

Metallien riskinarviointi kova urakka



■ **Metallit ja puolimetallit sekä niiden seokset (lejeeringit) ja yhdisteet muodostavat tonnimääräisesti mitattuna 90 prosenttia kaupallisista kemikaaleista. Metallien aiheuttamien terveysriskien arviointi on kuitenkin haastavaa, sillä Reach antaa työkaluja ensisijaisesti orgaanisten yhdisteiden käsittelemiseen.**

Piia Anttila, Kerstin Engström, Sirpa Huuskonen, Tiina Santonen ja Antti Zitting

EU:n kemikaalilainsäädäntö on rakennettu lähinnä orgaanisten yhdisteiden ehdoilla. Metallien riskinarviointiin orgaanisten aineiden pohjalta laaditut arviointimallit eivät kuitenkaan aina päde.

Reach-kelpoinen tutkimustieto terveyshaitoista puuttuu monen epäorgaanisen yhdisteen osalta toistaiseksi kokonaan. Toisaalta joistakin aineista tutkimuksia on jopa hallitseman määrä ja niiden tulokset tulkinvaraisia.

Metalliseokset eli lejeeringit koostuvat vähintään kahdesta alkuaineesta, joista ai-



Scanstockphoto

Miten Reach-kemikaaliasetusta sovelletaan metalleihin ja niiden seoksiin? Monet avainkysymykset odottavat vielä vastausta.



Menetelmät hallittava

Teollisuudessa on yleisessä käytössä toistakymmentä metallia ja puolimetallia, jotka esiintyvät eri hapetusasteisina yhdisteinä.

Esimerkiksi kolmiarvoisia kromiyhdisteitä on teollisuuskäytössä yli 20. Niiden hapetusasteista tärkeitä ovat 0, +3 ja +6. Metallisen kromin pinta hapettuu välittömästi kromioksidiksi, joten metallista kromia ei esiinny esineiden eikä kromihiukkasten pinnalla.

Nikkelillä taas ei ole samanlaista taipumusta hapettua. Nikkeli-kromiseoksissa kromioksidi muodostaa pintakerroksen ja estää nikkelin siirtymisen pintaan.

Tieto lejeeringin pintakemiasta ja yksittäisten ainesosien liukenemisestä on tärkeää arvioitaessa terveysvaikutuksia. Esimerkiksi ruostumattoman teräksen lejeeringin pintaa peittää yleensä hyvin ohut kerros, joka koostuu sekä raudan että kromin oksideista. Raudan ja nikkelin liukeneminen austeniittisesta ruostumattomasta teräksestä on noin 0,3 % ja 1 % vastaavista metallien liukenemisestä. Tämä johtuu siitä, että pinnan oksidikerroksella on passivoiva vaikutus. Kromin liukeneminen on puolestaan sama kuin metallilla.

Altistumisen arviointi edellyttää spesiaatiomenetelmien käyttöä, mikä tässä yhteydessä tarkoittaa ionien varausasteiden ja altisteiden liukoisuuden sel-

vittämistä. Esimerkiksi nikkeli-altistuksissa kokonaisnikkelipitoisuuden ohella määritetään metallinen nikkeli, oksidi- ja sulfidiyhdisteet sekä vesiliukoiset yhdisteet.

Hiukkaskoko tärkeä

Hengitystiealtistumisessa elimistöön imeytyvä annos riippuu altistavan yhdisteen kemiallisesta koostumuksesta ja fysikaalisista ominaisuuksista. Tärkeää on tietää partikkelien kokojakauma ja kuitumaisten hiukkasten esiintyvyys hengitysilmassa. Läpimitaltaan alle viiden mikrometrin partikkelit pääsevät keuhkorakkuloihin, joissa puhdistuma on hidas. Suuremmat, 5–10 mikrometrin hiukkaset jäävät ylempiin hengitysteihin ja yli 10 mikrometrin hituset jonon limakalvoille.

Ylemmistä hengitysteistä partikkelit poistuvat nopeasti liman mukana. Tällöin altistuminen tapahtuu ruoansulatuskanavan kautta, ja vaikutuksia on arvioitava sen mukaan.

Altistumisen arviointiin on monissa tapauksissa hyvä käyttää biologista monitorointia eli aineen tai sen metabolittin määrittämistä esimerkiksi verestä tai virtsasta. Erityisesti elimistöön kertyvien metallien määrästä saadaan näin usein luotettavampaa tietoa kuin työhygieenisin mittauksin.

nakin yksi on metalli. Lejeerinkien kohtalo on vielä ratkaisematta: kannattaako ne rekisteröidä monikomponenttiseoksina vai jokainen komponentti yksittäin. Myös Reachin soveltamisohjeistus seoksiin on vielä keskenäinen.

