

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

ORGANOFOSFORIYHDISTEILLE (TBEP JA TEHP) ALTISTUMINEN TYÖPAI-
KOILLA

Työn tarkastajia ovat professori Esa Marttila ja ma professori Pertti Pasanen.
Työn ohjaajia ovat ma professori Pertti Pasanen, FT Anne Korpi, FM Maija Mäkinen.

Kuopiossa 8.11.2007

Eveliina Teittinen

Eveliina Teittinen
Pysäköintie 221
51600 Haukivuori
050-5335035

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Eveliina Teittinen

Organofosforiyhdisteille (TBEP ja TEHP) altistuminen työpaikoilla

Diplomityö

2007

53 sivua, 12 kuvaa, 14 taulukkoa ja 6 liitettä

Tarkastajat: Professori Esa Marttila
 ma Professori Pertti Pasanen

Hakusanat: altistuminen, biologinen monitorointi, 2-butoksietikkahappo, 2-etyyliheksaanihappo, ilmanäytteenotto, organofosforiyhdiste, palonestoaine, tris (2-butoksietyyli) fosfaatti, tris (2-etyyliheksyyli) fosfaatti

Keywords: air sampling, 2-butoxyacetic acid, 2-ethylhexanoic acid, exposure, flame retardant, human biological monitoring, organophosphorus compounds, tris (2-butoxyethyl) phosphate, tris (2-ethylhexyl) phosphate

Työssä mitattiin työilman TBEP- ja TEHP-pitoisuuksia siivousalalla (3 kohdetta) ja muovituoteteollisuudessa (2 kohdetta). Pitoisuutta ilmassa verrattiin työntekijöiden biomonitorointinäytteistä analysoitujen 2-butoksietikkahapon (2-BAA) ja 2-etyyliheksaanihapon (2-EHA) pitoisuuteen. Tavoitteena oli biomonitorointimenetelmän soveltuvuuden selvittäminen altistumisen arvioinnissa sekä tarvittavien lisäsuojaus- ja torjuntatarpeiden selvittäminen. Biomonitorointia sekoittavien tekijöiden (2-butoksietanoli ja 2-etyyli-1-heksanoli) pitoisuus mitattiin työntekijöiden hengitysilma-keräytystä VOC-näytteestä. OVS-keräimiin kerätyt TBEP- ja TEHP-näytteet uutettiin ultraäänellä sopivalla liuottimella ja analysoitiin kaasukromatografisesti (GC). VOC-näytteet kerättiin Tenax GR -adsorbenttiin, irrotettiin keräimestä termodesorptiolla ja analysoitiin GC:lla. Biomonitorointinäytteiden (virtsa) 2-BAA- ja 2-EHA -pitoisuus analysoitiin myös GC:lla.

Lattianvaihauksen aikana siivoojien hengitysilma-keräytystä mitatuissa TBEP-näytteissä pitoisuudet vaihtelivat välillä 70 - 860 ng/m³ sekä VOC-näytteistä 88 %:sta löytyi 2-butoksietanolia, jonka pitoisuus vaihteli välillä 3 - 1800 µg/m³. Virtsan 2-BAA:n pitoisuudet vaihtelivat välillä <0,3 - 26 mmol/mol kreatiniinia olleen korkeimmillaan 43 % toimenpiderajasta. Raskaana olevien toimenpideraja ylitettiin 30 % näytteistä. Muovituotetehtaissa TEHP-pitoisuus työntekijöiden hengitysilmassa oli alle määritysrajan (eli < 1 - < 3 ng/m³). Muovituotetehtaissa kerätyistä VOC-näytteistä 16 %:sta löydettiin 2-etyyli-1-heksanolia, jonka pitoisuus vaihteli välillä 90 - 100 µg/m³. Virtsan 2-EHA-pitoisuudet olivat välillä <0,1 - 0,2 mmol/mol kreatiniinia.

Tulosten perusteella siivoojat altistuvat TBEP:lle ja 2-butoksietanolille lattianvaihauksen yhteydessä, mutta altistuminen ei ilman pitoisuuksien ja biomonitoroinnin tulosten mukaan aiheuta terveyshaittaa ainakaan yhden mahdollisen metaboliitin 2-BAA:n kautta. Pois lukien raskaana olevat työntekijät, joille 2-butoksietanolia sisältävän vahanpoistotuotteen käsitteleminen aiheuttaa mahdollista terveyshaittaa. Käytetyillä biomonitorointimenetelmillä ei voitu osoittaa altistumista tapahtuneen mitatuilla TBEP:n ja TEHP:n pitoisuustasoilla. Metaboliareittien varmistamisen jälkeen on mahdollista tutkia toimivampaa menetelmää altistumisen arviointiin biomonitoroinnin avulla. Työntekijöiden suojautuminen niin muovituotetehtaissa kuin siivoustyössäkin mitattujen yhdisteiden osalta oli pääosin riittävää. Ainoastaan raskaana olevien työntekijöiden, jotka siivoustyössään altistuvat 2-butoksietanolille, suojaukseen tulisi kiinnittää huomiota.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Degree Programme in Environmental Technology

Eveliina Teittinen

Workers' exposure to organophosphorus compounds (TBEP and TEHP) at workplaces

Master's thesis

2007

53 pages, 12 figures, 14 tables and 6 appendices

Examiners: Professor Esa Marttila
temp Professor Pertti Pasanen

Keywords: air sampling, 2-butoxyacetic acid, 2-ethylhexanoic acid, exposure, flame retardant, human biological monitoring, organophosphorus compounds, tris (2-butoxyethyl) phosphate, tris (2-ethylhexyl) phosphate

The aim of this study was to assess exposure to TBEP and TEHP in cleaning (3 sites) and plastic industry (2 sites), respectively, by determining air concentrations and analyzing biomonitoring samples for 2-butoxyacetic acid (2-BAA) and 2-ethylhexanoic acid (2-EHA), respectively. In addition the level of needed protection at these workplaces was discussed. TBEP and TEHP in the air were collected with sampling tubes containing glass fibre filter, polyurethane foam and XAD-2 resin. Samples were extracted with ultrasound with solvents and analysed by gas chromatography (GC). Concentrations of 2-BAA and 2-EHA in biomonitoring samples (urea) were analysed by GC. Furthermore, 2-butoxyethanol and 2-ethyl-1-hexanol that confuse biomonitoring were collected in Tenax GR –adsorbent as personal task samples, thermodesorpted and analyzed by GC.

During floor polishing the concentrations of TBEP ranged between 70-860 ng/m³. In 88 % of air samples collected from the cleaning sites, 2-butoxyethanol was detected at concentrations from 3 to 1800 µg/m³. The concentrations of 2-BAA in urea varied between <0.3 – 26 mmol/mol creatinin being at its highest 43 % of biological action limit. Biological action limit of pregnant persons was exceeded in 33 % of the samples. In plastic industry, the TEHP concentrations remained below detection limit (i.e. < 1 - < 3 ng/m³). In 16 % of air samples, 2-ethyl-1-hexanol at concentrations between 90 – 100 µg/m³ was detected. Concentrations of 2-EHA in urea samples ranged between <0.1 – 0.2 mmol/mol creatinin.

The measured air concentrations showed that cleaning personnel were exposed to relatively high levels of TBEP and 2-butoxyethanol during floor polishing. Exposure to 2-butoxyethanol posed a significant health risk especially for pregnant women, and should be controlled. In the plastic industry sites studied, exposure to TEHP and/or 2-ethyl-1-hexanol could not be verified with biomonitoring. Analyzing the selected biomonitoring endpoints does not indicate exposure to TBEP or TEHP at the exposure levels measured. After ensuring the metabolic routes of TBEP and TEHP it could be possible to assess a workable method to assessing exposure by means of biomonitoring. Workers in cleaning and in plastic factories were mainly adequately protected against measured compounds. Only the protection of pregnant workers against 2-butoxyethanol during floor polishing should be carefully assured.

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
1.1	Lainsäädäntö	5
1.2	Organofosforiyhdisteet	7
1.3	Työn tavoitteet	8
2	KIRJALLISUUSKATSAUS	10
2.1	TBEP:n ja TEHP:n käyttö ja ominaisuudet	10
2.1.1	Käyttökohteet	10
2.1.2	Fysikaaliskemialliset ominaisuudet	12
2.1.3	TBEP ja TEHP sisäilmassa	13
2.1.4	TBEP:n ja TEHP:n terveysvaikutukset	15
2.2	Biomonitoroinnin perusteet	18
2.2.1	TBEP:n ja TEHP:n metabolia	20
3	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	22
3.1	Mittauskohteet	22
3.2	Ilmanäytteet	25
3.2.1	TBEP ja TEHP	26
3.2.1.1	Saantokokeet	29
3.2.2	2-butoksietanoli ja 2-etyyli-1-heksanoli	32
3.3	Biomonitorointinäytteet	34
3.3.1	2-butoksietikkahappo	35
3.3.2	2-etyyliheksaanihappo	36
4	TULOKSET	37
4.1	Siivousala	37
4.2	Muovituoteteollisuus	38
5	TULOSTEN TARKASTELU	40
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	45

LÄHTEET

LIITTEET

Liite 1: TBEP:n, TEHP:n, 2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin englanninkielisiä synonyymeja

Liite 2: Lista tarvikkeista, laitteistoista ja kemikaaleista

Liite 3: Näytelomake

Liite 4: TBEP- ja TEHP-näytteiden analyysiparametrit GC-MS-laitteistolla

Liite 5: 2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin ajo-ohjelma GC-MS ATD400-laitteistolla

Liite 6: 2-butoksietikkahapon ja 2-etyyliheksaanihapon analyysiparametrit GC-FID- ja GC-EC-laitteistoilla

Käsiteluettelo

Aine	alkuaine tai kemiallinen yhdiste sellaisena kuin se esiintyy luonnossa tai teollisesti tuotettuna
g	keskimääräinen kiihtyvyys sentrifugoinnissa $g [m/s^2] = 0,00001118 * \text{pyörimissäde [cm]} * \text{pyörimisnopeus}^2 [\text{rpm}] / \text{LGM} 2004/$
Halogenoitu	yhdiste sisältää bromia tai klooria
Kemikaali	aine tai valmiste
Tuote	esimerkiksi muovikäsine tai lattiavaha, joiden valmistukseen käytetään kemikaaleja
Valmiste	kahden tai useamman aineen seos

Lyhenneluettelo

2-BAA	2-butoksietikkahappo
2-BE	2-butoksietanoli
EC	elektronisieppausdetektori
EI	elektronipommitus-ionisaatio
2-EHA	2-etyyliheksaanihappo
2-EH	2-etyyli-1-heksanoli
EtOH	etanoli
EY	Euroopan yhteisö
FEN	fenantreeni
FID	liekki-ionisaatiodetektori
HTP	haitalliseksi tunnettu pitoisuus
HV	hengitysvyöhykenäyte
krea	kreatiniinipitoisuus virtsassa
liuosstd	liuosstandardi
LOAEL	alhaisin haittoja aiheuttava altistumistaso
LOEL	alhaisin vaikutuksen aiheuttava altistumistaso
LC50	kuolettava pitoisuus (50% koe-eläimistä kuolee)
LD50	kuolettava annos (50% koe-eläimistä kuolee)
MAK-arvo	maximale arbeitsplatz konzentration, Saksassa asetettu yhdisteen ilman maksimipitoisuus työpaikalla
ND	ei havaittu
NOAEL	korkein haittoja aiheuttamaton annostaso
NOEC	korkein vaikutusta aiheuttamaton pitoisuustaso
NOEL	korkein vaikutusta aiheuttamaton annostaso
PCB	polykloorattu bifenyylidi
PUF	polyurethane foam, polyuretaanivaahdot
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Euroopan Unionin kemikaalilainsäädäntö
RRF	suhteellinen vastekerroin (relative response factor)
SCAN-moodi	GC-MS -laitteiston detektorilla havaitaan kaikki massa-alueen ionit
SIM-moodi	GC-MS -laitteiston detektorilla havaitaan vain haetuille yhdisteille tyypilliset ionit
sis.std	sisäinen standardi
STTV	Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus
SVOC	semivolatile organic compound, puolihaihtuva orgaaninen yhdiste

TBEP	tris(2-butoksietyyli)fosfaatti
TBP	tributyylifosfaatti
TCEP	tris(2-kloorietyyli)fosfaatti
TCPP	tris(kloori-isopropyli)fosfaatti
TEHP	tris(2-etyyliheksyyli)fosfaatti
TPP	trifenyylifosfaatti
TPropP	tripropyylifosfaatti
TLV-arvo	Threshold limit value, Yhdysvalloissa asetettu ohjearvo yhdisteen ilman maksimipitoisuudelle työpaikalla
VOC	volatile organic compound, haihtuva orgaaninen yhdiste

Symboli- ja yksikköluettelo

A	putken halkaisijan pinta-ala [cm^2]
A_{IS}	sisäisen standardin ala
A_X	määritettävän yhdisteen ala
A_{RS}	saantostandardin ala
C_X	määritettävän yhdisteen pitoisuus [ng/m^3]
D	diffuusiokerroin [cm^2/s]
P	ilmanpaine [atm]
m_x	määritettävän yhdisteen massa [ng]
m_{is}	sisäisen standardin massa [ng]
Ma	ilman atomipaino [g/mol]
Mb	yhdisteen atomipaino [g/mol]
T	lämpötila [K]
$V_{\text{näyte}}$	kerätty ilmamäärä [m^3]
Va	ilman atomitilavuus [$\text{ml}/\text{g} \cdot \text{mol}$]
Vb	yhdisteen atomitilavuus [$\text{ml}/\text{g} \cdot \text{mol}$]
R_1, R_2, R_3	substituentit
Z	ilmatilan pituus putkessa [cm]

ALKUSANAT

Työ tehtiin Kuopion yliopiston ja Työterveyslaitoksen Kuopion toimipisteen yhteistyönä vuoden 2007 aikana. Aluksi esitän kiitokset ohjaajille FT Anne Korvelle, FM Maija Mäkiselle ja FT Pertti Pasaselle, jotka uutterasti lukivat tekstejäni. Kiitokset osoitan lisäksi tarkastajille Esa Marttilalle ja Pertti Pasaselle vielä viimeisistä viilauksista. Kiitän myös FT Juha Laitista biomonitorointia koskevien tekstien lukemisesta sekä FL Marko Hyttistä, FM Juhani Tarhasta ja FT Jaana Koistista analyyseihin ja tulosten käsittelyyn liittyvistä neuvoista. Työterveyslaitoksen laboratoriohenkilöstölle osoitan kiitokset biomonitorointinäytteiden analyysivavasta. Tahdon kiittää myös mittauskohteiden työntekijöitä mukavasta ja sujuvasta yhteistyöstä. Kiitos työn rahoittajille Työsuojelurahastolle (hanke 106047) ja Suomen Akatemian Biotieteiden ja ympäristön tutkimuksen toimikunnalle (hanke 209271).

Kuopiossa 8.11.2007

Eveliina Teittinen

1 JOHDANTO

Viime vuosikymmenien aikana kemikaalien tuotanto- ja käyttömäärät ovat jatkuvasti kasvaneet. Kemikaaleja käytetään monissa tuotteissa ympärillämme muun muassa parantamaan materiaalien ominaisuuksia. American Chemical Societyn rekistereissä on yli 20 miljoonaa erilaista ainetta. Teollisuusmaissa laajemmassa käytössä näistä on 60 000 - 70 000 ainetta ja kehitysmaissa 30 000 - 40 000 ainetta. Suomessakin Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskuksen mukaan käytetään 6 700 ainetta 30 000 kemiallisessa valmistuksessa. /Liesivuori 2005, 26./

Vaikka kemikaalin määrä yksittäisessä tuotteessa voi olla vähäinen, mahdollisuus haitallisiin terveysvaikutuksiin on olemassa, koska joidenkin kemikaalien pitkäaikaisia vaikutuksia ei vielä tunneta riittävän hyvin. Tällä hetkellä käytössä oleva toksikologinen tutkimuskapasiteetti ei riitä kaikkien markkinoille tulevien kemikaalien perusteelliseen tutkimiseen. Lisäksi markkinoilla on sellaisia aiemmin hyväksytyjä kemikaaleja, joiden terveysvaikutuksia ei ole riittävästi tutkittu. Paine eläinkokeiden vähentämiseksi lisää ongelmia entisestään, koska luotettavia korvaavia menetelmiä ei ole vielä pystytty kehittämään. Tämä johtaa siihen, että joskus vasta pitkäaikaisen käytön jälkeen voidaan olettaa työntekijöiden sairauden johtuvan käytetystä kemikaalista, ja vasta sen jälkeen aloitetaan sairauden ja altistuksen yhteyden tutkiminen. /Liesivuori 2005, 26./

1.1 Lainsäädäntö

Suomessa työympäristön turvallisuutta, niin kemikaalien kuin muiden vaaratekijöiden suhteen, säädellään Työturvallisuuslailla (738/2002). Koko EU:n alueella voimaantulleella REACH-asetuksella (EY N:o 1907/2006) pyritään kemikaalien tarkempaan valvontaan tuotannosta viimeiselle käyttäjälle ja kuluttajalle asti.

