ei tuhoa ympäristöä. Taulukossa esitetään myös kuparin suolojen kemialliset kaavat ja niiden yleisiä käyttökohteita liittyen antimikrobiaalisuuteen ja organismien kasvun estämiseen.

Taulukko 5: Kuparien suolojen ominaisuuksia [57]

| Kuparin suola | Kemiallinen kaava | Liukoisuus veteen | Toksisuus tms. |
|-----------------------------|---|-------------------------|---|
| Kupariasetaatti | $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | | toksinen, mutta käytetään hyönteismyrkkinä ja fungisidinä  |
| Kuparikarbonaatti | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | | |
| Kuparikloridi | CuCl_2 | | ei toksinen, mutta viitteitä antimikrobiaalisesta käyttäytymisestä ei ole |
| Kuparikromaatti (VI) | CuCrO_4 | | |
| Kuparisyanidi | $\text{Cu}(\text{CN})_2$ | | käytetty antibakteriaalisissa sovelluskohteissa |
| Kuparihydroksidi | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 2.9 mg/l @ 25 °C, pH 7. |  |
| Kuparinitraatti | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | | Käytetään lääketieteessä hyönteismyrkkinä ja kemiallisissa analyyseissä apuaineena  |

| | | | |
|--------------------------|--------------------|--|---|
| | | |  |
| Kupari(II)oksidi | CuO | Liukenee huonosti veteen ja alkoholiin | ei toksinen, mutta ympäristölle vaarallinen  |
| Kupari(I)oksidi | C ₂ O | | Ei toksinen, käytetään antifouling-pinnoitteissa, ravinnelisänä eläimille ja fungisidinä  |
| Kuparisulfaatti | CuSO ₄ | | Kuparisulfaatti muodostaa sinisen kiteisen pentahydraatin, jota käytetään yleisesti nimellä Bordeaux mixture ja sitä käytetään esimerkiksi fungisidinä |
| Kupari(I)sulfidi | Cu ₂ HS | | |
| Kupari(II)sulfidi | CuS | Lähes veteen liukenematon, 0.000033 g/100 CC vettä 18 °C | |

Kuparin suolojen liukeneminen veteen vaihtelee suuresti. Vaikka suolan liukeneminen veteen olisi pieni tai lähes olematon, voi se silti toimia antimikrobiaalisena ratkaisuna sopivissa olosuhteissa.

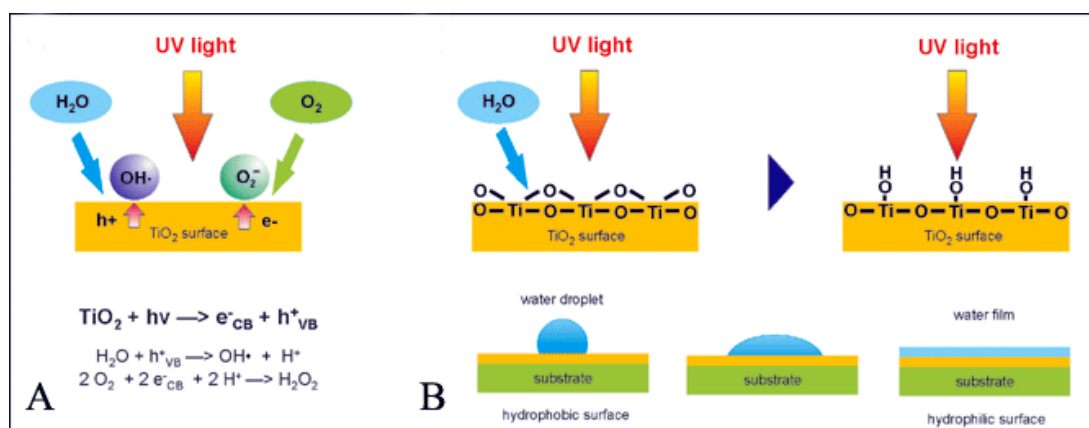
3.4.2 Sinkki ja hopea antimikrobiaalisina aineina

Sinkkiä esiintyy monissa mineraaleissa ja se on ihmisille ja sammalille tärkeä hivenaine. Sammalet saavat sinkkiä ilman lisäksi luultavasti maaperän pölystä. Suurissa määrin sinkki on kuitenkin myrkyllinen mikrobeille. Sen tehokkuutta fungisidinä on tutkittu ja todettu sen toimivan laboratorio-olosuhteissa [48]. Sinkkipitoisuuksia mitataan Suomessa sammalista ja vuosina 1985–1995 keskimääräinen sinkkipitoisuus on ollut noin 40 mg/kg, mutta tällä hetkellä pitoisuus on lähempänä 30 mg/kg. Euroopassa on mitattu jopa yli 80 mg/kg pitoisuuksia. [59] Empiiristen havaintojen mukaan talojen sinkkisten ylösvetojen ja piipunsuojusten alapuolella kasvustojen määrä on vähäisempi tai jopa olematon. Samankaltaisia huomioita on tehty luonnonkivissä, joihin on kiinnitetty sinkkisiä renkaita veneen kiinnitystä varten. [40]

Hopea on yksi käytetyimmistä nanomateriaaleista ja se on erityisen tehokas gram-positiivisten ja –negatiivisten bakteerien tuhoaja. Hopea on kuitenkin kallis materiaali ja toimii vain suurilla ilmankosteuspitoisuuksilla, joten se ei ole validi antimikrobiaalinen materiaali kattoratkaisuihin. [60]

3.4.3 Titaanioksidipinnoite

Titaanidioksidi esiintyy monissa eri kidemuodoissa. Näistä yleisimpiä ovat anataasi ja rutiili. Näiden lisäksi titaanidioksidi esiintyy myös brookiittimuodossa. Anataasin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia on tutkittu laajasti. Fotolyysi on kemiallinen reaktio, jossa valo rikkoo kemiallisen yhdisteen komponenteikseen. Vuonna 1972 tutkijat Fujishima ja Honda huomasivat, että titaanidioksidi pystyy hajottamaan veden vedyksi ja hapeeksi UV-valon avulla. Tätä ilmiötä kutsutaan fotokatalyysiksi. Fotokatalyysin periaate on esitetty kuvassa 17. Fotokatalyysi johtuu titaanidioksidin puolijohdeominaisuuksista UV-säteilytyksessä. UV-valo, jonka aallonpituus on noin 388 nm, pystyy virittämään elektronin korkeammalle energiatasolle, eli nk. valenssivyöltä johtavalle vyölle, jossa elektronit voivat johtaa virtaa. Tätä energiatasojen eli energiavöiden väliä kutsutaan termillä band gap.



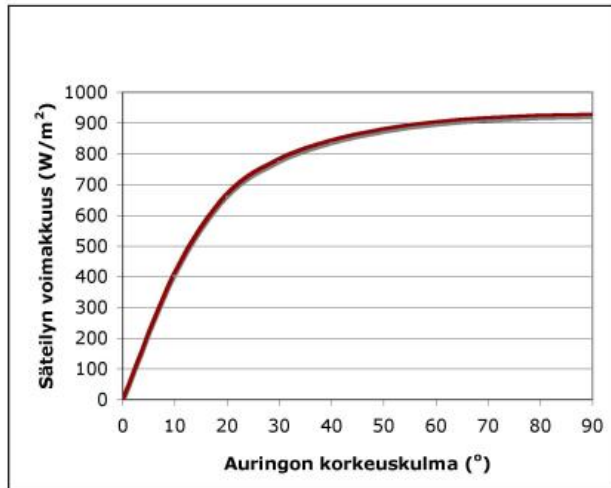
Kuva 17: Fotokatalyysi titaanidioksidin pinnalla [61]

Rutiilikidemuodossa titaanidioksidin vöiden välinen energiaero on anataasimuotoa pienempi, jolloin elektronin virittämiseen tarvitaan vähemmän energiaa. Virityksessä muodostunut elektroni ja sitä vastaava positiivinen aukko voivat vapaasti liikkua rakenteessa. Elektronien liikkuaessa rakenteessa elektronit ja aukot voivat kohdata ja nollata toisensa rekombinaatiopisteissä. Titaanidioksidin rutiilimuodossa näitä kohtia on enemmän, kuin anataasimuodossa. Veden ja hapen läsnä ollessa nämä liikkuvat elektronit ja aukot voivat reagoida veden kanssa titaanioksidin pinnalla luoden erittäin reaktiivisia superoksidianioneja (O_2^-) ja hydroksyyliiradikaaleja ($\cdot OH$), kuten kuvasta 17 voidaan nähdä. Erittäin reaktiiviset yhdisteet voivat muuttaa orgaanisia yhdisteitä hiilidioksidiksi ja vedeksi, joten monet orgaaniset yhdisteet ja biologiset eliölajit voivat tuhoutua titaanidioksidin pinnalla. Erityisen tärkeää tämä on siksi, että molekyylit, joita normaalisti bakteerit käyttävät pintaan kiinnittymiseen, repeävät ja toimivat täten desinfioivasti. Titaanidioksidin pinnalla syntyvien radikaalien vaikutuksesta bakteerien ja mikrobien solukalvot vahingoittuvat, jolloin tärkeät ravinteet poistuvat bakteerien sisältä tuhoten bakteerin. [42; 61–62]

Radikaalien muodostamisen lisäksi titaanidioksidipinta voi toimia superhydrofiilisenä pintana. Tällöin fotokatalyysin avulla luonnollisesti hydrofobinen pinta muuttuu UV-valon säteilyn avulla hydrofiiliseksi. UV-valo saa tämän aikaan poistamalla joitain happiatomeja pinnalta, joihin hydroksidiradikaalit voivat adsorboitua happivakansseihin. Hydroksidiradikaalien lisäksi vesi adsorboituu helposti näihin vakansseihin sisältämänsä hapen vuoksi. Superhydrofiilinen pinta voi vettyä täysin ja tällöin pinnan ja veden välinen kontaktikulma on nolla astetta. Kuva 17: Fotokatalyysi titaanidioksidin pinnalla [61] Superhydrofiilisen titaanidioksidin pintaan syntyy yhtenäinen vesikalvo, joka estää epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden adheesion pintaan ja sateen tullessa huuhtoo pinnan pitäen näin pinnan puhtaana. Titaanidioksidilla voidaan pinnoittaa monia eri materiaaleja, kuten lasia, keraameja ja metalleja. Koska titaani esiintyy pinnoitteessa nanokoon partikkeleina, pinnoite on käytännössä väritön. Titaanidioksidipinnoitteen radikaalien vaikutusmatka on lyhyt, joten sen vaikutus ulottuu vain hyvin lähellä oleviin organismeihin [42]. Edellä mainituista syistä johtuen titaanidioksidipinnoite voi toimia hyvin monenlaisissa kaupallisissa sovelluksissa lääketieteessä, rakennusalaalla ja elintarviketeollisuudessa turvallisena sovelluksena. [61–62]

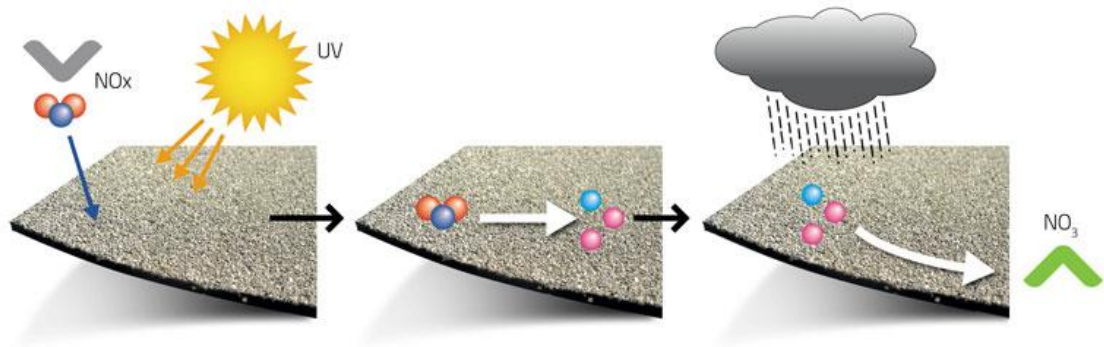
Suurin ongelma titaanidioksidipinnoitteiden käytössä on se, että se tarvitsee UV-säteilyä toimiakseen ja säteilyn tehon tulee olla riittävää, jotta riittävä energiataso saavutetaan ja elektroni virittyy. Auringon valo sisältää sopivaa UV-valoa joissakin määrin, mutta määrä ei ole huomattava. Maapallon etäisyydelle auringosta saapuu auringonsäteilyä keskimäärin 1368 W/m^2 [63]. Tästä enimmillään 1000 W/m^2 pääsee Suomessa maan pinnalle asti pilvistä tapahtuvan heijastumisen sekä ilman hiukkasten johdosta syntyvän absorptioon ja sironnan vuoksi. Eri ilmakehän kaasut absorboivat eri aallonpituuksien

säteilyä. Auringon korkeuskulma vaikuttaa ilmakehän läpäisevän säteilyn määrään, sillä kun auringon korkeuskulma on pieni, säteily joutuu liikkumaan pidemmän matkan maapallon ilmakehässä. Kuva 18 esittää auringon korkeuskulman ja tehon suhteen. Esimerkiksi talvella Suomen maanpinnalle tulevan säteilyn määrä on huomattavasti teoreettista maksimia pienempi. UV-valon määrä maan pinnalle asti saapuvasta auringon säteilystä on vain n. 3 % (n. 30 W/m^2), joten auringon säteilystä vain pieni määrä voi virittää elektronin titaanidioksidin pinnalla. [64–65]



Kuva 18: Auringon korkeuskulman vaikutus säteilyn voimakkuuteen [65]

Titaanidioksidipinnoitetta on kaupallisessa käytössä bitumikattoteollisuudessa kahdella eri yrityksellä, Icopal Ltd:llä tuotenimellä Noxite ja Kerabit Oy:llä tuotenimellä LESSNOX. Molemmassa sovelluskohteen periaate on haitallisten ja saastuttavien typpiyhdisteiden neutralisointi auringon valon avulla. Pinnoitteen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 19. Se on samanlainen kuin antimikrobiaalisten titaanidioksidipinnoitteiden. Auringon valon ansiosta tapahtuu fotokatalyysi ja titaanidioksidipinnoitteen vapautuneet hydroksidiradikaalit reagoivat haitallisten yhdisteiden kanssa muuttaen ne suotuisampaan muotoon. Haitalliset typen oksidit, eli NO_x-yhdisteet muuttuvat katon pinnalla vähemmän haitallisiksi yhdisteiksi, kuten nitriiteiksi. Tämän jälkeen nitriitit huuhtoutuvat katolta sadeiden mukana pois. [66–67]



Kuva 19: Titaanidioksidipinnoitteen toimintaperiaate Noxite-bitumikattokerman sirotteessa [66]

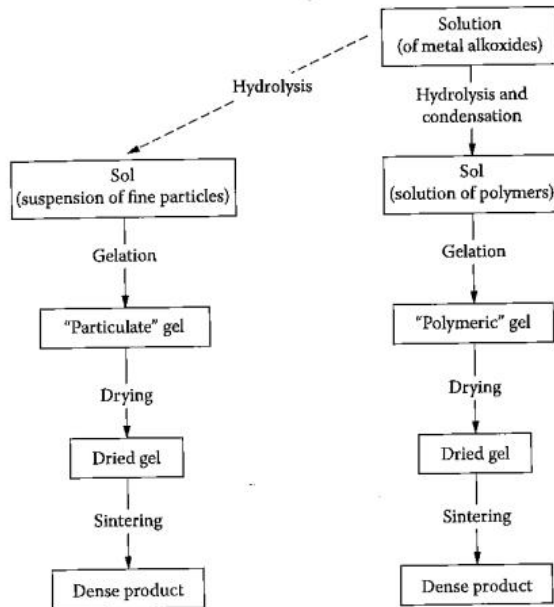
Kerabit OY:n ja Icopal Ltd:n käyttämä titaanidioksidipinnoite ei vaikuta kattokermien väriin, sillä käytössä on pienen partikkelikoon titaanidioksidia. Suuret titaanidioksidipartikkelit ovat väriltään valkoisia, pienet partikkelit läpinäkyviä. Kumpikaan yritys ei tarkemmin erittele sitä, missä rakenteellisessa osassa titaanidioksidipinnoite sijaitsee valmistamissaan kattokermeissä. Luultavaa kuitenkin on sen sijaitseminen kivisirotteen pinnalla.

3.5 Pinnoitustekniikat

Pienten partikkelien pinnoittamiseen soveltuvia pinnoitustekniikoita on useita. Tässä luvussa esitellään sooli–geeli-tekniikka. Sooli–geeli-tekniikan hyvä puoli on se, että suuria lämpötiloja ei tarvita lämpökäsittelyssä.

3.5.1 Sooli–geeli-tekniikka

Sooli–geeli-prosessin päämäärä on saada halutut partikkelit tasaiseksi verkkorakenteeksi liuottamalla ne nesteeseen ja haihduttamalla neste hallitusti. Sooli–geeli-prosessissa kolloidaalinen suspensio (sooli) muuttuu viskoosiksi massaksi, eli geeliksi. Soolissa on kiinteitä partikkeleita dispergoituneena tasaisesti nestemäiseen liuottimeen. Seos luonteeltaan homogeenisen ja heterogeenisen seoksen välimuoto, sillä partikkelien koko on heterogeenisen ja homogeenisen seoksen partikkelikoon välistä. Partikkeleihin vaikuttaa vain lyhyen välimatkan vuorovaikutusvoimat, joten ne kiinnittyvät toisiinsa van der Waalsin voimilla tai vetysidoksin. Kolloidiseen geeliin on muodostunut nestefaasin ympäröimä kolmiulotteinen jatkuva verkko kolloidisista agglomeraateista. Riippuen siitä, onko alussa käytössä liuote vai geeli, sooli–geeli-prosessi voidaan jakaa kahteen eri tapaan. Eri valmistusreitit on esitetty kuvassa 20. [68–69]



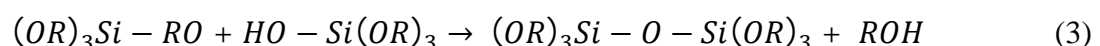
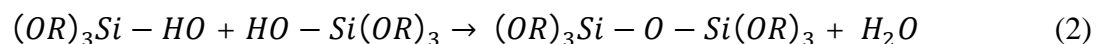
Kuva 20: Sooli–geeli-tekniikan periaate [69]

Sooli–geeli-prosessissa käytetään usein lähtöaineina suoloja, joissa metalli on ligandien ympäröimä, kuten titaanikloridia ja titaanibutoksidia. Näiden lisäksi käytetään liuottimia, kuten alkoholeja, katalyyttejä ja erilaisia reaktionopeuteen vaikuttavia aineita sekä struktuurin modifiointiin tarkoitettuja additiiveja. Sooli–geeli-prosessissa tapahtuu ensimmäiseksi hydrolyysireaktio, jossa hydroksyyli-ioni kiinnittyy keskusatomina toimivaan metalliin. Piitä sisältävän alkoksidin osittaishydrolyysi on kuvattuna seuraavaksi kaavassa 1.



Reaktiossa R kuvaa ”alkyyliä”, OR alkoksidia ja ROH alkoholia.

Kondensaatioreaktio alkaa hydrolyysin jälkeen ja tapahtuu myös yhdenaikaisesti hydrolyysin jatkuessa. Hydrolyysi- kondensaatioreaktioiden edetessä seokseen muodostuu verkkorakenne irreversiibelisti, kun partikkelien välille muodostuu kovalenttisia sidoksia. Reaktiossa vapautuu pieni molekyyli, kuten vesi tai alkoholi. Kondensaatioreaktiot on kuvattu kaavoissa 2 ja 3.



Viskoosisuus geelissä kasvaa verkkorakenteen muodostuessa. Geeliytyminen on hidas prosessi ja soolipartikkeleista osa reagoi vasta geelin muodostuessa. Jos geeli kuivatetaan haihduttamalla, kapillaarivoimien johdosta geeli kutistuu ja geelimäinen verkkorakenne romahtaa. Tällöin syntyy xerogel. Jos kuivaus tapahtuu superkriittisissä olosuhteissa, saadaan aikaiseksi aerogeelejä, jonka tiheys on hyvin pieni. [68–70]

Sooli–geeli-tekniikalla voidaan valmistaa erittäin ohuita pinnoitteita. Kun sooli–geeli-tekniikalla valmistetaan pinnoitetta, geeliytyminen tapahtuu vasta soolin ollessa pinnoitettavan kappaleen pinnalla. Jos sooli päästetään liian geelimäiseksi ennen kuivausta ja sintrausta, se lohkeilee kuivuessaan. Kuivauksen ja lämpökäsittelyn aikana ylimääräinen neste ja orgaaninen aine poistuvat ja ristisilloittuminen alkaa. Pinnoitustekniikan hyvänä puolena voidaan pitää suhteellisen matalaa valmistuslämpötilaa.

3.5.2 Kastopinnoitus

Sooli–geeli-tekniikalla voidaan valmistaa pinnoitteita, mutta pinnoituksen saaminen kappaleen pinnalle voidaan tehdä monin eri tavoin. Kastopinnoitustekniikalla (engl. dip coating) pinnoitus tehdään upottamalla pinnoitettava kappale liuokseen. Se on nopea ja halpa pinnoitustekniikka. Kappale upotetaan pinnoitteeseen ja nostetaan sieltä pois, sen annetaan valua ja ylimääräiset aineet ja kosteus haihtuvat pois. Pinnoitteen paksuuteen vaikuttaa useita eri voimia. Näihin kuuluvat esimerkiksi kappaleen nesteeseen vaikuttava ylös vetävä voima, painovoima ja pinnoiteliuoksen pintajännitys. Usein pinnoitteen paksuus on suurin kappaleen alaosassa. Kastopinnoitustekniikka on toimiva ja kustannustehokas ratkaisu pienten kivirosotepartikkelien pinnoitukseen. Kastopinnoitustekniikkaa voi käyttää myös muiden pinnoitustekniikoiden kuin sooli–geeli-tekniikan kanssa. [69]

3.6 Muut ratkaisut

Muutettaessa materiaalin pH:ta erityisen emäksiseen tai happamaan suuntaan, on mahdollista saada aikaan epäsuotuisia kasvuolosuhteita kasvustoille. Erityisesti nopeat pH:n vaihtelut vaikeuttavat organismien kasvua. Etikkahappo, eli etaanihappo $C_2H_4O_2$ on syövyttävää, hapanta (pH 4,7), vesiliukoista nestettä. Sen vaikutusta on tutkittu 10 % ja 50 % vahvaisina etikkaliuoksina. Kasvustoja tuhoavaa vaikutusta huomattiin 50 %:n liuoksella, jolloin liuos pienensi kasvustojen kokonaispeittävyttä noin 10 % -yksikköä. Tehon uskotaan perustuvan etikkahapon alhaiseen pH:n arvoon, sekä muihin, vielä tutkimattomiin syihin. Etikkahapon aiheuttama kasvualustan pH:n laskeminen vaikuttaa katto-olosuhteissa vain väliaikaisesti seuraavaan sateeseen saakka. [21]

Tuhkalipeä on luonnonmukainen, itse valmistettavissa oleva vahva emäs. Sitä voidaan valmistaa sekoittamalla puutuhkaa veteen ja seisottamalla liuosta päiviä, jolloin tuhka painuu veden pohjalle ja veteen liukenee erittäin emäksistä kaliumkarbonaattia eli potaskaa. Sakatonta liuosta voidaan kaataa katolle esimerkiksi kastelukannua apuna käyttämällä. Ensimmäisten sadevesien mukana tulee yleensä myös katolle kaadettu liuos, joten liuos ehtii vaikuttaa katon pinnalla vaihtelevan pituisia ajanjaksoja. Empiirisiä havaintoja sammalta tuhoavasta vaikutuksesta on huomattu, joskaan ne eivät ole kovin pitkäaikaisia sateista johtuen. [71]

Kalkkia käytetään sammalen tuhoamiseen nurmikoilta sen emäksisen luonteen vuoksi. Yleisesti ottaen sammalet pitävät happamemmista kasvuolosuhteista nurmeen verrattuna. Kalkkia esiintyy bitumikatteen rakenteessa lisäaineena, eikä ole huomattu sen vaikuttavan estävästi sammaleen kasvuun katoilla. Toisaalta tärkeintä on seurata, onko kasvualustan pH sopiva sammaleen kasvulle. Nurmikoilla kasvavien sammallajien yleisesti suosima kasvualusta on lievästi hapan, lähellä pH-arvoa 6. Kalkki voi toimia estävänä tekijänä sammaleelle emäksisyytensä vuoksi, mutta toisaalta lisätä jäkäliden kasvua. [72]

Kumibitumikatot vaativat puolivuositista huoltoa tai vähintään tarkastusta. Huollon yhteydessä on mahdollisuus poistaa kaikki katolla olevat kasvustot. Poistettaessa kasvustot säännöllisesti, niiden kasvu häiriintyy, eivätkä ne leviä suurelle alueelle. Kasvustot voidaan poistaa mekaanisesti harjaamalla. Katto voidaan harjata keväisin tai syksyisin. Koska erityisesti jäkälät kasvavat hitaasti, vuosittain tapahtuva katon kasvustojen mekaaninen irrottaminen pitää kasvustot poissa. Huonoina puolina vuosittaisissa huolloissa voidaan pitää sitä, että jyrkkien ja monimuotoisten kattojen harjaaminen on haastavaa. Kattoa harjaamalla kasvustojen irtoamisen lisäksi tapahtuu sirotteen irtoamista. Normaalisti sirotetta tässä toimenpiteessä voi irrota pieniä määriä, eikä se ole haitallista, sillä sirotetta on ylimäärin. Jos sirotetta irtoaa huomattavia määriä, voi alta paljastuva kumibitumi altistua luonnonvoimille ja uv-valolle. Jotta kumibitumikermi ei vahingoitu, on tärkeää, että irrotuksessa ei käytetä teräviä työkaluja, eikä voimakkaita painepesureita. Mikäli mekaaninen irrottaminen ei onnistu, moni katon huoltoa tekevä turvautuu biosidien käyttöön. Biosidit antimikrobiaalisina aineina käsiteltiin kappaleessa 3.3. [35]

4. MATERIAALIT JA TUTKIMUSMENETELMÄT

Tutkimuksessa käytettiin Katepal Oy:n ja Tampereen teknillisen yliopiston materiaaleja, sekä tilattiin materiaaleja Sigma-Aldrichilta. Tärkeimpien tutkimusmenetelmien peruseräite on selitetty tässä luvussa.

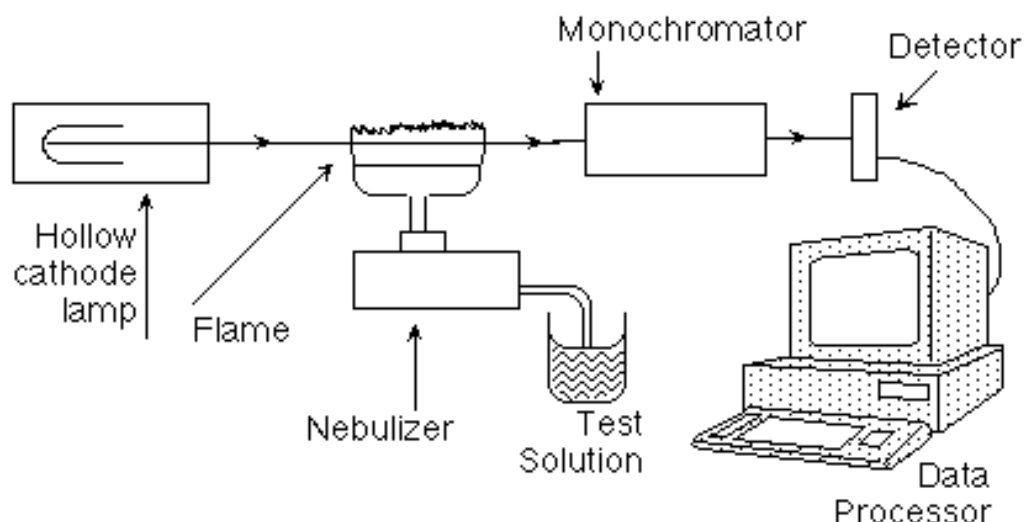
4.1 Materiaalit

Katepal Oy:ltä hankittiin näytteet valmiista kattolaatoista ja käytetyistä sirotteista. Kaikissa pinnoituskokeissa käytettiin pinnoittamatonta kivisirotetta. Sirotteen partikkelikoko vaihteli suuresti. Katepal Oy:ltä saadut kattolaatat on valmistettu kappaleen 2.4.1. mukaisesti. Kokeisiin valitut kattolaattakappaleet sisälsivät sirotteinaan pinnoittamatonta harmaata kivisirotetta, mustaa nikkelisulaton kuonaa ja ruskeaa pinnoittamalla värjättyä kivisirotetta. Tutkimuksessa pohjasirotteena pinnoitettaville näytteille käytettiin pinnoittamatonta kivisirotetta.

Pinnoitteisiin tarvittavat materiaalit tulivat Tampereen teknilliseltä yliopistolta tai tarvittaessa tilattiin Sigma-Aldrichilta.