Tunnetuin lejeerinki on teräs, joka yksinkertaisimmillaan on raudan ja hiilen seos. Nykyisin tunnetaan kuitenkin jo yli 2 000 teräslaatua, jotka on erilaisin höysein räätälöity moniin käyttötarkoituksiin.

Lejeerinkien terveysriskien arvioinnin tekee vaikeaksi muun muassa se, että pienetkin muutokset seoksen komponenteissa ja niiden määräsuhteissa vaikuttavat usein huomattavasti materiaalin fysikaalisiin ja

kemiallisiin ominaisuuksiin. Vastaavasti voivat vaihdella terveyshaittojen laatu ja voimakkuus.

Ihmisen elimistö joutuu tekemisiin hiukkasten kanssa, joiden pinnan koostumus voi olla hyvinkin erilainen kuin itse seoksen. Seoksen koostumus taas vaikuttaa usein voimakkaasti metallin liukenevuuteen fysiologisissa liuksissa.

Tieto karttuu koko ajan

Monia metalliyhdisteitä on käytetty kauan ja niiden haittavaikutuksia selvitetty jo vuosikymmeniä sitten. Vanhat testijärjestelyt eivät kuitenkaan välttämättä vastaa nykyisiä

The Finnish Institute of Occupational Health (FIOH) offers expert services on chemical safety assessment under Reach. See www.ttl.fi/reach.

vaatimuksia, eivätkä tutkimusten runsaakaan tulokset siksi riittä.

Esimerkiksi nikkelin yhdisteistä on paljon tutkimustietoa, jonka mukaan monet liukoiset yhdisteet ovat mutageenisia ja karsinogeenisiä. EU:n tekemässä nikkelin riskinarvioinnissa havaittiin silti, että lisätutkimukset asiasta ovat tarpeen.



1st International Course on the Health Risk Assessment of Metals, Their Alloys and Compounds under Reach
Helsinki Sept 29–Oct 1, 2008
www.ttl.fi/internet/english/training

►►►

Metallinen nikkeli on nimittäin niukkaliukoinen, ja sen käyttäytyminen elimistössä poikkeaa vesiliukoisista nikkelyhdisteistä. Nikkeli-suolojen ominaisuuksien perusteella johtopäätöksiä ei siis voida tehdä.

Metallisen nikkelin kohdalla tutkijoita kiinnostaa erityisesti altistuminen työ- tai elinympäristön hiukkasille. Tätä nykyä metallinen nikkeli kuuluu EU:n syöpävaarallisuusluokkaan 3. Aine on merkittävä lausekkeella R40, mikä tarkoittaa, että sen epäillään aiheuttavan syöpäsairauden vaaraa. Kun tulokset uusista karsinogeenisuustutkimuksista saadaan, luokitusta harkitaan uudelleen.

Myös vaikkapa kolmiarvoisten kromiyhdisteiden mutageenisuustestejä on tehty paljon. Niissä on kuitenkin saatu samoilla yhdisteillä ja testijärjestelyillä sekä positiivisia että negatiivisia tuloksia. Luotettavia päätelmiä on siten vaikea tehdä.

Metallien riskinarvioinnin haasteet pakottavatkin miettimään uusia lähestymistapoja aiheeseen, mihin Reach onneksi antaa mahdollisuuden. Myös arviointimallit ja toimeenpano-ohjeistukset tarkentuvat koko ajan.

Kirjoittajat toimivat tutkijoina Työterveyslaitoksen Riskinarvioinnin ja biomonitoroinnin tiimissä toksikologian ja työhygienian aloilla. Filosofian lisensiaatti Piia Anttila on tutkija, filosofian tohtori Kerstin Engström johtava asiantuntija, filosofian tohtori Sirpa Huuskonen vanhempi asiantuntija, lääketieteen tohtori Tiina Santonen tiiminjohtaja ja tekniikan tohtori Antti Zitting vanhempi asiantuntija.
 etunimi.sukunimi@ttl.fi

Konstikkaat kromiyhdisteet

Metalliyhdisteiden riskinarvioinnin ongelmista hyvä esimerkki ovat kolmiarvoiset kromiyhdisteet. Niistä käytetyimpiä ovat kromi(III) oksidi, kromihydroksidihydraatti ja emäksinen kromisulfaatti. Vähemmän käytetään kromi(III)kloridia, -nitraattia ja -asetaattia.