Työturvallisuuslailla pyritään parantamaan työympäristöä ja työolosuhteita työntekijöiden työkyvyn turvaamiseksi ja ylläpitämiseksi sekä ennalta ehkäisemään ja torjumaan työtapa-
turmia, ammattitauteja ja muita työstä ja työympäristöstä johtuvia työntekijöiden fyysisen ja henkisen terveyden haittoja. /Työturvallisuuslaki 738/2002./

Työnantajalla on Työturvallisuuslain mukaan velvoite huolehtia tarpeellisilla toimenpiteillä työntekijän turvallisuudesta ja terveydestä työssä. Työnantajalla täytyy olla myös työsuojelun toimintaohjelma, joka kattaa työpaikan työolojen kehittämistarpeet ja työympäristöön liittyvien tekijöiden vaikutukset. Työntekijälle on annettava riittävät tiedot työpaikan haitta- ja vaaratekijöistä sekä perehdytyksen, opetuksen ja ohjauksen tulee ottaa huomioon työntekijän ammatillinen osaaminen ja työkokemus. Mikäli työolosuhteet sitä vaativat, työnantajan täytyy hankkia ja antaa työntekijän käyttöön hyväksytyt henkilönsuojaimet. Työturvallisuuden ylläpitämiseksi ja parantamiseksi työnantajan ja työntekijöiden on toimittava yhdessä. /Työturvallisuuslaki 738/2002./

Myös työntekijällä on Työturvallisuuslain mukaan velvoitteita. Työntekijän on tehtävä työnsä siten, ettei hän vaaranna omaa tai muiden työntekijöiden terveyttä ja turvallisuutta. Työntekijän on ilmoitettava työnantajalle ja työsuojeluvaltuutetulle havaitsemistaan puutteista tai vioista, jotka voivat aiheuttaa haittaa tai vaaraa työntekijöille. Työntekijän on lisäksi käytettävä ja huollettava annettuja henkilönsuojaimia tai muita suojarusteita. Vaarallisten aineiden käytössä ja käsittelyssä on työntekijän noudatettava annettuja turvallisuusohjeita. /Työturvallisuuslaki 738/2002./

Euroopan Unionin uusi kemikaalilainsäädäntö REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals eli kemikaalien rekisteröinti-, arviointi-, rajoitus- ja lupamenettely) astui voimaan kesäkuun 1. päivänä 2007. Asetuksen tärkein tavoite on varmistaa terveyden- ja ympäristönsuojelun korkea taso sekä tavaroiden vapaa liikkuvuus. REACH velvoittaa aineiden valmistajia, maahantuojia ja jatkokäyttäjiä. Asetusta sovelletaan aineisiin sellaisinaan sekä aineisiin valmisteissa ja esineissä. /STTV 2007a./

REACH -asetuksen tullessa voimaan kemikaalien maahantuojien ja valmistajien täytyy rekisteröidä kaikki aineet, joita heidän yrityksensä valmistaa tai maahantuo EU:n alueella vähintään tonnin vuodessa. Myöhemmin myös aineet, joita käytetään pienempiä määriä, tulee rekisteröidä. Aineen valmistajan, maahantuojan tai jatkokäyttäjän on haettava lupaa aineen käyttötavalle käyttömäärästä riippumatta. Myös esineissä olevat aineet tulivat joko rekisteröitäviksi tai ilmoitettaviksi. Yrityksen on itse kerättävä rekisteröintiin vaadittavat tiedot ja hoidettava asetuksen määräämät testit tai tutkimukset. Kun aineita saa käyttää

vain rekisteröityihin tarkoituksiin, myös jatkokäyttäjät käyttävät aineita turvallisesti. /STTV 2007a./

Aineiden rekisteröinti tehdään Euroopan kemikaalivirastolle ja se arvioi rekisteröintiasiakirjojen sekä jatkokäyttäjien raporteissa olevien testausehdotuksien vaatimustenmukaisuuden. Aineiden arvioinnin suorittavat jäsenvaltioiden viranomaiset ja Euroopan kemikaalivirasto, mikäli aineiden epäillään olevan vaaraksi ihmisten terveydelle tai ympäristölle. Syöpää aiheuttavat, perimää vaurioittavat, lisääntymiselle vaaralliset ja hitaasti hajoavat aineet eli erityistä huolta aiheuttavat aineet poistuvat asteittain käytöstä. Aikatauluun vaikuttaa aineen vaarallisuus, käytön laajuus ja käyttömäärät. Jos yritys kykenee pitämään riskit riittävästi hallinnassa, tai aineen käytön yhteiskunnallistaloudelliset hyödyt ylittävät haitat, aineelle voidaan myöntää käyttö lupa. /STTV 2007a./

1.2 Organofosforiyhdisteet

Puolihaihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin eli ns. SVOC-yhdisteisiin kuuluvat palonestoaineet, joita ovat muun muassa halogenoidut ja halogenoimattomat organofosforiyhdisteet sekä bromatut palonestoaineet. Halogenoimattomia organofosforiyhdisteitä käytetään tuotteissa myös ominaisuuksien parantamisen vuoksi. Esimerkiksi tässä työssä käsiteltäviä halogenoimattomiin organofosforiyhdisteisiin kuuluvia tris(2-butoksietyyli)fosfaattia (TBEP) ja tris(2-etyyliheksyyli)fosfaattia (TEHP) käytetään muovien pehmittimenä. TBEP:a käytetään lisäksi lattiavahoissa tasoitusaineena. /IPCS 2000, 18, 34; Marklund 2005, 1-5/

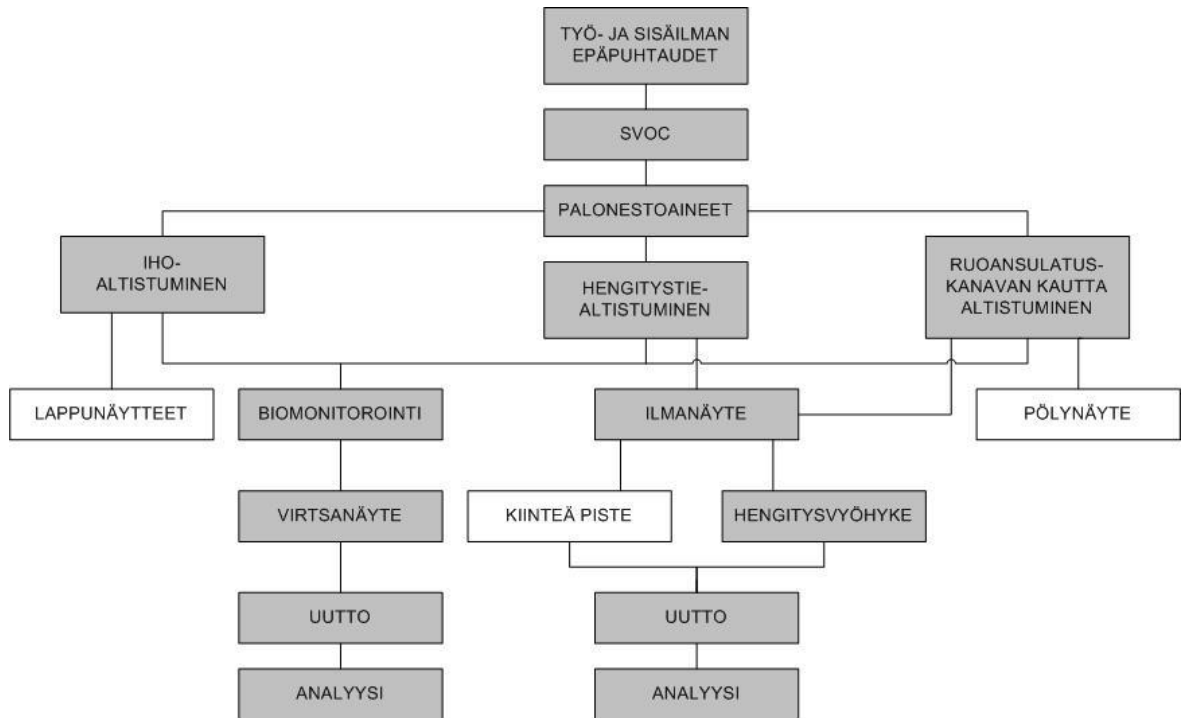
Suomessa vaaralliseksi luokitellut aineet eli palo- ja räjähdysvaaralliset, terveydelle vaaralliset tai ympäristölle vaaralliset aineet on ilmoitettu STM:n vaarallisten aineiden luettelossa /STTV 2007b/. TBEP:a tai TEHP:a ei ole luokiteltu vaaralliseksi aineeksi /STM 2005/.

Suomessa erilaisissa betonitöissä TBEP:lle saattaa altistua noin 7 000 työntekijää /Miettinen 2007/. Julkisella /Hotti 2007/ ja yksityisellä /Salonen 2007/ puolella siivousta tekeviä, ja siten TBEP:lle mahdollisesti altistuvia, työntekijöitä on yhteensä noin 24 000. TEHP:lle muovituoteteollisuudessa mahdollisesti altistuvia työntekijöitä on noin 14 000 /Engström 2007/. Aiemmin organofosforiyhdisteiden pitoisuuksia on mitattu muun muassa

kodeissa, liikerakennuksissa, kouluissa, toimistoissa ja elektroniikkapurkaamoissa / Sjödin ym. 2001, 456; Marklund ym. 2005b, 816; Staaf ym. 2005a, 884; Mäkinen ym. 2007/. Työympäristöjen pitoisuustasoista ei kuitenkaan ole kattavaa tietoa. Aiemmissa TEHP:a ja TBEP:a käsittelevissä tutkimuksissa ei ole myöskään yhdistetty biomonitorointia ja pitoisuuksien mittaamista ilmasta altistumisen arvioinnissa. Toimivalla biomonitorointimenetelmällä voidaan määrittää useita reittejä tapahtuvan altistumisen suuruus. Työhygieenisten mittausten ja biomonitoroinnin tuloksien tiedetään täydentävän toisiaan altistumisen arvioinnissa. /Liesivuori 2005, 1118./

1.3 Työn tavoitteet

Tämän työn tavoitteena oli mitata kolmella eri alalla (muoviteollisuus, siivousala ja betonteollisuus) työilmassa esiintyviä TBEP:n ja TEHP:n pitoisuuksia ja verrata niitä työntekijöiltä otettujen biomonitorointinäytteiden tuloksiin (Kuva 1). Biomonitoroinnin tulosten luotettavuuden varmistamiseksi työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä kerättiin myös VOC-näytteitä (haihtuvat orgaaniset yhdisteet), joista analysoitiin biomonitorointia sekoittavien tekijöiden pitoisuudet. Tarkoituksena oli selvittää, voidaanko biomonitorointia käyttää työntekijöiden altistumisen arviointiin sekä tarkastella tekijöitä, jotka vaikuttavat altistumiseen ja suunnitella tarvittavia suojaus- ja torjuntatoimenpiteitä.



Kuva 1. Tutkittavat palonestoaineet kuuluvat SVOC-ryhmään ja niille voi altistua ihoa, hengitysteiden ja ruoansulatuskanavan kautta (vaaleita näytteenottomenetelmiä ei käytetty tässä työssä).

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 TBEP:n ja TEHP:n käyttö ja ominaisuudet

2.1.1 Käyttökohteet

Palonestoaineiden kolme pääryhmää ovat epäorgaaniset, halogenoidut orgaaniset ja halogenoimattomat orgaaniset yhdisteet. Tämän lisäksi myös tyyppiä sisältäviä palonestoaineita käytetään joissakin tuotteissa. Näihin ryhmiin kuuluu yhteensä noin 175 eri yhdistettä ja taulukossa 1 on lueteltu eräitä niistä. /IPCS 1997, 13, 46./ Fosforiyhdisteisiin pohjautuvia palonestoaineita on kirjallisuudessa mainittu noin 70 /Kemlein ym. 2003, 20/. Epäorgaaniset yhdisteet muodostavat noin 50 % maailman palonestoaineiden tuotannosta, halogenoidut 25 % sekä halogenoidut ja halogenoimattomat organofosforiyhdisteet noin 20 % /IPCS 1997, 13/. Tässä työssä käsiteltävät yhdisteet eli TBEP ja TEHP kuuluvat halogenoimattomiin organofosforiyhdisteisiin ja ovat fosfaattiestereitä.

Taulukko 1. Palonestoaineita ryhmiteltynä /Elomaa ym. 1997, IPCS 1997, Fisk ym. 2003, Marklund ym. 2003, Saito ym. 2007/.

Ryhmä	Kemikaali
Epäorgaaniset yhdisteet	Alumiinihydroksidi Magnesiumhydroksidi Boraatit Antimonitrioksidi Ammoniumpolyfosfaatti Punainen fosfori
Halogenoidut (Br, Cl) yhdisteet	Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) Polybromatut difenyylietterit (PBDE) Heksabromisyklododekaani (HBCD) Polybromatut bifenyylit (PBB) Tris(2-kloorietyyli)-fosfaatti (TCEP) Tris(kloori-isopropyli)-fosfaatti (TCPP) Tris(1,3-dikloori-2-propyyli)-fosfaatti (TDCPP)
Halogenoimattomat organofosforiyhdisteet	Fosfaattiesterit Tris(2-etyyliheksyyli)fosfaatti (TEHP) Tris(2-butoksietyyli)fosfaatti (TBEP) Tributyylifosfaatti (TBP) Trifenyylifosfaatti (TPP) Triresyylifosfaatti (TCP) Polyolit Fosfoniumin johdannaiset Fosfonaatit
Typpiyhdisteet	Melamiiniyhdisteet Guanidiiniyhdisteet

Kuten muidenkin kemikaalien myös palonestoaineiden käyttö on lisääntynyt selvästi viime vuosina /Marklund ym. 2005a, 7423/. Tämä on osin seurausta tiukentuneista vaatimuksista tuotteiden palosuojauksessa maailmanlaajuisesti /IPCS 1997, 28/. Organofosforiyhdisteiden käytön ennustetaan lisääntyvän suhteessa muihin kilpaileviin yhdisteisiin, mikä johtuu muun muassa bromattujen palonestoaineiden käytön rajoituksista /Hartmann ym. 2004, 781/. Organofosforiyhdisteistä eniten käytetty yhdisteperhe on organofosfaattiesterit /IPCS 1997, 17; Fisk ym. 2003, 14/. Taulukkoon 2 on koottu palonestoaineiden tuotanto- ja käyttömääriä eri vuosina.

Taulukko 2. Palonestoaineiden tuotanto- ja käyttömääriä eri vuosina.