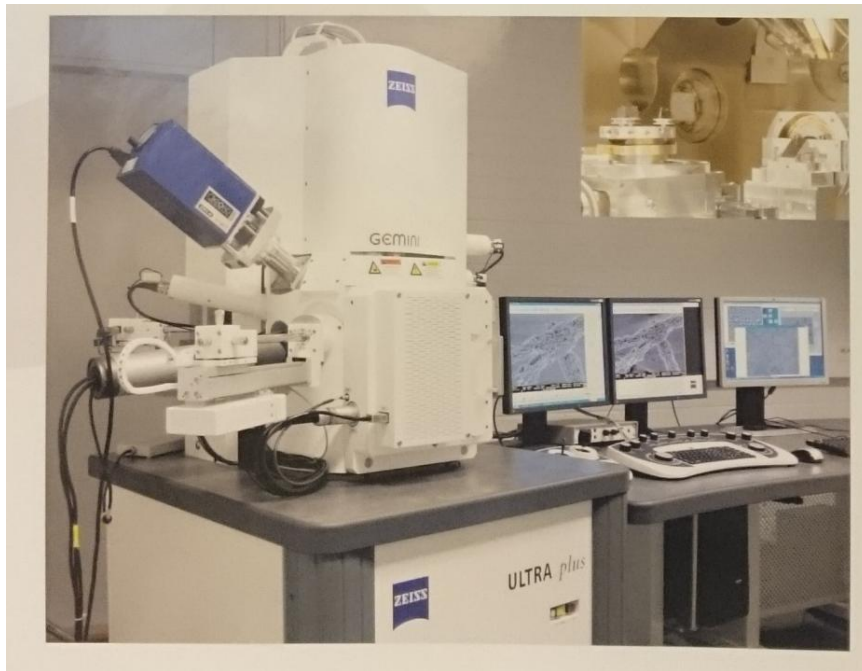
4.2 Menetelmät

Atomiabsorptiospektrofotometria (AAS eli Atomic Absorption Spectrometry) on tekniikka, jonka avulla voidaan mitata kemiallisten alkuaineiden määrää näytteessä. AAS perustuu vapaiden atomien kykyyn absorboida säteilyenergiaa. Menetelmässä näyte höyrystetään liekin avulla atomeiksi ja atomisoituun näytteeseen tuodaan säteilyenergiaa. Tällöin tutkittava alkuaine absorboi säteilyä ja sen elektronit voivat virittyä ylemmille energiatasolle. Virityksen purkautuessa syntyvä säteily muodostaa emissiospektrin ja muodostuvan spektrin avulla monokromaattorilla käsitelty valo voidaan havaita valodetektorilla säteilyfotoneina. Jokaisella alkuaineella on tietty ionisaatioenergia, jolloin syntyvän fotonin energia on tunnettu. Tästä syystä jokaista eri alkuainetta varten on oma säteilynlähteensä (HCL), jolloin saatava spektri on kapea ja tulkittavissa yksiselitteisesti. AAS osat esitetään kuvassa 22. AAS-laitteiston tarkka mittausalue on alkuainekohtainen. Kupari-ionien kohdalla se on 0–5 mg/l, jota suuremmilla arvoilla mittaustulosten tarkkuus ei ole yhtä suuri. [73–74]



Kuva 21: AAS toimintaperiaate [75]

Kenttäemissio pyyhkäiselektronimikroskooppi (FESEM eli Field Emission Scanning Electron Microscope) on laite, jolla voidaan tarkastella näytteiden pintaa vakuuissa hyvin suurina suurennoksina. Pyyhkäiselektronimikroskoopin suurienerginen elektronisuihku ohjataan näytteeseen neliönmalliselle alueelle linssien ja aukkojen avulla. Elektronien ja näytteen välisten vuorovaikutusten tuloksena syntyy röntgensäteitä, takaisinsironneita elektroneja ja sekundääri elektroneja. Kontrasti kuvaan syntyy, kun eri kohdista näytettä kerätty signaalin suuruus vaihtelee. Signaali muutetaan detektorissa piste pisteeltä intensiteetin vaihteluiksi, mikä synnyttää kuvan. Kaksi kuvan muodostamiseen yleisimmin käytettyä signaalia ovat sekundääriset elektronit (SE) ja takaisinsironneet elektronit (BSE). EDS-yksikkö (Energy-dispersive x-ray spectroscopy) havaitsee kappaleesta emittoituneet röntgensäteet, joista saadaan aikaiseksi spektri. Spektrin analysoinnin avulla näytteen alkuainekompositio voidaan saada selville tarkasti. Kenttäemissio pyyhkäiselektronimikroskooppi (FESEM) voidaan nähdä kuvassa 23. [76–77]



Kuva 22: FESEM + EDS-laitteistot

Kuvassa vasemmalla on FESEM-laitteiston vakuumiyksikkö sekä kuvantamisyksikkö ja oikealla on operointiyksikkö.

Röntgendiffraktio (XRD) on menetelmä, jolla voidaan tutkia kiinteitä näytteitä ja niiden rakennetta. Röntgendiffraktio perustuu Braggin lakiin ja säteilyn aaltoluonteeseen. Kiinteän aineen atomien välisten etäisyyksien suuruusluokkaa vastaava röntgensäteily saadaan tuotettua röntgenputken avulla katodi- ja anodimateriaaliin luodun suuren potentiaalieron vuoksi.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Näytteeseen ohjattu säteily heijastuu materiaalin kiteistä takaisin, jolloin eri tasoaltojen interferenssiaaltoa voidaan tutkia. Kulmat, joissa diffraktiopiikkejä havaitaan, määräytyvät Braggin lain (4) mukaan. [78]

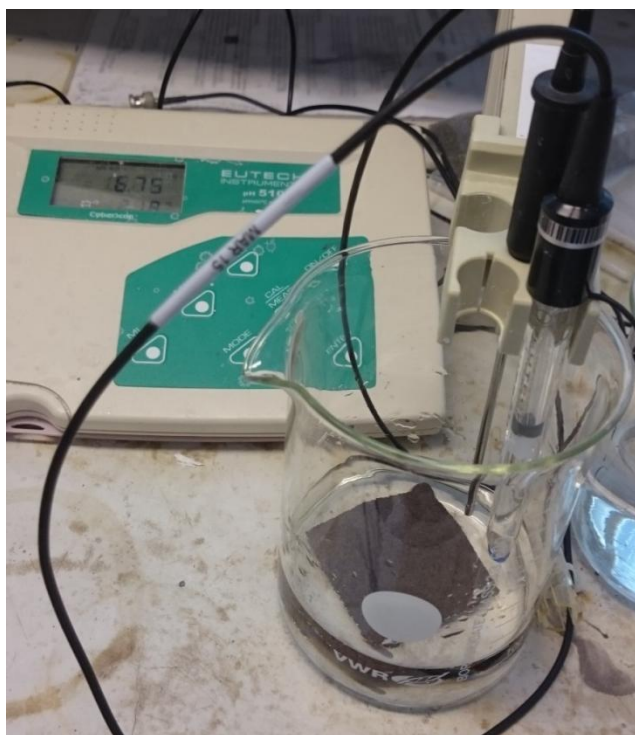
PISARA-menetelmän periaate on se, että näytteen pinnalle pudotetaan pieni vesipisara. Näytteestä ja vesipisarasta otetaan kuva, ja kuvasta optisen tarkastelun avulla mitataan veden ja näytteen välinen kontaktikulma.

5. PINNOITTEIDEN VALMISTUS JA ANALYSOINTI

Titaanidioksidi- ja kuparisuolapinnoitteet valmistettiin Tampereen teknillisen yliopiston laboratoriossa. Pinnoitteille tehtiin fotoaktiivisuus-, liutus- ja koostumusmittauksia. Tämän lisäksi niitä tarkasteltiin optisesti ja elektronimikroskoopin avulla.

5.1 pH-mittaukset kattolaatoille

Kattolaatoille tehtiin pH-mittaukset vesiliuoksessa, jolloin tutkittiin muuttaako kattomateriaalista irtoavat hiukkaset veden happamuutta. Valitut näytepalat olivat Katepal Oy:n käyttövalmiista kattolaatoista. Mittauksiin valittiin pinnoittamaton harmaa, värjätty ruskea ja nikkelisulaton kuonaa sisältävä musta kattolaatta. Kattolaatoista leikattiin 5 x 5 cm pala, joka laitettiin 150 ml ionivaihdettua vettä sisältävään dekanterilasiin. Kontrolliliuoksena käytettiin 150 ml ionivaihdettua vettä. pH-mittaukset suoritettiin ajanhetkillä 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 24 h, 48 h, 96 h, 144 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, ja 1008 h. Koejärjestely on esitetty kuvassa 24.



Kuva 23: pH-mittausten koejärjestely

pH-mittarin (Eutech instruments pH 510, pH/mV/°C meter) elektrodi kalibroitiin käyttämällä kolmea kalibraatioliuosta (AVS Titrinorm, VWR), joiden pH:n arvot olivat 4, 7 ja 10.

5.2 Titaanidioksidipinnoitteen valmistus ja sen fotoaktiivisuuden testaus

Titaanidioksidilla pinnoitetut kivisirotepartikkelit valmistettiin mittaamalla 40 ml 2-propanolia dekanterilasiin. Koko valmistuksen ajan seosta sekoitettiin magneettisekoittajan avulla. 2-propanoliin lisättiin 2 ml etyyliasetoasetaattia, jotta hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot tapahtuisivat tarpeeksi hitaasti. Väkevää typpihappoa lisättiin kaksi pisaraa, jotta liuokseen ei syntyisi agglomeraatteja. 5 ml titaanibutoksidia lisättiin titaanin lähteeksi liuokseen. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 1 ml ionivaihdettua vettä ja hydrolyysireaktio alkoi. Liuosta sekoitettiin tunti. 25 g pinnoittamattomia kivisirotepartikkeleita kastettiin sooliin ja seos kaadettiin suodatinpaperin läpi, jotta ylimääräinen neste poistuu. Pinnoitetuille partikkeleille tehtiin lämpökäsittely, jossa tavoitteena oli kiteyttää näyte anataasimuotoon. Partikkeleita kuivattiin 24 h 100 °C ja lämpökäsiteltiin uunissa 1h 450 °C anataasin kiderakenteen saavuttamiseksi.

Titaanidioksidilla pinnoitetuille kivisirotepartikkeleille tehtiin kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen fotoaktiivisuusmittaus. Kvalitatiivinen mittaus suoritettiin käyttämällä Resazurin-väriainetta. Liuos sisälsi 0,045 g hydroksietyyliselluloosaa, josta muodostettiin 1,5 p- % vesiliuos. Siihen lisättiin 0,3 g glyserolia ja 4 mg Resazurinia. Pinnoitetuille kivipartikkeleille tiputettiin valmista liuosta pipetillä pieninä määrinä. Pinnoitettuja partikkeleita säteilytettiin 15 cm etäisyydellä UV-lampulla (Ledra NIS330U-M UV-gun, aallonpituusmaksimi 365 nm, säteilyn intensiteetti 100 W/m²) 6 minuuttia ja tarkasteltiin värinmuodostusta partikkelien päällä optisesti. Koejärjestely ja UV-lampun sijainti voidaan nähdä kuvasta 25.



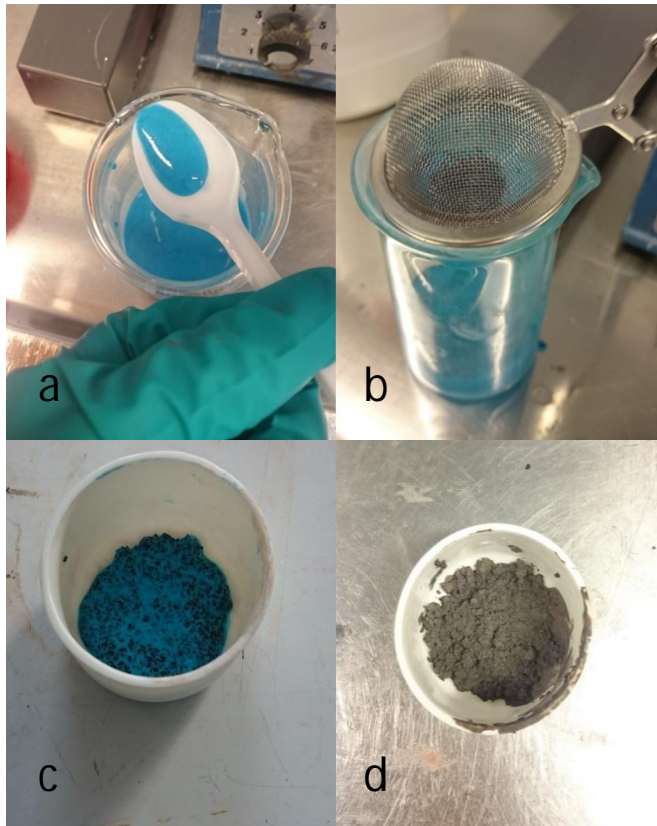
Kuva 24: Kvalitatiivisen fotoaktiivisuusmittauksen koejärjestely, Resazurinin asettaminen ja UV-lampun sijainti

Kvantitatiivisessa mittauksessa näytteinä oli pinnoittamattomia ja titaanidioksidilla pinnoitettuja kivisirotepartikkeleita. Niille molemmille tehtiin metyleeninsinisen pimeäadsorptiotesti ja UV-säteilytys. Pimeäadsorptiotesti tehdään ennen UV-säteilytystä siksi, että näin voidaan saada selville puhdas UV-säteilytyksestä johtuva metyleeninsinisen hajoaminen, eikä näytteen ominaisuus vaikuta tulokseen. Näytteet valmistettiin punnitsemalla 10 g kivisirotepartikkeleita (pinnoitettu ja pinnoittamaton) muoviseen petrimaljaan. Maljoihin kaadettiin 30 ml metyleeninsininen-liuosta. Liuoksen absorbanssi mitattiin UV-vis spektrofotometrillä (Shimazu UV-2501PC Spectrophotometer, Kemian laitos), ja alkuabsorptio oli 0,635. Absorptiosta voidaan päätellä metyleeninsinisen konsentraatio liuoksessa. Valosäteilyn lähteenä oli UV-lamppu (Ledea NIS330U-M UV-gun, aallonpituusmaksimi 365 nm, säteilyn intensiteetti $100\text{W}/\text{m}^2$) ja näytteet säteilytettiin 10 cm:n etäisyydeltä näytepinnasta. Metyleeninsininen-liuoksesta mitattiin absorbanssi ajanhetkillä 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h ja 5 h. Petrimaljalle tehtiin adsorptiotesti. Lisäksi tutkittiin, hajottaako UV-säteilytys itsessään metyleeninsinistä.

5.3 Kuparipinnoitteiden valmistus

Kuparipinnoitetut kivisirotepartikkelit valmistettiin käyttämällä sideaineena epäorgaaninen sideainetta ja kuparin lähteenä oli kuparin eri suoloja. Pinnoitettavat partikkelit olivat Katepal Oy:n pinnoittamattomia kivisirotepartikkeleita pestyinä.

Pinnoitteet valmistettiin lisäämällä 20 ml:n ionivaihdettua vettä 4 g jauhemuodossa olevaa kuparin suolaa ja seosta sekoitettiin koko ajan magneettisekoittajalla. Tähän lisättiin riippuen halutusta koostumuksesta kiinteää epäorgaaninen sideainetta sopiva määrä. Tällöin saatiin matalan ja korkean sideaineen vesiliuoksia, joissa oli 4 g kuparin suolaa jauheena. Seosta sekoitettiin magneettisekoittajan avulla ja kivipartikkelit lisättiin tasaiseen seokseen. Seoksen ylimääräinen neste ja aines siivilöitiin pois, ja pinnoitetut kivipartikkelit siirrettiin upokkaaseen. Pinnoitetut partikkelit lämpökäsiteltiin uunissa (Lenton furnace Temperature Controller Eurotherm 2216-säätimellä) kahdessa eri lämpötilassa. Koko pinnoitusprosessi on vaihekuvinä esitetty kuvassa 26.



Kuva 25: Kuparipinnoitteiden valmistus a) valmis pinnoite, joka sisältää epäorgaanista sideainetta ja kuparin suolaa b) ylimääräisen nesteen siivilöinti c) pinnoitetut partikkelit ennen lämpökäsittelyä ja d) pinnoitetut partikkelit lämpökäsittelyn jälkeen

Kuparisuolaa 4 sisältävän pinnoitteen lämpökäsittelyn aikana pinnoitteesta höyrystyi haitallisia yhdisteitä, jotka voivat hengitettäessä aiheuttaa turvallisuusriskin. Tarvittavaa ilmanvaihtoa lämpökäsittelyuunista ei voitu järjestää pinnoitteen valmistamista varten, joten kuparisuola 4-pinnoite jätettiin tutkimuksen ulkopuolelle.

Kuparipinnoitteita valmistettiin siis kahdessa eri lämpötilassa ja kahdella eri epäorgaanisen sideaineen vahvuudella.

5.4 Pinnoitteiden optinen tarkastelu

Pinnoitettuja kivisirotepartikkeleita ja valmiita kattolaattoja tarkasteltiin optisesti stereomikroskoopilla (Leica MZ 75) ja optisella mikroskoopilla (Leica DM 2500M). Tarkoituksena oli määrittää kivisirotepartikkelien peittävyys kattolaatan pinnalla, pinnan syvyysvaihtelu ja kivien koko.

Kontaktikulmamittauksella (PISARA) haluttiin tutkia eri kuparisuolojen ja pinnoitettujen kivisirotepartikkelien hydrofiilistä tai – fobista luonnetta. Kuparisuolajauhe asetettiin tasaiselle alustalle ja sen päälle pudotettiin tarkkuuspipetillä 5 mikrolitran vesipisara. Kuvaamalla pisara kuparisuolan pinnalla ja mittaamalla pisaran

ja jauheen välinen kontaktikulma voitiin tutkia jauheen ja veden välistä vuorovaikutusta.

5.5 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Kuparipinnoitettua kivisirotetta ja TiO₂-pinnoitetta sisältävät poikkileikkausnäytteet valmistettiin epoksista vakuuissa ja hiottiin automaattihiontapöydällä (Phoenix 4000). Sähkönjohtavuuden parantamiseksi näytteet hiiletettiin AGAR Turbo Carbon Coater-laitteella ja niihin kiinnitettiin johtava kupariliuska. Näytteitä pidettiin ennen SEM-kuvantamista vuorokausi eksikaattorissa, jotta pienhiukkasia ei irtoaisi näytteistä pyyhkäisyelektronimikroskoopin sisällä. Kuvassa 27 näyte on asetettu kenttäemissio pyyhkäisyelektronimikroskoopin (FESEM) sisään. Kuvan yläosassa nähdään elektronisuihkun lähde.



Kuva 26: Näyte FESEM-laitteiston näytteenpidikkeessä

Kenttäemissio pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FESEM Zeiss ULTRApplus, INCA Energy 350 EDS analyzer with INCAx-act peltier cooled analytical drift detector (ADD)) tutkittiin pinnoitteiden paksuutta, pinnoitteen ja kiven faaseja ja rakennetta sekä pinnoitteiden ja kiven välistä rajapintaa. Kaikki SEM-kuvat ovat läpileikkauskuvia kivisirotepartikkeleista.

5.6 Röntgendiffraktometri (XRD)

Röntgendiffraktometrin (PANalytical Empyrean) avulla tutkittiin pinnoitteen lämpökäsittelyn vaikutusta pinnoitteen rakenteeseen ja sideaineen faasiin. Röntgendiffraktometrissä käytettiin kuparitankoa. Kivisirotepartikkeleille ei tarvittu erillisiä näytteenvalmistuksellisia toimenpiteitä.

5.7 Atomiabsorptiospektrofotometri (AAS)

Atomiabsorptiospektrofotometrin (AAlyst 300 Atomic Absorption Spectrometer, Kemian laitos) avulla tutkittiin kuparipinnoitteista liukenevien kupari-ionien määrää ja liukenemisnopeutta. Tarkoituksena oli tutkia kupari suolan, epäorgaanisen sideaineen prosenttiosuuden ja lämpökäsittelyn vaikutusta kuparin liukenemiseen. Myös liuoksen pH:n vaikutusta liukenemiseen tutkittiin. Käytetyn kuparikatodilampun aallonpituus oli 324,8 nm. Mittauksissa käytettiin kupariliuoksia, jotka sisälsivät valmistettuja pinnoitettuja sirotteita. Pinnoitetut sirotepartikkelit laitettiin pH 5,8 ja pH 8 vesiliuoksiin. Vesiliuosten pH:n säätämiseen käytettiin typpihappoa (60 % NH_3 , OY FF-Chemicals Ab) ja ammoniumhydroksidia (28,0–30,0 % NH_3 , Alfa Aesar). 100 ml pH-säädettyä vesiliuosta lisättiin 1,00g kivisirotepartikkeleita. Kivisirotteen määrä mitattiin tarkkuusvaa'alla. Kolme pinnoitettua 4,00 g kivisirottenäytettä 100 ml pH 5,6 liuoksessa pidettiin pitkäaikaismittauksia varten 2 viikkoa. Vahvaan typpihappoliuokseen pH 1,08 laitettiin 1,00 g pinnoitettua kivisirotetta, jolloin voitiin nähdä eri pinnoitteiden sisältämä kokonaiskuparimäärä. Referenssisirotteena toimi kaikissa mittauksissa puhdas pinnoittamaton kivisirote. AAS-mittausten kalibraatio suora saatiin käyttämällä neljää eri vahvuista kuparia sisältävää liuosta. Kuparin lähde oli kuparinitraatti. Kupariliuosten konsentraatiot olivat 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l ja 5 mg/l.

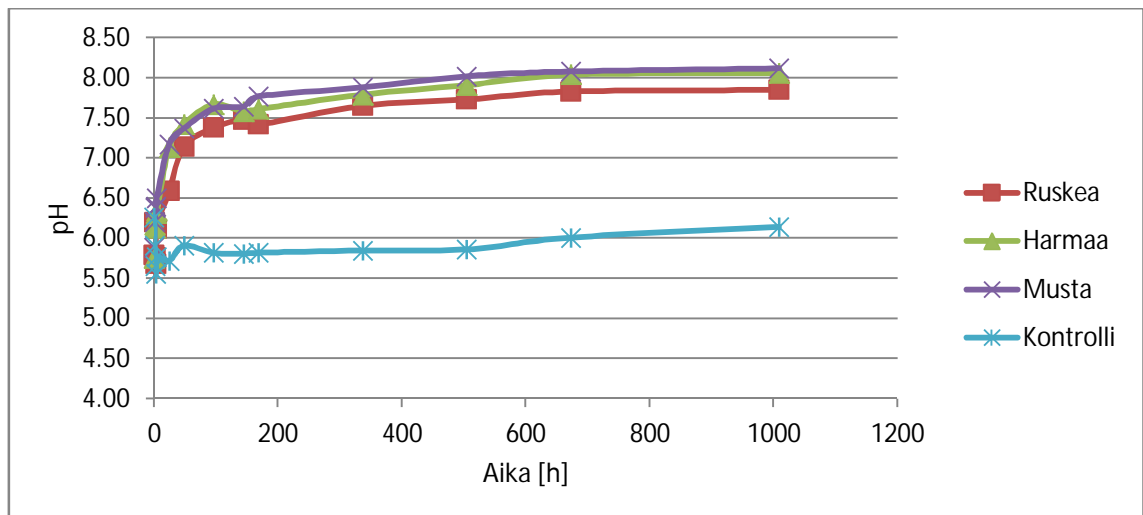
Näytteiden kuparikonsentraatiot mitattiin ajanhetkillä 0 h, 2 h, 4 h, 24 h, 120 h ja 168 h. Pitkäaikaismittaukset suoritettiin ajanhetkillä 168 h ja 336 h. Vahvojen typpihappoliuosnäytteiden kuparikonsentraatio mitattiin 24 tunnin kuluttua sirotteiden laittamisesta liuokseen.

6. TULOKSET

Näytteitä tutkittiin SEM-laitteella, XRD-laitteella ja optisesti. Kattolaattanäytteille tehtiin pH-mittauksia, titaanidioksidinäytteille tehtiin fotoaktiivisuusmittauksia, ja kuparisuolapinnoitenäytteille tehtiin AAS-liuotusmittauksia. Tässä kappaleessa esitellään mittauksissa saadut tulokset.

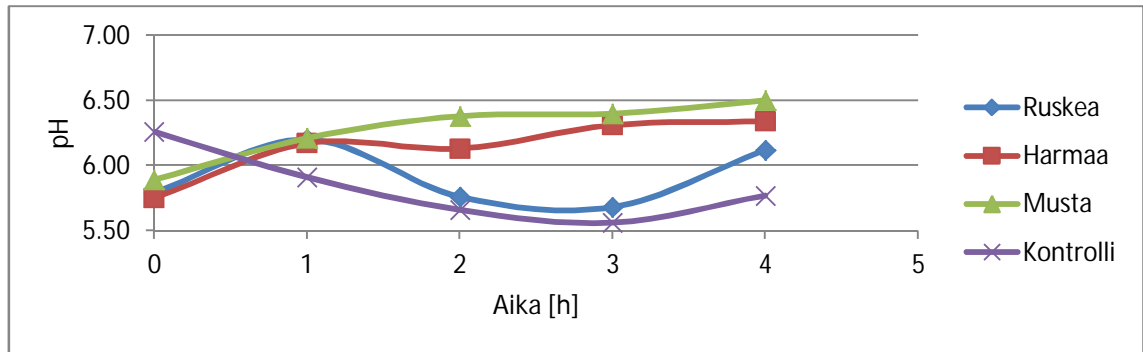
6.1 pH-mittaukset

Kattolaatoille vesiliuoksessa tehtyjen pH-mittausten tulokset ajan funktiona on kerättyä kuvaan 28. Kattolaattapalan sisältävien liuosten pH nousi verrattuna kontrollivesiliuokseen. Kattolaattoja sisältävien liuosten loppu-pH oli lähellä pH arvoa 8 ja oli muuttunut happamesta emäksiseksi.



Kuva 27: Kattolaattojen pH-mittaukset vesiliuoksessa

Mittaustulokset 0-4 h ajanjaksolta voidaan nähdä tarkemmin kuvasta 29. Neljän tunnin aikana näytteiden pH on noussut hieman.

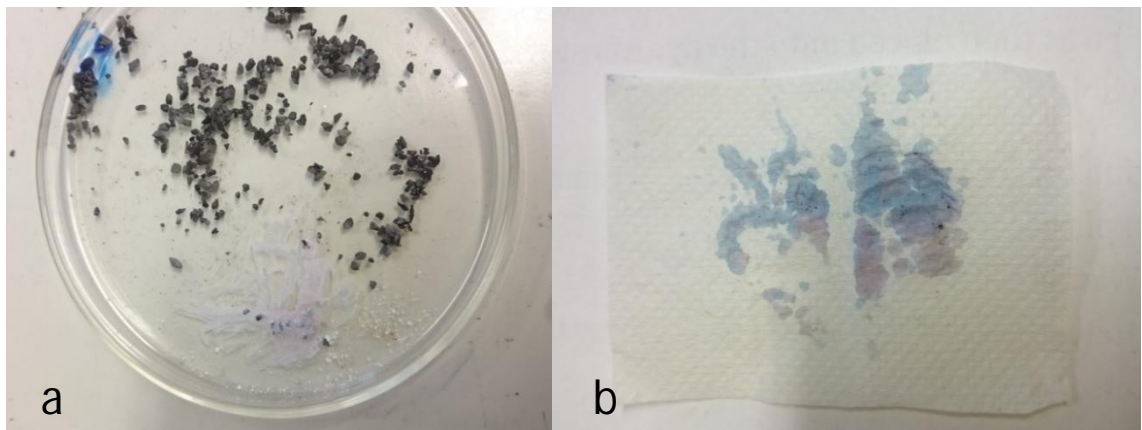


Kuva 28: Kattolaattojen pH-mittaukset vesiliuoksessa mittausten alku

Mittausten alkuvaiheessa pH:n muutos vaihteli emäksisen ja happamen suuntaan ennen tasaantumista.

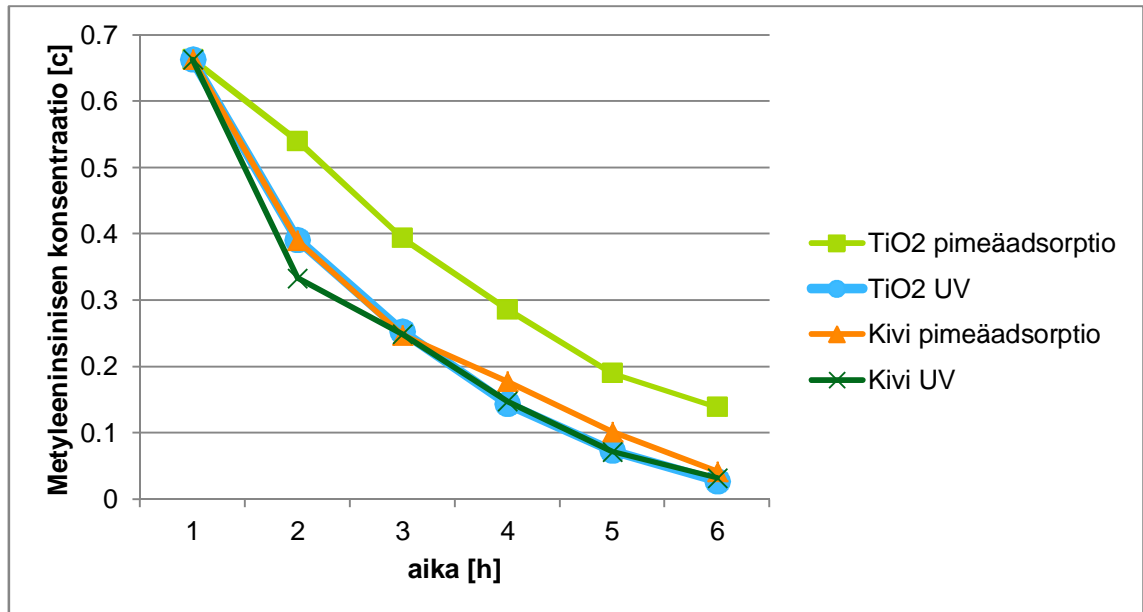
6.2 Titaanidioksidipinnoitteen fotoaktiivisuus

Kvalitatiivisissa titaanidioksidipinnoitettujen kivisirotepartikkelien Resazurin-mittauksissa oli huomattavissa fotoaktiivisuutta, sillä Resazurin vaihtoi väriä sinisestä punertavaksi. Kokeen tulokset on nähtävissä kuvassa 30.