Valtaosa kromiyhdisteiden toksisuustiedoista on peräisin testeistä, joissa on käytetty kolmea jälkimmäistä. Reach vaatii kuitenkin kattavimmat tiedot eniten tuotetuista aineista. Tietoa saatasiin testaamalla jokainen yhdiste erikseen, mikä ei kuitenkaan sovi asetuksen henkeen, jonka mukaan turhia eläinkokeita on vältettävä.

Vaihtoehtona ovat lähestymistavat, jotka perustuvat aineiden ryhmittelyyn toksisilta vaikutuksiltaan samankaltaisiin aineisiin (grouping) ja aineen arviointiin toisen aineen tietojen perusteella (read-across).

Myös aineen molekyyliarakenteen ja biologisen aktiivisuuden välisten lainalaisuuksien yleensä tietokoneperustaisia QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) -analyysia voidaan hyödyntää. Toksisuusmallinnus ei kuitenkaan ole vielä kehittynyt kovin luotettavaksi.

Vesiliukoisuus ratkaiseva

Kolmiarvoiset kromiyhdisteet eroavat merkittävästi toisistaan muun muassa vesiliukoisuudessa, joka vaikuttaa haittaominaisuuksiin.

Hitaasti poistuvat niukkaliukoiset pölyt kertyvät keuhkoihin, kun taas muissa elimissä havaitaan vähemmän vaikutuksia. Sen sijaan vesiliukoiset metalliyhdisteet imeytyvät paremmin verenkiertoon ja voivat aiheuttaa haittavaikutuksia muualla elimistössä.

Niukkaliukoisille kromi(III)oksidille

aerosoleille altistetuilta rotilla löytyi lieviä tulehdusmuutoksia keuhkorakkuloista. Yhdisteen hitaan poistumisen takia löydökset pysyivät samanlaisina pitkään altistuksen päättymisen jälkeenkin.

Samanlaisessa kokeessa emäksisellä kromisulfaatilla rotilla oli kroonista tulehdusta kaikkialla hengitysteissä, mutta ei kromikertymiä keuhkorakkuloiden syöjäsoluissa. Tulehdus parani 13 viikon seurantajakson aikana.

Kromisulfaatit altistuminen toisaalta heikensi yleiskuntoa viivästyttämällä painonkehitystä ja muuttamalla verenkuvaa. Näitä vaikutuksia ei kromioksidilla ollut.

Kromioksidin vaikutukset ovat siis erilaiset kuin kromisulfaatin, eikä ensin mainitulle voi asettaa altistumisen rajoja jälkimmäisellä tehtyjen tutkimusten perusteella.

Sen sijaan metallinen kromi vastaa vesiliukoisuudeltaan kromioksidia ja haptuu pinnaltaan välittömästi muodostaen korroosionkestävän oksidipinnan. Sen testitietoja voitaisiinkin käyttää arviointiin.

Kromisulfaatin vesiliuos on happamuudeltaan verrattavissa kromikloridin liuoksiin. Kromikloridilla tehdyissä hengitystiealtistuskokeissa on havaittu samanlaisia tulehdusmuutoksia kuin kromisulfaatilla. Vesiliukoisten kromiyhdisteiden ominaisuudet vastaavat toisiaan, ja myös niiden kohdalla voidaan hyödyntää ryhmittely- ja read-across-periaatetta.

Metallien monet kasvot

Metalleja ja puolimetalleja sekä niiden yhdisteitä on luonnostaan ympäristössä, ravinnossa ja juomavedessä. Ne ovat siksi myös vanhimpia tunnettuja myrkyllisiä kemikaaleja.

Monet metallit ovat elimistön normaalille toiminnalle välttämättömiä. Sellaisia ovat esimerkiksi sinkki, rauta, kupari, mangaani ja koboltti.

Myrkyllisillä metalli- ja puolimetalliyhdisteillä, kuten arseenilla, antimonilla, lyijyllä ja elohopealla, on aikoinaan lääkitty mitä erilaisimpia vaivoja. Niiden avulla on tehty myös murhia.

Nykyään haitalliset annostasot kyetään useimmissa tapauksissa erottamaan hyödyllisistä. Esimerkiksi seleenin ja kromin osalta täyttä varmuutta ei kuitenkaan ole.

Ongelmia syntyy, kun elimistölle välttämätön metalli korvautuu kemiallisilla ominaisuuksiltaan samankaltaisella haitallisella alkuaineella: esimerkiksi lyijy voi korvata kalsiumin. Haitallinen korvike saattaa myös käyttää välttämättömille metalleille ominaisia kuljetus- ja varastointimekanismeja.