Tuotanto- / käyttömäärä [t] Maa (vuosi)	Kaikki palonestoaineet	Halogenoimattomat organofosforiyhdisteet	Lähde
Tuotantomäärä maailma (2000)		TBEP 5000-6000 TEHP 1000-5000	1
Tuotantomäärä Saksa (1992)		TEHP 1000	1
Käyttömäärä Ruotsi (1999-2005)		TBEP 38-73 TEHP 11-37	2
Käyttömäärä Tanska (2000-2005)		TBEP 12-82 TEHP 3-22	2
Käyttömäärä Suomi (2001-2005)		TEHP 12,5-130	2
Käyttömäärä Norja (1999-2005)		TBEP 0,06-1,5 TEHP 5-7	2
Käyttömäärä Japani (1986)		4000	3
Käyttömäärä Japani (1990)		4400	3
Käyttömäärä Japani (2003)		20000 ¹	4
Käyttömäärä Eurooppa (2005)	463800	39100	5
Käyttömäärä maailma (1992)	600000	102000 ²	6
Käyttömäärä maailma (2001)	1217000	186000 ²	6

¹ = Halogenoimattomat fosfaattiesterit

² = Halogenoidut ja halogenoimattomat yhteensä

Lähteet: 1 = IPCS 2000; 2 = SPIN 2007; 3 = IPCS 1997; 4 = Saito ym. 2007; 5 = CEFIC 2006; 6 = Hartmann ym. 2004

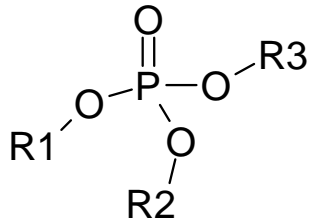
Palonestoainekäytön lisäksi TBEP:a ja TEHP:a käytetään synteettisen kumin ja PVC:n pehmittiminä, kun tuotteelta tarvitaan alhaisen lämpötilan kestoja. TBEP:a löytyy myös esimerkiksi lattiavahoista ja paperin pintakäsittelyaineista. /Marklund ym. 2003, 1138; Marklund ym. 2005a, 7423/. Edellisten lisäksi TBEP:n ominaisuuksia hyödynnetään hart-

seissa, plastisoleissa, vaahdonestoaineissa, lakoissa ja voiteluaineissa. TEHP:n muita käyttökohteita ovat PVC-plastisolit, selluloosa-asetaatti ja eräiden kemiallisten reaktioiden liuottimet sekä elintarvikepakkausten liimat. /IPCS 2000;18, 34; CHEM 2007./

STTV:n (Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus) rekisterien mukaan Suomessa TBEP:a sisältäviä tuotteita on rekisteröity yhteensä 34 kappaletta. Näistä tuotteista lattia- vahoja on 30, joissa TBEP-pitoisuus on <5%. Vaahdonestoaineita on kaksi (TBEP <100%) ja vesilakkoja (paperin pintakäsittelyaine) myös kaksi (TBEP <5%). Yhdisteiden käyttömäärät ovat tiedossa vain vaaralliseksi luokitelluista tuotteista. Neljässä vaaralliseksi luokitellussa tuotteessa TBEP:n käyttömäärä on Suomessa alle yksi tonni. TEHP:a on tällä hetkellä Suomessa käytetty kuudessa tuotteessa, joista kaksi on palonestoaineita, kaksi prosessikemikaalia ja kaksi maalia tai liimaa. Viidessä valmisteessa TEHP:n käyttömäärä vuonna 2006 oli 100 tonnia. TBEP:a tai TEHP:a ei valmisteta Suomessa. /Vuorinen Ritva, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus, sähköposti 29.8.2007./

2.1.2 Fysikaaliskemialliset ominaisuudet

TBEP ja TEHP kuuluvat organofosfaattiestereihin ja tarkemmin halogenoimattomiin alkyloituihin fosforihapon estereihin, joihin näiden lisäksi kuuluu myös esimerkiksi TBP (tributyylifosfaatti) /Carlsson ym. 1997, 2931-2936; IPCS 1997, 57, 60/. Kuvassa 2 on esitetty alkyloidun fosforihapon esterin perusrakenne. /Kemmlen ym. 2003, 20; Marklund 2005./ TBEP:n substituentit ovat 2-butoksietyyli ja TEHP:n 2-etyyliheksyyli. TBEP:n ja TEHP:n rakennekaaviot sekä joitakin fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3. TBEP:sta ja TEHP:sta käytetään useita eri nimiä. Liitteeseen 1 on koottu TBEP:n, TEHP:n, 2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin englanninkielisiä synonyymeja.



Kuva 2. Alkyloidun fosforihapon esterin perusrakenne. R1, R2 ja R3 voivat olla rakenteeltaan samoja tai eri orgaanisia substituentteja /Kemmlen ym. 2003, 20/.

Taulukko 3. TBEP:n ja TEHP:n kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia /IPCS 2000, PHYSCHEM 2007a, PHYSCHEM 2007b/.

	Tris (2-butoksietyyli)fosfaatti, TBEP	Tris (2-etyyliheksyyli)fosfaatti, TEHP
Kemiallinen kaava	$C_{18}H_{39}O_7P$	$C_{24}H_{51}O_4P$
CAS-numero	78-51-3	78-42-2
Molekyyli massa (g/mol)	398,54	434,64
Kiehumispiste	200 - 230°C @ 5 - 5,3 hPa 215 - 220°C @ 5,32 hPa	220°C @ 6,67 hPa 210°C @ 5 hPa 216 °C @ 5,32 hPa
Höyrynpaine	$2,8 \times 10^{-7}$ hPa @ 25°C 0,33 hPa @ 150°C	<0,1 hPa @ 20°C

2.1.3 TBEP ja TEHP sisäilmassa

Organofosfaattiestereitä ei luontaisesti esiinny ympäristössä /Marklund 2005, 8/. Kuitenkin tutkimuksissa on havaittu organofosforiyhdisteitä esiintyvän useissa ympäristöissä, esimerkiksi sisä- ja ulkoilmassa, vedessä, sedimentissä, maaperässä ja täyttömaiden valumavesissä. TBEP:n esiintymisen on havaittu lisääntyneen ympäristössä. /Hartmann ym. 2004, 782-786./

Organofosfaattiestereiden vapautumisen sisäilmaan havaitsi ensimmäisenä Weschler 1980-luvulla, mutta vasta 1990-luvulla organofosfaattiestereiden esiintymistä sisäilmassa alettiin määrittää järjestelmällisillä tutkimuksilla /Wensing ym. 2005, 21/. Koska organofosforiyhdisteitä käytetään tuotteissa pääasiassa lisäaineina eikä niitä kemiallisesti sidota tuotteeseen, ne voivat vapautua ilmaan tuotteen koko elinkaaren ajan. Vapautuminen voi tapahtua haihtumalla, huuhtoutumalla tai kulumalla. /Marklund 2005, 1./ Organofosforiyhdisteet kuuluvat SVOC-ryhmään /Wensing ym. 2005, 19/. Organofosfaattiestereitä on havaittu sisäilmassa sekä huonepölyssä /Sjodin ym. 2001, 449/. Huonepölyssä yleisin organofosforiyhdiste on TBEP /Hartmann ym. 2004, 786; Marklund ym. 2005b, 818/. TEHP:n on havaittu olevan useimmiten kiinnittyneenä alle 1,1 µm:n hiukkasiin ja TBEP:n suurempiin yli 7 µm:n hiukkasiin /Marklund ym. 2003, 1140/.

Työilmasta on mitattu TBEP- ja TEHP-pitoisuuksia elektroniikkapurkaamoissa, muovitehtaissa ja työpajoissa sekä huonekalu- ja elektroniikkaliikkeissä, toimistoissa ja kouluissa (Taulukko 4). Mittaukset on tehty Japanissa, Ruotsissa, Saksassa, Suomessa ja Sveitsissä.

Taulukko 4. TBEP:n ja TEHP:n pitoisuuksia ilmassa eri ympäristöissä.

MITTAUSPAIKKA	TBEP ng/m ³	TEHP ng/m ³	Lähde
kodit	<0,4 - 0,6	<0,5	1
kodit	<1 - 5	<1 - 2	5
kodit	<0,4 - 30		8
toimisto	<0,2	14	1
toimisto (väh. 4 mittauksen ka)	2,2	<0,5	2
toimistot	<0,30 - 1,2	<0,11 - 0,60	3
toimistot	<1 - 3	<1	5
tietokonesali	<16,2	<1,1 - 7	9
kaupat (radio-, tekstiili-, huonekalu-)	<0,5 - 1,7	<0,3 - <0,4	1
kaupat	<1	<1	5
huonekaluliike	<0,30 - 2,5	0,62 - 1,2	3
elektroniikkaliike	<0,30	<0,11 - 2,8	3
julk. rakennukset (päiväkoti, sairaala, hotelli, van- kila, yliopiston aula, kirjasto, tanssisali, keilahalli)	<0,7 - 55	<0,2 - 3,5	1
koulu	1,4 - 3,0	<0,5	2
päiväkoti (väh. 4 mittauksen ka)	5,9	10	2
terveydenhuolto-palvelut	<1 - 7	<1	5
teatteri	<0,30	3,4	3
auto	<0,30	<0,11	3
kulkuneuvot	<1 - 17	<1 - 18	5
autot; koetilanne, lämpötilat 21 - 65 °C	<10 - 690	<10 - <530	6
elektroniikkapurkaamo	97 - 130	<0,3 - 2	4
elektroniikkapurkaamo	17 - 36		7
piirilevyjen valmistus	<16,2	<1,1	9
huonekaluverhoomo	<16,2	<1,1	9
elektroniikkakierrätysyritys	<16,2 - 212	<1,1 - 72	9
muovitehdas	1,7 - 3,2	<0,5 - 1,2	1
työpajat	<1 - 130	<1 - 2	5

Lähteet: 1 = Marklund ym. 2005b; 2 = Carlsson ym. 1997; 3 = Hartmann ym. 2004; 4 = Staaf ym. 2005a; 5 = Staaf ym. 2005b; 6 = Wensing ym. 2005; 7 = Sjödin ym. 2001; 8 = Otake ym. 2001; 9 = Mäkinen ym. 2007

2.1.4 TBEP:n ja TEHP:n terveysvaikutukset

TBEP:n ja TEHP:n terveysvaikutuksista on tällä hetkellä vain vähän tietoa. Eläinkokeista ja onnettomuuksissa tapahtuneista altistumisista on voitu päätellä, että TBEP ja TEHP ärsyttävät ihoa. Maksa on TBEP:n kohde-elin eläinkokeista saatujen tulosten perusteella. TEHP:lla on havaittu voimakkaampaa hemolyyttistä vaikutusta (punasolujen hajoaminen) kuin TBEP:lla. /Marklund 2005, IPCS 2000./ Ainakin osa TBEP:n ja TEHP:n terveysvaikutuksista saattaa selittyä elimistöön syntyvillä metaboliatuotteilla. Esimerkiksi TBEP:n hemolyyttiset vaikutukset voivat olla peräisin 2-butoksietikkahaposta (2-BAA) /Laitinen 1998a/ ja TEHP:lla havaitut vaikutukset lisääntymisterveyteen saattavat aiheutua 2-etyyliheksaanihapon (2-EHA) muodostumisesta elimistöön /Pennanen ym. 1993/.

TBEP:n on havaittu mahdollisesti estävän asetyylikoliiniesteraasientsyymin tuotantoa ihmisillä. Entsyymi pilkkoo välittäjäaine asetyylikoliinin, jolloin hermoviesti pysähtyy. Asetyylikoliiniesteraasin estyminen johtaa asetyylikoliinin kertymiseen ja synapsien liiallisen stimulaatioon. Oireita ovat muun muassa tahattomat liikkeet ja sydämen sykkeen muutokset, ja vakavat myrkytykset voivat aiheuttaa hengityselimistön halvaantumisen ja lopulta jopa kuoleman. /Marklund 2005, IPCS 2000./

Eläinkokeiden perusteella TBEP:n akuutti toksisuus suun kautta tapahtuvassa tai ihoaltistuksessa on alhainen. Eläinkokeista saaduista tuloksista voidaan päätellä, että myöskään TEHP ei ole akuutisti myrkyllinen ihoaltistuksessa tai suunkautta tapahtuvassa altistuksessa. / IPCS 2000; Marklund 2005, 12./ TBEP:lla ja TEHP:lla tehtyjen toksikologisten testien tuloksia on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5. TBEP:n ja TEHP:n toksikologisten testien tuloksia /IPCS 2000/.

	KOE-ELÄIN (altistusreitti)	TBEP	TEHP	HUOM.
NOAEL (mg/kg)	rotta (ruoansulatuskanava) hiiri (ruoansulatuskanava)		2680 5710	
LOAEL (mg/kg)	hiiri (ei ilmoitettu)		357	kilpirauhassolujen follikulaarinen liikakasvu
NOEL (mg/kg)	rotta (ei ilmoitettu)	15		maksavaikutukset
LOEL (mg/kg)	rotta (ei ilmoitettu)	150		maksavaikutukset
NOEC (mg/L)	kirjolohi (uimavesi)	10		
96-h LC ₅₀ (mg/L)	kirjolohi (uimavesi)	24	>100	
LD ₅₀ (mg/kg)	rotta (suun kautta)	3000	37000	
LD ₅₀ (mg/kg)	kani (ihon kautta)	>5000 - >10000		

NOAEL = korkein haittoja aiheuttamaton annostaso

LOAEL = alhaisin haittoja aiheuttava annostaso

NOEL = korkein vaikutusta aiheuttamaton annostaso

LOEL = alhaisin vaikutuksen aiheuttava annostaso

NOEC = korkein vaikutusta aiheuttamaton pitoisuustaso

LC₅₀ = kuolettava pitoisuus (50% koe-eläimistä kuolee)

LD₅₀ = kuolettava annos (50% koe-eläimistä kuolee)

TBEP:n ja TEHP:n LOAEL- ja NOAEL -arvot osoittavat, että yhdisteet ovat selvästi vähemmän toksisia esimerkiksi PCB-yhdisteisiin (polykloorattu bifenyylä) verrattuna. Testattaessa kaupallisia PCB-yhdisteiden seoksia LOAEL-arvoksi on saatu 1,3 mg/kg ja NOAEL-arvoksi 0,1 mg/kg rotilla tehdyssä kokeessa /Golub ym. 1991, 249/. LD₅₀-arvojen vertailuun on käytössä Hodgen ja Sternerin kehittämä skaala (Taulukko 6) /Berezovskaya 2003, 139/. Tämän mukaan TBEP on suun kautta annosteltuna vähäisesti myrkyllistä ja kuuluu luokkaan 4. Ihon kautta annosteltuna TBEP:n myrkyllisyys laskee luokkaan 5 eli se on haitallista. TEHP:n LD₅₀-arvo suun kautta annosteltuna osoittaa, että yhdiste on melko vaaratonta ja kuuluu luokkaan 6.

Taulukko 6. Myrkyllisyyden luokittelu Hodgen ja Sternerin mukaan /Berezovskaya 2003/.

Myrkyllisyysluokka	Kuvailu	LD ₅₀ , mg/kg rotta suun kautta	LD ₅₀ , ppm rotta hengitystie	LD ₅₀ , mg/kg kani iho
1	Erittäin myrkyllinen	< 1	1-10	< 5
2	Korkea myrkyllisyys	1 - 50	10 - 100	5 - 43
3	Keskimääräinen myrkyllisyys	50 - 500	100 - 1000	44 - 340
4	Vähäinen myrkyllisyys	500 - 5000	1000 - 10000	350 - 2810
5	Haitallista	5000 - 15000	10000 - 100000	2820 - 22590
6	Melko vaaraton	> 15000	> 100000	>22600

Hengitystiealtistuksessa koe-eläimillä havaittiin ilman TBEP-pitoisuuksissa 3,3; 3,4 tai 6,4 g/m³ muun muassa epätasaista hengitystä, syljenerityksen lisääntymistä ja aivastelua, mutta oireet hävisivät useimmilla eläimillä 9 päivän kuluessa altistuksen lopettamisesta. TBEP:n LC₅₀-arvoksi tämän kokeen perusteella saatiin >6,4 mg/l. /ICPS 2000, 23./ Eläinlajikohtaisia eroja on havaittu inhalaatioaltistuksissa: TEHP:n hengitystiealtistuskokeissa koe-eläimiä (rotta) ei kuollut, eikä niillä raportoitu olleen oireita. Kokeessa käytetyt pitoisuudet olivat 287 - 460 mg/m³ altistusajan vaihdelta 30 minuutista 210 minuuttiin. Marsuilla samat altistusarvot johtivat osan kuolemaan jokaisessa ryhmässä. Marsuista 30 % kuoli seuraavilla pitoisuuksilla ja altistusajoilla: 450 mg/m³ 30 min, 298 mg/m³ 60 min ja 460 mg/m³ 60 min. Marsuista 80 % kuoli pitoisuudessa 287 mg/m³ 120 minuuttia kestäneessä altistuksessa. /ICPS 2000, 38./

Ilman TBEP- tai TEHP-pitoisuudelle ei ole olemassa raja-arvoa Suomessa. Ainoastaan Saksassa on ehdotettu käytettäväksi TCEP:lle määritettyä raja-arvoa myös useamman organofosforiyhdisteen (TCEP, TCPP, TBP, TBEP, TEHP ja TPP) yhteispitoisuuden raja-arvona sisäilmassa. Varmuuskertoimen sisältävä raja-arvo on $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja vaikutuksiin perustuva raja-arvo on $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. /Wensing ym. 2005, 32./

Suomessa on käytössä 2-butoksietanolille HTP-raja-arvot $98 \text{ mg}/\text{m}^3$ (8 tunnin altistumiselle) ja $250 \text{ mg}/\text{m}^3$ (15 minuutin altistumiselle) /STM 2007, 19/. Suomessa ei ole käytössä vastaavia raja-arvoja 2-etyyli-1-heksanolille. Saksassa annettu työhygieeninen MAK-arvo on 2-butoksietanolille $49 \text{ mg}/\text{m}^3$ /DFG 2006/ ja 2-etyyli-1-heksanolille $110 \text{ mg}/\text{m}^3$ /DFG 2005/.