Kuva 29: Kvalitatiivinen Resazurin-mittaus, värinmuutos a) kivissä b) siirrettynä paperille

Kuvaan 31 on kerätty kvantitatiivisen fotoaktiivisuusmittauksen data. Metyleeninsinisen konsentraatio on esitetty ajan funktiona. Mitä enemmän metyleeninsininen absorboi UV-vis laitteen lähettämää säteilyä, sen suurempi on sen konsentraatio vesiliuoksessa. Kuvasta nähdään metyleeninsinisen konsentraation suurta pienenemistä sekä pimeäadsorptiossa, että UV-säteilytyksen aikana sekä TiO_2 -pinnoitetuilla, että pinnoittamattomilla kivisirotepartikkeleilla. UV-säteilytettyjen pinnoitettujen kivisirotepartikkelien käyrä voidaan nähdä kulkemassa muiden käyrien alla merkittävä sinisellä värillä.

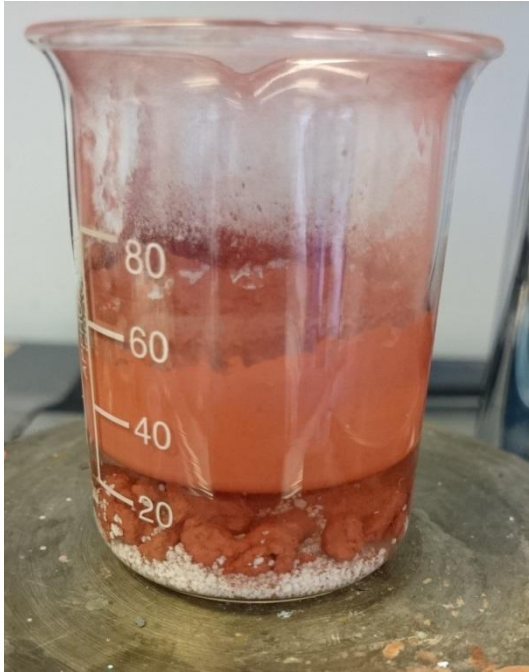


Kuva 30: TiO₂-pinnoitteen kvantitatiivinen fotoaktiivisuusmittaus

UV-säteilytyksen aikainen konsentraation pieneneminen on suurempaa molemmilla näytteillä verrattuna pimeäadsorptioon.

6.3 Kuparisuolapinnoitteiden valmistukseen liittyviä huomioita

Kuparisuolat olivat ominaisuuksiltaan erilaisia ja kuparipinnoitteita valmistettaessa kuparisuolajauheet käyttäytyivät eri tavoin. Korkeamman sideainepitoisuuden pinnoiteseoksissa sideaineen määrä oli niin suuri, että se ei aina kuparisuolapinnoitteita valmistettaessa liennut täysin veteen. Ongelma esiintyi erityisesti kuparisuolapinnoitetta (1 ja 2) valmistettaessa. Kuparisuola 3-jauhe ei pinnoitetta valmistettaessa sekoittunut veden kanssa, vaan pysyi omassa faasissaan. Se kuitenkin kiinnittyi dekanterilasien reunoille ja magneettisekoittajan pinnalle. Kuvassa 32 on esitetty edellä mainittu ilmiö. Kuvassa näkyvä valkoinen rae on kiinteää sideainetta, jonka liukeneminen veteen on prosessissa kesken.



Kuva 31: Kuparipinnoitteen sekoitus, kuparisuolajauhe omassa faasissaan

Kivien pieni koko vaikeutti niiden pinnoittamista, sillä käsittely oli vaikeaa. Tästä johtuen päädyttiin siivilöimään ylimääräinen neste kivistä pois ennen lämpökäsittelyä. Kuparin suolat olivat optisesti tarkasteltuina erivärisiä ja tästä johtuen myös pinnoitteiden väri vaihteli. Pinnoitteiden värit ennen lämpökäsittelyä voidaan nähdä kuvasta 33.



Kuva 32: Kuparisuolapinnoitteet ennen lämpökäsittelyä

Kuparisuolapinnoitteiden koostumus vaihteli värin lisäksi. Kuparisuola 1 valmistettu pinnoite oli kaikkein viskoosisinta.

6.4 Optinen tarkastelu

Kivisirotepartikkelien määrä 1 cm x 1 cm alueella oli 117 kpl. 117 kivisirotepartikkelin massa oli 0,1877 g, joten yhden partikkelin keskimääräinen massa oli 1,6 mg. Kivien esiintymistiheys kattolaatassa määritettiin kuvasta 34. Yhden cm² alueella kattolaattaa pinnoittaa siis noin 0,19 g kivisirotepartikkeleita.



Kuva 33: Ruskea kattolaatta, stereomikroskooppikuva

Kontaktikulmamittauksissa jauheista vain Kuparisuola 3-jauhe saatiin kuvattua laitteella. Kontaktikulman suuruus oli 114,34 °. Kontaktikulman suuruus määritettiin kuvasta 35 PISARA-laitteen ohjelmistolla.



Kuva 34: Kuparисуола 3-jauheen kontaktikulma

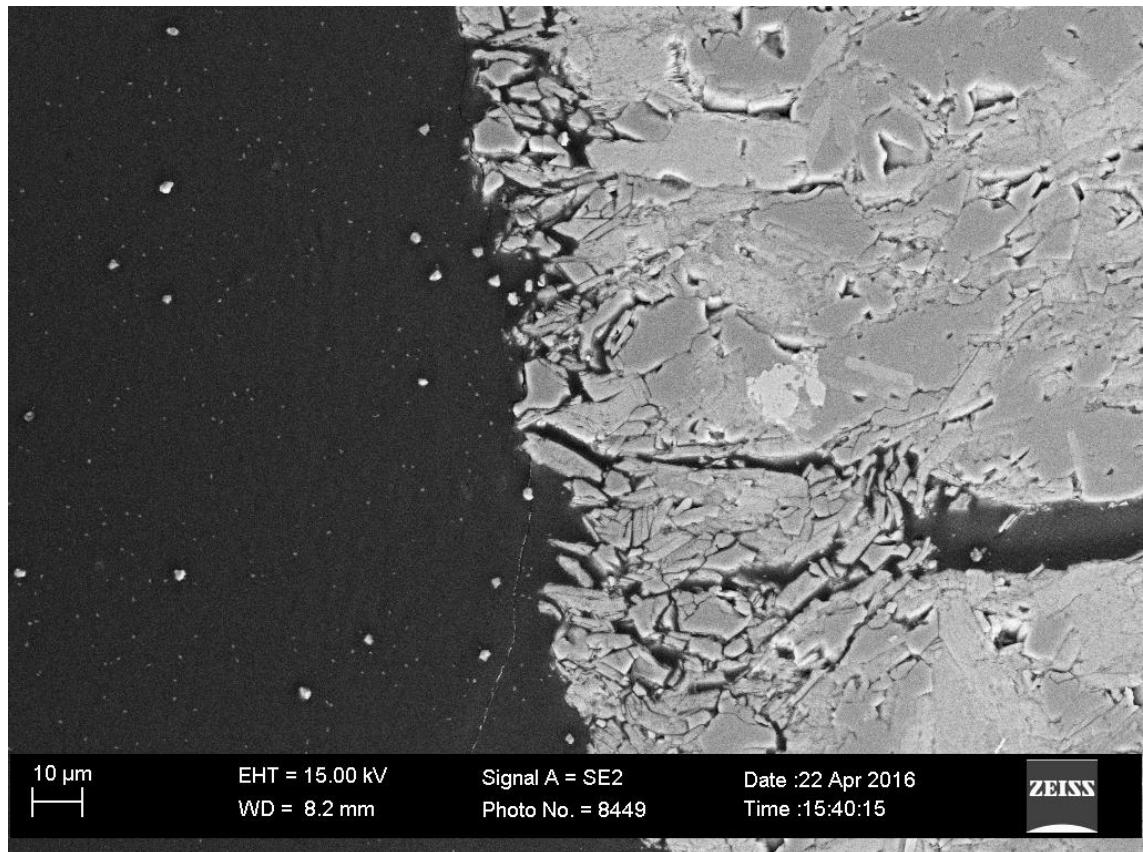
Kontaktikulmamittauksissa todettiin, että pinnoitetut sirotteet eivät olleet soveltuvia näytteitä menetelmän käyttöä varten. Tämä johtui siitä, että sirotteiden ja veden välinen kontaktikulma oli lähellä nollaa.

6.5 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettiin läpileikkauskuvia kuparисуоlapinnoite- ja titaanidioksidipinnoitenäytteistä. Tämän lisäksi tarkasteltiin puhtaan kivipartikkelin läpileikkauskuvaa. Kaikista näytteistä tehtiin EDS-mittaukset. EDS-tulokset esitetään massaprosentteina [p- %].

6.5.1 Kivisirotepartikkeli

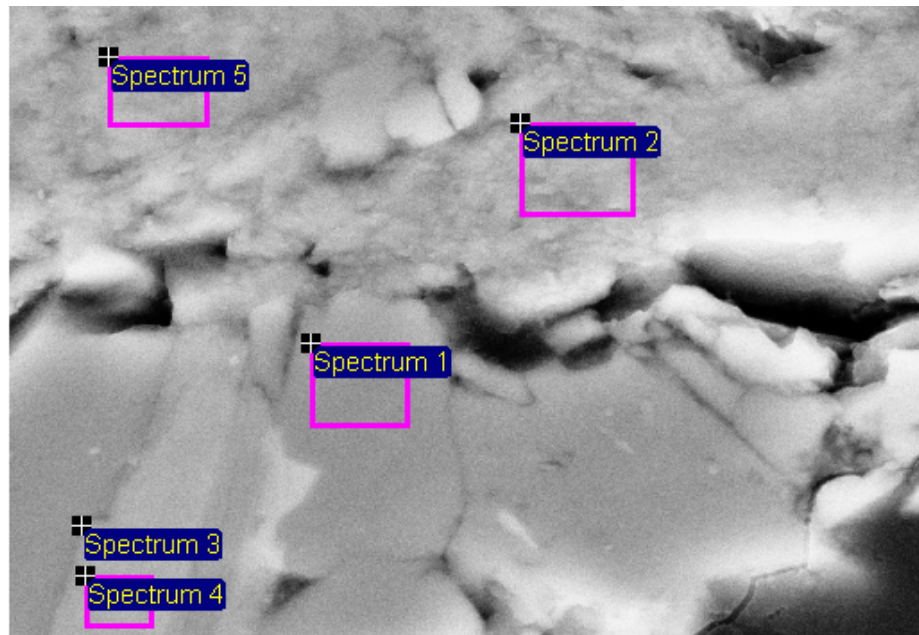
Puhtaasta kivisirotepartikkelista otettu SEM-kuva voidaan nähdä kuvassa 36. Huomattavaa siinä on kiven pinnan halkeilu. Myös kiven faaseja voidaan erottaa kuvassa eri harmaan sävyisinä alueina kiven hiontapinnalla.



Kuva 35: Pinnottoman kivisirotepartikkeli, poikkileikkauskuva

Kuvassa 36 voidaan myös nähdä pieniä irtonaisia kivipartikkeleita epoksin seassa. Ne ovat voineet irrota näytteestä näytteenvalmistuksessa.

EDS-mittausten tulokset pinnottomalle kivisirotepartikkelille voidaan nähdä kuvasta 37. Siitä voidaan huomata, että kivi sisältää montaa eri alkuainetta ja että eri spektrit ovat keränneet selkeästi eri alkuainekoostumuksen.



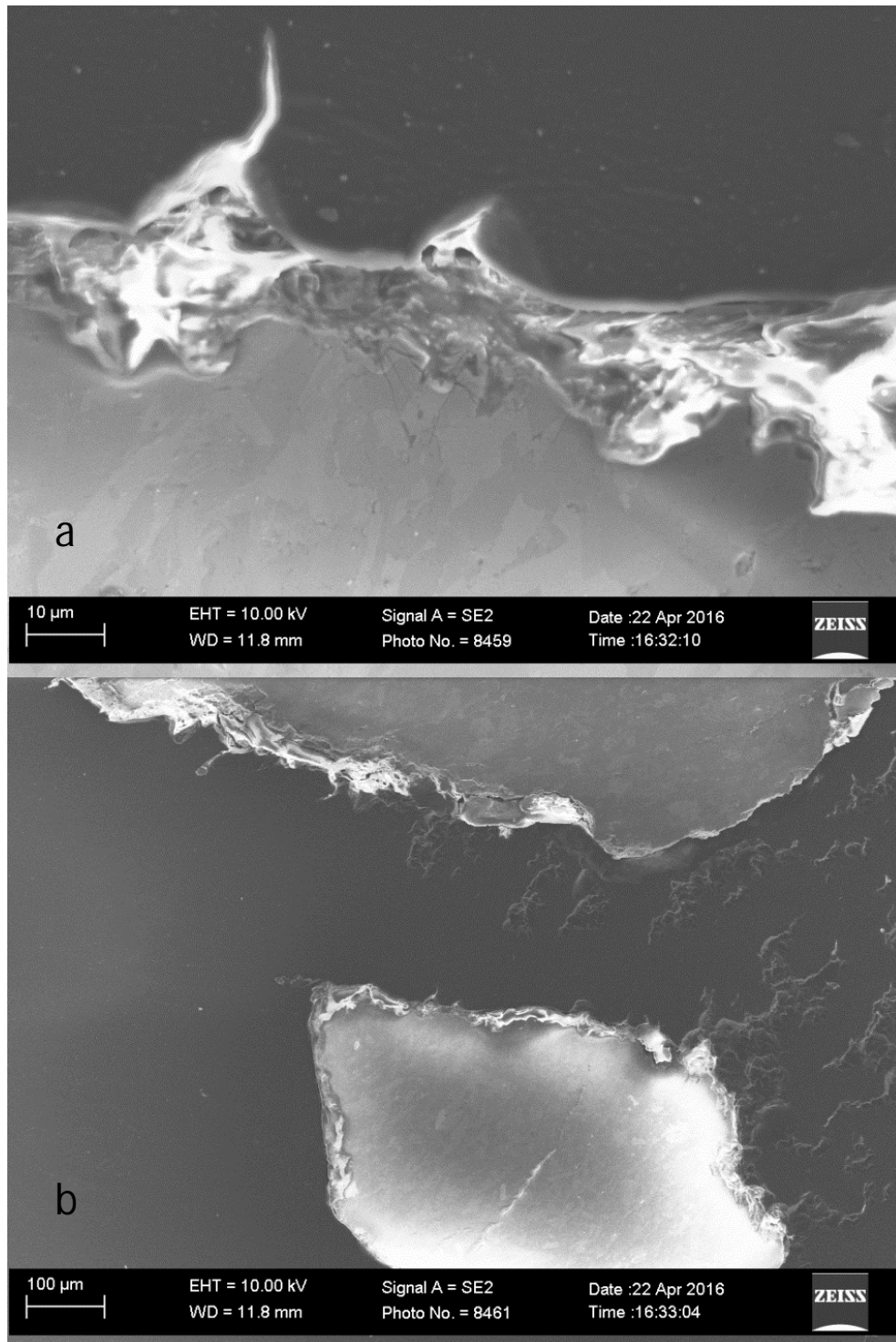
| | | Electron Image 1 | | | | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| Spectrum | In stats. | C | O | Na | Mg | Al | Si | K | Fe | Total |
| Spectrum 1 | Yes | 23.22 | 39.36 | 5.93 | | 7.57 | 23.91 | | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 17.49 | 38.20 | | 4.25 | 12.85 | 15.19 | 3.36 | 8.65 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 22.53 | 42.22 | | 0.77 | 0.74 | 32.50 | | 1.24 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 14.93 | 41.60 | | 6.85 | 9.25 | 12.45 | 0.27 | 14.66 | 100.00 |
| Spectrum 5 | Yes | | 44.71 | | 1.25 | 18.74 | 23.97 | 8.56 | 2.77 | 100.00 |
| Max. | | 23.22 | 44.71 | 5.93 | 6.85 | 18.74 | 32.50 | 8.56 | 14.66 | |
| Min. | | 14.93 | 38.20 | 5.93 | 0.77 | 0.74 | 12.45 | 0.27 | 1.24 | |

Kuva 36: Pinnoittamattoman kivipartikkelin EDS-tarkastelu

Kivipartikkeli sisältää suuria määriä happea ja piitä, sekä rautaa. Tämän lisäksi spektreissä esiintyi vaihtelevina määrinä natriumia, kaliumia, alumiinia ja magnesiumia.

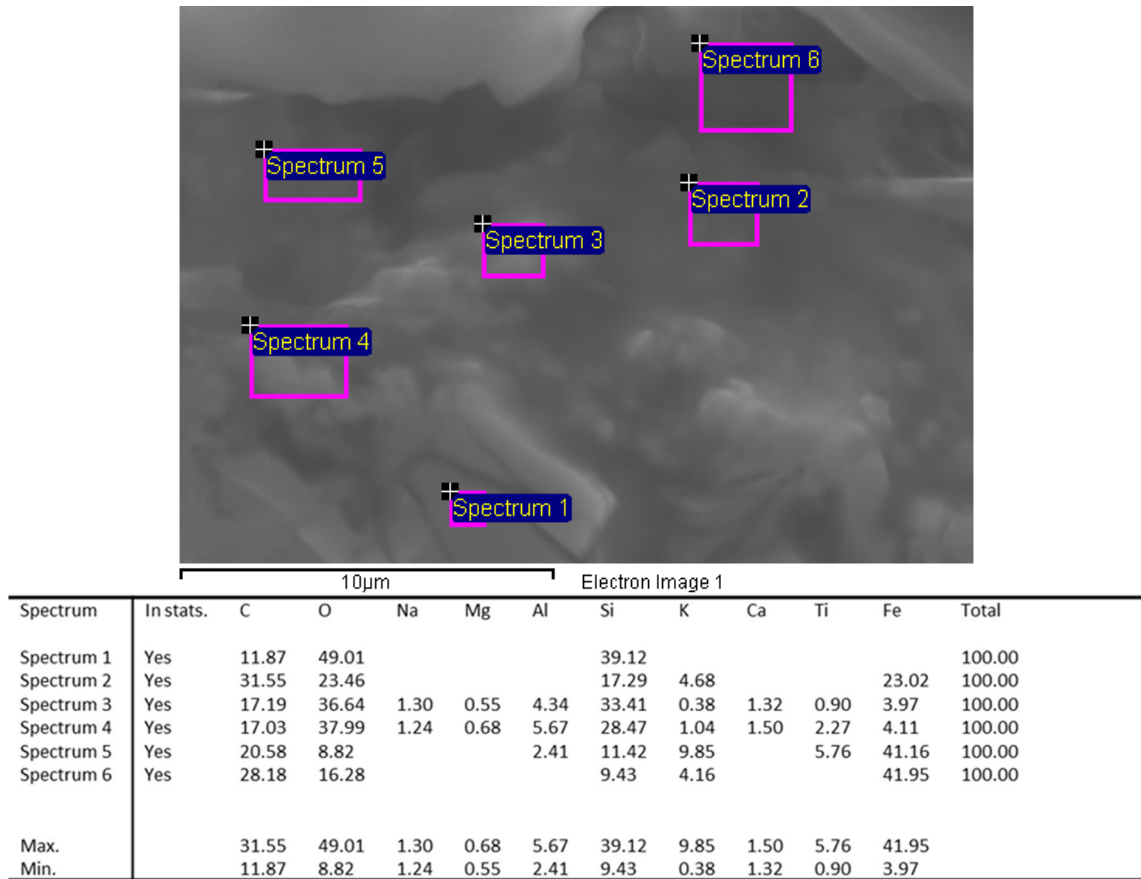
6.5.2 Titaanidioksidipinnoitteet

Titaanidioksidipinnoitettujen kivisirotepartikkelien suurennot voidaan nähdä kuvassa 38. Kuvassa vaaleana näkyvä on titaanidioksidia. Kuvasta 38a voidaan nähdä, että pinnoitetta on tasaisesti kiven pinnalla ja kuvasta 38b että se on kiinnittynyt kiven pintaan. Pinnoitteen paksuus vaihtelee välillä 10–20 µm.



Kuva 37: Titaanidioksidipinnoite, poikkileikkauskuvat a) pinnoitteen rakenne ja b) granulaattien pinnoittuminen

EDS-laitteella tutkitut titaanidioksidipinnoitteen ja kiven alkuainekoostumukset on esillä kuvassa 39. Pinnoite sisältää titaania.

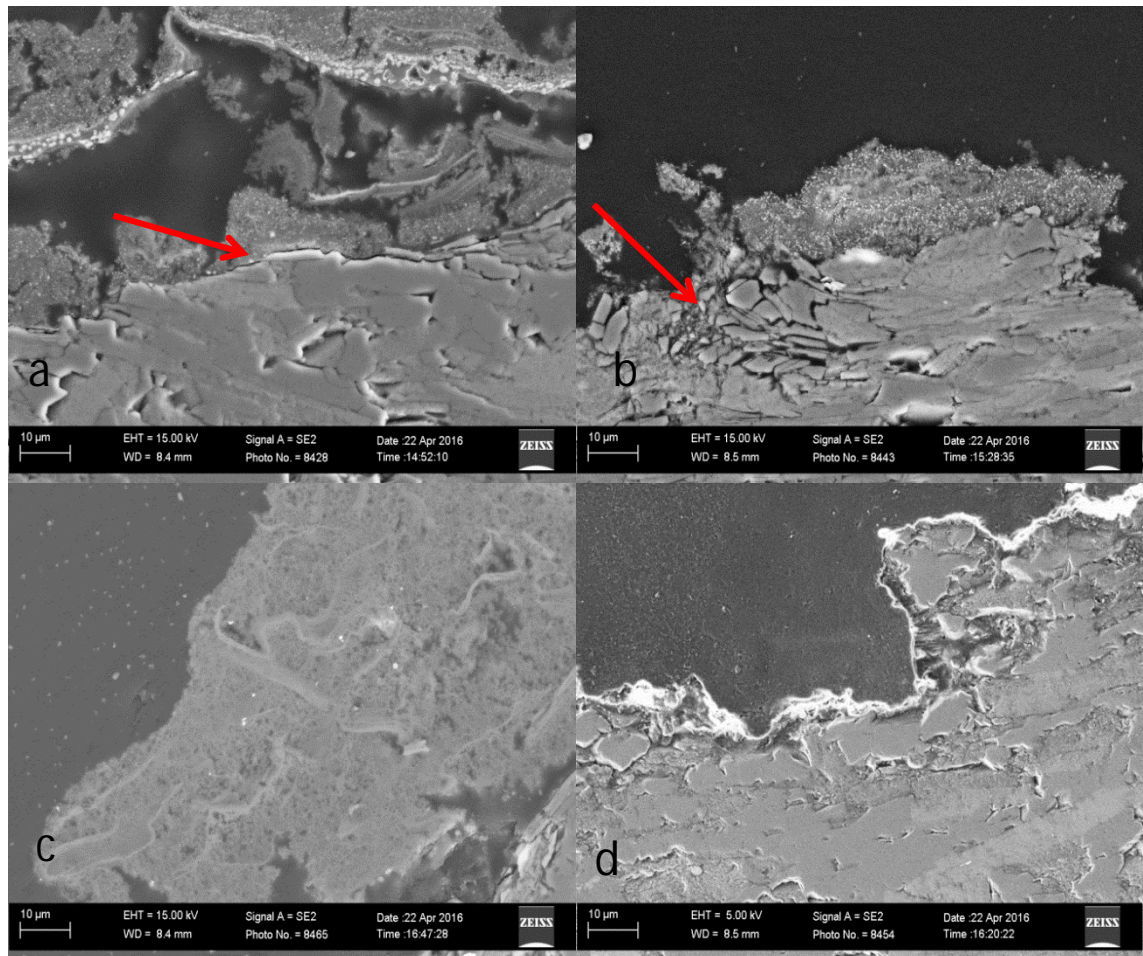


Kuva 38: Titaanidioksidipinnoitteen EDS-tarkastelu

Titaanin määrä pinnoitteessa ei ole kovin suuri, se vaihtelee spektreittäin välillä 0,90–5,76 p- %. Titaanidioksidipinnoitteen ja kiven rajalta otetut spektrit voivat sisältää kiven ja pinnoitteen alkuaineita. Tästä johtuen kiven osuus pienentää titaanin massaprosenttiosuutta.

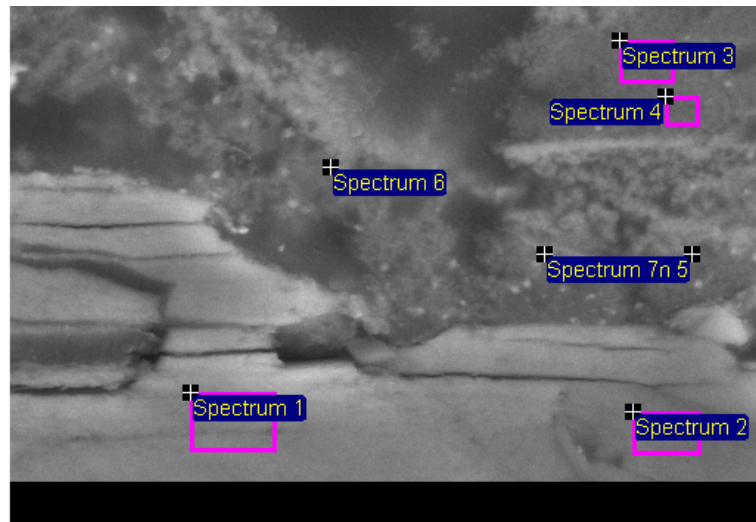
6.5.3 Kuparisuolapinnoitteet

Kuvaan 40 on kerätty kuparisuola 1-pinnoitteisten kivisirotepartikkelien SEM-kuvat eri valmistusparametrein. Kaikkien suurennos on keskenään sama. Kivisirotepartikkelin ja pinnoitteen välinen rajapinta on esitetty kuvassa 40a punaisella nuolella. Kuvaan 40b on merkattu kiven halkeilu punaisella nuolella. Kuvassa 40d pinnoitteen ja partikkelin rajapinta ei ole selkeä. Kuvissa vaaleana näkyvät alueet pinnoitteessa ovat pinnoitteessa esiintyvää kuparia. Kuvista voidaan nähdä kuparin määrän ero optisesti. Vaaleanharmaa pinnoitteen osuus on sideainetta.



Kuva 39: Kuparisuola 1-pinnoitteet (poikkileikkauskuvat, kaikissa sama suurennos) parametrein a) matala sideainepitoisuus, matala lämpötila b) matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila c) korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila ja d) korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila

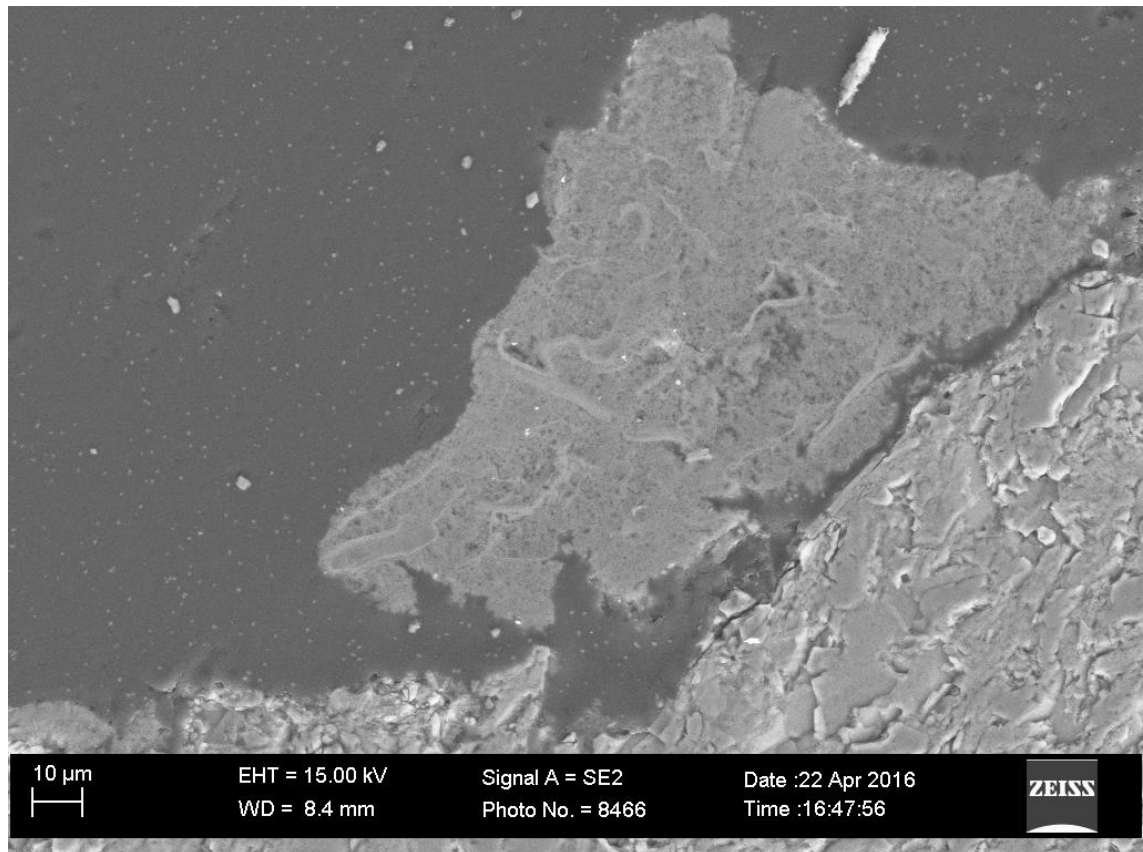
Kuparisuola 1-pinnoitettujen (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) kivisirotepartikkelien EDS-tarkastelu voidaan nähdä kuvasta 41. Kuparia esiintyy tasaisesti noin 20–30 % pinnoitteen alueella otetuista spektreistä 3–7. Spektrit 1 ja 2 on otettu kivipartikkelin leikkauspinnasta.



| | | 10µm | | | | | | | | | | | Electron Image 1 | |
|------------|-----------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------------------|--------|
| Spectrum | In stats. | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Cu | Total |
| Spectrum 1 | Yes | 14.71 | 37.37 | | 5.63 | 8.30 | 15.44 | | 5.87 | | 0.88 | 11.80 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 15.56 | 41.22 | | 1.10 | 11.06 | 24.09 | | 5.78 | | | 1.19 | | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 42.17 | 25.30 | 2.91 | | | 9.31 | 0.45 | | | | | 19.87 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 42.30 | 24.03 | 3.51 | | | 9.63 | 0.38 | | | | | 20.15 | 100.00 |
| Spectrum 5 | Yes | 37.49 | 24.58 | | | 0.55 | 7.92 | | | | | | 29.45 | 100.00 |
| Spectrum 6 | Yes | 41.59 | 23.89 | | | | 8.71 | 0.36 | | | | | 25.45 | 100.00 |
| Spectrum 7 | Yes | 39.31 | 19.76 | | | 0.31 | 9.39 | 0.38 | | 0.33 | | | 30.53 | 100.00 |
| Max. | | 42.30 | 41.22 | 3.51 | 5.63 | 11.06 | 24.09 | 0.45 | 5.87 | 0.33 | 0.88 | 11.80 | 30.53 | |
| Min. | | 14.71 | 19.76 | 2.91 | 1.10 | 0.31 | 7.92 | 0.36 | 5.78 | 0.33 | 0.88 | 1.19 | 19.87 | |

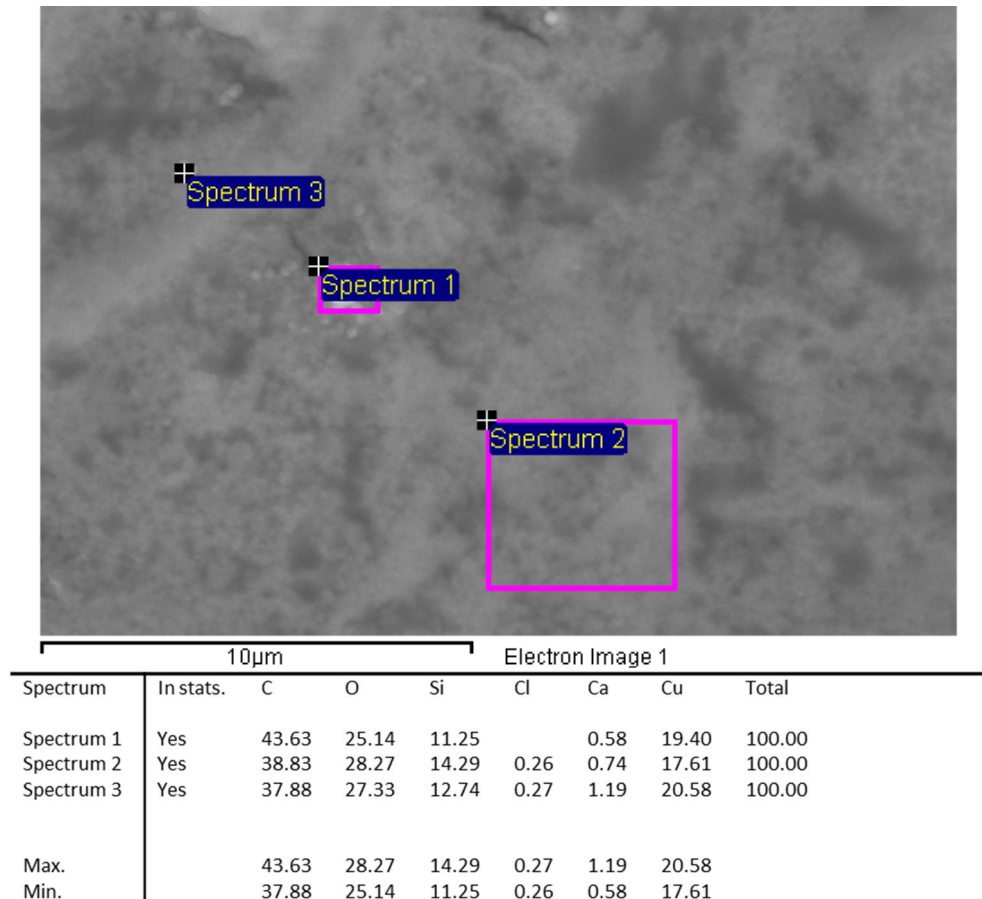
Kuva 40: Kuparisuola 1-pinnoitteen (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) EDS-tarkastelu

Kuvassa 42 on suurennos kuparisuola 1 (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila). Siitä voidaan huomata, että pinnoite ei ole tasaisesti kiinni kivipartikkelin pinnassa, ja että vaaleana näkyvien kuparialueiden määrä on hyvin pieni.



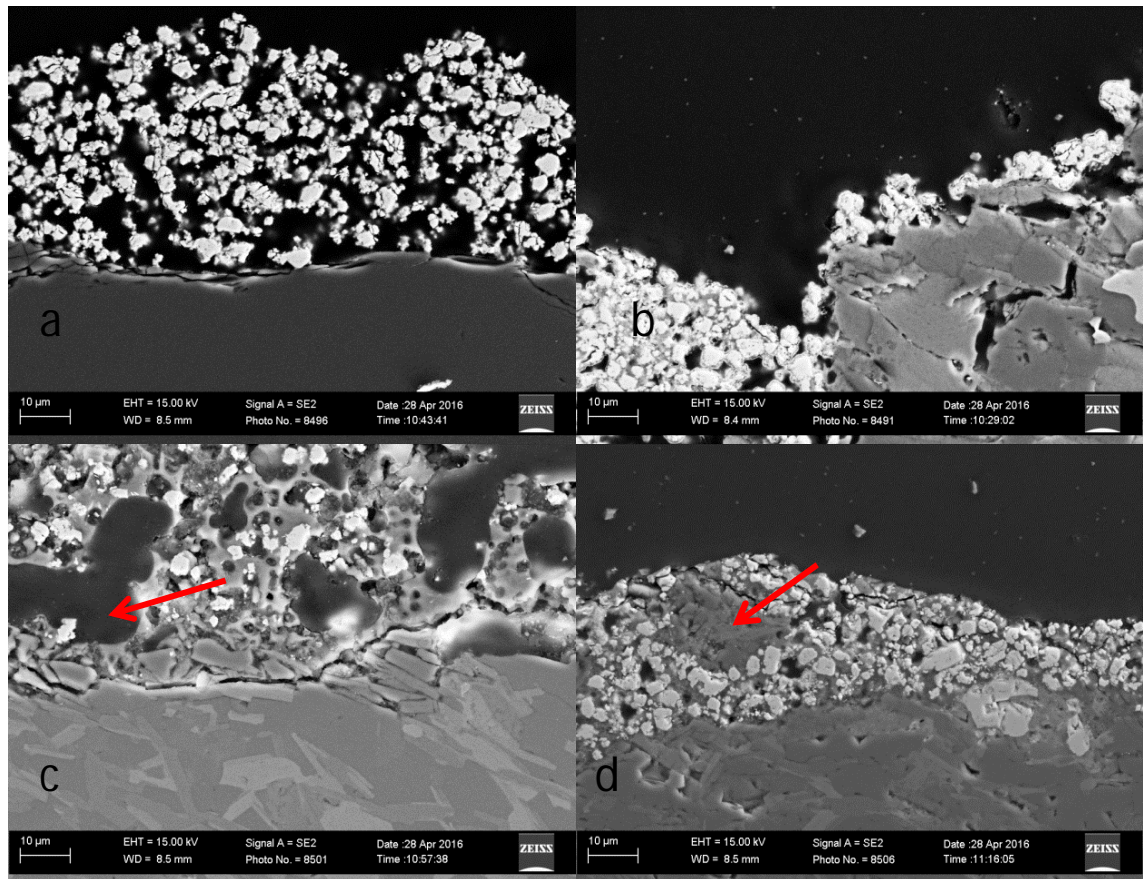
Kuva 41: Kuparisuola 1 (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila), poikkileikkauskuva

EDS-mittauksissa, jotka löytyvät kuvasta 43, kuparisuola 1-pinnoitteesta (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila) löytyy kuitenkin kuparia suurusluokassaan yhtä paljon, kuin kuvan 41 EDS-mittauksissa. Kaikki spektrit 1–3 on otettu pinnoitteen alueelta.



Kuva 42: Kuparisuola 1-pinnoitteen (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila) EDS-tarkastelu

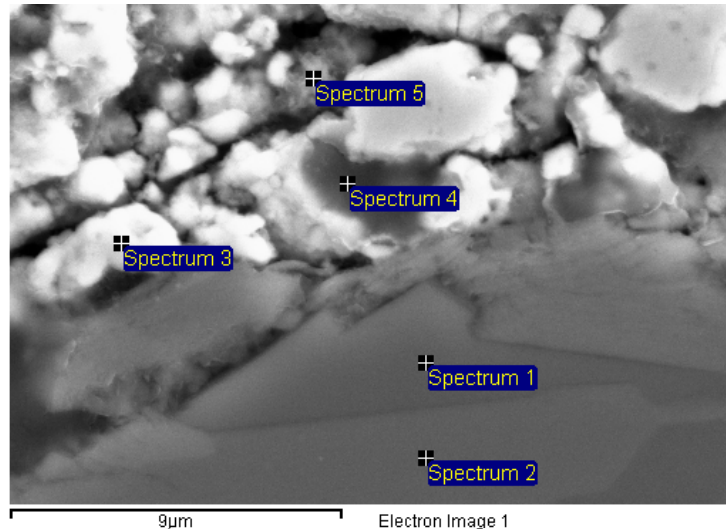
Kuvaan 44 on kerätty Kuparisuola 2-pinnoitteisten kivisirotepartikkelien SEM-kuvat eri valmistusparametrein. Kaikkien suurenno on keskenään sama. Kuvista voidaan nähdä vaaleiden kuparialueiden pyöreä muoto. Niiden väliset tummemmat alueet ovat pinnoitteen sideainetta. Kuvassa 44d pinnoitteen sisälle on jäänyt pieni kivisirotepartikkeli. Se on merkattu punaisella nuolella.



Kuva 43: Kuparisuola 2 pinnoitteet (poikkileikkauskuvat, kaikissa sama suurennos) parametrein a) matala sideainepitoisuus, matala lämpötila b) matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila c) Korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila ja d) korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila

Kuvassa 44 c voidaan nähdä mustia alueita pinnoitteen keskellä. Yksi on merkattu punaisella nuolella. Ne ovat näytteenvalmistukseen käytettyä epoksia.

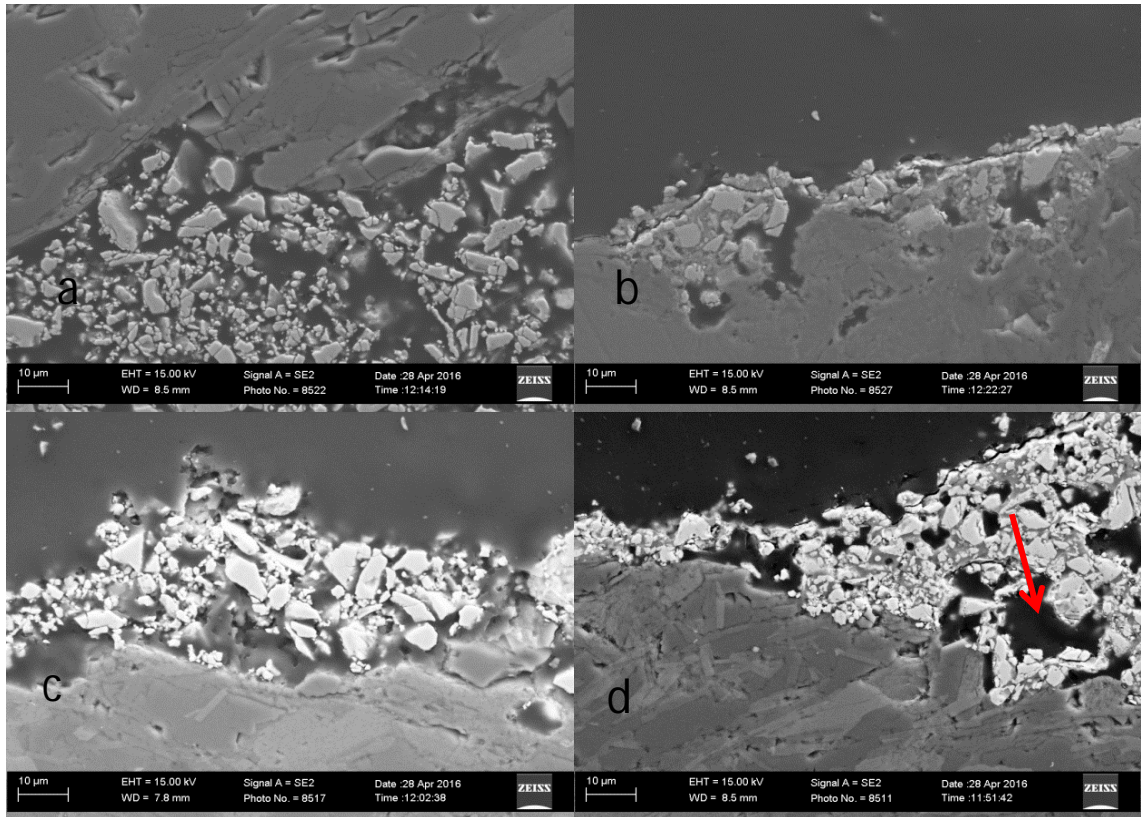
Kuparisuola 2-pinnoitettujen (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) kivisirotepartikkelien EDS-tarkastelu voidaan nähdä kuvasta 45. Huomattavaa siinä on spektri 4:n sisältämä hiilen ja kloridin määrä. Hiilen määrä on 52,66 p- %. Se on otettu kohdasta, jossa on optisesti tarkasteltuna epoksia. Spektri 3 on otettu vaaleasta pinnoitteen kohdasta ja sisältää pääosin kuparia.



| Spectrum | In stats. | C | O | Mg | Al | Si | Cl | K | Ca | Fe | Cu | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | 9.92 | 50.37 | | | 39.71 | | | | | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | | 48.06 | 0.49 | 18.01 | 24.01 | | 8.38 | | 1.05 | | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 10.44 | 15.19 | | | | 0.48 | | | | 73.88 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 52.66 | 13.64 | | | 2.89 | 0.35 | | | | 30.45 | 100.00 |
| Spectrum 5 | Yes | 17.97 | 21.55 | | 0.37 | 3.58 | | | 0.41 | | 56.12 | 100.00 |
| Max. | | 52.66 | 50.37 | 0.49 | 18.01 | 39.71 | 0.48 | 8.38 | 0.41 | 1.05 | 73.88 | |
| Min. | | 9.92 | 13.64 | 0.49 | 0.37 | 2.89 | 0.35 | 8.38 | 0.41 | 1.05 | 30.45 | |

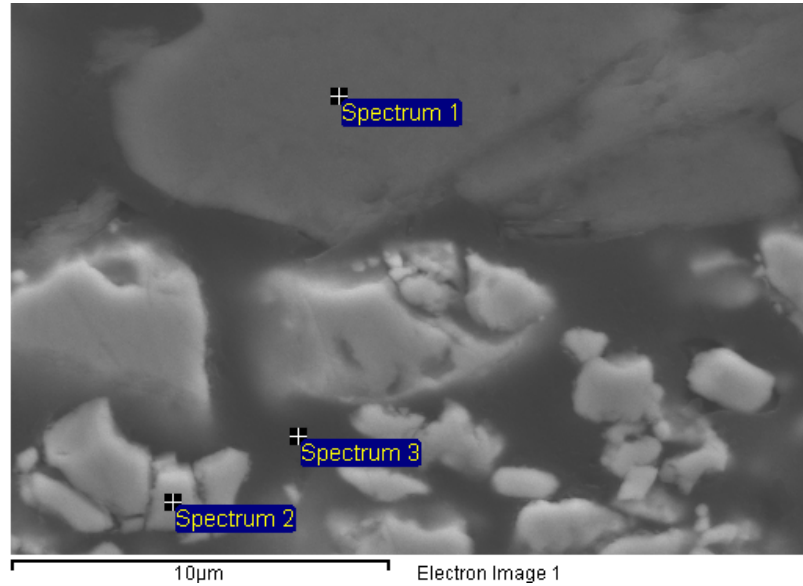
Kuva 44: Kuparisuola 2-pinnoitteen EDS-tarkastelu

Kuvaan 46 on kerätty kuparisuola 3-pinnoitteisten kivisirotepartikkelien SEM-kuvat eri valmistusparametrein. Kuvien suurennos on keskenään sama. Kuvista voidaan nähdä vaaleiden kuparialueiden kulmikas muoto. Kuparialueiden välissä voidaan huomata harmaita alueita, jotka ovat sideainetta. Erityisesti kuvassa 46d voidaan nähdä mustia epoksialueita pinnoitteessa ja yksi on merkattu punaisella nuolella. Optisesti tarkasteltuna kaikki pinnoitteet a–d ovat kiinnittyneet hyvin kivisirotepartikkelin pintaan.



Kuva 45: Kuparisuola 3 pinnoitteet (poikkileikkauskuvat, kaikissa sama suurennos) parametrein a) matala sideainepitoisuus, matala lämpötila b) matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila c) korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila ja d) korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila

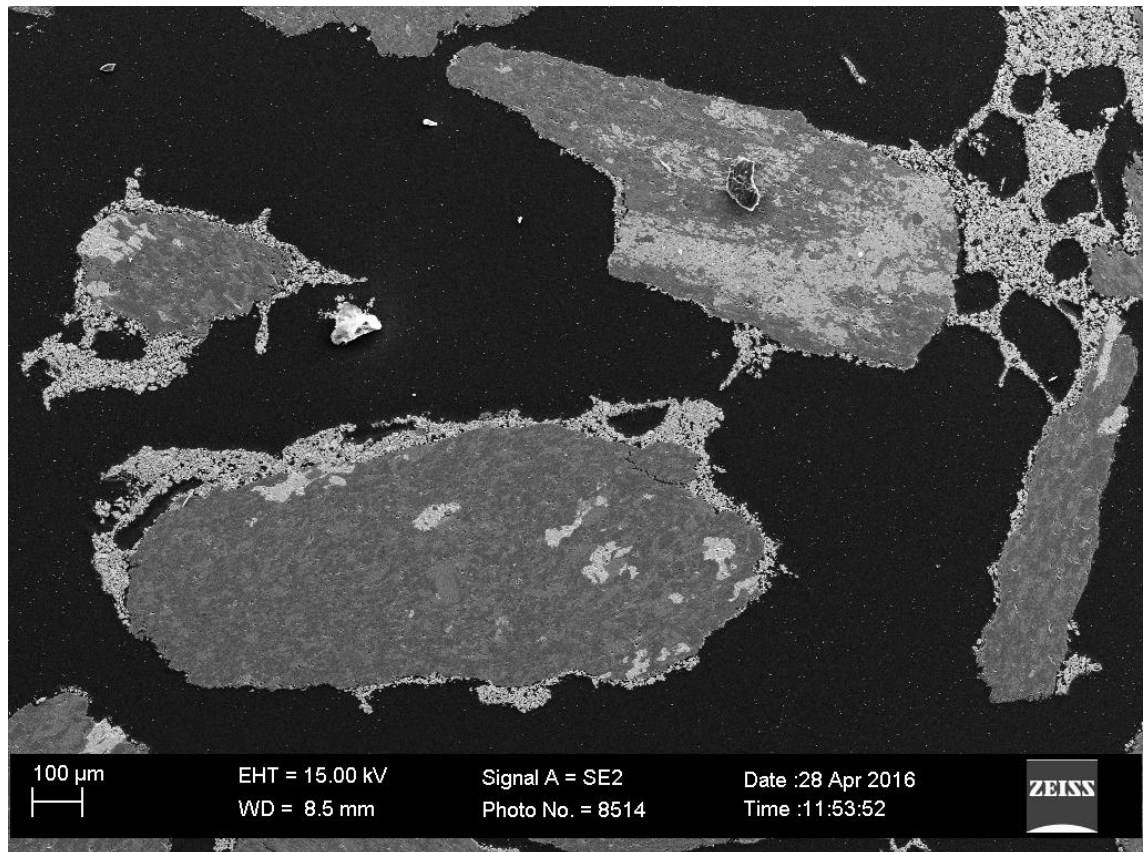
Kuparisuola 3-pinnoitettujen (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) kivisirotepartikkelien EDS-tarkastelu voidaan nähdä kuvasta 47. Pinnoitteen vaalea osa sisältää pääosin kuparia. Spektri 3 sisältää hiiltä ja klooria, joten kohta sisältää näytteenvalmistuksessa käytettyä epoksia.



| Spectrum | In stats. | C | O | Mg | Al | Si | Cl | Fe | Cu | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | 5.74 | 46.32 | 7.57 | 11.27 | 11.15 | | 17.94 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 11.28 | 11.99 | | | | | | 76.72 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 60.78 | 12.31 | | | 0.47 | 0.68 | | 25.76 | 100.00 |
| Max. | | 60.78 | 46.32 | 7.57 | 11.27 | 11.15 | 0.68 | 17.94 | 76.72 | |
| Min. | | 5.74 | 11.99 | 7.57 | 11.27 | 0.47 | 0.68 | 17.94 | 25.76 | |

Kuva 46: Kuparisuola 3-pinnoitteen EDS-tarkastelu (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila)

Kuvassa 48 on Kuparisuola 3 (korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila). Siinä pinnoite on tarttunut useampaan kivisirotepartikkeliin ja pitää ne kiinni toisissaan. Kuparisuolapinnoite on kiven pinnassa myös tasaisesti kiinni. Verkottuneessa rakenteessa voidaan nähdä suuria mustia alueita, jotka ovat pinnoitteen koloihin muodostunutta epoksia.

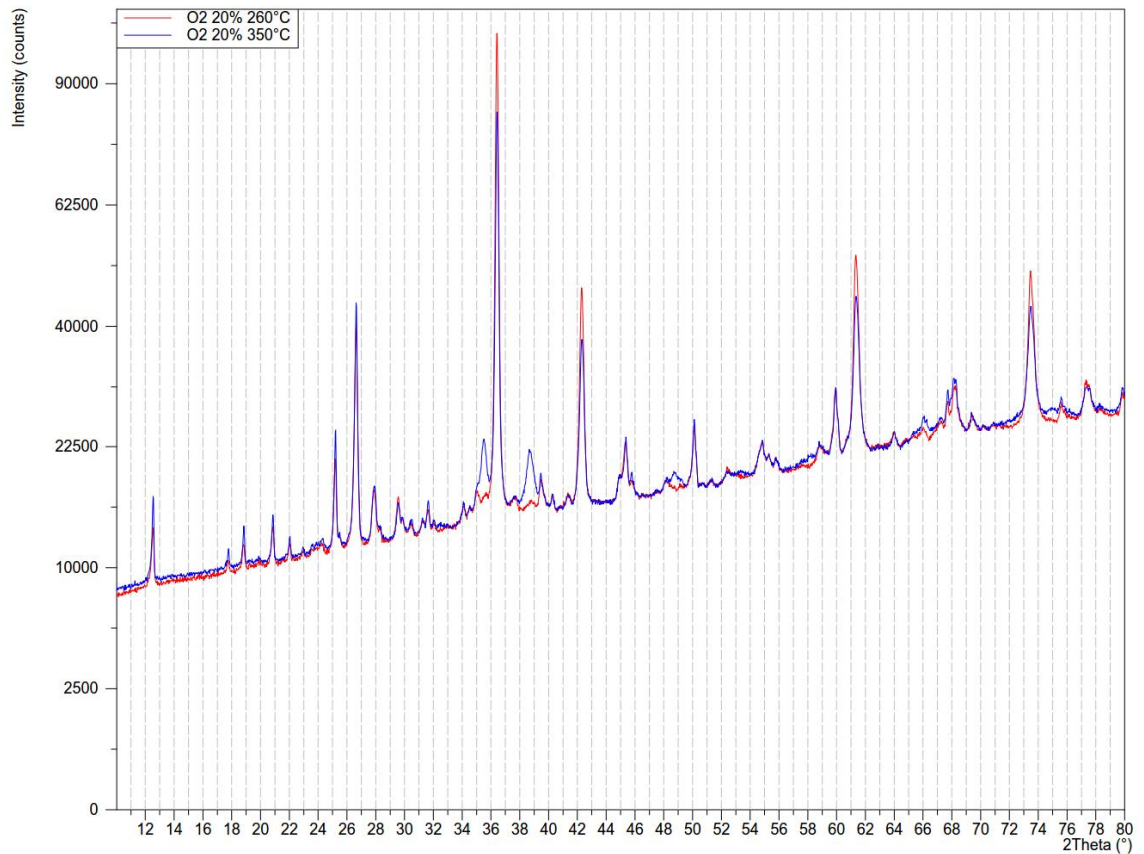


Kuva 47: Kuparisuola 3-pinnoite (korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila), poikkileikkauskuva, pinnoitteen verkottuminen

Kaikkien kuparipinnoitteiden, joilla on eri valmistusparametrit, SEM-kuvat (kaikissa keskenään sama suurennos) voidaan nähdä liitteestä B. Sieltä voidaan nähdä tarkemmat pinnoitteen paksuudet ja pinnoitteen tasaisuus. Myös muut EDS-tarkastelut nähdään liitteestä B. Liitteestä B voidaan nähdä, että pinnoitteiden alkuainekoostumus vaihtelee.

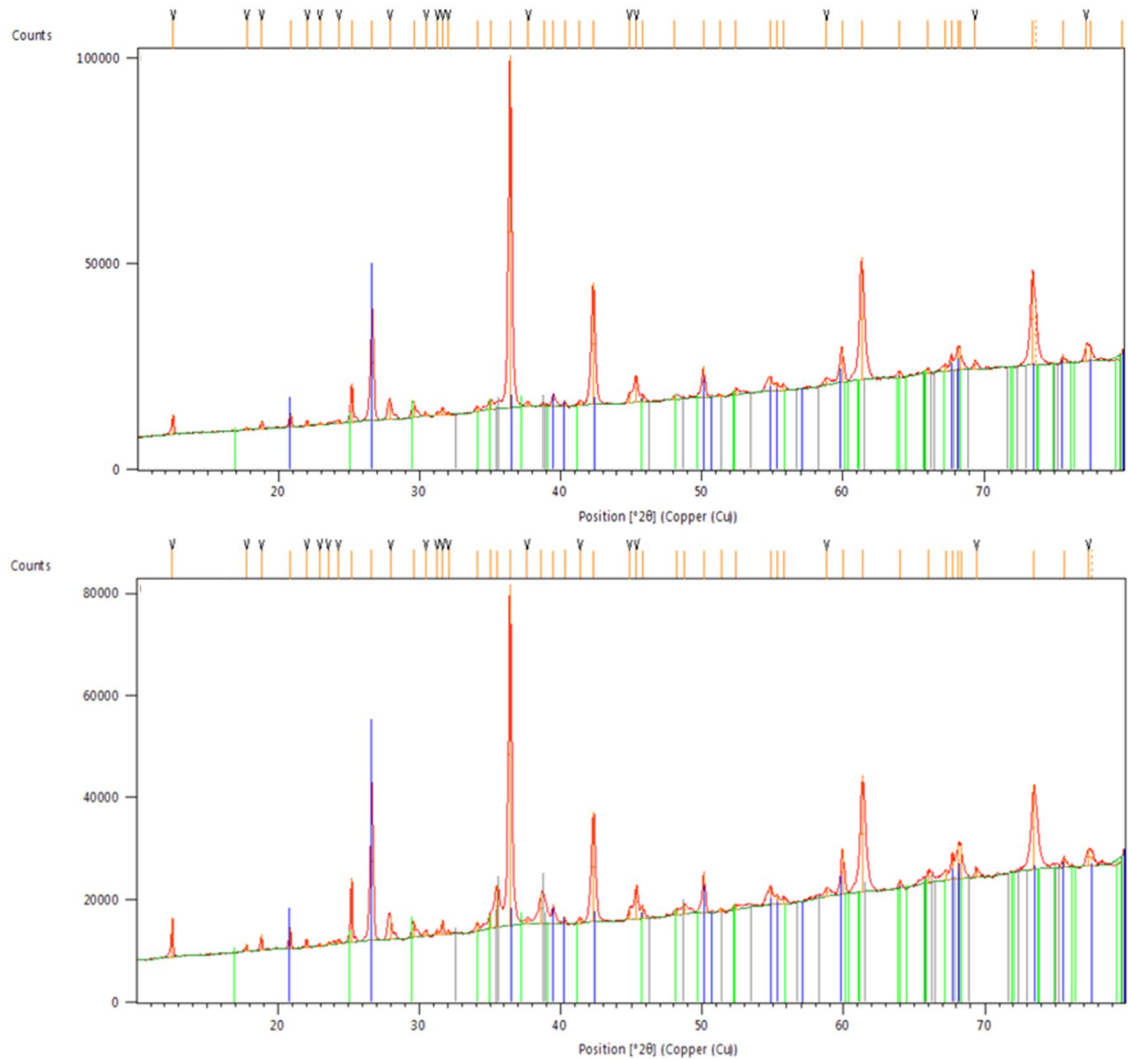
6.6 Röntgendiffraktometria (XRD)

Röntgendiffraktometrin mittauskäyrät on kerätty liitteeseen C. Käyrissä on mitattu intensiteetti 2θ suhteen. Kuvassa 49 voidaan nähdä Kuparisuola 3-pinnoitettujen kivisirotepartikkelien (matala sideainepitoisuus matala ja korkea lämpötila) käyrät ja niiden erot kohdissa (2θ) 35° , 39° ja 49° . Muuten käyrät noudattavat keskenään samaa linjaa, piikit esiintyvät samoissa kohdissa ja piikkien intensiteetti eroaa vain hieman.



Kuva 48: XRD-mittauskuvio Kuparisuola 2-pinnoitteille (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila ja matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila)

Kuvassa 50 on ylhäällä kuvattu Kuparisuola 3-pinnoite matala sideainepitoisuus, matala lämpötila ja alhaalla matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila niihin sopivien röntgenkorttien kanssa. Huomattavaa on, että kvartsi on kuvattu sinisillä, natriumsilikaatti vihreillä ja kuparioksidi harmailla piikeillä.