2.2 Biomonitoroinnin perusteet

Biomonitorointi on vanha menetelmä, joka pohjautuu biologisiin näytteisiin, joita otettiin määritettäessä lääkeaineiden pitoisuuksia ja altistumista työympäristön kemikaaleille. Noin 130 vuotta sitten reumapotilaiden lääkepitoisuuksia monitoroitiin virtsanäytteistä. Jo 1890-luvulla tehdastyöläisten lyijypitoisuuksia mitattiin verestä ja virtsasta akuuttien lyijymyrkytysten estämiseksi. /Sexton ym. 2004, 39/. Analyysimenetelmien kehittyessä 1960-luvun alussa voitiin määrittää myös pienempiä pitoisuuksia /Angerer 2007, 202./

Työntekijöiden altistumista kemikaaleille arvioidaan biologisen monitoroinnin lisäksi myös työympäristömittauksilla. Nämä eivät ole toisiaan poissulkevia menetelmiä altistumisen arvioinnissa, vaan biomonitoroinnilla voidaan täydentää työympäristömittauksista saatuja tuloksia. Mittauksia työympäristössä on käytetty altistumisen arvioinnissa pidemmän aikaa, joten analyttisiä menetelmiä on ehditty kehittää useammalle kemikaalille. Sen sijaan menetelmiä eri kemikaalien tunnistamiseen biomonitoroinnin avulla on huomattavasti vähemmän saatavilla. Työhygieenisillä mittauksilla voidaan tunnistaa epäpuhtauslähteet ja niillä voidaan todeta pieniäkin pitoisuuksia. Biomonitoroinnin etuja ovat usean reitin kautta tapahtuvan altistumisen todentaminen sekä yksilöiden välisten erojen huomioiminen altistumisessa ja imeytymisessä. Työntekijä voi altistua kemikaalille hengitysteiden kautta, ihon läpi tai ruoansulatuskanavan kautta. / Aitio ym. 1995, 13; Aitio ym. 2006, 1./

Biologisista näytteistä (esim. veri- ja virtsanäytteet) voidaan mitata itse altistetta tai altisteen metaboliatuotetta. Mittauksen kohde voi olla myös aineen aiheuttama häiriö entsyymitoiminnassa tai sen aiheuttamat solumuutokset sekä altistumisesta aiheutuvat vasta-aineet. Tuloksista saadaan tietoa aineen imeytymisestä, altistumisesta suojaimia käytettäessä, elimistöön imeytyneen kemikaalin määrästä sekä muutoksista elimistön toiminnassa. /Pääkkönen ym. 2005, 68./ Biomarkkereiden kehityksellä pyritään löytämään kemikaalien aiheuttamia varhaisia muutoksia elimistössä. Näitä ovat esimerkiksi solun rakenteen tai biokemian muutokset. /Liesivuori ym. 2004, 1119./

Eräiden kemikaalien pitoisuus elimistössä pienenee nopeasti altistumisen loputtua, toisilla taas pitoisuus pysyy melko vakaana pitkäänkin. Mitattavan kemikaalin kinetiikka eli sen vaiheet elimistössä täytyykin ottaa huomioon näytteenottosuunnitelmaa laadittaessa. /Aitio ym. 1995, 13 -14./ Kinetiikkaan kuuluvat kemikaalin imeytyminen, jakaantuminen, metabolia ja eliminaatio /Paasonen ym. 2004, 21./ Aineen määrittäminen tehdään yleensä virtsanäytteestä, mikäli kemikaalilla on nopea puoliintumisaika. Elimistöön kertyvät kemikaalit, joilla on pitkä puoliintumisaika, määritetään sitä vastoin yleensä verestä tai rasvakudoksesta. /Needham ym. 2007, 230-231./

Biomonitoroinnista saatuja tuloksia voidaan verrata altistumattomien viitearvoon tai toimenpiderajaan. Altistumattomien viiteraja on Työterveyslaitoksen tutkimuksiin perustuva pitoisuus, jota 95 % työssä altistumattomista suomalaisista ei ylitä. Pitoisuuden ylitys osoittaa altistumista tapahtuneen, mutta ei kerro terveydellisistä riskeistä. Toimenpiderajaa näytteiden ei tulisi ylittää, ainakaan toistuvasti. Toimenpideraja voidaan asettaa Valtioneuvoston päätöksellä (esim. lyijy) tai Sosiaali- ja terveysministeriön toimesta. /Aitio ym. 2005, 1./ Viiterajan pieni ylitys ei johda toimenpiteisiin, paitsi raskaana olevilla työntekijöillä. Mikäli tulos on 50 % toimenpiderajasta, suositellaan työtapojen muutosta altistumisen vähentämiseksi esimerkiksi suojainten käytöllä. /Laitinen Juha, Työterveyslaitos. Sähköposti 1.8.2007./ Suomessa on kaupallisesti tarjolla analyysimenetelmät noin 70 kemikaalille /TTL 2007a/. Näistä 63:lle on asetettu altistumattomien viiteraja ja 37 kemikaalille on olemassa toimenpideraja /TTL 2007b, 76 - 77/. Raskaana oleville on asetettu Valtioneuvoston päätöksellä 1335/2004 tiukempia raja-arvoja kahdeksalle kemikaalille sekä lisäksi

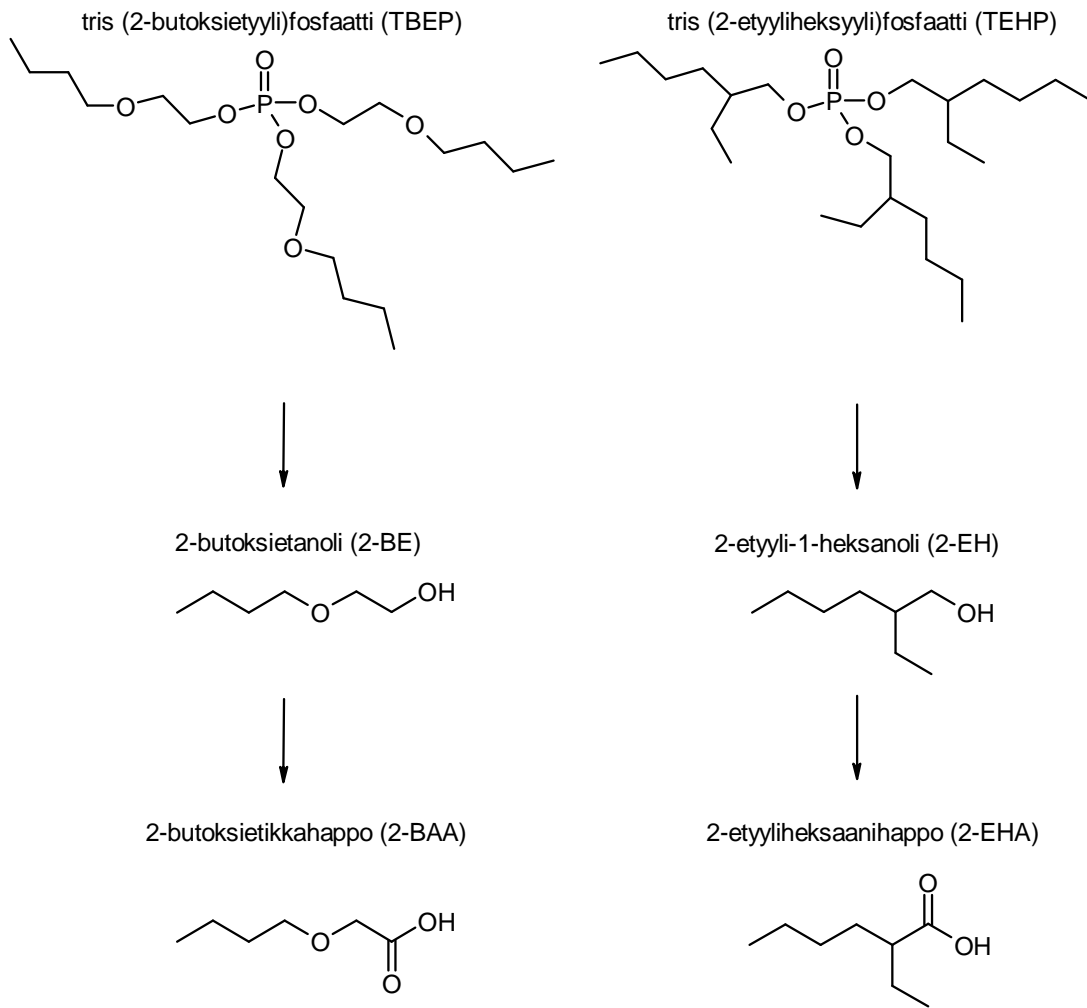
kaikille syöpävaarallisille ja tietyillä varoituslausekkeilla varustetuille kemikaaleille. Useimmiten raja-arvo on 10 % tavallisista ohjearvoista. /TTL 2007b, 79/.

Biomonitoroinnin toteuttaa käytännössä työterveyshuolto /Pääkkönen ym. 2005, 6/ ja näytteitä analysoidaan Työterveyslaitoksella. Vuonna 2005 Työterveyslaitoksella analysoitiin noin 15000 biomonitorointinäytettä. Homepölyvasta-aineiden määrittämisestä seerumista tehtiin noin 4000 kappaletta. Kemiallisista biomonitorointianalyseista eniten tehtiin virtsan kromimäärittämisä (1300 kpl) ja veren lyijymäärittämisä (800 kpl). Työterveyslaitoksen mukaan kemikaalialtistumisen biomonitorointia tarvitaan edelleen, vaikka työsuojelun yleinen painopiste on muuttumassa työssä jaksamiseen ja työperäisen stressin suuntaan. Työelämän muuttuminen, kemikaalilainsäädäntö ja uudet kemikaalit asettavat uusia haasteita biomonitoroinnille. /Aitio 2005, 2./

2.2.1 TBEP:n ja TEHP:n metabolia

Yleensä organofosforiyhdisteille altistutaan hengitysilman ja ihokontaktin kautta. Tärkeä altistusreitti on myös pölyn kulkeutuminen elimistöön ruoansulatuskanavan kautta. Lapset voivat erityisesti altistua suun kautta organofosforiyhdisteille laittaessaan näillä yhdisteillä käsiteltyjä kankaita suuhunsa. /Marklund 2005, 12./ Lapset voivat altistua myös ryömiesään lattialla ja niellessään pölyä /Marklund ym. 2005b, 818/. Mahdollisuus suureen altistukseen on niillä työntekijöillä, jotka käsittelevät organofosforiyhdisteitä puhtaina kemikaaleina, esimerkiksi muovi- ja tekstiiliteollisuudessa. /Marklund 2005, 12./

TBEP:n ja TEHP:n kinetiikasta ja metaboliasta ei ole tarkkaa tietoa /IPCS 2000; 23, 37-38/, mutta kuvassa 3 on esitetty yhdisteiden mahdolliset metaboliareitit. On kuitenkin huomattava, että sisäilmassa esiintyvät epäpuhtaudet 2-butoksietanoli ja 2-etyyli-1-heksanoli metaboloituvat samaksi lopputuotteeksi. Näin ollen määritettäessä ilman TBEP- ja TEHP-pitoisuuden yhteyttä virtsan 2-butoksietikkahappo- ja 2-etyyliheksaanihappomääriin voi 2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin esiintyminen hengitysilmassa johtaa vääristyneisiin tuloksiin, ellei niitä huomioida.



Kuva 3. TBEP:n ja TEHP:n mahdolliset metaboliareitit / Juberg ym. 1998, IPCS 2000, Walker ym. 2001, Corley ym. 2005/.

Virtsan 2-butoksietikkahapon altistumattomien viiteraja on 0,5 mmol/mol kreatiniinia ja toimenpideraja 60 mmol/mol kreatiniinia. Raskaana olevilla toimenpideraja virtsan 2-BAA:lle on 6 mmol/mol krea. /TTL 2007b./ Ilman 2-butoksietanolin pitoisuutta 19 mg/m³ vastaa virtsan 2-BAA-pitoisuus noin 60 mmol/mol kreatiniinia /Laitinen 1998b/.

Altistumattomien viiteraja 2-etyyliheksaanihapon pitoisuudelle virtsassa on 0,1 mmol/mol kreatiniinia. Toimenpiderajaa 2-EHA pitoisuudelle ei ole, mutta raskaana olevilla virtsan 2-EHA-pitoisuus ei saa ylittää altistumattomien viiterajaa 0,1 mmol/mol krea. /TTL 2007b; 8, 17./ Ilman 2-etyyliheksaanihapon pitoisuutta 5 mg/m³ (TLV-arvo, USA:n työhygieeni-nen ohjarvo) vastaa virtsan 2-EHA-pitoisuus noin 7 mmol/mol kreatiniinia /Kröger ym. 1990/.

3 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

3.1 Mittauskohteet

Kohteessa Siivous #1 työntekijät vahasivat kauppakeskuksen neljän porraskäytävän lattioita. Porraskäytävissä oli kuusi kerrosta. Työskentelyn aikana työntekijät käyttivät suojakäsineitä. Kohteen siivous #2 vahatut tilat olivat luokkahuone, WC, pukuhuone ja käytävän osa. Työntekijät eivät käyttäneet suojakäsineitä. Mittauksen aikana kohteessa Siivous #3 vahattiin luokkahuoneita (2 kpl), käytävää ja päiväsalia. Kohteen työntekijät eivät käyttäneet suojakäsineitä. Kaikissa lattianvahauskohdeissa työhön kuului lattian peruspesu ja vahaus. Pesussa käytettiin apuna kuvan 4 kaltaista lattianhoitokoneetta. Vahakäsittely lattioille tehtiin kohteissa useampaan kertaan kaatamalla vahaa kanisterista lattialle ja levittämällä se mopin avulla (Kuva 5).



Kuva 4. Lattianvahauskohdeissa lattianpesussa käytetty lattianhoitokone.



Kuva 5. Työntekijä kohteessa Siivous #2 levittää mopilla lattialle kaadettua vahaa.

Muovituotetehdas #1 valmisti lasikuitutuotteita ruiskulaminoinnilla. Mittauskohteessa tuotanto tapahtui kolmessa hallissa. Hallit oli otettu käyttöön vuosina 1989, 2001 ja 2005. Jokaisessa hallissa käytiin samat työvaiheet läpi. Halleissa oli yleisilmanvaihto ja verhoilupisteissä kohdepoistot. Laminoinnissa työntekijät käyttivät paineilmakäyttöistä hengitykssuojainta sekä suojahaalaria ja -käsineitä (Kuva 6).



Kuva 6. Kohteessa Muovituotetehdas #1 työntekijät valmistavat lasikuitutuotteita ruiskulaminoinnilla. Kuvassa näkyvät työntekijöiden käyttämät suojavarusteet ja keskimmaisella henkilöllä on lisäksi vyöllään mitauksessa käytetty pumppu.

Kohde Muovituotetehdas #2 valmisti ruiskuvalumenetelmällä muoviosia lääketeollisuuden tarpeisiin (Kuva 7). Tuotanto tapahtui pääasiassa puhdastiloissa. Tuotantotilat koostuivat useista samassa rakennuksessa sijaitsevista halleista, joissa oli erillinen ilmanvaihto. Rakennusta oli laajennettu useaan kertaan. Tuotanto tapahtui kahdessa vuorossa.



Kuva 7. Tuotannossa käytettyjä ruiskuvalukoneita Muovituotetehdas #2:ssa.

Tuotantotilaan halutun ylipaineen vuoksi kohdepoistojen käyttö oli minimoitu. Käytössä oli siirrettäviä suodattimella varustettuja kohdepoistoja, jotka kierrättivät ilman lävitseen samassa tilassa. Hengityksensuojaimia ei käytetty, mutta suojavaatetusta (takki, housut, myssy, suojakäsineet, tarvittaessa partasuoja) käytettiin ehkäisemään valmistettävien tuotteiden kontaminoituminen (Kuva 8).



Kuva 8. Muovituotetehdas #2:n työntekijä, jolla on yllään tuotantotiloissa vaadittu suojavaatetus.

3.2 Ilmanäytteet

Tässä tutkimuksessa kerättiin ilmanäytteitä viideltä työpaikalta yhteensä 65 kappaletta. Näistä 30 kappaletta oli hengitysvyöhykkeeltä kerättyjä organofosforiyhdistenäytteitä ja 35 kappaletta haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteitä. Mittauskohteissa kerättyjen ilmanäytteiden lukumäärät on koottu taulukkoon 7 jaoteltuna mittauskohteiden ja työtehtävien mukaan. Ilmanäytteiden keräyksessä ja analyysissä käytettyjen tarvikkeiden, laitteiden ja kemikaalien tiedot on koottu liitteeseen 2.

Taulukko 7. Mittauskohteissa kerätyt ilmanäytteet.