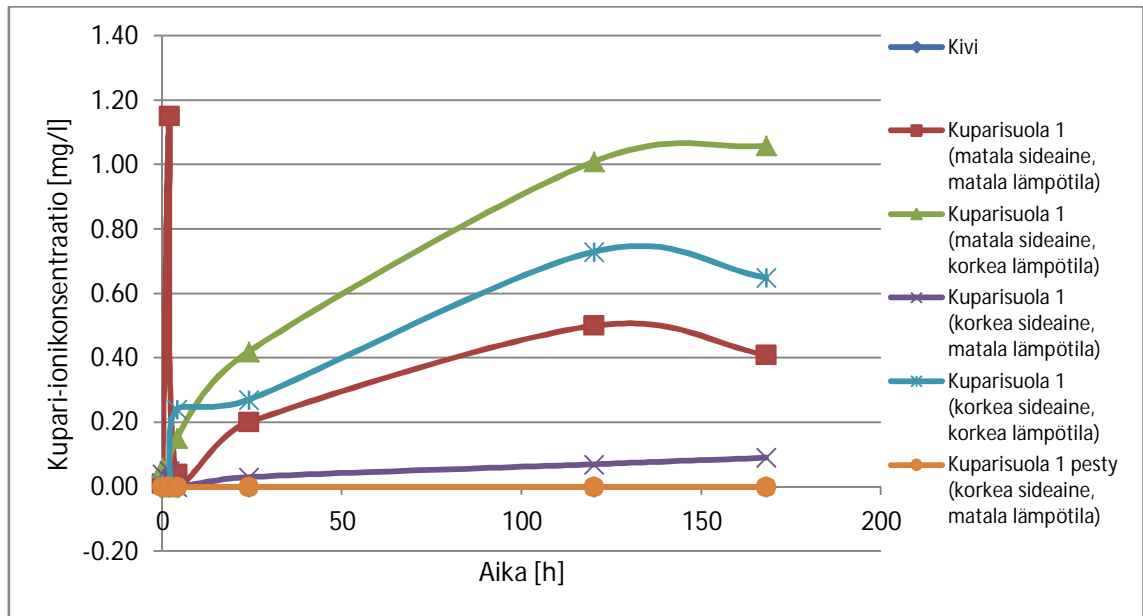
Kuva 49: XRD-mittaukset Kuparisuola 2-pinnoitteille (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila ja matala sideainepitoisuus, korkea lämpötila), röntgenkortit kvartsi, CuO, natriumsilikaattioksidi

Kuvasta 50 nähdään, että harmaat kuparioksidin piikit osuvat käyrissä niihin kohtiin, jotka näkyvät kuvassa 49 eroavaisuuksina kahden käyrän välillä. Kvartsin ja natriumsilikaattioksidin piikit sopivat molempiin käyriin hyvin.

6.7 AAS-liuotusmittaukset

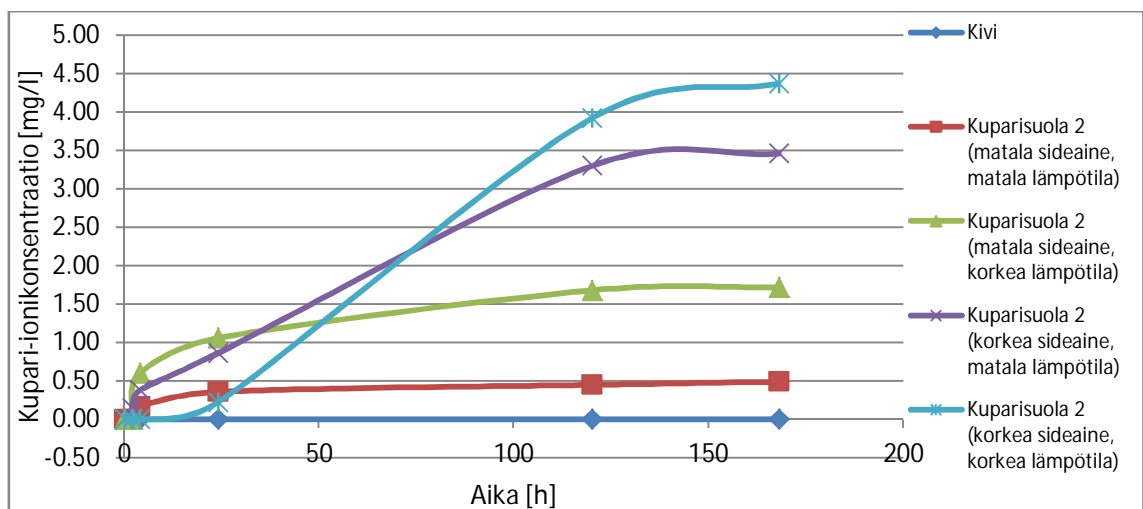
AAS-mittauksissa laitteen polttoliekki oli vettä mitattaessa puhdas sininen, mutta kuparipinnoitettuja kivisirotepartikkeleita sisältäviä vesiliuoksia mitattaessa keltainen, josta voitiin päätellä, että vesiliuoksessa oli myös natriumioneja. Kuvaan 51 on kerätty data kuparisuola 1-pinnoitteisten kivisirotepartikkeliin liuotusmittauksista. Kupari-ionikonsentraatio on esitetty ajan funktiona ja pinnoittamaton kivisirotepartikkeli toimii referenssisuorana. Kuvasta 51 voidaan nähdä, että kuparikonsentraatiot nousivat enimmillään n. 1 mg/l asti. Pinnoitteista, joissa käsittelylämpötila oli suurempi, on liuennut enemmän kupari-ioneja. Toisaalta myös pinnoitteista, joissa sideainen määrä

oli suurempi, on liennut enemmän kupari-ioneja verrattuna vastaaviin, joissa sideaineen määrä oli pienempi. Näytteen kuparisuola 1 (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) toista mittapistettä voidaan pitää mittavirheenä.



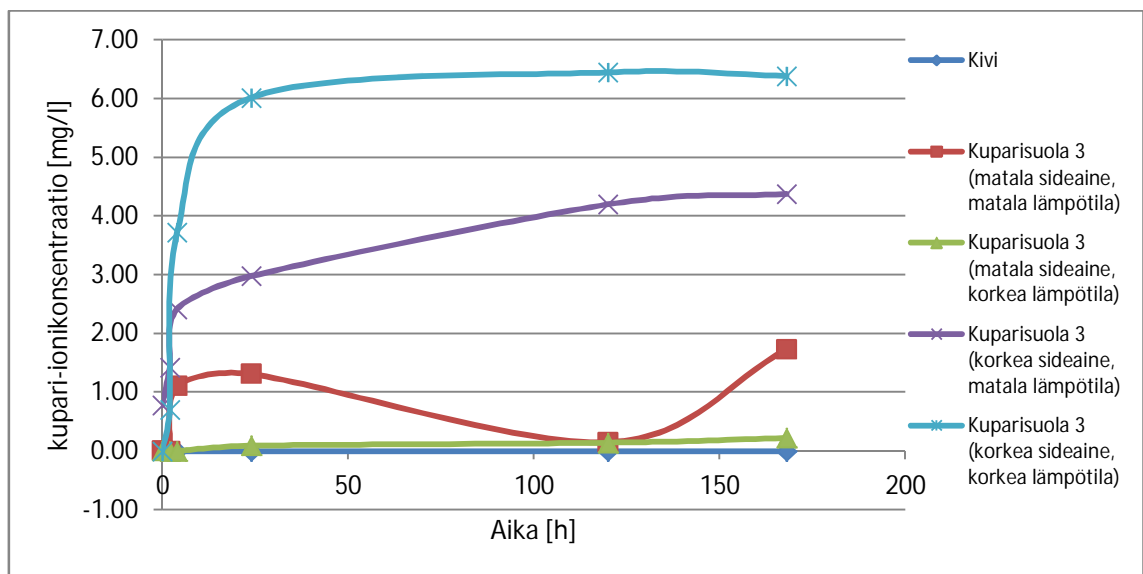
Kuva 50: Kuparisuola 1 AAS-mittaustulokset

Kuvaan 52 on kerätty data Kuparisuola 2-pinnoitteisten kivisirotepartikkelien liuotusmittauksista. Kupari-ionikonsentraatio on esitetty ajan funktiona ja pinnoittamaton kivisirotepartikkeli toimii referenssisuorana. Lopulliset kupari-ionikonsentraatiot vaihtelivat välillä 0–4,4 mg/l. Kupari-ioneja liukeni eniten näytteistä, joissa sideaineen pitoisuus oli suurempi. Lämpökäsittely vaikutti siten, että suuremmassa käsittelylämmössä olleista näytteistä kupari-ioneja liukeni enemmän verrattuna matalamman lämpökäsittelyn näytteisiin.



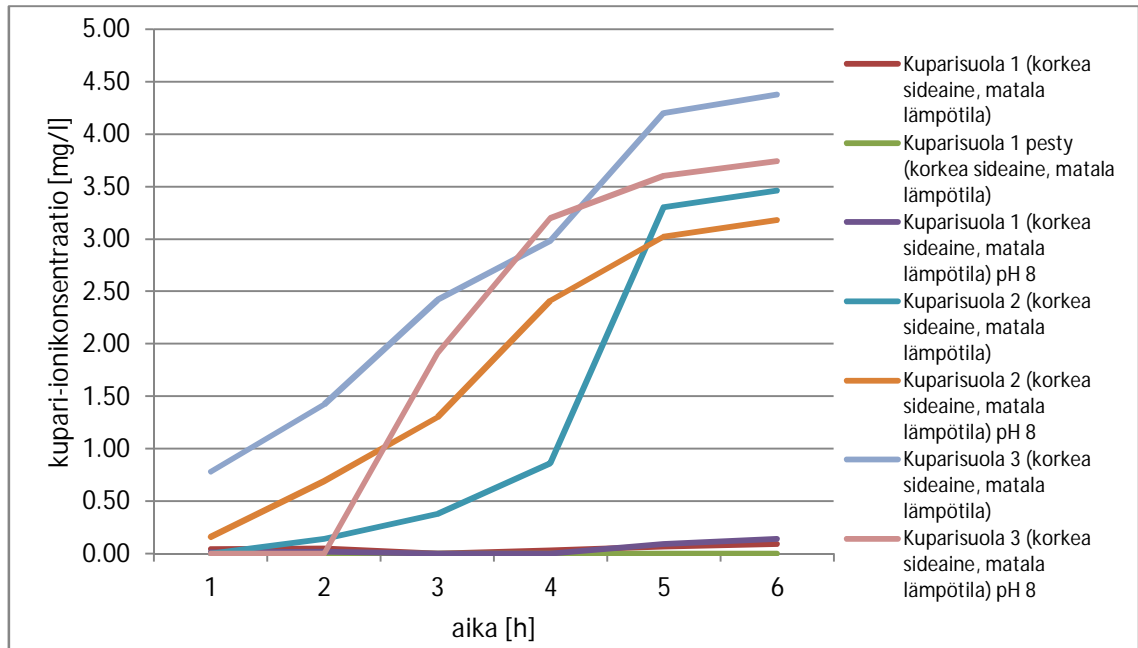
Kuva 51: Kuparisuola 2 AAS-mittaustulokset

Kuvaan 53 on kerätty data kuparisuola 3-pinnoitteisten kivisirotepartikkelien liuotusmittauksista. Kupari-ionikonsentraatio on esitetty ajan funktiona ja pinnoittamaton kivisirotepartikkeli toimii referenssisuorana. Kuparisuola 3 (matala sideainepitoisuus, matala lämpötila) pistettä ajanhetkellä 120 h voidaan pitää mittavirheenä. Lopullinen kupari-ionikonsentraatio vaihteli näytteiden välillä paljon. Suurin kupari-ionikonsentraatio (6,4 mg/l) oli näytteessä kuparisuola 3 (korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila). Kupari-ionikonsentraatio oli suurempi näytteissä, joiden sideainepitoisuus oli suurempi. Suurempi käsittelylämpötila lisäsi kupari-ionien liukenemista.



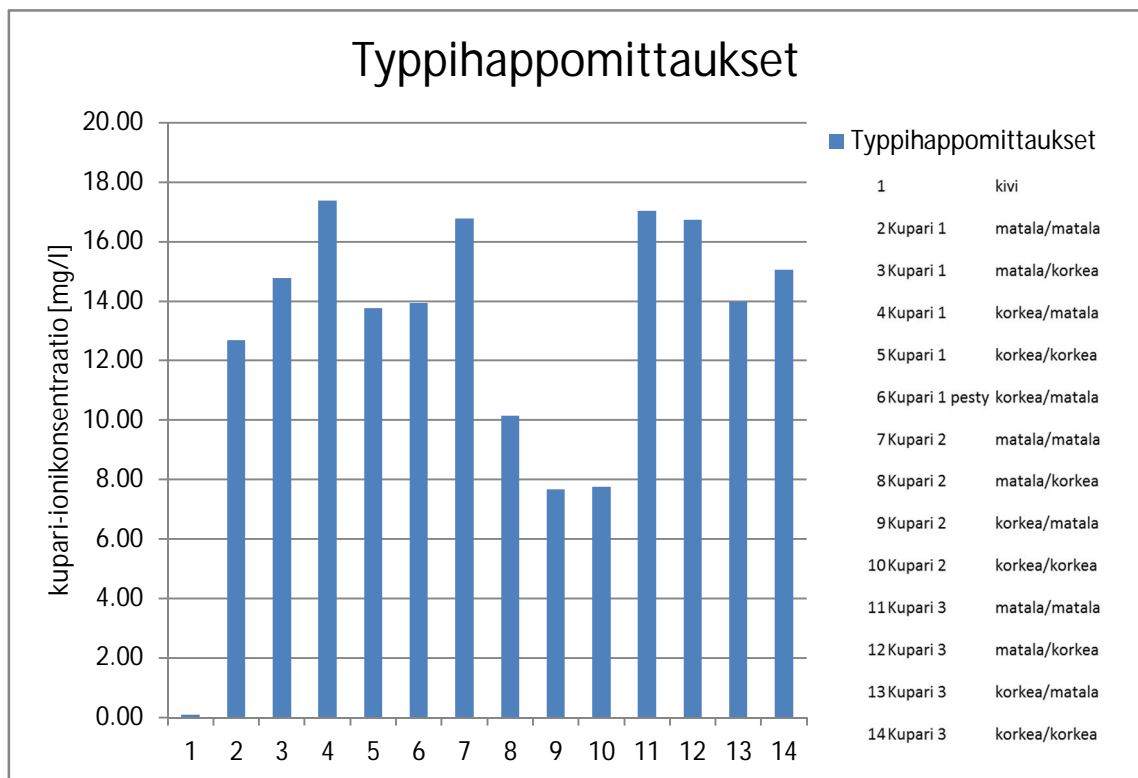
Kuva 52: Kuparisuola 3 AAS-mittaustulokset

Kuvaan 54 on kerätty data kivisirotepartikkelien liuotusmittauksista eri alku-pH:n arvoilla. Kupari-ionikonsentraatio on esitetty ajan funktiona ja pinnoittamaton kivisirotepartikkelimittaus toimii referenssisuorana. Huomattavaa on se, että alemman alku-pH:n liuosten kupari-ionikonsentraatio oli suurempi ajanhetkellä 168 h. Kupari-ionikonsentraatio oli kuitenkin suunnilleen samassa kokoluokassa samalla näytteellä eri pH:n arvoissa. Kuparisuola 1 valitusta näytteestä liukeni kaikilla pH:n arvoilla hyvin vähän kupari-ioneja, joten on vaikea arvioida pH:n vaikutusta liukenemiseen kuparisuola 1-näytteen kohdalla.



Kuva 53: AAS-mittaukset, pH:n vaikutus

Erittäin happamassa liuoksessa pidettyjen näytteiden kupari-ionikonsentraatio 24 h kuluttua on kerätty kuvaan 55. Saatua kuparikonsentraatiota voidaan pitää kokonaiskuparikonsentraationa, joka näytteistä voi liueta. Kuparisuola 2-pinnoitteiden, jotka sisälsivät suuren sideainepitoisuuden, kupari-ionikonsentraatio on alhaisimmalla tasolla.



Kuva 54: AAS-mittaukset, kokonaiskuparikonsentraatio

Eniten kupari-ioneja liukeni kuparisuolasta 1 (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila). Näytteestä ei muissa mittauksissa saatu suuria kupari-ionikonsentraatioita. Typpihappomittauksissa muistakin pinnoitenäytteistä liukeni kupari-ioneja suuria määriä.

Kuparisuolojen 2 ja 3 pitkäaikaisliuotuksissa kuparia liukeni enimmillään 14,44 mg/l (kuparisuola 2) ja 13,58 mg/l (kuparisuola 3). Pitkäaikaisliuotuksen tulokset on kerätty taulukkoon 7. Huomattavaa pitkäaikaisliuotuksissa on se, että pinnoitettujen kivisirotepartikkelien määrä oli 4,00 g.

Taulukko 6: AAS-pitkäaikaisliuotukset kuparisuoloille 2 ja 3

| | Kuparisuola 1 | Kuparisuola 2 |
|-------|---|---|
| | korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila | korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila |
| | kupari c [mg/l] | |
| 13.4. | liuotusten alkaminen | |
| 20.4. | 14.44 | 13.58 |
| 27.4. | 13.97 | 12.24 |

AAS-mittausten yhteydessä vesiliuoksista mitatut pH:n arvot voidaan nähdä liitteestä D. Vain alku-pH oli määritelty ja pH sai vapaasti muuttua mittausten edetessä. Kuparisuolapinnoitteita sisältävien vesiliuosten pH nousi hyvin emäksiseksi.

7. TULOSTEN TARKASTELO

Näytteille tehtiin pH-mittauksia, AAS-liuotusmittauksia, fotoaktiivisuusmittauksia ja niitä tutkittiin SEM-laitteella, XRD-laitteella ja optisesti. Tässä kappaleessa tarkastellaan mittauksissa saatuja tuloksia ja niiden syitä.

7.1 pH-mittaukset

Tehdyissä kattolaattojen vesiliuoksen pH-mittauksissa selvisi, että kattolaatta muuttaa vesiliuoksen pH-arvoa emäksiseen suuntaan. Yleisesti kaikilla kattolaatoilla nousua oli havaittavissa lähes yhtä paljon, joka voi johtua bitumin sisältämästä täyteaineesta, kalsiumkarbonaatista. Suurin muutos emäksiseen suuntaan oli havaittavissa vesiliuoksessa, joka sisälsi nikkelisulaton kuonaa kivisirotteenaan. Kiven ominaisuudet voivat myös vaikuttaa veden pH:n muutokseen, sillä pinnoitettuja kivisirotepartikkeleita sisältävän kattolaatan vesiliuoksen pH:n nousu oli kaikkein pienintä. Pinnoite voi pienentää kivisirotteen emäksistä vaikutusta pH:n arvoon. pH-mittausten perusteella päätettiin kuparipinnoitepartikkeleja sisältävien liuosten alku-pH:n arvot AAS-liuotuskokeissa, jotka esiteltiin luvussa 5.8.

7.2 Titaanidioksidipinnoite

Titaanidioksidipinnoitteen paksuus oli tasainen ja se oli n. 10–20 μm . SEM-kuvista ja EDS-tarkastelun avulla voidaan nähdä, että kivien päällä oleva pinnoite sisälsi titaanidioksidia ja että se oli hyvin kiinnittynyt kiven pintaan. Mahdollisia halkeamia tai huokoisuutta ei ollut havaittavissa.

Kvalitatiivisissa fotoaktiivisuusmittauksissa titaanidioksidin osoitettiin olevan fotoaktiivinen, sillä pinnoitettujen kivisirotepartikkelien päälle pudotettu Resazurini-liuos vaihtoi väriä sinisestä punertavaksi UV-säteilytyksen aikana. Mittaus on kuitenkin kvalitatiivinen, eikä tarkasti kerro mitään fotoaktiivisuuden voimakkuudesta.

Kvantitatiivisessa mittauksessa titaanidioksidilla pinnoitetut ja pinnoittamattomat kivisirotepartikkelit adsorboivat molemmat metyleeninsinistä huomattavasti. Pimeäadsorptio tapahtui ilman UV-säteilytystä ja on siten materiaalin ominaisuus. Suuresta adsorptiosta johtuen kvantitatiivisen mittauksen tulos ei ole yksiselitteinen. Pinnoittamattomat partikkelit adsorboivat metyleeninsinistä huomattavasti pinnoitettuja enemmän, joten pinnoite esti metyleeninsinisen adsorptiota. Pinnoittamattomien kivien adsorptiokyky voi johtua niiden negatiivisesta pintavarauksesta, sillä metyleeninsininen on kationinen väriaine. Koska kattolaattojen pH-mittauksissa huomattiin pH:n nousua,

voidaan metyleeninsinisen ja pH-mittausten perusteella päätellä, että kivien pinnat ovat negatiivisesti varautuneita. pH:n nousu vesiliuoksessa johtuu osaksi kivien kyvystä adsorboida positiivisesti varautuneita vetyioneja $[H^+]$. Pinnoitetuissa kivisirotepartikkeleissakin tapahtui pimeäadsorptiota, joka voi johtua pinnoitteen valmistuksessa pinnoitteeseen jääneistä halkeamista. Titaanidioksidipinnoitteen lämpökäsittelyn aikana halkeamien muodostuminen on mahdollista. Tällöin metyleeninsininen pääsee kiven pinnalle ja se voi adsorboitua kiven pinnassa oleviin adsorptiopaikkoihin.

Tuloksista voidaan nähdä, että metyleeninsinisen absorptio pienenee ajan funktiona enemmän titaanidioksidilla pinnoitetuilla kivillä, kun niitä säteilytetään UV-valolla, verrattuna pimeäadsorptioon. Tästä voidaan päätellä, että pinnoitetut partikkelit ovat fotokatalyyttisesti aktiivisia. Huomattavaa on myös se, että käyrien välinen ero pinnoitettujen partikkelien UV-säteilytyksen aikana tehdyissä mittauksissa ja pimeäadsorptiossa on suuri. Pinnoittamattomien kivien kohdalla käyrien ero on huomattavasti pienempi. Pinnoittamattomilla kivillä pimeäadsorptioon ja UV-säteilytyksen aikana tehtyjen mittausten ero voi johtua siitä, että fotokatalyysikokeen näyte pystyi adsorboimaan metyleeninsinistä pimeäadsorptiokokeeseen valittuja kivipartikkeleita paremmin. Näytteessä oli siis enemmän adsorptiopaikkoja. Tutkimuksen mukaan muovinen petrimalja ei adsorboinut metyleeninsinistä, eikä UV-valo hajottanut metyleeninsinistä.

Titaanidioksidipinnoitettujen kivisirotepartikkelien fotoaktiivisuutta voidaan mitata muilla tavoin, tai vaihtamalla hajotettavaa väriainetta, sillä metyleeninsinisen hajotus ei ole kovinkaan soveltuva mittaustapa tutkimuksen näytteille. Jotta voidaan tutkia tarkemmin titaanidioksidipinnoitteen soveltuvuutta antimikrobiaalisena ratkaisuna kumibitumikatteilla, on tutkittava sen vaikutusta mikro-organismeihin. Erityisesti titaanidioksidin vaikutus jäkäliin ja sammaliin on tutkittava, sillä siitä ei ole olemassa tutkimuksia. Lisäksi on tutkittava auringosta tulevan UV-säteilyn voimakkuutta tyypillisellä eliöiden katteen kasvupaikalla, jotta voidaan arvioida säteilytehon riittävyttä fotokatalyysiin.

7.3 Optinen tarkastelu

Optisesti otetuista kattolaattojen kuvista voidaan nähdä, että kivisirotepartikkelit ovat kooltaan pieniä ja hyvin erikokoisia. Sirotepartikkelien väliin jää koloja, joista kumibitumi näkyy. Koska kivet eivät peitä kattoa kokonaan, pinta vettyy bitumiin asti. Esimerkiksi veden mukanaan tuoma aines ja ionit menevät bitumin pintaan asti. Partikkelien välisiin koloihin ja kivien tuomaan pinnanmuodon korkeusvaihteluun on kasvustojen myös hyvä takertua.

Kuparisuola 3-jauheen ja veden kontaktikulman ollessa $114,34^\circ$ eli $> 90^\circ$, voidaan jauheen sanoa olevan hydrofobinen. Hydrofobisesta luonteestaan johtuen jauhe ei reagoinut veden kanssa kuparipinnoitetta valmistettaessa.

7.4 Kuparisuolapinnoitteet

XRD:llä kupari näkyi mittauksissa kaikilla valmistusparametreilla. Verrattaessa eri kuparisuolojen pinnoitteiden käyriä toisiinsa, kuparisuola 2-pinnoitteen kohdalla lämpökäsittelyn ero näkyi. Kun käyriä verrattiin röntgenkortteihin, huomattiin että korkeammassa lämpötilassa käsitelty pinnoite sisälsi selkeästi enemmän kuparioksidia CuO , kuin matalassa lämpötilassa käsitelty näyte. Matalammassa lämpötilassa käsitellyn näytteen voidaan kyllä sanoa sisältävän kuparioksidia, vaikka piikkien intensiteetti olikin pienempi.

SEM-kuvista ja EDS-mittauksista voidaan päätellä, että kaikkien kivisirotepartikkelien pinnalla on pinnoitetta, joka sisältää epäorgaanista sideainetta ja kuparia. Näytteiden välillä oli eroja. Pinnoitteet olivat keskenään eripaksuisia ja kaikki kohdat kivipartikkeleiden pinnoista eivät sisältäneet kuparisuolapinnoitetta. Pinnoitteiden paksuus vaihteli kymmenistä mikrometreistä yli sataan mikrometriin. Eroja oli myös pinnoitteiden koostumuksissa. Kuparisuolaa 1 sisältävien pinnoitteiden kupari oli levittänyt suhteellisen tasaisesti koko pinnoitteen alueelle. Kuparisuola 2-pinnoitteiden kuparialueet olivat pyöreitä ja niiden välissä oli selkeitä alueita sideainetta. Näytteessä Kuparisuola 2 (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila) näkyy selkeitä mustia kohtia pinnoitteen keskellä, jotka ovat syntyneet, kun epoksia on valunut pinnoitteessa olevista huokosista läpi näytteen valmistusvaiheessa. Tästä voidaan siis päätellä, että pinnoite on hyvin huokoinen. Huokoisuus on myös edistänyt kupari-ionien liukenemista AAS-liuotusmittauksissa, joissa huokoisista pinnoitteista kupari-ioneja on liennut kiinteämpiä pinnoitteita enemmän. Samassa kuvassa voidaan nähdä kiven eri faasit erisävyisinä alueina. EDS-tarkastelun perusteella kiven alkuainekoostumus vaihtelee suuresti alueittain.

Kuparisuola 3-pinnoitteiden kuparialueet ovat kulmikkaampia kuin Kuparisuola 2-pinnoitteiden. Tämä voi johtua siitä, että kuparipartikkelit olivat partikkelikooltaan erikokoisia, sekä eroista jauheiden puhtaudessa. Kuparisuola 3-jauhe oli sekä puhtaampaa, että partikkelikooltaan pienempää. Kuparisuola 3-pinnoitteet olivat kiinnittyneet kivipartikkelien pintaan erityisen hyvin epäorgaanisen sideaineen avulla. Tästä nähtiin esimerkki myös kuvassa 48, jossa kivisirotepartikkelit olivat kiinnittyneet toisiinsa pinnoitteen verkkomaisen rakenteen avulla. Pinnoitteiden kiinnittymistä kiven pintaan on kuitenkin hieman haastavaa tutkia, sillä näytevalmistuksessa tehty hionta on voinut vaikuttaa siihen. Esimerkiksi puhdas kivi oli reunastaan vahingoittunut luultavasti hionnan aikana.

Kuparisuola 1 (korkea sideainepitoisuus, matala lämpötila)-pinnoite ei näyttänyt sisältävän juurikaan kuparia ja sitä esiintyikin irrallaan epoksin joukossa. EDS-mittausten perusteella kuparia kuitenkin oli pinnoitteessa noin 20 p- %. Sama kuparisuola 1-pinnoite näkyi AAS-liuotusmittauksissa pinnoitteena, josta irtosi kupari-ioneja tarkkailuajana vain vähän (0,09 mg/l). Tästä voidaan päätellä, että joko EDS-mittauksissa mittakohta on sattumalta ollut sellainen, joka sisälsi normaalin määrän kuparia tai sideaine on sitonut kuparisuolan niin hyvin, että kupari on täysin sideaineen ympäröimänä rakenteessa, eikä pysty liukenemaan ennen sideaineen liukenemistä. Sideaineteoriaa puoltaa se, että kokonaiskuparikonsentraatioliuotuksissa kuparisuola 1-pinnoitteesta liuenneiden kupari-ionien määrä on verrattavissa muihin kuparisuolapinnoitteista liuenneihin määriin. Juuri samasta kuparisuolasta 1 valmistettiin pesty näyte, jotta voitaisiin tutkia irtonaisen pinnoitejauheen vaikutusta liuotusmittauksiin. Koska kuparisuola 1 kupari-ionien liukeneminen oli jo valmiiksi erittäin pientä, on vaikeaa arvioida pesun vaikutusta liukenemiseen tarkasti. Pinnoitteen erilaiset ominaisuudet voivat johtua myös valmistusteknisistä asioista. Valmistuksessa ylimääräinen neste siivilöitiin pois, jolloin on mahdollista, että enemmän kupari-ioneja tai pinnoitetta poistui yksittäisestä näytteestä.

Yleisesti ottaen molemmista kuparisuoloja 2 ja 3 sisältävistä pinnoitteista liukeni enemmän kupari-ioneja kuin kuparisuola 1-pinnoitteista, mikä on yllättävää, sillä kuparisuolat 2 ja 3 liukenevat veteen kuparisuolaa 1 huonommin. Sideaineen ja kuparin suolan välinen vuorovaikutus voi vaikuttaa kupari-ionien kykyyn liueta pinnoitteesta veteen. Kaikilla kuparisuolanäytteillä suurempi epäorgaanisen sideaineen määrä ja korkeampi käsittelylämpötila nostivat liukenevien kupari-ionien määrää. Tästä voidaan päätellä, että sideaineen määrällä, ja sen lämpökäsittelyllä voidaan vaikuttaa kupari-ionien liukenemisnopeuteen.

Virhettä AAS-mittauksiin aiheuttaa se, että AAS-laitteiston tarkin alkuainekohtainen alue on välillä 0–5 mg/l. Tätä suuremmilla arvoilla laitteen mittatarkkuus heikkenee huomattavasti. Koska jokainen mitattu näyte suodatettiin suodatinpaperin avulla, on epätodennäköistä, että mittavirheet johtuisivat siitä, että suuria kuparipaloja olisi päässyt mitattaviin näytteisiin.

AAS-mittauksissa kupari-ionikonsentraatiota mitattaessa polttoliekin väri oli syvänkeltainen. Tästä voidaan päätellä, että näytteistä liukeni natriumia. Tarkkaa määrää liekin värin perusteella ei voida arvioida. Liuotusnäytteiden pH-mittauksissa huomattiin, että vesiliuoksen pH oli muuttunut hyvin emäksiseksi. pH:n nousu voi johtua kuparisuolojen ominaisuuksista, mutta natriumin vaikutus on mahdollinen. Natrium voi muodostaa emäksisiä yhdisteitä vedessä. AAS-pitkäaikaismittauksissa liuenneiden kupari-ionien konsentraatio oli todella suuri. Koska toisella mittauskerralla kupari-ionikonsentraatio laski, voidaan olettaa, että ensimmäisellä mittauksella saadut kupari-ionikonsentraatiot olivat näytteiden kokonaiskuparimäärät. Pitkäaikaismittauksissa pinnoitettujen kivisirotepartikkelien määrä oli kuitenkin

nelinkertainen muiden mittausten määriin. Kokonaiskuparimääriä voidaan myös arvioida näytteistä, jotka olivat erittäin happamissa liuoksissa vuorokauden.

Koska kuparipinnoitettujen kivisirotepartikkelien tarkoitus olisi olla vuosia antimikrobiaalisia, liukenemisnopeuden hallitseminen on erittäin tärkeä. Mitatuista liukenemisnopeuksista voidaan kuitenkin tehdä alustavia laskelmia pidemmän ajan kupari-ionien liukenemisen suhteen. Esimerkiksi kuparisuola 3 (korkea sideainepitoisuus, korkea lämpötila)-pinnoitteen kupari-ioniliukeneminen viikossa 1 g:lle pinnoitettua kivisirotetta oli 6,39 mg/l. Tämän pinnoitteen kokonaiskupari-ionikonsentraatio oli 15,05 mg/l. Tästä voidaan teoreettisella laskennalla saada, että kupari-ionien liukenemiseen menisi vähintäänkin 3 viikkoa. Liukeneminen kuitenkin hidastui viikon aikana, joten voidaan olettaa, että liukeneminen hidastuu myös pidemmällä aikavälillä. Tällöin kuparin liukenemiseen kuluva aika olisi pidempi. Jos kuparipinnoitettujen kivisirotepartikkelien osuus katolla olevista kivisirotepartikkeleista olisi noin 10 %, tämä tarkoittaisi, että pinnoitettuja partikkeleita katolla olisi noin 1,9 g/m². Näistä voisi teoreettisesti liueta valmistettuna samanlaisilla pinnoiteparametreilla viikossa n. 12 mg kuparia, 1 m² alueella kattolaattaa koejärjestelyn mukaisissa olosuhteissa.

Jotta kuparisuolapinnoitteita voidaan arvioida sovelluksen kannalta järkevinä antimikrobiaalisina ratkaisuina, on lisää tutkimuksia tehtävä jo tehtyjen tutkimusten pohjalta. Tekemällä pidempiaikaisia liuotusmittauksia, pitkän aikavälin kupari-ionien liukenemistä on helpompi arvioida. Tällöin on myös helpompi arvioida tarvittavan pinnoitteen koostumusta, pinnoitteen paksuutta ja tarvittavan kuparin määrää. Kuparisuolapinnoitteiden antimikrobiaalisuuden varmentamiseksi täytyy myös tehdä testejä. Pinnoitteita tulee testata mikro-organismeja vastaan, erityisesti sammal- ja jäkäläkasvustoja. Kuparin ja kupari-ionien antimikrobiaalisuus on todettu eräiden mikro-organismien suhteen, mutta jäkälän ja sammalten suhteen sitä ei ole tutkittu. Jos antimikrobiaalisuutta tutkitaan laboratoriossa puhtaasti kasvatettujen jäkälä- ja sammalkantojen avulla, ulkoiset tekijät voidaan minimoida. Kuitenkin kenttäkokeitakin tarvitaan. Tällöin voidaan varmistua siitä, että antimikrobiaaliset pinnoitteet toimivat todellisessa tilanteessa. Tärkeää olisi tutkia kasvustojen muodostumisnopeutta kuparipinnoitettuja kivisirotepartikkeleita sisältävällä katolla. Silloin voisi myös verrata antimikrobiaaliseksi käsiteltyä kattoa tavalliseen kumibitumikatteeseen.

8. YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Jäkälien ja sammalten kasvu kumibitumikatteilla on ongelma. Suurin osa ongelmaa on ihmisten kokeminen kasvustot katoilla epäesteettisiksi. Toisaalta on myös viitteitä siitä, että jäkälän tuottamat hapot voivat vahingoittaa kivisirotetta. Tällöin katteen kumibitumi jää UV-säteilylle alttiiksi. Kasvustoilla ei kuitenkaan ole juuria, jotka voisivat mennä katteesta läpi, joten vedeneristysominaisuudet eivät ole vaarassa.

Kumibitumikatteilla on jäkälille ja sammalille haastavat kasvuolosuhteet. Lämpötilanvaihtelut ovat suuria ja kosteus vaihtelee sateiden ja pitkien kuivien kausien takia hyvin paljon. Suomessa kasvustojen täytyy myös selvitä talvesta. Katteilla jäkälät ja sammalet kasvavat erityisesti varjon puolella. Kasvua edistäviä tekijöitä on useita. Varjon puolella auringonpaistetta on niukasti, jolloin aamukaste ja muu kosteus jää helpommin katteen pinnalle. Tämän lisäksi katon erilaiset muodot voivat kerätä pieniä kosteita alueita. Lannoitteita ja ravinteita kasvustot saavat katteilla erityisen hyvin, jos lähellä kasvavista puista putoaa roskaa. Muita ravinnelähteitä ovat lintujen ulosteet ja mahdollisten läheisten peltojen lannoiteruiskutukset. Nämä katteille tuulen ja sateen mukana tulevat ravinteet voivat muodostaa sopivan humuskerroksen, johon itiöiden, kasvimurujen ja kasvustojen on hyvä kiinnittyä. Katteilla on sopiva happamuus tietyille emäksisyydestä pitävillä kasvustolajeille. Jäkälät ja sammalet usein suosivat tiettyä happamuutta, eivätkä sopeudu helposti pH:n muutoksiin.

Antimikrobiaalisia yhdisteitä käytetään katoilla vähentämään kasvustoja. Näistä useimmat ovat katolle levitettäviä biosideja, joiden vaikutus on väliaikainen ja käsittely tulee uusia jopa puolen vuoden välein. Muut tavat, joilla ihmiset yrittävät estää kasvustoja eivät ole tieteellisesti tutkittuja ja ovat usein tehottomia. Kasvustojen mekaaninen irrotus on toimiva, joskin työläs ratkaisu, mutta siinä vaarana on, että mukana irtoaa myös kivisirotetta, jolloin kumibitumi on suojaton.

Tutkimuksessa valitut kaksi antimikrobiaalista metodia olivat fotokatalyyysi ja kupari-ionien liukeneminen. Ne valittiin, sillä viitteitä molempien antimikrobiaalisesta luonteesta oli, ja ne molemmat ovat hyvin pitkäaikaisia ratkaisuja, jotka kumibitumikatteisiin voitaisiin kiinnittää jo ennen tuotteen myymistä. Syynä valintaan oli myös se, että lainsäädäntö on ympäristöasioissa tiukka. Ratkaisuja mietittäessä ja vaikuttavan aineen määriä mietittäessä tuli ottaa myös huomioon, että lainsäädäntö antaa tiukat rajat raskasmetallien liukenemiselle ympäristöön.

Kattolaatoille tehdyissä pH-mittauksissa selvisi, että kumibitumikate on luonnostaan emäksistä. Suoritetun pH-mittausten mukaan pH nousi vesiliuoksessa, jossa erilaiset

kattopalat olivat. Optisissa tarkasteluissa kävi ilmi, että kivisirotepartikkelit eivät peitä kattolaatan bitumia kokonaan, jolloin katto kostuu bitumia myöten. Tästä johtuen kumibitumin täyteaine kalsiumkarbonaatti voi reagoida vesiliuoksen kanssa. Toisaalta myös kivisirotepartikkelien todettiin vaikuttavan vesiliuoksen pH:n arvoon. Kivisirotepartikkelit ovat myös juuri sopivan kokoisia kasvustojen juurtumahapsille, joilla ne tarttuvat kasvualustaansa.

Tutkimuksessa valmistetun titaanidioksidipinnoitteen vaikutusmatka on kirjallisuuden mukaan lyhyt, tästä johtuen sitä voidaan pitää ympäristöystävällisenä vaihtoehtona, sillä ympäristöön ei valu haitallisia aineita. Titaanidioksidipinnoite oli mahdollista valmistaa kiven pintaan ja saada aikaiseksi tasainen pinnoite. Se oli todistetusti fotoaktiivinen. Metyleeninsinisen konsentraation mittausta ei soveltunut erityisen hyvin kvantitatiiviseksi mittaustavaksi tässä tapauksessa, sillä kivisirotepartikkelit adsorboivat metyleeninsinistä hyvin paljon. Fotoaktiivisuus ratkaisuna katoilla on kuitenkin ongelmallinen, sillä säteilyn määrä on kaikkein kasvustorikkaimmilla alueilla kaikkein pienin johtuen kasvustojen yleisestä sijainnista katoilla. Kasvustot kasvavat yleensä varjoisimmilla osilla kattoa. On mahdollista, että auringonvalon teho ei riitä fotokatalyyttiseen sovellukseen tässä sovelluskohteessa.

Tutkimuksessa valmistettujen pinnoitteiden kupari-ionien lähteenä käytetyt kuparisuolat valittiin kirjallisuuden antimikrobiaalisuusviitteiden pohjalta. Kuparimetallilla ja kuparin ioneilla on luonnostaan antimikrobiaalisia ominaisuuksia ja ne tutkitusti vahingoittavat eräiden mikro-organismien solukalvoa ja voivat kiinnittyä entsyymeihin solun sisällä ja estää niiden toiminnan. Kuparisuolapinnoitteiden valmistaminen oli mahdollista kivisirotepartikkelien pintaan. XRD-, SEM-, että EDS-tarkastelujen perusteella voidaan sanoa, että kivisirotepartikkelien pinnalle luotiin pinnoite, joka sisälsi sekä epäorgaanista sideainetta, että kuparia. Pinnoitteet eivät partikkelien pinnalla olleet kuitenkaan tasaisen paksuisia eivätkä tasaisesti jakautuneita. Suolojen välillä oli suuria eroja sekä pinnoitteen kiinnittymisessä kiveen, pinnoitteen koostumuksessa, että pinnoitteen paksuudessa. Kupari-ionien liukenemista kuitenkin tapahtui kaikilla valmistusparametreilla ja onkin mahdollista, että sovellukselle ei ole välttämätöntä tasaisen pinnoitteen aikaansaanti kivisirotepartikkelin pinnalle. Liukeneminen vaihteli suoloittain hyvin paljon. Kuparisuolaa 1 sisältävistä pinnoitteista kupari-ioneja liukeni vähän, kuparisuolaa 2 sisältävistä enemmän ja kuparisuolaa 3 sisältävistä eniten. Epäorgaanisen sideaineen määrä pinnoitteessa vaikutti siten, että suurempi määrä sideainetta lisäsi kupari-ionien liukenemista. Samoin pinnoitteen korkeampi lämpökäsittely yleisesti lisäsi liukenemista. Tämä voi johtua siitä, että paljon sideainetta sisältävät korkeassa lämpötilassa valmistetut pinnoitteet olivat huokoisia. Huokoisuus lisää veden pääsyä pinnoitteeseen ja kupari-ionien liukeneminen lisääntyy. Toisaalta on myös mahdollista, että vahvempi ja viskoosisempi sideaineen vesiliuos käyttäytyi siivilöintivaiheessa erilailla kuin heikompi. Heikomman kohdalla siivilän läpi on voinut mennä kuparipartikkeleita, jotka eivät tällöin päätyneet pinnoitteeseen saakka.

Koska lainsäädäntö antaa tiukat rajat raskasmetallien liukenemiselle ympäristöön, on tärkeää voida arvioida kupari-ionien liukenemistä erilaisilla parametreilla valmistetuista pinnoitteista. Koska erilaisilla parametreilla saatiin erilaisia liukenemismääriä ja –nopeuksia, voidaan kupari-ionien liukenemisnopeutta teoriassa säädellä muuttamalla parametreja. Tuloksissa tehtyä liukenemisen tarkastelua pitkälle aikavälille voidaan suorittaa eri kuparisuolapinnoitteille ja eri parametrit valiten. Tällöin voidaan laskea sovelluskohteeseen sopivat parametrit omaavat pinnoitetut kivisirotepartikkelit. Jokaiselle mikro-organismille on oma raja-arvo sille, kuinka suuria määriä kupari-ioneja ne kestävät, ennen kuin niiden normaali toiminta häiriintyy. Tästä johtuen on tärkeää tehdä mittauksia ongelmia aiheuttavien kasvustojen, eli jäkälien ja sammalten suhteen. On myös huomattava, että eri lajikkeiden erot voivat olla hyvin suuria niitä käsiteltäessä antimikrobiaalisilla aineilla. Jotta ulkoiset tekijät voidaan minimoida, laboratoriossa puhtaasti kasvatettujen jäkälä- ja sammalkasvustojen käyttö voi olla suositeltavaa.

Jos titaanidioksidipinnoitettujen ja kuparisuolapinnoitettujen kivisirotepartikkeleiden soveltuvuutta kattoratkaisussa halutaan tutkia pidemmälle, on tärkeää tehdä kenttäkokeita. Titaanidioksidin kohdalla tämä tarkoittaa mahdollisia UV-valotehon mittauksia kattopinnoilla ja molempien pinnoitettujen kivisirotepartikkelien kohdalla vertailevia kenttäkokeita normaaleja kumibitumikatteita referenssinä käyttäen. Tällöin voidaan pitkällä aikavälillä tutkia kasvustojen muodostumisnopeutta käsitellyillä ja käsittelemättömillä kumibitumikatteilla. Tekemällä liukenemiskokeita pidemmällä aikavälillä sekä kupari-ioneille, että sideaineille, voidaan pinnoitteen liukenemisominaisuuksia parantaa sovelluskohteeseen sopivammaksi.

LÄHTEET

- [1] G.D. Bixler, B. Bhushan, Biofouling: lessons from nature, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Vol. 370, No. 1967, Biosensors: surface structures and materials, 2012, pp. 2381-2417. 12.2.2016-2417.
<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/370/1967/2381>.
- [2] T.A. Jackson, Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment, *Geoderma*, Vol. 251–252, 2015, pp. 78-91.
- [3] S.P. Singh, P. Singh, Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 50, 2015, pp. 431-444.
- [4] Hollerbach, Taxon data and maps: *Gloeocapsa magma*, Australian Antarctic Data Centre, web page. Available (accessed 28.1.2016):
https://data.aad.gov.au/aadc/biodiversity/taxon_data.cfm?taxon_id=117028.
- [5] P.C. Silva, R.L. Moe, *Cyanophyceae*, *Access Science*, 2014, pp. 4. 3.12.2015.
<http://www.accessscience.com/content/Cyanophyceae/175300>.
- [6] A.C. Lockyer, *The Science & Technology of SoftWash Roof Cleaning*, AC Lockyer & HRHIC Industries Inc., web page. Available (accessed 11.4.2016):
http://softwashsystems.com/2014/page_Roof-Cleaning.html.
- [7] S.B. Narayan, W.T. Fay, B.L. George, C.A. Sobon, M.H. Kayser, Method of inhibiting algae growth on asphalt shingles, 5356664, 75779, 11.07.1993, (18.10.1994), 12 p.
- [8] Roof Cleaning in Cincinnati, OH, Over the top Roof Cleaning, web page. Available (accessed 2.11.2015): <http://overthetoproofcleaning.com/>.
- [9] Luontoportti, Sinilevät, Cyanobacteria, Luontoportti, web page. Available (accessed 1.12.2015): <http://www.luontoportti.com/suomi/fi/itameri/sinilevat>.
- [10] E. Hoiczky, A. Hansel, Cyanobacterial Cell Walls: News from an Unusual Prokaryotic Envelope, *Journal of Bacteriology*, 2000, pp. 1191-1199. 28.1.2016.
<http://jb.asm.org/content/182/5/1191.full>.
- [11] U. Karsten, R. Schumann, A.S. Mostaert, Aeroterrestrial Algae Growing on Man-made Surfaces: What are the Secrets of Their Ecological Success? in: J. Seckbach (ed.), *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments*, Springer, The Hebrew University of Jerusalem, Israel, 2007, pp. 583-597.
- [12] Sanomamedia, Jäkälät, Sanoma Media Finland Oy, web page. Available (accessed 19.10.2015): <http://puutarha.net/artikkelit/799/jakalat.htm>.
- [13] J. Rikkinen, *Jäkälät ja sammaleet Suomen luonnossa*, Kustannusosakeyhtiö Otava, Helsinki, 2008, 208 p.

- [14] H.M. Jahns, Sanikkaiset, sammalet, jäkälät, 3. painos ed. Kustannusosakeyhtiö Otava, Helsinki, 1980, 262 p.
- [15] J. Dighton, Fungi in Ecosystem Processes, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, 437 p.
- [16] T. Kuitunen, Seinälaakajäkälä (*Phycia dubia*), Luopioisten kasvisto, web page. Available (accessed 18.2.2016): <http://www.luopioistenkasvisto.fi/Sivut/jakalat/seinalaakajkl.html>.
- [17] P. Whelan, Lichens anatomy, Lichens, web page. Available (accessed 19.10.2015): <http://www.lichens.ie/>.
- [18] V. Ahmadjian, Lichens, Acces Science, 2014, pp. 29.12.2015. Available (accessed 29.12.2015): <http://www.accessscience.com/content/lichens/380500>.
- [19] Pinkka -lajintuntemuksen oppimisympäristö, Harnosammal, Helsingin yliopisto, web page. Available (accessed 29.3.2016): http://h108.it.helsinki.fi/virtuaalikasvio/plant.php?id=4275&image_id=33061&prms=.
- [20] V. Salonen, P. Heinonen, Kulosammal (*Ceratodon purpureus*), Jyväskylän yliopiston avoin yliopisto, web page. Available (accessed 29.3.2016): <http://kasvio.avoin.jyu.fi/laji.php?id=313&kuva=3054>.
- [21] J. Vähätalo, Bitumikatteiden sammal- ja jäkälälajisto sekä niiden torjunta-aineet, Pro Gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Ympäristötieteiden laitos, Ympäristöekologia, Helsinki, 2011, 56 p.
- [22] J. Salomaa, Sammaleen elinkierro, Peda, web page. Available (accessed 30.3.2016): https://peda.net/oppimateriaalit/e-oppi/lukio/n%C3%A4yteluvut/Symbioosi1/kuvamappi/luku_21/kuvat/se.
- [23] J. Karhu, Raskasmetalli- ja typpilaskeumat Suomessa -kartoitus sammalten pitoisuuksien perusteella 1985-2010: Kupari (Cu), Metsientutkimuslaitos, web page. Available (accessed 10.2.2016): <http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-kupari.htm>.
- [24] T. Ulvinen, K. Syrjänen, S. Anttila, Suomen sammalet - levinneisyys, ekologia, uhanalaisuus, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 2002, 354 p.
- [25] Havaintoja ja ilmiöitä siirtolapuutarhamökkihöperyydestä: Sadepäivän ilo, in: Timpanpuutarha, blogspot, 2012, .
- [26] Harhakuva, Sammalta katolla, Harhakuva, web page. Available (accessed 17.3.2016): www.harhakuva.org.
- [27] M.F. Gazulla, E. Sánchez, J.M. González, M.C. Portillo, M. Orduña, Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, No. 15, 2011, pp. 2753-2761.

- [28] S.E. Favero-Longo, D. Castelli, B. Fubini, R. Piervittori, Lichens on asbestos–cement roofs: Bioweathering and biocovering effects, *Journal of hazardous materials*, Vol. 162, No. 2–3, 2009, pp. 1300-1308.
- [29] L. Graziani, M. D'Orazio, Biofouling Prevention of Ancient Brick Surfaces by TiO₂-Based Nano-Coatings, *Coatings*, Vol. 5, No. 3, 2015, pp. 357-365.
- [30] L. Van der Wat, P.B.C. Forbes, Lichens as biomonitors for organic air pollutants, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 64, 2015, pp. 165-172.
- [31] Toimivat katot 2013, Kattoliitto Ry, Vammalan kirjapaino Oy, Sastamala, 2013, 116 p.
- [32] T. Blomberg, Bitumit, Gummerus kirjapaino Oy, Jyväskylä, 1990, 154 p.
- [33] S. Ratilainen, Kermikatteiden pitkäaikaiskestävyys, diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere, 2014, .
- [34] Aalto yliopisto, Kurssimateriaali: Eristeet, muovit, kumit ja bitumi, Aalto yliopisto, web page. Available (accessed 10.2.2016): <https://mycourses.aalto.fi/mod/folder/view.php?id=44673>.
- [35] Katepal, Copyright @ 2015 Katepal, Katepal Oy, web page. Available (accessed 19.10.2015): <http://www.katepal.fi/>.
- [36] J. Jokinen, Kermikatteiden pitkäaikaiskestävyys, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2005, 106 p.
- [37] Kumibitumikatteen ammattikäyttöön, in: Katepal-kumibitumikatteen rakenne, Katepal Oy, Lempäälä, 2013, pp. 8.
- [38] M. Turunen, Metamorfisten kivien luokittelu, Suomen kansallinen geologian komitea, web page. Available (accessed 10.2.2016): <http://www.geologia.fi/index.php/2011-12-21-12-30-30/2011-12-21-12-40-22/metamorfisten-kivien-luokittelu>.
- [39] Technical information: The manufacture of Coloured Sand Using Bayer Inorganic Pigments, 2002, pp. 11.
- [40] Kuparilankaa tiilikaton harjalle? in: Masinistit, phpBB, 2009, pp. 2.
- [41] C. Espírito Santo, D. Quaranta, G. Grass, Antimicrobial metallic copper surfaces kill *Staphylococcus haemolyticus* via membrane damage, *MicrobiologyOpen*, Vol. 1, No. 1, 2012, pp. 46-52.
- [42] M. Radeka, S. Markov, E. Lončar, O. Rudić, S. Vučetić, J. Ranogajec, Photocatalytic effects of TiO₂ mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, No. 1, 2014, pp. 127-136.

- [43] Kemikaalineuvonta, Biosidit, Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, web page. Available (accessed 5.11.2015): <http://www.kemikaalineuvonta.fi/fi/Saadosalue/Biosidit/>.
- [44] Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista, 214/2007, 2007. Available: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20070214>.
- [45] C. Baker-Austin, M.S. Wright, R. Stepanauskas, J.V. McArthur, Co-selection of antibiotic and metal resistance, *Trends in microbiology*, Vol. 14, No. 4, 2006, pp. 176-182.
- [46] M. Bačkor, P. Váczi, Copper tolerance in the lichen photobiont *Trebouxia erici* (Chlorophyta), *Environmental and experimental botany*, Vol. 48, No. 1, 2002, pp. 11-20.
- [47] M.C. Gromaire, A. Van de Voorde, C. Lorgeoux, G. Chebbo, Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products – In situ pilot-scale study, *Water research*, Vol. 81, 2015, pp. 279-287.
- [48] L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. Lin, Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*, *Microbiological research*, Vol. 166, No. 3, 2011, pp. 207-215.
- [49] H. Najafzadeh, M. Ghorbanpour, S.H. Hekmati Moghaddam, A. Karimiyan, Antifungal effect of magnesium oxide, zinc oxide, silicon oxide and copper oxide nanoparticles against *Candida albicans*, *Zahedan Journal of Research in Medical Sciences*, 2015, pp. 29-31.
- [50] Copper Development Association, Antimicrobial Copper FAQs, 201, Copper Development Association, Hemel Hempstead, UK, 2010, 5 p.
- [51] International Copper Association, The Science Behind Antimicrobial Copper, International Copper Association, web page. Available (accessed 17.11.2015): <http://www.antimicrobialcopper.com/us/scientific-proof/how-it-works.aspx>.
- [52] S.L. Warnes, V. Caves, C.W. Keevil, Mechanism of copper surface toxicity in *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella* involves immediate membrane depolarization followed by slower rate of DNA destruction which differs from that observed for Gram-positive bacteria. *Environmental microbiology*, Vol. 14, No. 7, 2011, pp. 1730-1743.
- [53] S. Mathews, M. Hans, F. Mücklich, M. Solioz, Contact Killing of Bacteria on Copper Is Suppressed if Bacterial-Metal Contact is Prevented and Is Induced on Iron by Copper Ions, *Applied and Environmental Biology*, Vol. 79, No. 8, 2013, pp. 2605-2611.
- [54] M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I.R.d. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi, Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends in biotechnology*, Vol. 30, No. 10, 2012, pp. 499-511.

- [55] Malarkey Roofing Products, Malarkey's algae resistant standard since 1994, Malarkey Roofing, web page. Available (accessed 17.11.2015): https://malarkeyroofing.com/uploads/1438728210-Malarkey_Scotchgard_Brochure.pdf.
- [56] R. Dortwegt, E.V. Maughan, The Chemistry of Copper in Water and Related Studies Planned at the Advanced Photon Source, Particle Accelerator Conference, Chicago, pp. 1456-1458.
- [57] R.W. Mason, S.D. Jones, G.S. Elliott, Copper and Copper Salts, International Programme of Chemical Safety, web page. Available (accessed 19.4.2016): <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg002.htm>.
- [58] E. Lind Johansson, Importance of Water Composition for Prevention of Internal Copper and Iron Corrosion, 1989, 194 p. Available: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/166671/166671.pdf>.
- [59] J. Karhu, Raskasmetalli- ja typpilaskeuma Suomessa -kartoitus sammalten pitoisuuksien perusteella 1985-2010: Sinkki (Zn), Metsienhoitolaitos, web page. Available (accessed 10.2.2016): <http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-sinkki.htm>.
- [60] J. MacMullen, Z. Zhang, H.N. Dhakal, J. Radulovic, A. Karabela, G. Tozzi, S. Hannant, M.A. Alshehri, V. Buhé, C. Herodotou, M. Totomis, N. Bennett, Silver nanoparticulate enhanced aqueous silane/siloxane exterior facade emulsions and their efficacy against algae and cyanobacteria biofouling, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 93, 2014, pp. 54-62.
- [61] lukes@ipp.cas.cz, Properties of TiO₂ photocatalyst, nanopin 2006, web page. Available (accessed 2.11.2015): http://www.nanopin.eu/en/en_page01.html.
- [62] M. Nosonovsky, P.K. Rohatgi, Titania-Based Superhydrophilic Self-Cleaning, in: R. Hull, J. Parisi, C. Jagadish, J. Wang, J.M.J. Osgood (ed.), Biomimetics in Materials Science Self-Healing, Self-Lubricating and Self-Cleaning Materials, Springer, 2012, pp. 335-336.
- [63] Ilmatieteen laitos, Säteily ja kirkkausvaihtelut, Ilmatieteen laitos, web page. Available (accessed 22.1.2016): <http://ilmatieteenlaitos.fi/sateily-ja-kirkkausvaihtelut>.
- [64] Natural frequency, Solar radiation, Natural frequency, web page. Available (accessed 22.1.2016): <http://naturalfrequency.com/wiki/solar-radiation>.
- [65] Savonia ammattikorkeakoulu energialabra, Aurinkoenergia, Savonia ammattikorkeakoulu, web page. Available (accessed 21.1.2016): <http://web.archive.org/web/20121116011830/http://dmkk.savonia.fi/energiabara/images/stories/aurinkoenergia.pdf>.
- [66] Icopal Ltd, Icopal Noxite - NO_x Depolluting Roofing Membranes, Icopal Ltd, web page. Available (accessed 17.2.2016): <http://www.icopal-noxite.co.uk/>.