MITTAUSKOHTEET	MÄÄRITETTÄVÄ YHDISTE (keräysmateriaali)	
	TEHP/TBEP HV (XAD-2, PUF, lasikuitusuodatin)	VOC HV (Tenax)
Muovituotetehdas #1 Työnimike (näytt. lkm)	- ruiskulaminoija (3) - verhoilija (1) - moottoriasentaja (1) - välikasaaja (1) - loppukasaaja (1) - viimeistelijä (1)	- ruiskulaminoija (6) - verhoilija (1) - moottoriasentaja (2) - välikasaaja (2) - loppukasaaja (2) - viimeistelijä (2)
Muovituotetehdas #2 Työnimike (näytt. lkm)	- koeajaja (2) - asettaja (1)	- koeajaja (2) - asettaja (1)
Siivous #1* Työtehtävä (näytt. lkm)	- lattioiden pesu ja vahaus (10 "lyhyt" + 2 "pitkä")	- lattioiden pesu ja vahaus (10)
Siivous #2 Työtehtävä (näytt. lkm)	- lattioiden pesu ja vahaus (5)	- lattioiden pesu ja vahaus (5)
Siivous #3 Työtehtävä (näytt. lkm)	- lattioiden pesu ja vahaus (2)	- lattioiden pesu ja vahaus (2)

HV = Hengitysvyöhykenäyte

* = Kohteessa mitattiin ilman TBEP-pitoisuus päivittäin "lyhyt" ja pidempi näyte 5 työpäivän ajalta "pitkä"

3.2.1 TBEP ja TEHP

TBEP- ja TEHP-näytteenotossa käytettiin OVS-patruunoita (SKC Ltd., USA), joissa on keräysmateriaaleina lasikuitusuodatin, XAD-2-hartsia sekä polyuretaanivaahtoa (PUF) (Kuva 9). Aktiivisessa näytteenotossa käytetyt pumput (SKC-224) kalibroitiin Bucksaiippuakuplakalibraattorilla (A. P. Buck Inc., USA) ennen ja jälkeen näytteenoton. Pumpujen tilavuusvirta oli 1 l/min, lukuun ottamatta Muovituotetehdas #2 mittauksen alkua, jolloin pumput oli virheellisesti säädetty 2 l/min. Tämän ei kuitenkaan arveltu merkittävästi vaikuttavan keräystehokkuuteen.



Kuva 9. TBEP- ja TEHP-näytteiden keräyksessä käytetty OVS-keräin tulpattuna (nuoli osoittaa ilmanäytteen keräyssuunnan).

Muovituotetehdas #1:ssä keräimet teipattiin työntekijöiden hengityksensuojaimen sisäpuolelle (Kuva 10). Ilman hengityksensuojainta työskentelevillä keräin kiinnitettiin valjaiden etupuolelle hengitysvyöhykkeelle (Kuva 11). Näytelomakkeeseen (Liite 3) kirjattiin työntekijän nimi ja työtehtävä tai mittauspiste, keräinten koodit, pumpun numerot sekä keräysajat minuutteina. Keräysajat vaihtelivat 197 minuutista 451 minuuttiin, jolloin keräinten läpi imetyt ilmatilavuudet olivat 0,20 m³ - 0,53 m³. Muovituotetehdas #2:ssa keräysajat vaihtelivat tilavuusvirralla 2 l/min 85 minuutista 167 minuuttiin ja tilavuusvirralla 1 l/min välillä 245 - 301 min. Kohteessa kerättyjen näytteiden ilmatilavuus oli välillä 0,42 - 0,65 m³. Kaikki kerätyt näytteet säilytettiin tiiviissä lasipurkissa jääkaapissa ennen uuttoja (max. 7 vrk).



Kuva 10. Käynnissä hengitysvyöhykkeen näytteenotto maskin sisältä muovituotetehtaan #1 työntekijän laminoidissa pieniä osia telalla.



Kuva 11. Lattianpesun aikainen hengitysvyöhykkeen näytteenotto siivoojilla.

Palonestoaineiden analytiikka on erittäin herkkä kontaminaatiolle, joten laboratoriotyökentelyssä ei käytetty suojakäsineitä näiden mahdollisesti sisältämien pehmitinaineiden vuoksi. Kontaminaation estämiseksi kaikki välineet (lusikat, pinsetit) huuhdeltiin tai pyyhittiin metanolilla ennen kuin niillä koskettiin näytteeseen. Kaikki käytettävä lasitavara uunitettiin muhveliuunissa 450 °C neljän tunnin ajan ja säilytettiin foliolla suojattuna.

Hengitysvyöhykkeeltä kerättyjen näytteiden uuttaminen tapahtui ultraäänellä. Nollanäytteet käsiteltiin ennen varsinaisia näytteitä. Keräimen sisällä oleva keräinmatriisi purettiin

koeputkeen ja siihen lisättiin sisäiseksi standardiksi 200 µl tripropyylifosfaattia (1,24 µg/ml) sekä uuttoliuotin. Uuttoliuottimena käytettiin dikloorimetaania (5 ml) muovituotetehtas #1:n näytteissä, jonka jälkeen uuttoliuotin vaihdettiin heksaanin (2 ml) ja asetonin (3 ml) seokseksi. Kahdenkymmenen minuutin ultraäänikäsittelyn jälkeen uutოს suodatettiin (asetonilla ja heksaanilla pesty pumpuli pasteur-pipetissä) puhtaaseen koeputkeen. Näytteeseen lisättiin puhdasta liuotinta 5 ml ja ultraäänikäsittely toistettiin (20 min). Suodos suodatettiin kuten edellä ja yhdistettiin. Liuotinylimäärä haihdutettiin näytteestä typpivirrassa (noin 0,5 tuntia), jonka jälkeen näytteeseen lisättiin 10 µl deuteroitua fenantreenia (9,9 µg/ml) saantostandardiksi ja 240 µl heksaania. Näyte siirrettiin GC-vialin sisäputkeen. Näytteet säilytettiin pakastimessa (-20 °C) ennen GC-MS analyysiä elektronipommitus-ionisaatiota käyttäen. Analyysiparametrit on kuvattu liitteessä 4.

Jokaisella mittauspaikalla otettiin vähintään yksi kenttänäolla, ja jokaista uuttoerää kohden tehtiin yksi laboratorionolla. Kvantitointistandardit valmistettiin jokaista näyte-erää kohden lisäämällä 10 µl organofosforiyhdisteiden käyttöliuosta (TBEP 15 µg/ml ja TEHP 10 µg/ml) puhtaaseen keräimeen sekä uuttamalla ja jatkokäsittelmällä uutokset edellä kuvattulla tavalla.

Yhdisteiden pitoisuudet laskettiin sisäisten standardien ja puhtaiden standardiyhdisteiden vastekerrointen avulla (kaavat 1 ja 2).

$$RRF = \frac{A_{IS}}{A_X} \cdot \frac{m_x}{m_{is}} \quad (1)$$

, jossa

RRF = suhteellinen vastekerroin

A_{IS} = sisäisen standardin ala kvantitointistandardissa

A_X = määritettävän yhdisteen ala kvantitointistandardissa

m_x = määritettävän yhdisteen määrä kvantitointistandardissa [ng]

m_{is} = sisäisen standardin määrä kvantitointistandardissa [ng]

$$C_X = \frac{A_X}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{is}}{V_{näyte}} \cdot RRF \quad (2)$$

, jossa

C_X = määritettävän yhdisteen pitoisuus näytteessä [ng/m³]

A_X = määritettävän yhdisteen ala näytteessä

A_{IS} = sisäisen standardin ala näytteessä

m_{is} = sisäisen standardin määrä näytteessä [ng]

$V_{näyte}$ = kerätty ilmamäärä [m³]

Sisäisen standardin (TPropP) saanto kussakin näytteessä laskettiin kaavalla 3.

$$Saanto\% = \frac{\left(\frac{A_{IS}}{A_{RS}}\right)_{näyte}}{\left(\frac{A_{IS}}{A_{RS}}\right)_{std}} \cdot 100\% \quad (3)$$

, jossa

A_{IS} = sisäisen standardin ala

A_{RS} = saantostandardin ala (fenantreeni)

Hyväksyttävät sisäisen standardin saannot olivat välillä 70-130 %. Alle 70 %:n saanto yliarvioi yhdisteen pitoisuuden näytteessä ja yli 130 % saanto taas aliarvioi. Kun saannot eivät olleet hyväksyttävän rajoissa, käytettiin myös fenantreenia kvantitointistandardina. Tripropyylyfosfaatilla ja fenantreenilla kvantitoiduista pitoisuuksista laskettiin keskiarvo, jota käytettiin kyseisen näytteen tuloksena. Nollanäytteissä havaitut yhdisteen pitoisuudet vähennettiin näytteiden pitoisuuksista. Käytetylle GC-MS -laitteistolle määritysraja TBEP:lle oli 47 ng/ml (eli 11,8 ng/keräin) ja TEHP:lle 3 mg/ml (eli 0,8 ng/keräin).

3.2.1.1 Saantokokeet

Saantokokeilla selvitettiin TBEP:n ja TEHP:n saantoja OVS-keräimistä. Kokeita varten valmistettiin kolme keräinstandardia ultraääniuutolla ja kaksi liuosstandardia. Keräinstandardi valmistettiin kuten näytteiden analysoinnissa käytetyt standardit eli TBEP:a lisättiin 150 ng ja TEHP:a 95 ng. Toiseen liuosstandardeista jätettiin standardien sisältämä etanoli

ja toisesta se haihdutettiin typpihaihdutuksella pois. Liuosstandardi, josta haihdutettiin etanoli pois, tehtiin lisäämällä koeputkeen 10 µl tripropyylifosfaattia (24,8 ng/ml), 10 µl deuteroitua fenantreenia (9,9 ng/ml) ja 10 µl organofosforiyhdisteiden käyttöliuosta (TBEP 15 µg/ml ja TEHP 10 µg/ml). Liuotin haihdutettiin pois typpihaihdutuksella. Liuosstandardiin lisättiin 250 µl heksaania ja se siirrettiin GC-vialiin. Toinen liuosstandardi valmistettiin muutoin samalla tavalla, mutta yhdisteet ja 220 µl heksaania lisättiin suoraan GC-vialiin ilman haihdutusta.

Liuosstandardiin lisättyjen yhdisteiden RRF eli suhteellinen vastekerroin laskettiin kaavan 1 avulla. Keräinstandardista analysoidun yhdisteen massa laskettiin kaavalla 4. Saantoprosentit TBEP:lle ja TEHP:lle saatiin laskettua kaavan 5 avulla sekä TPropP:lle kaavalla 3. Saantokokeiden tulokset on koottu taulukkoon 8.

$$m_x \text{ std} = \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot m_{IS} \cdot RRF \quad (4)$$

, jossa

$m_{X \text{ std}}$ = yhdisteen määrä keräinstandardissa [ng]

A_X = yhdisteen ala keräinstandardissa

A_{IS} = sisäisen standardin ala keräinstandardissa

m_{is} = sisäisen standardin määrä keräinstandardissa [ng]

$$\text{saanto} - \% = \frac{m_x \text{ std}}{m_x \text{ lisätty}} \cdot 100\% \quad (5)$$

, jossa

$m_{X \text{ std}}$ = yhdisteen määrä keräinstandardissa [ng]

$m_{X \text{ lisätty}}$ = keräinstandardiin lisätty yhdisteen määrä [ng]

Taulukko 8. TBEP:n, TEHP:n ja sisäisen standardin saannot OVS-keräimestä sekä aritmeettinen keskiarvo ja keskiarvon keskivirhe.

Standardi	Yhdiste	Saanto-% kolmessa rinnakkaisessa keräinstandardissa			Aritmeettinen keskiarvo	Keskiarvon keskivirhe
		Std #1	Std #2	Std #3		
liuosstd, ei EtOH	TBEP	378	512	438	442	39
	TEHP	100	135	117	118	10
	TPropP	144	222	229	198	27
liuosstd, EtOH	TBEP	3619	4908	4196	4241	373
	TEHP	231	312	269	271	23
	TPropP	71	110	113	98	13

liuosstd, ei EtOH = liuosstandardi, josta etanoli haihdutettu pois

liuosstd, EtOH = liuosstandardi, josta etanolia ei ole haihdutettu pois

Yhdisteiden saantojen tulisi olla välillä 70 - 130 %. Liuosstandardilla, josta etanoli oli haihdutettu pois, saatiin hyväksyttävä saanto ainoastaan TEHP:lle. Etanolia sisältävällä liuosstandardilla TPropP:lle laskettu saanto oli myös hyväksyttävä. Rinnakkaisissa standardeissa saannot olivat samaa luokkaa. Samansuuntaisia saantoja on saatu Kuopion yliopiston palonestoaineprojektissa /Mäkinen ym. 2007/. TBEP:n ja TEHP:n korkeat saannot voivat selittyä ns. matriisiefektillä eli keräinstandardin uutokseen mahdollisesti jääneet keräinmateriaalin mikroskooppiset palaset (lasikuitusuodatin, hartsi, PUF) pidättävät osan analyyteistä. Tämä vähentää yhdisteiden adsorboitumista, jolloin suurempi pitoisuus yhdisteitä injektoiduun GC-koloniin verrattuna liuosstandardiin. Myös standardien liuotinkoostumukset erosivat etanolin osalta. Liuosstandardissa, josta ei haihdutettu etanolia pois, oli 12 % etanolia. Muissa standardeissa oli vain heksaania. Etanolin on havaittu hajottavan lasikuitusuodatinta, jonka vuoksi näytteeseen saattaa syntyä enemmän adsorboivaa materiaalia, joka voimistaa matriisiefektiä. /Mäkinen ym. 2007./ Rinnakkaisissa näytteissä eniten eroa oli etanolia sisältävässä liuosstandardissa TBEP:lla, ja myös etanolia sisältämättömän liuosstandardin osalta TBEP:lla oli suurin keskivirhe. Carlson ym. /1997/ ovat tutkimuksessaan havainneet TBEP:n adsorboituvan näytteiden pyöröhaihdutuksen aikana lasikolviin. Tässä työssä käytettyyn uuttomenetelmään ei kuulu pyöröhaihdutusta, mutta näytteitä kyllä käsitellään lasiastioissa. Erot saannoissa saattavat osin johtua esimerkiksi eroista TBEP:n adsorboitumisessa erilaisiin lasipintoihin. Tulosten perusteella vaikutti selvältä, että liuosstandardia ei tule käyttää kvantitoinnissa, kuten Mäkinen ym. 2007 on myös todennut. Siksi näytteiden kvantitointiin käytetyt standardit valmistettiin kuten näytteet. Luotettavia saantoprosentteja olisi voinut hyödyntää tulosten laskennassa käyttämällä keräin-

standardia ulkoisena standardina ja korjaamalla yhdisteiden analysoidut määrät standardis-
sa ja näytteissä niiden saantoprosenteilla.

3.2.2 2-butoksietanoli ja 2-etyyli-1-heksanoli

VOC-näytteet työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä kerättiin passiivisesti putkiin (Perkin-
Elmer, USA) (Kuva 12), joissa oli 220 mg Tenax GR -hartsia adsorboivana aineena. Putket
puhdistettiin ennen näytteenottoa ATD400 GC-MS -laitteistolla 270 °C:ssa 5 minuutin
ajan. Putket suljettiin Swagelok-korkeilla.



Kuva 12. VOC-näytteiden keräyksessä käytetty Perkin-Elmerin Tenax GR-putki, joka on suljettu Swagelok-korkeilla.

Koverretusta päästä avattu putki kiinnitettiin työntekijän hengitysvyöhykkeelle. Keräysajat vaihtelivat 79 minuutista 531 minuuttiin. Passiivisen keräyksen tilavuusvirta vaihteli näytteenotoissa välillä 0,45 - 0,52 ml/min (kaavat 7 ja 8), jolloin keräinten läpi kulkeneet il-
mamäärät olivat 79 - 266 ml. Näytetilavuuksien laskentaa varten mittauskohteissa mitattiin myös ilman lämpötila (Vaisala, Suomi). Näytteenoton jälkeen keräimet säilytettiin tiiviissä peltirasiassa huoneenlämmössä (max. 7 vrk).

Analyysia varten valmistettiin standardikeräin lisäämällä puhtaaseen keräimeen 1 µl VOC-
STD -liuosta (2-etyyli-1-heksanoli 83,3 ng/ml, tolueni 86,7 ng/ml (2-
butoksietanolipitoisuus laskettiin tolueniekvivalenttina)) ja nollakeräimenä käytettiin kä-
sittelemättömiä keräimiä. Näytteet analysoitiin ATD400 GC-MS-laitteistolla. Ajo-ohjelma
on kuvattu liitteessä 5. Yhdisteet tunnistettiin GC-MS-laitteiston kirjastosta (Wiley 175K),
ja yhdisteiden pitoisuudet ilmassa laskettiin kaavojen 6-8 avulla.

$$m_{\text{näyte}} = \frac{A_{\text{näyte}}}{A_{\text{std}}} \cdot m_{\text{std}} \quad (6)$$

, jossa

$m_{\text{näyte}}$ = yhdisteen massa näytteessä [ng]

$A_{\text{näyte}}$ = yhdisteen piikin pinta-ala näytteessä

A_{std} = yhdisteen piikin pinta-ala standardissa

m_{std} = yhdisteen massa standardissa [ng]

Yhdisteen diffuusiokerroin (D) näytteenottopisteen lämpötilassa laskettiin kaavalla 7 /Nelson 1992, 263/. Laskennassa tarvittavat atomipainot ja -tilavuudet on ilmoitettu taulukossa 9.

$$D = 0,0043 \cdot T^{1,5} \cdot \frac{(A/B)}{P} \quad (7)$$

, jossa

T = lämpötila [K] ($^{\circ}\text{C} + 273 = \text{K}$)

P = ilmanpaine [atm] (normaali ilmanpaine 1 atm)

$A = [(1/Ma) + (1/Mb)]^{1/2}$

$B = (Va^{1/3} + Vb^{1/3})^2$

Ma = ilman atomipaino (28,9 g/mol)

Mb = yhdisteen atomipaino [g/mol]

Va = ilman atomitilavuus (29,9 ml/g* mol)

Vb = yhdisteen atomitilavuus [ml/g* mol]

Passiivisen keräyksen tilavuusvirta (U_m ml/min) laskettiin kaavalla 8 /Hautamäki ym. 2006, 230/.

$$U_m = \frac{(60 \cdot D \cdot A)}{Z} \quad (8)$$

, jossa

D = diffuusiokerroin [cm^2/s]

A = putken halkaisijan pinta-ala ($0,2 \text{ cm}^2$)

Z = ilmatilan pituus putkessa ($1,5 \text{ cm}$)

Taulukko 9. VOC-pitoisuuksien laskennassa käytetyt yhdisteiden atomipainot ja -tilavuudet /Nelson 1992, 263-264/.