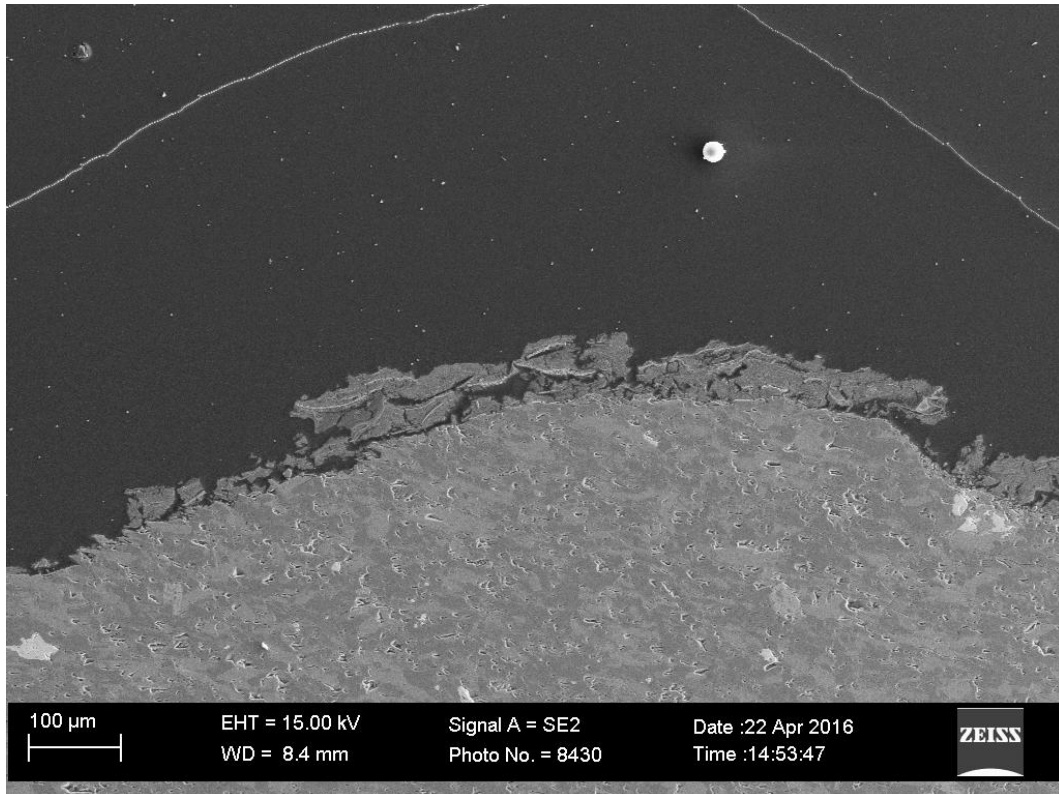
- [67] KerabitPro Oy, Kerabit LESSNOX, KerabitPro Oy, web page. Available (accessed 17.2.2016): <http://www.kerabit.fi/tuotteet/katot/lessnox-ymparistoystavallinen-vaihtoehto>.
- [68] C.J. Brinker, G.W. Sherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, INC., 907 p.
- [69] M.N. Rahaman, Ceramic Processing, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, Florida, 2007, 473 p.
- [70] University of Oslo, Sol-gel methods, University of Oslo, web page. Available (accessed 4.1.2016): http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h08/undervisningsmateriale/10KJM5100_2008_sol_gel_a.pdf.
- [71] Hei taas. Kevät tullut. Onko sammalesta huopakatolle haittaa? in: kysy.fi, Helsingin kaupunginkirjasto, verkkokirjastoyksikkö, 2009, .
- [72] Siivous Info & V-S Väilytys, Sammaleen poisto nurmikolta, Siivous Info & V-S Väilytys, web page. Available (accessed 19.4.2016): <http://www.siivous.info/pihatyot-puutarha/sammal-poisto-nurmikko>.
- [73] R. García, A.P. Báez, Atomic absorption spectroscopy (AAS), in: M.A. Farrukh (ed.), Atomic Absorption spectroscopy, InTech, 2012, pp. 13.
- [74] J.P. Nikkanen, Raskasmetallien poistaminen jätevedestä magneettisten kantajaineiden avulla, Master of Science thesis, Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere, 2004, 84 p.
- [75] College of Art and Sciences, Department of Chemistry and Biochemistry, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), NMSU Board of Regents, web page. Available (accessed 9.5.2016): <http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/AAS1.html>.
- [76] Imaging and Chemical Analysis Laboratory, Field Emission Scanning Electron Microscope, Montana State University, web page. Available (accessed 10.5.2016): <http://www.physics.montana.edu/ical/instrumentation/fesem.html>.
- [77] Pyyhkäisyelektronimikroskopia ja mikroanalysointi, TTKK, Materiaaliopin laitos, Elektronimikroskopian laboratorio, 2001, pp. 302.
- [78] B. Cullity, Elements of X-ray diffraction, 3 rd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956, .

LIITE A: KOEJÄRJESTELYMATRIISI

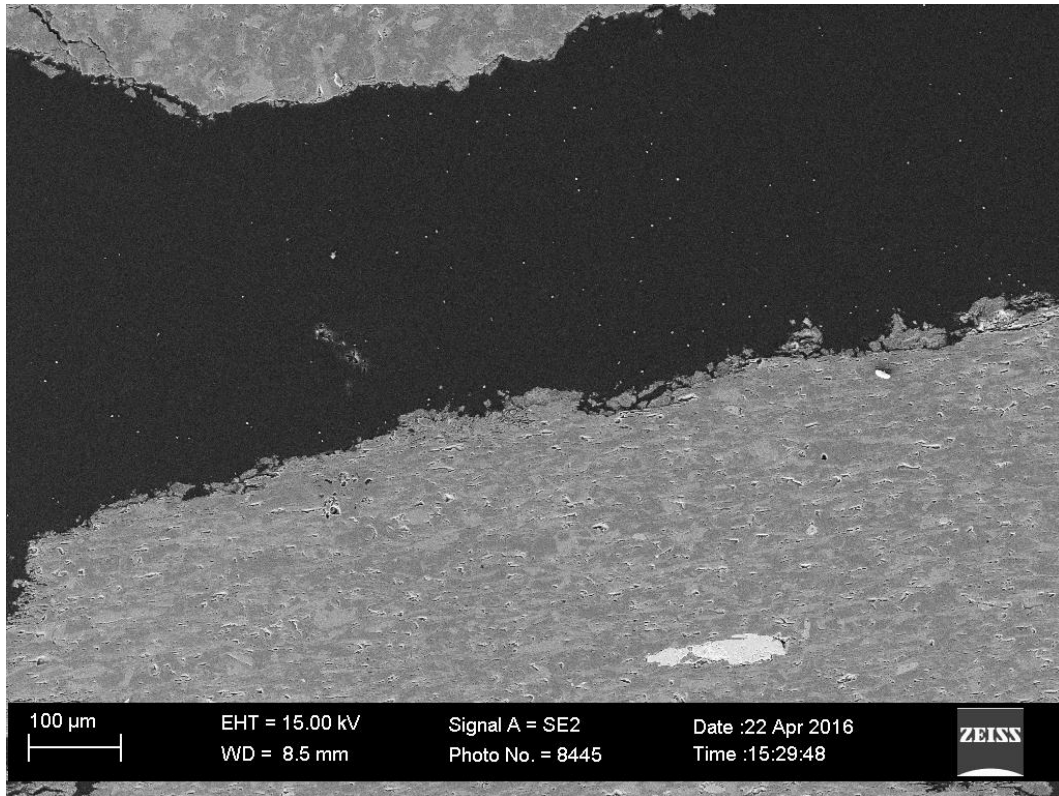
| | sideaine | uuni [°C] | näytteen massa | pH | UV-valo/Resazurin | Metyleeninisininen | SEM+EDS | FT-IR | XRD |
|-----------------|----------|-----------|----------------|-----|-------------------|--------------------|---------|-------|-----|
| Titaanidioksidi | | | | - | | | | | |
| Kuparisuola 4 | matala | matala | | 5.6 | | | | | |
| | matala | matala | | 5.6 | | | | | |
| Kuparisuola 1 | korkea | matala | | 5.6 | | | | | |
| | | matala | | 8 | | | | | |
| | korkea | korkea | | 5.6 | | | | | |
| | | matala | korkea | | 5.6 | | | | |
| Kuparisuola 2 | korkea | matala | | 5.6 | | | | | |
| | | matala | korkea | | 5.6 | | | | |
| | korkea | matala | | 5.6 | | | | | |
| | | korkea | korkea | | 5.6 | | | | |
| Kuparisuola 3 | matala | matala | | 5.6 | | | | | |
| | | korkea | korkea | | - | | | | |
| | korkea | matala | | 5.6 | | | | | |
| | | korkea | korkea | | 8 | | | | |

Kuva 55: Koejärjestelymatriisi

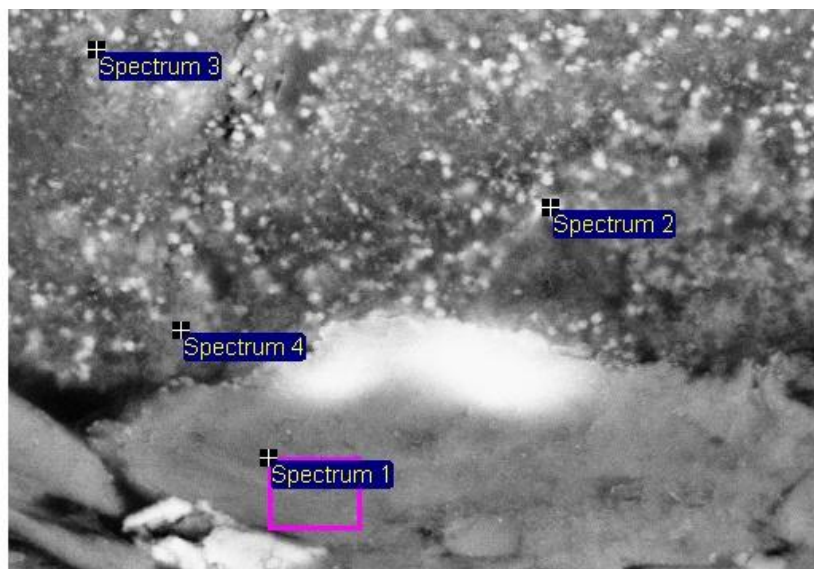
LIITE B: SEM-KUVAT JA EDS-MITTAUKSET



Kuva 56: Kuparisuola 1 (matala/matala)

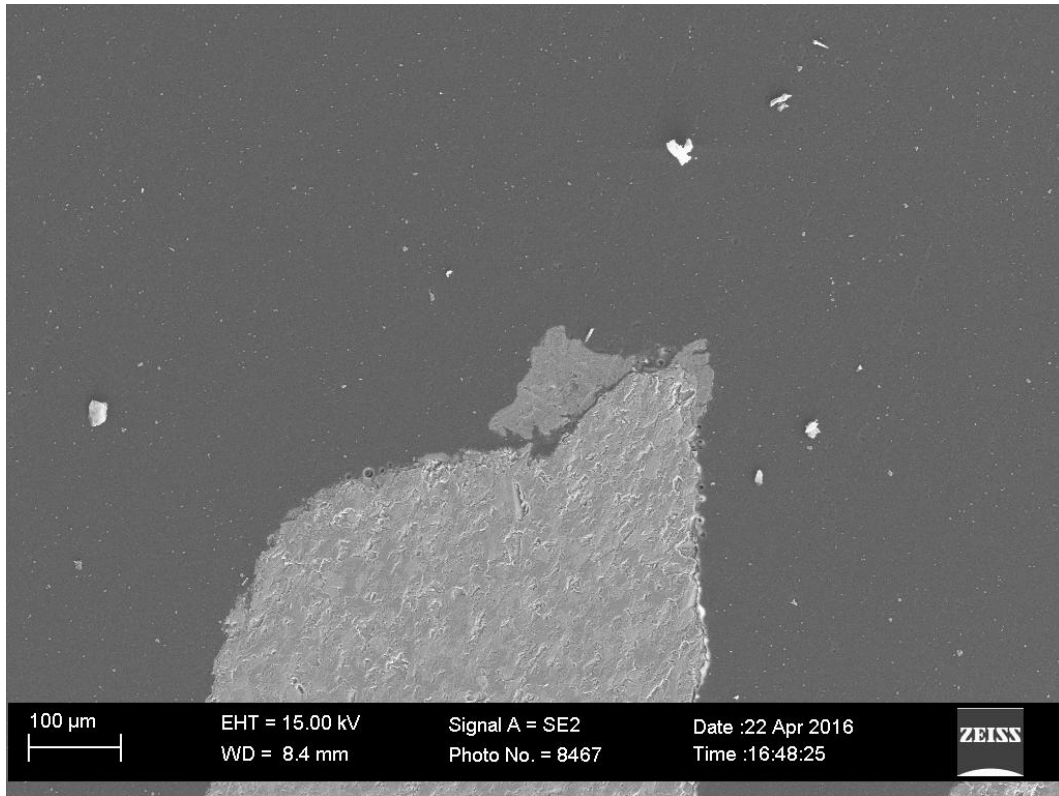


Kuva 57: Kuparisiuola 1 (matala/korkea)

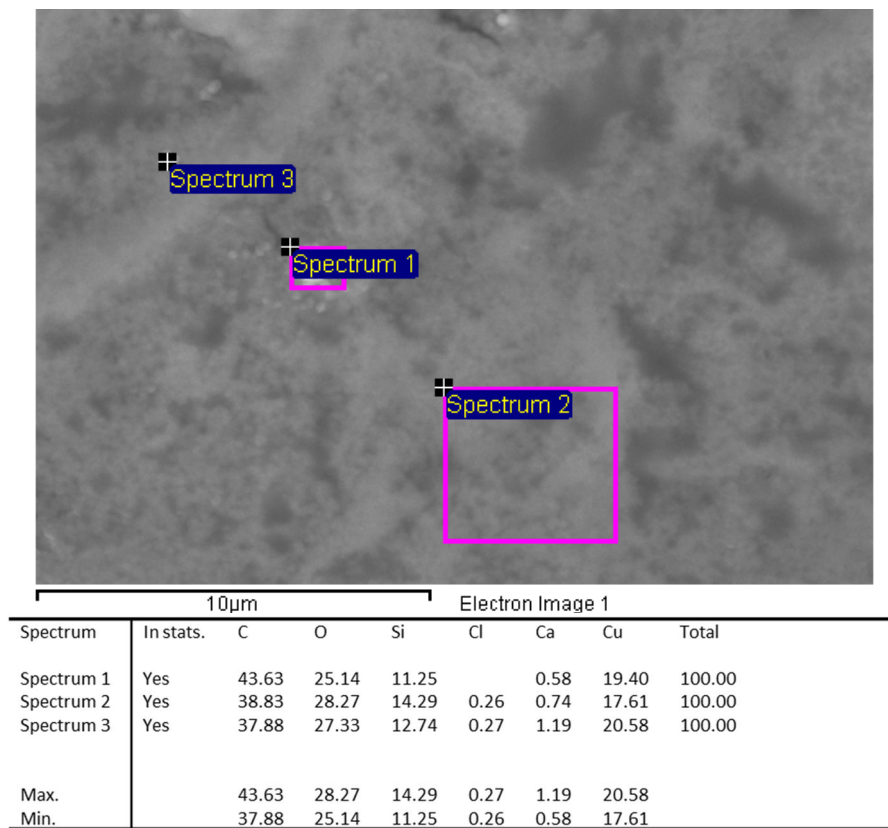


| Spectrum | In stats. | C | O | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Fe | Cu | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | | 44.27 | 3.67 | 16.02 | 19.75 | 0.45 | | 6.01 | | 9.84 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 33.36 | 23.11 | | | 6.91 | | 0.32 | | 0.44 | | 35.87 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 35.75 | 23.96 | | | 6.54 | | | | 0.31 | | 33.44 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 33.11 | 24.05 | | | 13.61 | | 0.42 | | 1.35 | | 27.46 | 100.00 |
| Max. | | 35.75 | 44.27 | 3.67 | 16.02 | 19.75 | 0.45 | 0.42 | 6.01 | 1.35 | 9.84 | 35.87 | |
| Min. | | 33.11 | 23.11 | 3.67 | 16.02 | 6.54 | 0.45 | 0.32 | 6.01 | 0.31 | 9.84 | 27.46 | |

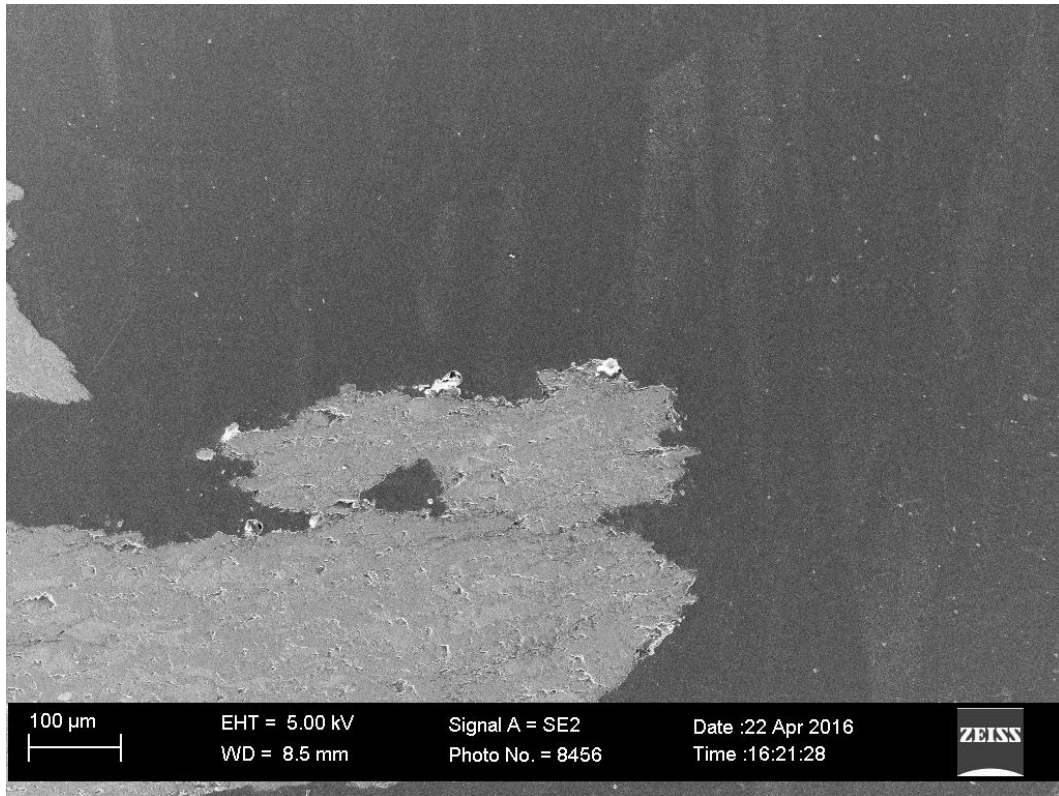
Kuva 58: Kuparisiuola 1 (matala/korkea)



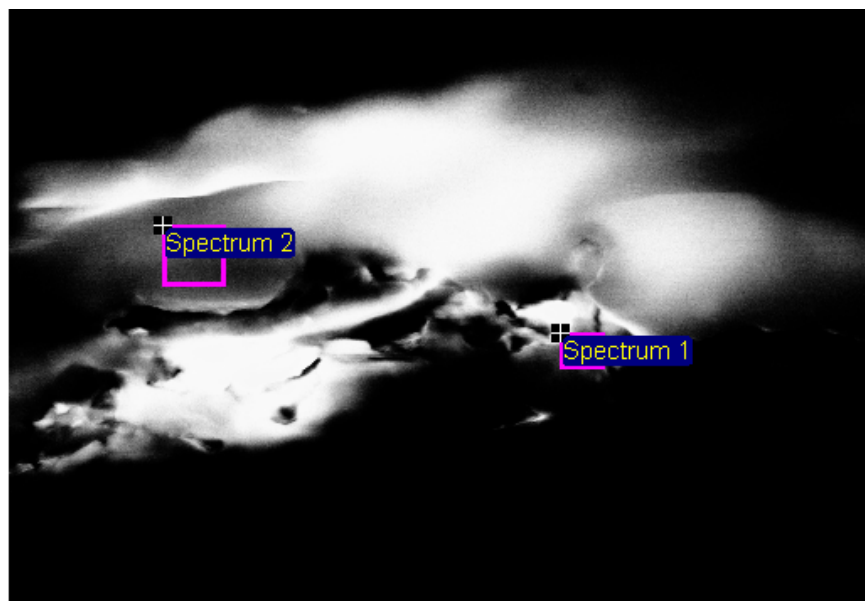
Kuva 59: *Kuparisuola 1 (korkea/matala)*



Kuva 60: *Kuparisuola 1 (korkea/matala)*

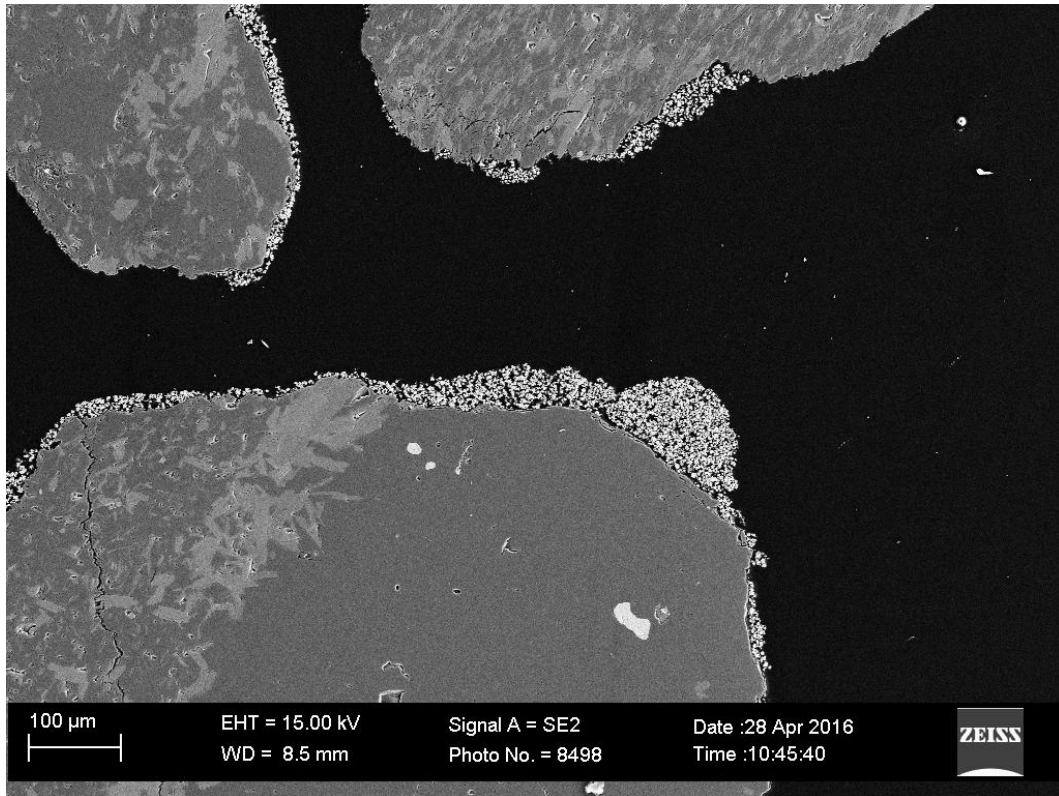


Kuva 61: Kuparisuola 1 (korkea/korkea)

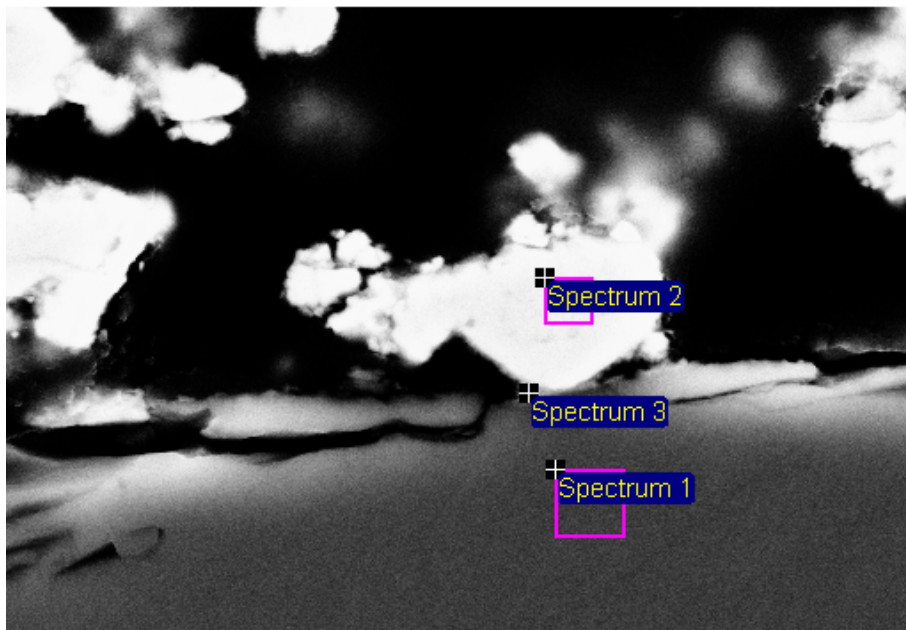


| | | Electron Image 1 | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|--------|
| Spectrum | In stats. | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Ca | Fe | Cu | Total |
| Spectrum 1 | Yes | 26.78 | 33.61 | 1.06 | 0.48 | 1.93 | 23.44 | | 0.59 | 0.52 | 1.47 | 10.13 | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 62.19 | 26.53 | | 1.84 | 2.35 | 3.90 | 0.43 | | | 2.75 | | 100.00 |
| Max. | | 62.19 | 33.61 | 1.06 | 1.84 | 2.35 | 23.44 | 0.43 | 0.59 | 0.52 | 2.75 | 10.13 | |
| Min. | | 26.78 | 26.53 | 1.06 | 0.48 | 1.93 | 3.90 | 0.43 | 0.59 | 0.52 | 1.47 | 10.13 | |

Kuva 62: Kuparisuola 1 (korkea/korkea)

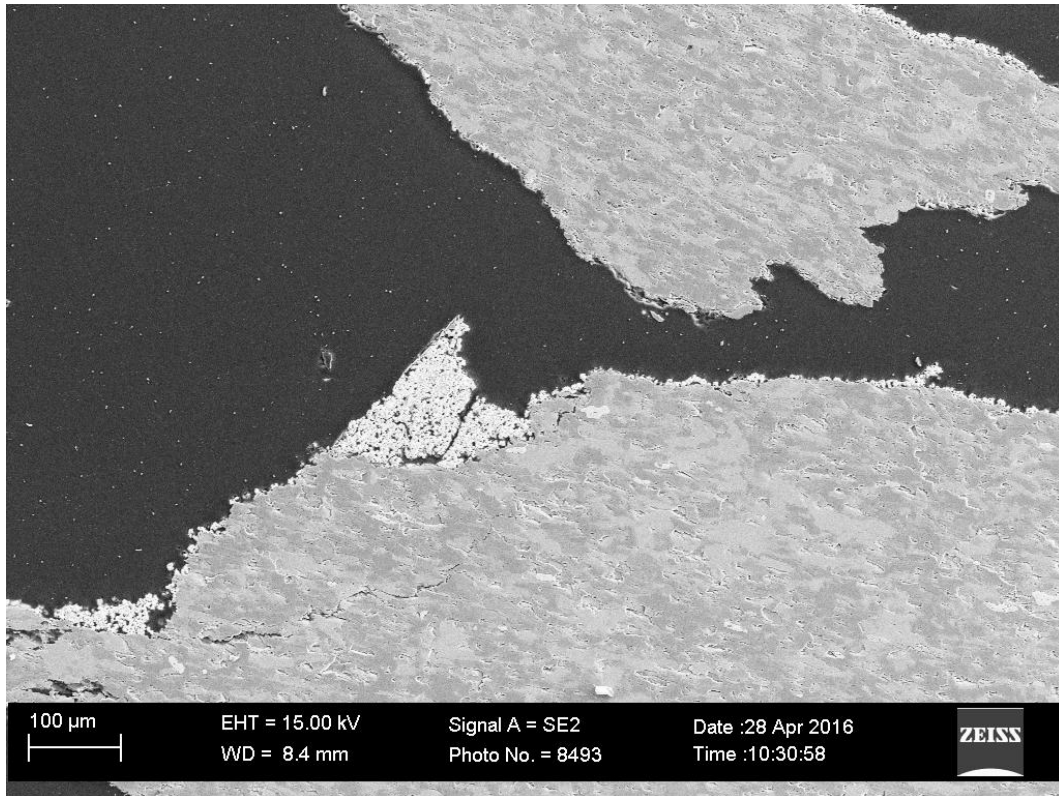


Kuva 63: Kuparisuola 2 (matala/matala)

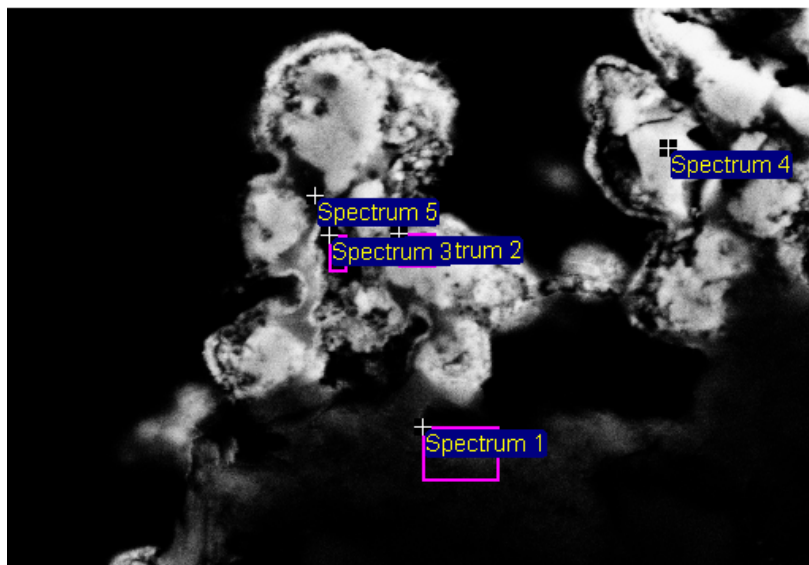


| 10µm | | Electron Image 1 | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|-------|-------|--------|
| Spectrum | In stats. | C | O | Na | Si | Cu | Total |
| Spectrum 1 | Yes | 12.53 | 47.67 | | 39.80 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 12.38 | 11.80 | | | 75.82 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 16.63 | 36.45 | 1.79 | 27.59 | 17.53 | 100.00 |
| Max. | | 16.63 | 47.67 | 1.79 | 39.80 | 75.82 | |
| Min. | | 12.38 | 11.80 | 1.79 | 27.59 | 17.53 | |

Kuva 64: Kuparisuola 2 (matala/matala)

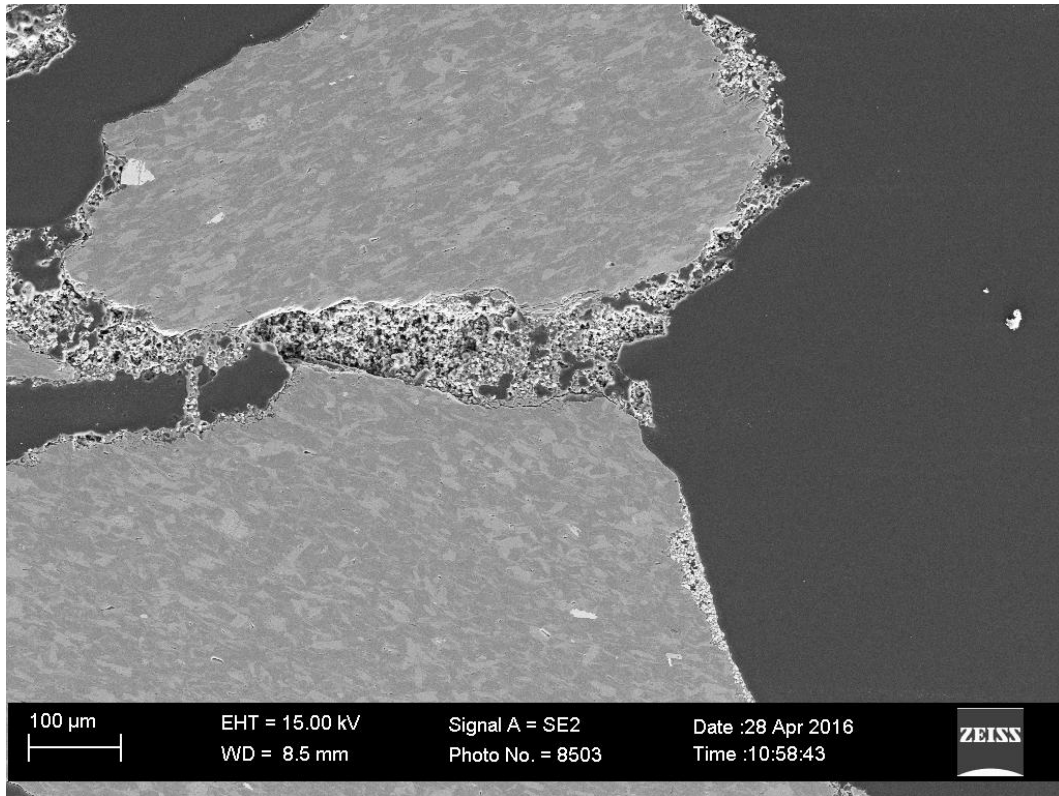


Kuva 65: Kuparisuola 2 (matala/korkea)

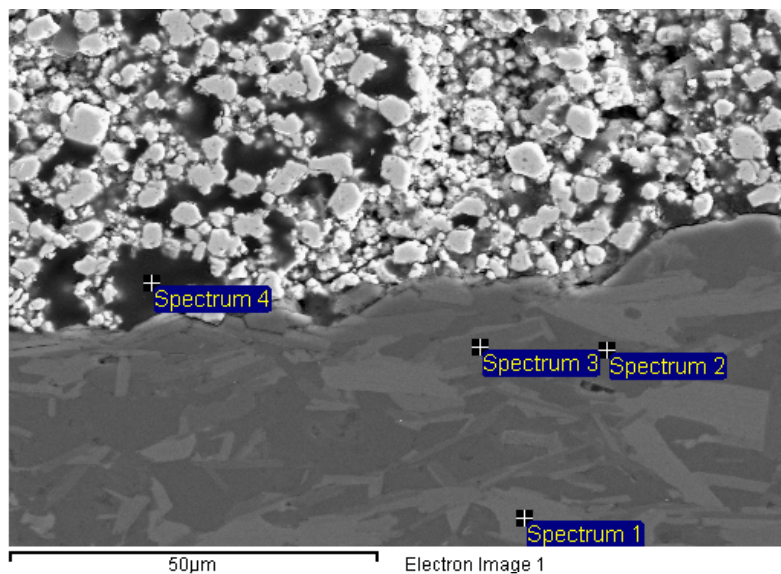


| Spectrum | In stats. | C | O | Mg | Al | Si | K | Ti | Fe | Cu | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | | 43.92 | 5.87 | 9.66 | 18.17 | 6.70 | 0.96 | 13.30 | 1.41 | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 9.49 | 14.39 | | | 0.75 | | | 0.50 | 74.88 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 11.42 | 24.27 | | | 6.31 | | | | 58.00 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 13.18 | 11.11 | | | | | | 0.80 | 74.90 | 100.00 |
| Spectrum 5 | Yes | 10.39 | 21.26 | | | 3.78 | | | | 64.57 | 100.00 |
| Max. | | 13.18 | 43.92 | 5.87 | 9.66 | 18.17 | 6.70 | 0.96 | 13.30 | 74.90 | |
| Min. | | 9.49 | 11.11 | 5.87 | 9.66 | 0.75 | 6.70 | 0.96 | 0.50 | 1.41 | |

Kuva 66: Kuparisuola 2 (matala/korkea)

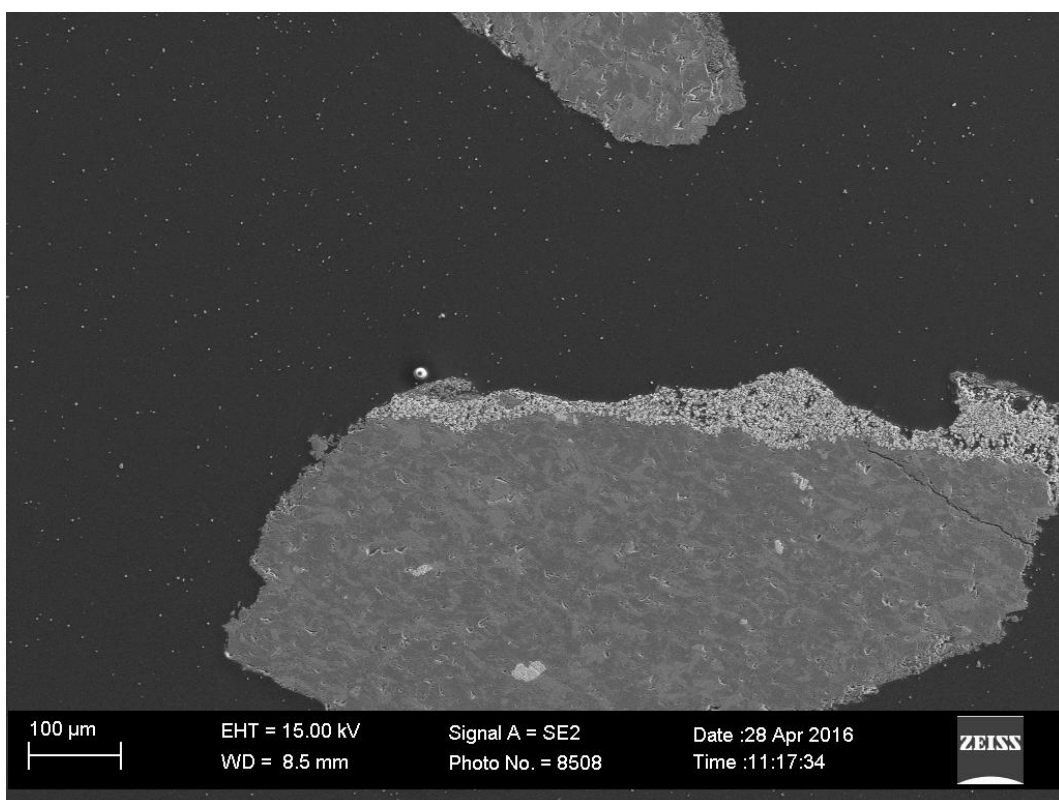


Kuva 67: Kuparisiuola 2 (korkea/matala)

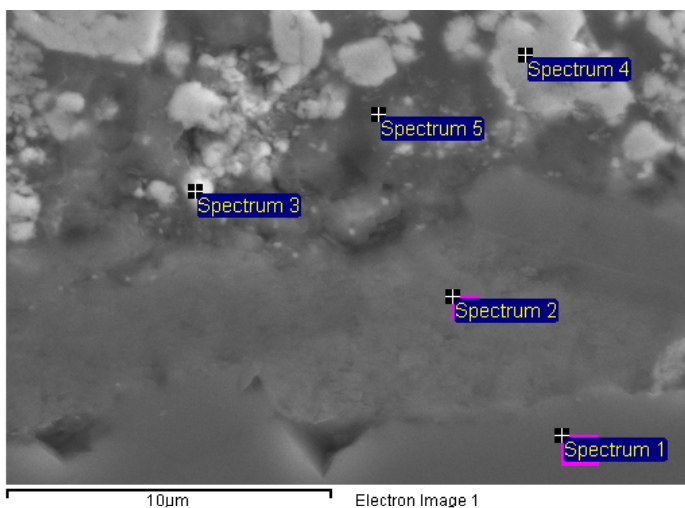


| Spectrum | In stats. | C | O | Mg | Al | Si | Cl | K | Ti | Fe | Cu | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | | 43.63 | 6.25 | 9.93 | 17.79 | | 7.75 | 0.92 | 13.75 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 10.48 | 49.74 | | 0.31 | 39.47 | | | | | | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | | 49.08 | 0.49 | 18.42 | 23.57 | | 8.44 | | | | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 73.91 | 23.91 | | | | 1.61 | | | | 0.57 | 100.00 |
| Max. | | 73.91 | 49.74 | 6.25 | 18.42 | 39.47 | 1.61 | 8.44 | 0.92 | 13.75 | 0.57 | |
| Min. | | 10.48 | 23.91 | 0.49 | 0.31 | 17.79 | 1.61 | 7.75 | 0.92 | 13.75 | 0.57 | |

Kuva 68: Kuparisiuola 2 (korkea/matala)

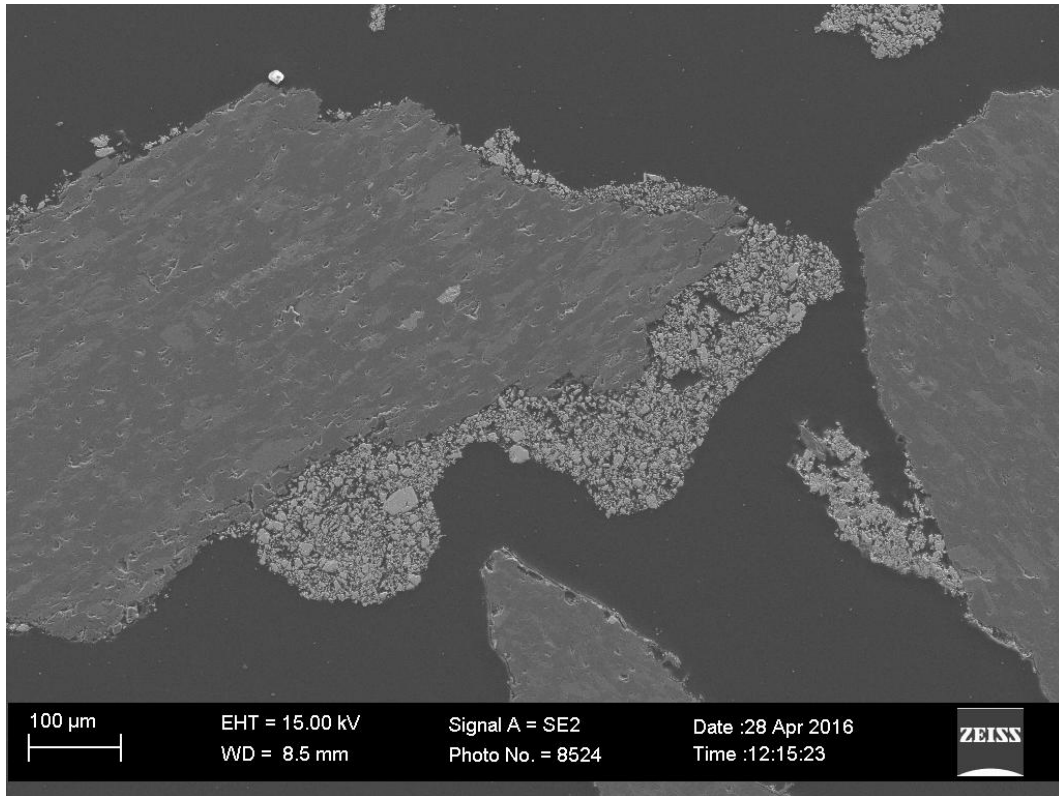


Kuva 69: Kuparisuola 2 (korkea/korkea)

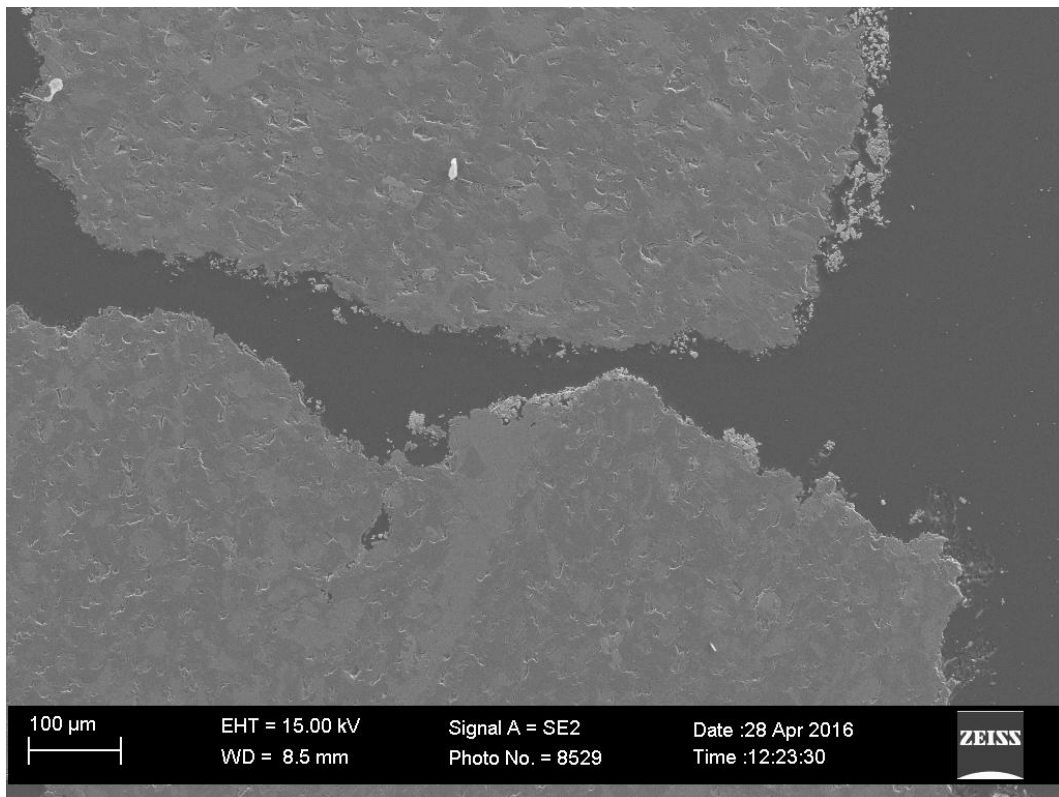


| Spectrum | In stats. | C | O | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Fe | Cu | Br | Total |
|------------|-----------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|--------|
| Spectrum 1 | Yes | | 52.28 | 0.28 | 0.38 | | 44.42 | 0.55 | | | 0.72 | | 1.37 | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | | 44.37 | | 6.28 | 9.89 | 17.74 | 6.62 | | 0.85 | 14.24 | | | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 13.46 | 19.87 | | | 0.30 | 3.70 | | | | 0.51 | 62.17 | | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 9.58 | 12.30 | | | | | | | | | 78.12 | | 100.00 |
| Spectrum 5 | Yes | 12.48 | 36.01 | 3.26 | | 0.31 | 20.46 | | 1.32 | | | 26.15 | | 100.00 |
| Max. | | 13.46 | 52.28 | 3.26 | 6.28 | 9.89 | 44.42 | 6.62 | 1.32 | 0.85 | 14.24 | 78.12 | 1.37 | |
| Min. | | 9.58 | 12.30 | 0.28 | 0.38 | 0.30 | 3.70 | 0.55 | 1.32 | 0.85 | 0.51 | 26.15 | 1.37 | |

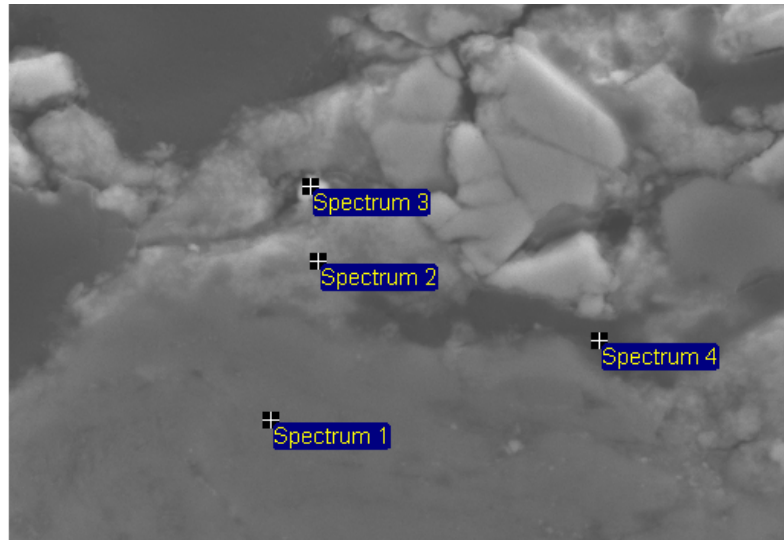
Kuva 70: Kuparisuola 2 (korkea/korkea)



Kuva 71: Kuparisuola 3 (matala/matala)

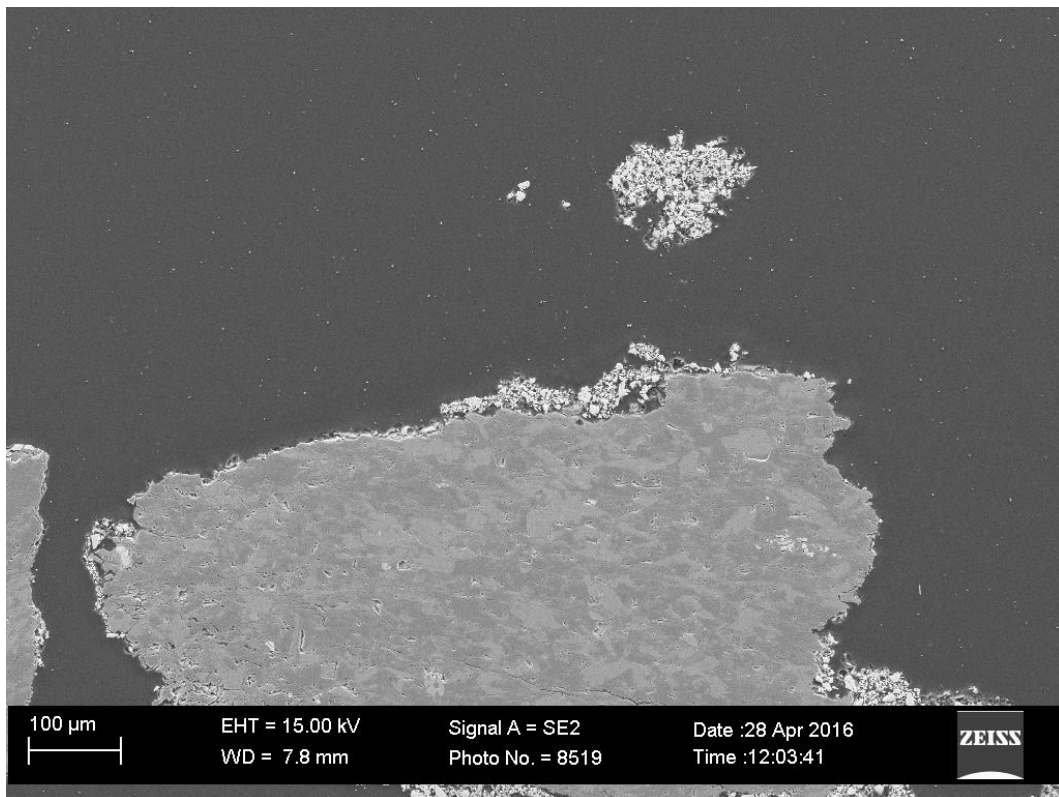


Kuva 72: Kuparisuola 3 (matala/korkea)

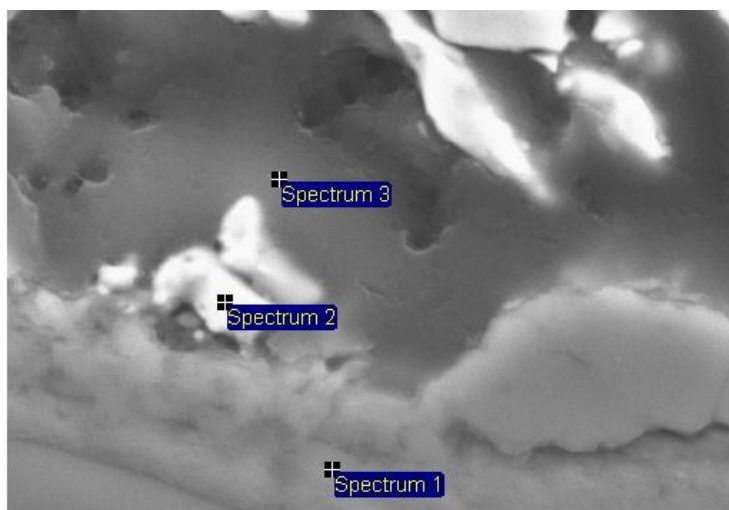


| Spectrum | In stats. | Electron Image 1 | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|
| | | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Fe | Cu | Total |
| Spectrum 1 | Yes | | 46.58 | 1.05 | 8.39 | 11.41 | 13.49 | | 0.33 | 18.75 | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 9.34 | 36.13 | 9.04 | | | 14.59 | | | 0.75 | 30.15 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 20.49 | 21.42 | | | | 3.42 | | | 0.58 | 54.09 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 53.80 | 25.29 | 1.56 | 0.32 | 0.66 | 4.60 | 0.77 | | | 12.99 | 100.00 |
| Max. | | 53.80 | 46.58 | 9.04 | 8.39 | 11.41 | 14.59 | 0.77 | 0.33 | 18.75 | 54.09 | |
| Min. | | 9.34 | 21.42 | 1.05 | 0.32 | 0.66 | 3.42 | 0.77 | 0.33 | 0.58 | 12.99 | |

Kuva 73: Kuparisuola 3 (matala/korkea)

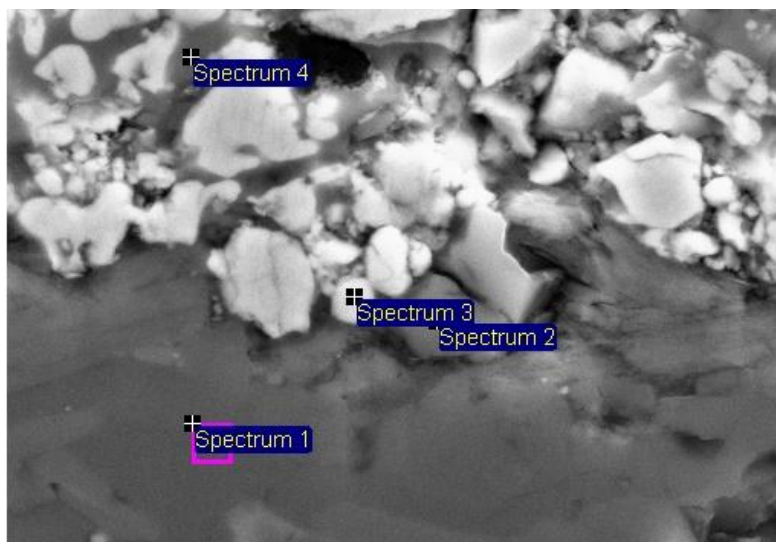


Kuva 74: Kuparisuola 3 (korkea/matala)



| Spectrum | In stats. | Electron Image 1 | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|--------|
| | | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Fe | Cu | Br | Total |
| Spectrum 1 | Yes | | 52.18 | 0.78 | 2.43 | 9.77 | 27.67 | | 2.90 | 4.27 | | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 10.88 | 13.84 | | | | 0.60 | | | 1.06 | 73.63 | | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 76.62 | 21.73 | | | | 0.38 | 0.79 | | | | 0.48 | 100.00 |
| Max. | | 76.62 | 52.18 | 0.78 | 2.43 | 9.77 | 27.67 | 0.79 | 2.90 | 4.27 | 73.63 | 0.48 | |
| Min. | | 10.88 | 13.84 | 0.78 | 2.43 | 9.77 | 0.38 | 0.79 | 2.90 | 1.06 | 73.63 | 0.48 | |

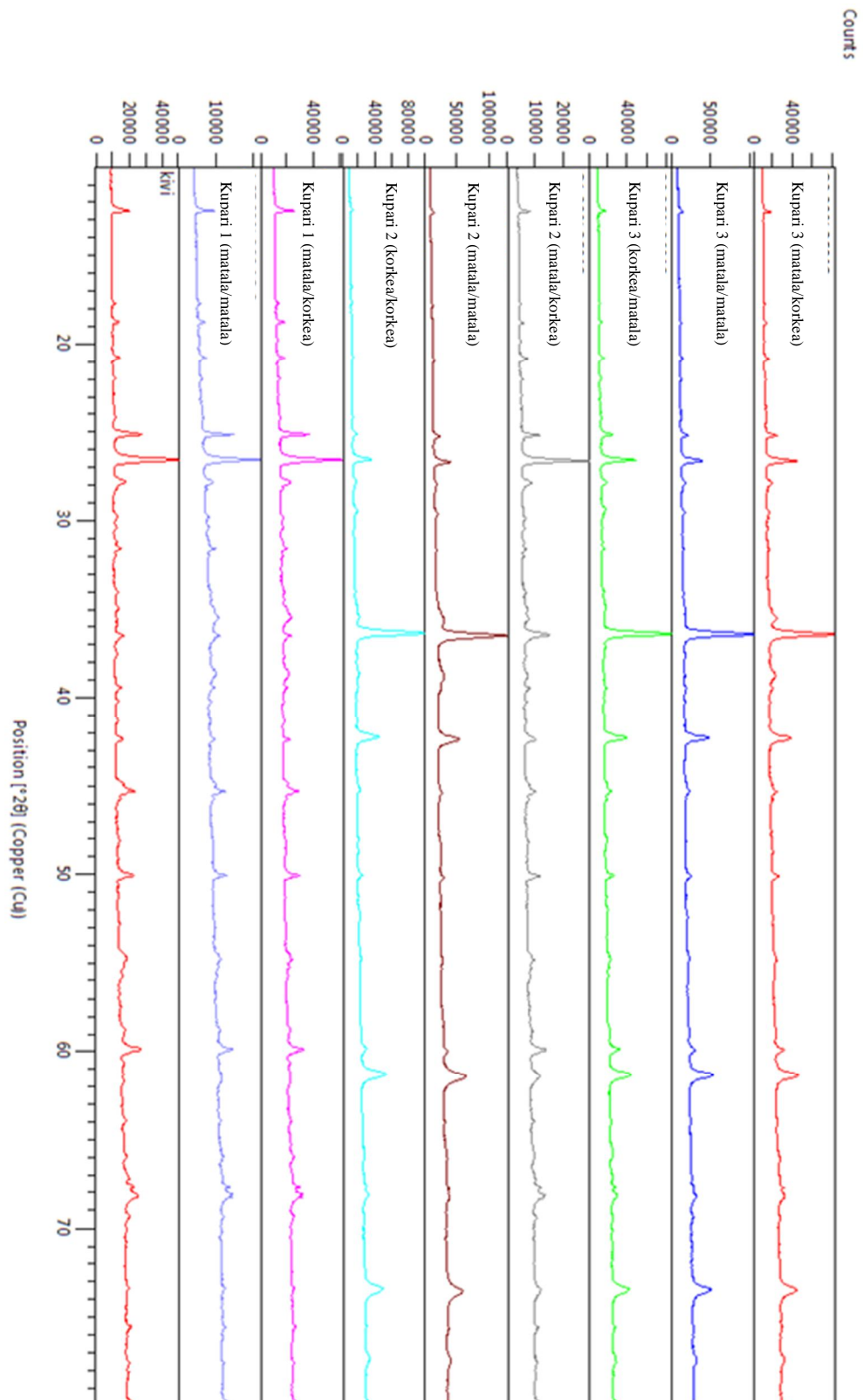
Kuva 75: Kuparisuola 3 (korkea/matala)



| Spectrum | In stats. | Electron Image 1 | | | | | | | | | |
|------------|-----------|------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|--------|
| | | C | O | Na | Al | Si | K | Ca | Fe | Cu | Total |
| Spectrum 1 | Yes | 12.16 | 44.97 | 6.04 | 9.49 | 25.91 | | 1.44 | | | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes | 9.05 | 50.92 | | 1.52 | 36.91 | 0.60 | | | 0.99 | 100.00 |
| Spectrum 3 | Yes | 15.72 | 14.31 | | 0.67 | 2.30 | | | 0.96 | 66.03 | 100.00 |
| Spectrum 4 | Yes | 12.36 | 33.14 | 7.53 | 0.47 | 17.92 | | | 1.57 | 27.01 | 100.00 |
| Max. | | 15.72 | 50.92 | 7.53 | 9.49 | 36.91 | 0.60 | 1.44 | 1.57 | 66.03 | |
| Min. | | 9.05 | 14.31 | 6.04 | 0.47 | 2.30 | 0.60 | 1.44 | 0.96 | 0.99 | |

Kuva 76: Kuparisuola 3 (korkea/korkea)

LIITE C: XRD-KOONTI



Kuva 77: Kaikkien eri valmistusparametrein valmistettujen kivisirotepartikkelien XRD-käyrät