	2-butoksietanoli	2-etyyli-1-heksanoli
Atomipaino (Mb) [g/mol]	117,0	129,0
Atomitilavuus (Vb) [ml/g*mol]	151,7	188,7

3.3 Biomonitorointinäytteet

Biomonitorointia varten työntekijät antoivat virtsanäytteet muovipulloihin ennen työpäivää, heti työpäivän jälkeen, 8 tuntia altistumisen päättymisestä ja seuraavana aamuna. Siivoustyön pitempään (2, 3 ja 5 vrk) kestäneissä mittauksissa työntekijät antoivat näytteitä vastaavina aikoina koko mittauksen ajan. Biomonitorointinäytteiden määrät mittauskohteiden ja työtehtävien mukaan on koottu taulukkoon 10. Virtsanäytteitä säilytettiin pakastimessa $-21 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ennen analyysia. Virtsan kreatiinipitoisuus määritettiin pikriinihappomenetelmällä /Laitinen 1997/. Virtsan 2-BAA- ja 2-EHA-pitoisuus korjattiin virtsan kreatiinipitoisuudella, ja laimeista näytteistä, joissa kreatiinipitoisuus oli alle 3 mmol/l , saatiin vain suuntaa-antavia tuloksia /TTL 2007b/.

Taulukko 10. Biomonitorointinäytteiden määrät mittauskohteittain ja työtehtävittäin.

Mittauskohteet (mitattu yhdiste)	Työtehtävä (näytemäärä kpl)	HUOM.
Muovituotetehdas #1 (2-EHA)	- ruiskulaminointi (12) - verhoilu (4) - moottoriasennus (4) - välikasaus (4) - loppukasaus (4) - viimeistely (4)	kolmea työntekijää mitattiin yhden työpäivän ajan
Muovituotetehdas #2 (2-EHA)	- asettaja (4) - koeajaja (8)	kahta työntekijää mitattiin yhden työpäivän ajan
Siivous #1 (2-BAA)	- lattioiden vahaus ja pesu (32)	kahta työntekijää mitattiin viiden työpäivän ajan
Siivous #2 (2-BAA)	- lattioiden vahaus ja pesu (17)	toista työntekijää mitattiin 2 työpäivää ja toista työntekijää 3 työpäivää
Siivous #3 (2-BAA)	- lattioiden vahaus ja pesu (8)	kahta työntekijää mitattiin yhden työpäivän ajan

3.3.1 2-butoksietikkahappo

2-BAA-pitoisuuden määrittäminen on kuvattu tarkemmin Laitinen /1997/ artikkelissaan. Tässä metodi lyhyesti: Proteiinisakan erottamiseksi virtsanäytteitä (5 ml) ravisteltiin 30 sekuntia vortex-sekoittajalla ja sentrifugoitiin 1083 g:ssä (keskimääräinen kiihtyvyys sentrifugoinnissa) 2 minuutin ajan. Näyte (2 ml) otettiin ylemmästä erottuneesta kerroksesta. Näytteeseen lisättiin 200 µl pentoksietikkahappoa (0,5 mg/ml) sisäiseksi standardiksi. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin 0,5 ml deionisoitua vettä ja 200 µl kloorivetyhappoa (37 %). Uutto aloitettiin lisäämällä 3 ml etyyliasetaattia näytteeseen ja sekoittamalla putkea minuutin ajan vortex-sekoittajalla. Ylempi orgaaninen erottunut kerros otettiin talteen. Uutto toistettiin, ja saadut fraktiot yhdistettiin. Yhdistetyt fraktiot haihdutettiin typpivirrassa huoneen lämmössä 1 ml:n tilavuuteen. Metylointi suoritettiin lisäämällä 1 ml metanolia ja 200 µl rikkihappoa näytteeseen, joka oli jäähauteessa. Suljettuja putkia pidettiin huoneenlämmössä noin 1,5 tuntia, jonka jälkeen näytteisiin lisättiin 5 ml deionisoitua vettä ja 3 ml dikloorimetaania. Putkia sekoitettiin minuutin ajan vortex-sekoittajalla ja vesifaasi poistettiin. Näytteeseen lisättiin uudestaan 5 ml deionisoitua vettä ja näytettä sekoitettiin minuutin ajan. Dikloorimetaanifaasi erotettiin ja konsentroidiin typpivirrassa 300 µl:aan. Tämän jälkeen 4 µl näytettä injektoidiin kaasukromatografiin. Näytteet analysoitiin kaasukromatografisesti liekki-ionisaatiodektoilla. Analyysiparametrit on kuvattu liitteessä 6.

3.3.2 2-etyyliheksaanihappo

Virtsanäytteiden 2-EHA -pitoisuus määritettiin Krögerin /1989/ kuvaamalla menetelmällä: Virtsanäytteistä otettiin 5 ml näyte, johon lisättiin 0,5 ml 5 M rikkihappoa. Sisäiseksi standardiksi näytteeseen lisättiin 50 µl 0,2 mM dekaanihappoa ja näyte hydrolysoitiin 100 °C:ssa tunnin ajan. Näytteet puhdistettiin Waters Sep-Pak C₁₈-pienoiskolonnilla, joka oli esikäsitelty 2 ml:lla metanolia ja 5 ml:lla 0,1 M etikkahappoa. Näyte lisättiin kolonniin ja sitä pestiin 20 ml:lla 0,05 M fosfaattipuskuriliuosta (pH 8) ja 10 ml:lla 0,1 M etikkahappoa. 2-EHA uutettiin kolonnista 5 ml:lla dikloorimetaania. Näyte uutettiin uudelleen 4 ml:lla fosfaattipuskuriliuosta (pH 8) ja sekoitettiin 10 minuutin ajan. Erotettuun vesifaasiin lisättiin 150 µl 80 mM tetrabutyyliammoniumhydroksidia fosfaattipuskuriliuoksessa (pH 8) ja 2 ml 0,1 % pentafluorobentsyylibromidia dikloorimetaanissa. Tämän jälkeen näytettä sekoitettiin 20 minuuttia ja näyte haihdutettiin kuiviin typpivirrassa. Jäännös liuotettiin 200 µl:aan heksaania. Näytteet analysoitiin kaasukromatografisesti elektronisieppausdetektorilla. Analyysiparametrit on kuvattu liitteessä 6.

4 TULOKSET

4.1 Siivousala

Kolmessa siivousalan kohteessa lattianvahauksen aikana tehdyistä mittauksista saadut tulokset on koottu taulukkoon 11.

Taulukko 11. Siivouskohteissa kerättyjen näytteiden TBEP:n määrittämissärajat sekä TBEP:n ja 2-butoksietanolin pitoisuudet ilmanäytteissä sekä 2-BAA:n pitoisuudet virtsanäytteissä.

Näyte	Määrittämissäraja TBEP (ng/m ³)	Sis.std saanto-%	TBEP (ng/m ³)	2-butoksi- etanoli (µg/m ³)	2-BAA (mmol/mol krea)			
					aamu	päivä	ilta	seur. aamu
Siivous #1								
1	41	77	340	8	<1,8 ²	<1,2	<1,1	<3,9 ²
2	40	50	210 ¹	ND	<0,7	<0,5	<0,3	<0,4
3	22	54	860 ¹	1000	<3,9 ²	<2,0 ²	10,0	6,6 ²
4	58	50	170 ¹	1100	<0,4	4,7	<0,7	2,2
5	24	40	440 ¹	1400	6,6 ²	3,9	18	11 ²
6	22	56	370 ¹	1200	2,2	7,3	13	4,2
7	22	65	760 ¹	1800	11 ²	20 ²	210 ²	6,2 ²
8	24	104	490	1200	4,2	26	5,3 ²	0,7
9	35	70	680	20	6,2 ²	<2,6 ²	<1,9	<1,2
10	34	72	690	30	0,7	3,4	0,8	<0,5
Pitkä1	5	133	500	-	-	-	-	-
Pitkä2	5	108	270	-	-	-	-	-
Siivous #2								
1	27	86	230	5	<2,0	<0,6	<1,2	<0,7
2	26	103	160	ND	<0,7	<1,0	<1,1	<1,2
3	30	119	250	20	<0,7	<0,8	<1,0	<1,0
4	26	113	330	30	<1,2	<1,0	<2,4	<0,7
5	26	91	190	10	<0,7	<0,7	<1,4	<1,9
Siivous #3								
1	44	121	70	4	<0,8	<0,7	<0,7	<0,7
2	52	118	90	3	<2,0	<0,6	<0,8	<0,4

ND = Ei havaittu

¹ = Sisäisen standardin saanto oli <70% tai >130%, jolloin laskettiin keskiarvo sisäisellä standardilla ja saantostandardilla lasketuista tuloksista.

² = Alhaisen virtsan kreatiniinipitoisuuden vuoksi tulos on vain suuntaa-antava

- = Ei mitattu; ei näytteitä

Kohteen Siivous #1 kenttänollasta löytynyt TBEP-pitoisuus (8 ng) vähennettiin näytteistä. Kahden muun kohteen nollanäytteistä ei löytynyt määritettävää yhdistettä. Saatujen tulosten perusteella ilman TBEP-pitoisuus vaihteli kohteissa välillä 70 - 860 ng/m³. Yhteensä 17 VOC-näytteestä sekoittavaa tekijää 2-butoksietanolia löytyi 15 näytteestä. Kuudessa kohteesta Siivous #1 kerätyssä näytteessä 2-butoksietanolipitoisuus oli 1,0 - 1,8 mg/m³. Ennen mittausta oli tarkistettu puhdistustuotteiden käyttöturvallisuustiedoista niiden

sisältämät yhdisteet ja ennen kaikkea 2-butoksietanolin puuttuminen, mutta näistä tiedoista poiketen käyttöön jouduttiin ottamaan käyttöön vahvempi aine, joka sisälsi 5 - 15 % 2-butoksietanolia. Tämän tuotteen käytöstä johtuen ilman 2-butoksietanolipitoisuus kohosi häiritsevän korkeaksi näytteissä 3-8 kohteessa Siivous #1. Virtsan 2-BAA-pitoisuudet työntekijöillä vaihtelivat <0,3 - 26 mmol/mol krea. Yhdeltä työntekijältä mitattu näyte (210 mmol/mol krea) oli niin laimea (0,4 mmol/l), ettei tulosta ole voitu ottaa tässä huomioon. Taulukossa 12 on esitetty siivouskohteissa mitatut ilman lämpötilat.

Taulukko 12. Siivouskohteissa mitatut ilman lämpötilat.

Kohde	Lämpötila, °C
Siivous #1	18,1 - 21,6*
Siivous #2	21,3 - 29,3*
Siivous #3	22,0

* = Vaihteluväli mittauspäivien aikana

4.2 Muovituoteteollisuus

Kahdessa muovituotetehtaassa tehtyjen mittauksien tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Muovituotetehtaissa kerättyjen näytteiden TEHP:n määrittämissä sekä TEHP:n ja 2-etyyli-1-heksanolin pitoisuudet ilmanäytteissä sekä 2-EHA:n pitoisuudet virtsanäytteissä.

Näyte	Määrittämissä TEHP (ng/m ³)	Sis.std saanto%	TEHP (ng/m ³)	2-etyyli-1-heksanoli (µg/m ³)		2-EHA (mmol/mol krea)			
				aamu-päivä	ilta-päivä	aamu	päivä	ilta	seur.aamu
Muovituotetehdas #1									
1	3	68	<MR	ND	ND	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2	2	95	<MR	ND	ND	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
3	2	70	<MR ¹	ND ¹	ND ¹	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
4	3	103	<MR	102	90	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
5	2	73	<MR	107	ND	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
6	3	93	<MR	ND	ND	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
7	3	96	<MR ¹	ND ¹	ND ¹	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
8	2	113	<MR ¹	ND ¹	ND ¹	<0,1	0,2 ²	<0,1	<0,1
Muovituotetehdas #2									
1	1	402	<MR	ND		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2	1	212	<MR	ND		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1 ²
3	2	150	<MR	ND		<0,1	<0,1	0,1 ²	<0,1

ND = Ei havaittu

¹ = Näyte hengityksensuojaimen sisältä

² = Alhaisen virtsan kreatiniinipitoisuuden vuoksi tulos on vain suuntaa-antava

Kohteen #1 kenttä- ja laboratorionollasta löytyi TEHP:a (0,5 ng). Muovituotetehdas #2:n nollista ei löytynyt määritettävää yhdistettä. Kummassakin kohteessa ilman TEHP-pitoisuudet olivat alle määritysrajan. Kaikkiaan 19:sta VOC-näytteestä kolmessa havaittiin 2-etyyli-1-heksanolia, joissa pitoisuus vaihteli välillä 90 - 107 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Virtsanäytteissä 2-EHA-pitoisuudet olivat välillä <0,1 - 0,2 mmol/mol krea. Muovituotetehtaissa mitatut ilman lämpötilat on koottu taulukkoon 14.

Taulukko 14. Muovituotetehtaissa mitatut ilman lämpötilat.

Kohde	Lämpötila, °C
Muovituotetehdas #1	17 -18,4*
Muovituotetehdas #2	21,3 (halli 1) 22,6 (halli 2)

* = Vaihteluväli kolmen hallin välillä

5 TULOSTEN TARKASTELU

Tutkimukseen valittuja työaloja olivat siivousala, muoviteollisuus ja betonteollisuus. Työn edetessä kävi kuitenkin ilmi, ettei betonialalta löytynyt montaa tuotetta, jotka sisältävät TBEP:a tai TEHP:a ja löytyneidenkin tuotteiden käyttö oli miltei loppunut. Tutkitut työalat vähenivät tämän vuoksi kahteen.

Tulokset osoittivat, että siivoojat altistuvat TBEP:lle lattianvahauksen yhteydessä. TBEP:n pitoisuus ilmassa vaihtelivat välillä 70 - 860 ng/m³. Käyttöturvallisuustiedotteiden ja valmistajilta saatujen tietojen mukaan kaikki käytetyt lattiavahat sisälsivät TBEP:a <5 %. Suomessa ei ole yhdisteelle määritetty työhygienistä raja-arvoa, mutta Saksassa useamman organofosforiyhdisteen yhteispitoisuudeksi ehdotettuun raja-arvoon verrattuna lattianvahauksen aikainen ilman TBEP-pitoisuus oli korkeimmillaan 17 % tiukemmasta raja-arvosta ja 1,7 % vaikutuksiin perustuvasta raja-arvosta /Wensing ym. 2005, 32/. Lattianvahauksen aikaista TBEP-pitoisuutta ilmassa ei ole aiemmin tutkittu ja tässä tutkimuksessa havaittu korkein TBEP:n pitoisuus (860 ng/m³) lattianvahauksen yhteydessä olikin 290-kertainen verrattuna kansainvälisissä tutkimuksissa normaalitilassa toimistoympäristössä mitattuun ilman TBEP-pitoisuuteen (3 ng/m³) /Staaf ym. 2005b, 884/. Kansainvälisissä tutkimuksissa on havaittu TBEP:n olevan yleisin organofosforiyhdiste huonepölyssä /Hartmann ym. 2004, 786; Marklund ym. 2005b, 818/. Tämä voisi osaltaan selittyä TBEP:a sisältävän lattiavahan käytöllä tilassa. Aiemmin Japanissa tehdyissä tutkimuksissa havaittiin vastavahatusta lattiasta haihtuvan TBEP:a, jolloin sen pitoisuudeksi ilmassa mitattiin 71 ng/m³ /Saito ym. 2007, 32/. Tämän tutkimuksen kanssa samantasoisia ilman TBEP-pitoisuuksia on havaittu ainoastaan tutkimuksessa, jossa mitattiin TBEP:a uusien autojen sisäilmasta koelämpötilan ollessa 65 °C. Tutkimuksessa ilmasta mitattiin TBEP-pitoisuus 690 ng/m³. /Wensing ym. 2005, 29./ Nyt tutkituissa näytteissä TBEP-pitoisuus oli jopa noin 4-kertainen verrattuna kvantitointistandardin pitoisuuteen, joten jatkossa olisi hyvä tehdä toinen väkevämpi kvantitointistandardi, joka paremmin vastaa esimerkiksi siivoustyössä mitattuja korkeampia ilman TBEP-pitoisuuksia. Tutkittujen yhdisteiden on kuitenkin havaittu olevan lineaarisia käytetyllä laitteistolla, joten työssä saadut tulokset eivät poikkea tämän vuoksi todellisista ilman TBEP-pitoisuuksista. /Mäkinen ym. 2007/.

Ilman 2-butoksetanolinpitoisuus oli siivoojilla korkeimmillaan 1 %:n luokkaa annetusta HTP-arvosta. Vahauksen yhteydessä vahanpoistoon käytetyt tuotteet saattavat sisältää 2-butoksetanolia, joka metaboloituu suurelta osin (n. 80-90%) suoraan 2-BAA:ksi, jolloin pienikin pitoisuus ilmassa aiheuttaa 2-BAA-pitoisuuden nousun virtsassa /Laitinen Juha, puhelu 6.9.2007/. Tehdyissä mittauksissa kohteessa siivous #1 kävikin niin, että aiemmin ilmoitetusta poikkeava vahanpoistotuote sisälsi 5 - 15 % 2-butoksetanolia, joka aiheutti korkeita ($> 1 \text{ mg/m}^3$) 2-butoksetanolinpitoisuuksia ilmassa sekä vaikutti häiritsevästi ilman TBEP-pitoisuuden ja virtsan 2-BAA-pitoisuuden korrelaation havaitsemiseen. Niissä näytteissä, joissa ilman 2-butoksetanolinpitoisuus oli korkeintaan $30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, vaikutus virtsan 2-BAA-pitoisuuteen ei ollut merkittävä.

Korkeimmillaan virtsan 2-BAA-pitoisuus (26 mmol/mol krea) oli 43 % toimenpiderajasta. Tämä osoittaa lievää altistumista TBEP:lle tai 2-butoksetanolille. Näyte, jossa 2-BAA:n pitoisuus oli 210 mmol/mol krea (Taulukko 11), oli niin laimeaa (0,4 mmol/l), että tulos voidaan hylätä. Virtsan 2-BAA-pitoisuus ylitti raskaana oleville määritetyn toimenpiderajan 6 mmol/mol kreatiniinia 30 %:ssa näytteistä. Korkeimmat 2-BAA-pitoisuudet mitattiin päivinä, jolloin myös 2-butoksetanolin pitoisuus ilmassa oli korkea, eli $>1 \text{ mg/m}^3$, joten TBEP:n mahdollisesti aiheuttamaa 2-BAA-pitoisuuden nousua virtsassa on näistä näytteistä mahdotonta todeta. Biomonitointinäytteiden tulosten perusteella työntekijöiden altistuminen TBEP:lle ja 2-butoksetanolille oli kuitenkin useimmiten lievää tai vähäistä. Ainoastaan raskaana oleville työntekijöille mitattujen kaltaiset 2-BAA-pitoisuudet voivat olla vaarana terveydelle. Mittausten perusteella siivoojien käyttämät suojakäsineet riittävästi suojasivat työntekijöitä ihoaltistumiselta mitatuille yhdisteille, joten jatkossakin suojakäsineiden käyttö on suositeltavaa. Saatujen tulosten perusteella raskaana oleville työntekijöille voisi suositella lisäksi hengityksensuojaimen käyttöä lattianvahauksen aikana.

Koska TBEP:n metaboliaa ei tämän tutkimuksen myötä saatu varmistettua, täytyy metaboliareittiä tutkia lisää. TBEP:lla on todennäköisesti myös muita metaboliatuotteita, joiden määrittämiseksi tarvittaisiin lisää metaboliakokeita. Tällä tavoin olisi mahdollista selvittää mikä osuus metaboloituu tuntemattomiksi yhdisteiksi. Nämä tuntemattomat yhdisteet voivat olla paljon spesifisempiä altistumisen arvioinnin kannalta kuin tutkimuksessa käytetty aineenvaihduntatuote.

Oletettavasti ne 30 lattianvahaustuotetta, jotka STTV:n rekisterin mukaan sisältävät TBEP:a, edustavat valtaosaa Suomessa käytettävistä lattiavahoista. TBEP:lle lattian vahauksessa altistuvien siivoojien määrää on hankala arvioida, mutta useimmat 24 000:sta julkisella ja yksityisellä puolella siivoustyötä tekevistä työntekijöistä luultavasti osallistuvat lattianvahaukseen vähintään muutamana päivänä vuoden aikana. Lattianvahaukset keskittyvät yleisesti lomakausiin, jolloin esimerkiksi koulut ja monet työpaikat ovat tyhjempiä. Suuremmissa kohteissa vahausta saatetaan tehdä useitakin päiviä peräkkäin. Kokonaisuudessaan lattianvahaustuotteissa käytettävän TBEP:n määrää ei voida arvioida, koska TBEP:n käyttömäärä on tiedossa vain neljässä vaaralliseksi luokitelluissa tuotteissa. Jatko-tutkimuksilla voitaisiin selvittää ilman TBEP-pitoisuudet, joille siivoojat altistuvat päivittäisen siivouksen aikana työmenetelmien vuoksi tai useammin käytettyjen lattianhoitotuotteiden kautta, jotka myös saattavat sisältää TBEP:a. Mahdollinen TBEP:a ilmaan irrottava työ saattaisi olla pesevän ja kuivaavan yhdistelmäkoneen käyttö. Bakken ym. /2002/ tutkimuksessa yhdistettiin sairaalassa siivoustyötä tekeville työntekijöille kehittyneet hengitystieoireet niin sanotun kuivapuhdistusmenetelmän käyttöönottoon. Työntekijät yhdistivät oireet erityisesti korkeakierroksisen lattianhoitokoneen käyttöön. Myös Suomessa on epävirallisissa yhteyksissä tullut ilmi sairaalassa lattianvahauksen yhteydessä työntekijöiden kokevan hengitystieoireita. Tarkempaa tutkimusta vaatisi siis myös erilaisissa tiloissa käytettyjen erilaisten pesu- ja vahausmenetelmien vaikutukset ilmassa esiintyviin epäpuhtauksiin ja TBEP-pitoisuuteen sekä näiden mahdolliset yhteydet koettuihin oireisiin.

Ilman TEHP-pitoisuudet olivat muovituotetehtaissa alle määritysrajan. Tämä voi johtua TEHP:n pienistä pitoisuuksista raaka-aineissa, jolloin pitoisuus ilmassakin jää alle määritysrajan. Tämän tyyppisissä tuotantotiloissa myös tehokas ilmanvaihto laimentaa pitoisuuksia. Kansainvälisissä tutkimuksissa erilaisissa sisäympäristöissä ilman TEHP-pitoisuudet ovat olleet välillä $<0,11 - 530 \text{ ng/m}^3$. Näissä tutkimuksissa on päästy huomattavasti, eli jopa noin 20 kertaa, alhaisempiin määritysrajoihin kuin tässä tutkimuksessa. Korkeimpia TEHP-pitoisuuksia on mitattu autosta koetilanteessa (materiaaliemissiomittaus), jossa lämpötila autossa oli $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (530 ng/m^3) /Wensing ym. 2005, 30/ sekä elektronikkakierrätysyrityksessä (72 ng/m^3) /Mäkinen ym. 2007, 44/. Muovituotetehtaissa ilmasta mitattu TEHP-pitoisuus on Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa vaihdellut välillä $<0,5$

- 1,2 ng/m³ /Marklund ym. 2005b, 816/. Mikäli mittauskohteeksi löydetäisiin esimerkiksi tuotantolaitos, jossa tuotteeseen lisätään TEHP:a palonestoaineeksi tai työmaa, jossa käytetään TEHP:a runsaasti sisältävää maalia tai liimaa, saattaisi ilmasta todennäköisemmin löytyä TEHP:a. Jos työjärjestelyillä voidaan mahdollistaa pidempi näytteenotto, niin matalammatkin ilman TEHP-pitoisuudet voidaan havaita.

Ilman 2-etyyli-1-heksanolipitoisuus oli korkeimmillaankin vain 0,1 % saksalaisesta MAK-arvosta. Myös virtsan 2-EHA-pitoisuudet osoittivat, etteivät työntekijät altistu TEHP:lle eivätkä 2-etyyli-1-heksanolille, tai altistumista tutkittaville yhdisteille tapahtuu alle havaitsemisrajan. Kolme eri henkilöiltä kerättyä biomonitorointinäytettä saavutti kahdessa tapauksessa juuri altistumattomien viiterajan 0,1 mmol/mol kreatiniinia ja yksi ylitti sen ollen 0,2 mmol/mol kreatiniinia (Taulukko 13). Pitoisuudet osoittavat lievää altistumista 2-etyyli-1-heksanolille tai TEHP:lle (pitoisuus < 1- < 3 ng/m³). Toimenpiderajaa 2-EHA:lle ei ole määritelty. Myös TEHP:n metaboliareitti täytyisi varmistaa metaboliakokeilla, koska tässä tutkimuksessa työntekijät eivät altistuneet sellaisille pitoisuuksille ilmassa, jotka johtaisivat 2-EHA:n pitoisuuden nousuun virtsassa.

Ilmanäytteiden ja biomonitoroinnin tulosten perusteella muovituotetehtaissa ei altistuta TEHP:lle tai 2-etyyli-1-heksanolille tai altistuminen on enintään vähäistä. Kyseisillä tehtailla ilman TEHP- ja 2-etyyli-1-heksanolipitoisuus oli joko alle määritysrajan tai tuotannossa ei käytetty raaka-aineita, jotka sisältävät tutkittuja yhdisteitä. Osa otetuista näytteistä oli hengityksensuojaimien sisältä ja osa työilmasta. Tulosten perusteella hengityksensuojauksesta ei TEHP-altistumisen kannalta tarvitse lisätä.

Mikäli ilmassa TBEP:n ja TEHP:n pitoisuus olisi ollut matala, mutta virtsassa olisi havaittu metaboliatuotteita (2-BAA tai 2-EHA), niin pääaltistumisreitti olisikin ollut mahdollisesti ihon kautta. Ihon kautta altistuminen on mahdollista myös yhdisteen pitoisuuden ilmassa ollessa matala, koska TBEP ja TEHP ovat puolihaihtuvia yhdisteitä. Tässäkin tapauksessa oli pitänyt varmistaa sekoittavan tekijän, eli 2-butoksietanolin tai 2-etyyli-1-heksanolin pitoisuudet ilmassa, jotta olisi voitu sulkea pois sen vaikutus metaboliatuotteen pitoisuuteen virtsassa. Jos ilmassa olisi havaittu korkeita TBEP- tai TEHP-pitoisuuksia ja metaboliatuotteita olisi havaittu virtsassa, niin merkittävin altistumisreitti olisi todennäköi-

sesti ollut hengitystiet, mutta myös ihoaltistumista on saattanut tapahtua, mikäli yhdistettä leijaillee ilmassa ja se laskeutuu pölypartikkeleiden mukana iholle. Tässäkin tapauksessa sekoittavan tekijän vaikutus metaboliatuotteiden pitoisuuteen virtsassa olisi täytynyt sulkea pois. Epävarmuutta tuo se, että tutkimiamme metaboliitteja ei ole kokeilla varmistettu TBEP:n ja TEHP:n päämetaboliatuotteiksi.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin kahdelle organofosforiyhdisteelle (TBEP ja TEHP) altistumista ilmanäyttein sekä biomonitoroinnilla. STTV:n rekisteritiedon mukaisesti betonialalta ei löytynyt montaa tuotetta, jotka sisältävät TEHP:a, ja löytyneiden tuotteiden käyttö oli miltei loppunut. Siivousalalla käytetyissä lattiavahoissa käytetään TBEP:a, jota tässä tutkimuksessa löytyi myös siivoojien hengitysilmaasta. Kahdessa muovituoteteollisuuden kohteessa tehtyjen mittausten perusteella kyseisissä kohteissa ei ollut ilmassa havaittavia pitoisuuksia TEHP:a.

Siivoojat altistuivat TBEP:lle lattianvahauksen yhteydessä. Ilman TBEP-pitoisuudet olivat keskimäärin korkeampia kuin tähän asti tehdyissä kansainvälisissä tutkimuksissa erilaisissa työ- ja sisäympäristöissä. Yhdisteen pitoisuudet ilmassa eivät kuitenkaan johtaneet virtsan 2-BAA-pitoisuuksien selkeään nousuun. Tästä johtuen ei voida arvioida riittäviä ilman TBEP-pitoisuuksia altistumisen havaitsemiseen 2-BAA:n erityksenä virtsaan. Tämän vuoksi 2-BAA:n biomonitorointi ei ole käyttökelpoinen altistumisen arviointimenetelmä TBEP:lle, ainakaan havaituissa pitoisuuksissa, eikä siten ole tarvetta jatkaa tämän biomonitorointimenetelmän tutkimista TBEP:lla. Tämän tutkimuksen perusteella siivoojien altistuminen TBEP:lle lattianvahauksen aikana ei todennäköisesti aiheuta merkittävää 2-BAA:n kautta ilmenevää hemolyyttistä vaikutusta, joten suojaus- ja torjuntatoimenpiteet ovat saatujen tulosten perusteella riittävät, esimerkiksi ihoaltistumisen välttäminen käyttämällä suojakäsineitä lattianvahauksen ja välineiden käsittelyn aikana. Kuitenkin on otettava huomioon myös raskaana olevat lattianvahaustyötä tekevät henkilöt. Näiden mittausten perusteella raskaana olevien työntekijöiden tulisi välttää tai käyttää hengityksensuojainta käsitellessään sellaisia vahanpoistotuotteita, jotka sisältävät korkeita pitoisuuksia 2-butoksietanolia, koska näistä ilmaan vapautuva 2-butoksietanoli aiheuttaa 2-BAA-pitoisuuden nousua virtsassa yli raskaana oleville määritetyn toimenpiderajan. Siivoojien altistumista TBEP:lle ja sen aiheuttamia terveysvaikutuksia on kuitenkin syytä tutkia edelleen, koska turvallista altistuspitoisuutta ei ole esitetty. Mahdollista on, että siivoojat altistuvat TBEP:lle myös päivittäisen siivouksen aikana esimerkiksi yhdistelmäkoneen käytön aikana. Erilaiset pesu- ja vahausmenetelmät voivat vaikuttaa myös ilmaan vapautuneen TBEP-pitoisuuteen.

Tutkituissa muovituotetehtaissa ei havaittu ilmassa TEHP:a, eikä biomonitoroinnissa havaittu metaboliatuotetta 2-EHA:a. Työntekijät eivät ilmanäytteiden ja biomonitoroinnin tulosten perusteella altistuneet myöskään 2-etyyli-1-heksanolille. Biomonitorointimenetelmän toimivuutta ei TEHP:n osalta voida näiden mittausten perusteella ollenkaan arvioida. Lisätutkimuksia TEHP:n biomonitorointimenetelmän kehittämisen osalta voisi suunnata esimerkiksi elektroniikkakierrätysyrityksiin, joissa on aiemmissa tutkimuksissa mitattu korkeimpia ilman TEHP-pitoisuuksia muihin työpaikkoihin verrattuna.

Muiden organofosforiyhdisteiden osalta, joita työympäristöistä löytyy korkeampia pitoisuuksia, voisi biomonitoroinnin kehitys olla kuitenkin kannattavampaa. Etenkin jos biomonitorointimenetelmää voidaan hyödyntää altistumisen arviointiin sellaisissa työtehtävissä, joissa pitoisuuksien mittaus ilmasta on vaikeaa tai jopa mahdotonta, kuten esimerkiksi palomiesten altistuminen sammutustilanteessa.

Mahdollista on, ettei kaikkia TBEP:a ja TEHP:a sisältäviä tuotteita löydetty, koska yhdisteitä käytetään tuotteissa pieniä määriä lisäaineina eikä niitä yhdisteiden luokituksen ja käyttömäärän vuoksi tarvitse ilmoittaa käyttöturvallisuustiedotteessa. REACH:n myötä tämän ongelman pitäisi osittain poistua, koska REACH velvoittaa tuottajat ilmoittamaan tuotteissa pieninäkin määrinä olevat yhdisteet käyttöturvallisuustiedotteessa. Kuitenkin yritykset saavat suojata reseptinsä, eli yrityssalaisuuksia ei jatkossakaan tarvitse paljastaa käyttöturvallisuustiedotteessa.

LÄHTEET

Aitio, A. & Hakala, E. & Kiilunen, M. & Laitinen, J. & Metsälä, H. & Mikkola, J. & Valkonen, S. 2006. Biologisen monitoroinnin palveluanalytiikan vuositilasto 2005. Työympäristötutkimuksen raporttisarja 21. Työterveyslaitos. S. 64. ISBN 951-802-702-1. Saatavissa: http://www.ttl.fi/NR/rdonlyres/4A462F1D-1DD4-45E1-B55F-19F70FAD89D6/0/bm_vuositilasto05.pdf

Aitio, A. & Luotamo, M. & Kiilunen, M. 1995. Kemikaalialtistumisen biomonitorointi. Helsinki: Työterveyslaitos. 339 s. ISBN 951-802-077-9.

Angerer, J. & Ewers, U. & Wilhelm, M. 2007. Human biomonitoring: State of the art. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 210. S. 201-228.

Berezovkaya I. V. 2003. Classification of substances with respect to acute toxicity for par-enteral administration. Pharmaceutical Chemistry Journal, 37. S. 139-141.

Carlsson, H. & Nilsson, U. & Becker, G. & Östman, C. 1997. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence. Environmental Science and Technology, 31. S. 2931-2936.

CEFIC, The European Chemical Industry Council. 2006. Flame retardant market statistics [viitattu 6.8.2007]. Saatavissa: www.cefic-efra.eu.

Corley, R. A. & Grant, D. M. & Farris, E. & Weitz, K. K. & Soelberg, J. J. & Thrall, K. D. & Poet, T. S. 2005. Determination of age and gender differences in biochemical processes affecting the disposition of 2-butoxyethanol and its metabolites in mice and rats to improve PBPK modeling. Toxicology Letters, 156. S. 127-161.

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft. 2006. Liste aller änderungen und neuaufnahmen in der MAK- und BAT-werte-liste 2005. [Viitattu 24.9.2007] Saatavissa: http://www.dfg.de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/download/mak2005.pdf

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft. 2006. Liste aller änderungen und neuaufnahmen in der MAK- und BAT-werte-liste 2006. [Viitattu 24.9.2007] Saatavissa: http://www.dfg.de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/download/mak2006.pdf

Elomaa, M. & Sarvaranta, L. & Mikkola, E. & Kallonen, R. & Zitting, A. & Zevenhoven, C. A. P. & Hupa, M. 1997. Combustion of polymeric materials. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27. S. 137-197.

Engström, Kerstin. 2007. Johtava asiantuntija, Työterveyslaitos. Puhelinkeskustelu 5.3.2007.

Fisk, P. & Girling, A. & Wildey, R. 2003. Prioritisation of flame retardants for environmental risk assessment [viitattu 9.8.2007]. Environment Agency UK. Saatavissa: http://www.environment-agency.gov.uk/commonddata/acrobat/frreportfinal_578692.pdf

Golub, M. S. & Donald, J. M. & Reyes, J. A. 1991. Reproductive toxicity of commercial PCB mixtures: LOAELs and NOAELs from animal studies. *Environmental Health Perspectives*, 94. S. 245-253.

Hartmann, P. & Bürgi, D. & Giger, W. 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere*, 57. S. 781-787.

Hautamäki, M. & Kalliokoski, P. & Hyttinen, M. & Pasanen, P. & Laitinen, J. & Kangas, J. & Luukkonen, R & Batterman, S. 2006. Evaluation of the use of low flow passive sampling technique in offset printing plants. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 19. S. 228-234.

Hotti, Anne. 2007. Työmarkkinatutkija, Kunnallinen työmarkkinalaitos. Sähköposti 7.3.2007.

IPCS, International Programme on Chemical Safety. 1997. Environmental Health Criteria 192: Flame retardants: a General introduction. World Health Organization, Geneve. 81 s.

IPCS, International Programme on Chemical Safety. 2000. Environmental Health Criteria 218: Flame retardants: Tris (2-butoxyethyl) phosphate, tris (2-ethylhexyl) phosphate and tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium salts. World Health Organization, Geneva. 89 s.

Juberg, D. R. & David, R. M. & Katz, G. V. & Bernard, L. G. & Gordon, D. R. & Vlaovic, M. S. & Topping, D. C. 1998. 2-Ethylhexanoic acid: Subchronical oral toxicity studies in the rat and mouse. *Food and Chemical Toxicology*, 36. S. 429-436.

Kemmlin, S. & Hahn, O. & Jann, O. 2003. Emission of flame retardants from consumer products and building materials [viitattu 9.8.2007]. Berliini: Federal Institute of Material Testing (BAM). Saatavissa: <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2386.pdf>.

Kröger, S. 1989. Gas chromatographic determination of 2-ethylhexanoic acid in urine as its pentafluorobenzyl ester. *Analyst*, 114. S. 1647-1648.

Kröger, S. & Liesivuori, J. & Manninen, A. 1990. Evaluation of workers' exposure to 2-ethylhexanoic acid (2-EHA) in Finnish sawmills. *International Archive of Occupational and Environmental Health*, 62. S. 213-216.

Laitinen, J. 1997. Biomonitoring of technical grade 1-alkoxy-2-propanol acetates by analysing urinary 2-alkoxypropionic acids. *The Science of Total Environment* 199. S. 31-39.

Laitinen, J. 1998a. Biomonitoring and renal effects of alkoxyalcohols and their acetates among silkscreen printers. Väitöskirja. Kuopio University Publication C, *Nature and Environmental Science* 82: 1-73.

Laitinen, J. 1998b. Correspondence between occupational exposure limit and biological action level values for alkoxyethanols and their acetates. *International Archive of Occupational and Environmental Health*, 71. S. 117-124.

- Laitinen, Juha. 2007. Erikoistutkija, Kuopion toimipiste, Työterveyslaitos. Puhelinkeskustelu, 6.9.2007.
- Laitinen, Juha. 2007. Erikoistutkija, Kuopion toimipiste, Työterveyslaitos. Puhelinkeskustelu, 10.10.2007.
- LGM 2004. LGM International Inc. Technical tips: Centrifuge g-force. [Viitattu 24.9.2007] Saatavissa: <http://www.lgmintl.com/TT00010Centrifugegforce090204.pdf>
- Liesivuori, J. & Savolainen, H. 2004. Johdanto työtoksikologiaan. Teoksessa: Koulu, M. & Tuomisto, J. (toim.) Farmakologia ja toksikologia. [verkkodokumentti] Medicina Oy. [viitattu 14.8.2007] Saatavissa: www.medicina.fi/fato.php.
- Marklund, A. 2005. Levels and sources of organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor and outdoor environments. Väitöskirja. Umeå University.
- Marklund, A. & Andersson, B. & Haglund, P. 2005a. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in swedish sewage treatment plants. *Environmental Science and Technology*, 30. S. 7423-7429.
- Marklund, A. & Andersson, B. & Haglund, P. 2005b. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 7. S. 814-819.
- Marklund, A. & Andersson, B. & Haglund, P. 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environment. *Chemosphere*, 53. S. 1137-1146.
- Miettinen, Hannu. 2007. Toimitsija, Kuopion aluetoimisto, Rakennusliitto ry. Puhelinkeskustelu 6.3.2007.

Mäkinen, M. & Mäkinen, M. & Pasanen, P. & Pasanen, A.-L. & Kalliokoski, P. & Korpi, A. 2007. Palonestoaineet eräillä työpaikoilla. Kuopio: Kuopion yliopisto. Työsuojelurahaston hanke 104346. Loppuraportti.

Needham, L. & Calafat, A. & Barr, D. 2007. Uses and issues of biomonitoring. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210. S. 229-238.

Nelson, G. O. 1992. *Gas Mixtures - Preparation and control*. Chelsea, USA: Lewis Publishers Inc. 294 s. ISBN 0-87371-298-6.

Otake, T. & Yoshinada, J. & Yanagisawa, Y. 2001. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD. *Environmental Science & Technology*, 35. S. 3099-3102.

Paasonen, M. K. & Tuomisto, J. 2004. Johdanto Farmakologiaan. Teoksessa: Koulu, M. & Tuomisto, J. (toim.) *Farmakologia ja toksikologia*. [verkkodokumentti] Medicina Oy. [viitattu 1.8.2007] Saatavissa: www.medicina.fi/fato.php.

Pennanen, S. & Tuovinen, K. & Huuskonen, H. & Kosma, V-M. & Komulainen, H. 1993. Effects of 2-ethylhexanoic acid on reproduction and postnatal development in Wistar rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 21 S. 204-212.

PHYSICHEM 2007a. Safety data for tris(2-ethylhexyl)phosphate. University of Oxford, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory. [viitattu 8.8.2007] Saatavissa: [http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TR/tris\(2-ethylhexyl\)phosphate.html](http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TR/tris(2-ethylhexyl)phosphate.html).

PHYSICHEM 2007b. Safety data for tris(2-butoxyethyl)phosphate. University of Oxford, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory. [viitattu 8.8.2007] Saatavissa: [http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TR/tris\(2-butoxyethyl\)phosphate.html](http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TR/tris(2-butoxyethyl)phosphate.html).

Pääkkönen, R. & Rantanen, S. & Uitti, J. 2005. Työn terveysvaarojen tunnistaminen. Helsinki: Työterveyslaitos. 99 s. ISBN 951-802-611-4. Saatavissa: <http://www.stm.fi/Resource.phx/vastt/tervh/thpal/tyoterveys.htx.i776.pdf>

Saito, I. & Onuki, A. & Seto, H. 2007. Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokio. *Indoor Air*, 17. S. 28-36.

Salonen, Juhani. 2007. Sopimussihteeri, Palvelualojen ammattiliitto. Puhelinkeskustelu 6.3.2007.

Sjödín, A. & Carlsson, H. & Thuresson, K. & Sjölin, S. & Bergman, Å. & Östman, C. 2001. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. *Environmental Science and Technology*, 35. S. 448-464.

SPIN, Substances in Preparations in the Nordic Countries. 2007. [viitattu 28.8.2007] Tietokanta. Saatavissa: http://www.sttv.fi/kemo/kemikaali_frameset.htm.

Staaf, T. & Östman, C. 2005a. Indoor air Sampling of organophosphate triesters using solid phase extraction (SPE) adsorbents. *Journal of Environmental Monitoring*, 7. S. 344-348.

Staaf, T. & Östman, C. 2005b. Organophosphate triesters in indoor environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 7. S. 883-887.

STM 2005. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus vaarallisten aineiden luettelosta 509/2005. [viitattu 28.9.2007] Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/kokoelma/2005/20050092.pdf>.

STM 2007. HTP-arvot 2007. Sosiaali- ja terveysministeriön oppaita 2007:4. Sosiaali- ja terveysministeriö. Helsinki 2007. [viitattu 30.8.2007] Saatavissa: <http://www.ketsu.net/http/HTP2007.pdf>. ISBN 978-952-00-2308-9 (pdf).

STTV 2007a. Kemikaalit: REACH ja GHS. Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus (STTV). Päivitetty 18.1.2007, [viitattu 6.3.2007]. Saatavissa: <http://www.sttv.fi/Kemo/REACH.htm>.

STTV 2007b. Kemikaalit: Luokitus ja merkinnät. Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus (STTV). [viitattu 28.9.2007]. Saatavissa: http://www.sttv.fi/Kemo/kemikaali_frameset.htm.

TTL 2007a. Työterveyslaitos. Hinnasto 2007. [viitattu 1.8.2007] Saatavissa: www.ttl.fi/biomonitorointi.

TTL 2007b. Työterveyslaitos. Näytteenotto-ohje 2007-2008. Päivitetty 25.7.2007 [viitattu 1.8.2007]. Saatavissa: www.ttl.fi/biomonitorointi.

Työturvallisuuslaki 738/2002. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2002/20020738>.

Vainio, H. & Liesivuori, J. & Lehtola, M. & Louekari, K. & Engström, K & Kauppinen, T & Kurppa, K & Riipinen, H & Savolainen, K & Tossavainen, A. 2005. Kemikaalit ja työ. Helsinki: Työterveyslaitos. 318 s. Saatavissa: http://www.ttl.fi/NR/rdonlyres/3608D499-9E15-430F-9D66-590F9A57688D/0/Kemikaalit_jaTyo.pdf. ISBN 951-802-636-X.

Walker, V. & Mills, G. A. 2001. Urine 4-heptanone: a β -oxidation product of 2-ethylhexanoic acid from plasticizers. *Clinica Chemica Acta*, 306. S. 51-61.

Wensing, M. & Uhde, E. & Salthammer, T. 2005. Plastics additives in the indoor environment – Flame retardants and plasticizers. *Science of the Total Environment*, 339. S. 19-40.

Liite 1

TBEP:n, TEHP:n, 2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin englanninkielisiä synonyymeja

TBEP (CAS 78-51-3)	TEHP (CAS 78-42-2)
2-Butoxyethanol phosphate	1-Hexanol 2-ethyl-, phosphate
2-Butoxyethanol phosphate (3:1)	2-Ethyl-1-hexanol phosphate
Ethanol, 2-butoxy-, phosphate (3:1)	2-Ethyl-1-hexanol triphosphate
Phosphoric acid tris(2-butoxyethyl)ester	2-Ethylhexanol phosphate triester
Phosphoric acid, tri(butoxyethyl) ester	Phosphoric acid tris(2-ethylhexyl ester)
Phosphoric acid, tributoxyethyl ester	Phosphoric acid, tris(ethylhexyl) ester
Tri-(2-butoxyethyl)phosphate	TOF
Tri(butoxyethyl)phosphate	Tri(2-ethylhexyl)phosphate
Tributoxy ethyl phosphate	Triethylhexyl phosphate
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	Trioctyl phosphate
Tris(butoxyethyl)phosphate	Tris(2-ethylhexyl) phosphate
	Tris(ethylhexyl) phosphate
2-butoksietanoli (CAS 111-76-2)	
2-Butoxy-1-ethanol	2-etyyli-1-heksanoli (CAS 104-76-7)
2-Butoxyethanol	1-Hexanol, 2-ethyl-
Beta-butoxyethanol	2-Ethyl-1-hexanol
Butoxyethanol	2-Ethylhexan-1-ol
Butoxyethanol, 2-	2-Ethylhexanol
Butyl glycol	2-Ethylhexyl alcohol
Butyl oxitol	Alcohol, 2-ethylhexyl
Ethanol, 2-butoxy-	Ethylhexanol
Ethylene glycol butyl ether	Ethylhexanol, 2-
Ethylene glycol monobutyl ether	Isooctanol
Ethylene glycol n-butyl ether	Isooctylalkohol
Glycol butyl ether	Octyl alcohol
Glycol monobutyl ether	
Monobutyl ether of ethylene glycol	
Monobutyl ethylene glycol ether	
Monobutyl glycol ether	
n-butoxyethanol	
o-butyl ethylene glycol	

Lähteet:

<http://www.chemblink.com>

<http://www.chemexper.com>

<http://chemfinder.cambridgesoft.com>

<http://www.chemindustry.com>

<http://www.herc.org>

<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/111762.pdf>

<http://www.jtbaker.com>

Lista tarvikkeista, laitteistoista ja kemikaaleista

Tarvike/laitteisto	Malli, toimittaja
Keraaminen uuni	HC Hobbyceram Prisma I, Milano, Italia
Mikrovaaka	Metler toledo, GWB Oy G. B. Berg & Co Ab, Vantaa, Suomi
Näytteenkeräyspumput	SKC 224, SKC Ltd., Eighty Four, PA, USA
OVS-keräimet (lasikuitusuodatin + XAD + PUF)	SKC Ltd., Eighty Four, PA, USA
Saippuakuplakalibraattori	A. P. Buck Inc. Florida, USA
Tenax GR adsorbentti	60/80 Mesh; Chromatography Research Supplies Inc., Addison, IL, USA
Typpipullot ja letkut	AGA, Kuopio, Suomi
Ultraäänihaude	Transsonict 700, Elma, Saksa
VOC-keräimet (220 mg Tenax GR)	Perkin Elmer, USA (valmistaja Chrompack)
Vortex -sekoittaja	Janke & Kunkel, IKA Labortechnik, Saksa
Lämpötila ja RH% -mittari	HMI-41, HMP-42. Vaisala, Suomi
Kemikaali	Puhtaus, toimittaja
Tripropyylifosfaatti (TPropP), sisäinen standardi	99 %, Sigma-Aldrich
Fenantreeni-d10 (FEN), saantostandardi	98 atom% D, Sigma-Aldrich
Tris(2-butoksietyyli)fosfaatti (TBEP)	94 %, Sigma-Aldrich
Tris(2-etyyliheksyyli)fosfaatti (TEHP)	97 %, Sigma-Aldrich
Asetoni, PA-laatu	Fluka (Buch, Sveitsi)
Etanoli, Etax A	Altia Oyj (Rajamäki, Suomi)
Metanoli, HPLC-laatu	J. T. Baker (Deventer, Hollanti)
Heksaani, HPLC-laatu	Rathburn Ltd (Walkerburn, Skotlanti)

Liite 3

Näytelomake

Mittauspaikka:

Työntekijä:

Mittausajankohta:

Mittaaja:

näytteen koodi	keräin/suodatin	pumppu nro	tilavuusvirta, L/min	Keräysaika						henk.koht. / kiinte- än pisteeseen näyte	RH, %	LT, C
				start, klo	stop, klo	min	start, klo	stop, klo	min			

Tilanteen kuvaus: mikä huone, mitä tapahtuu, näytteenottopiste, huoneen mitat, tilan altistelälhteet, suojautumistoimet

Huomioita:

TBEP- ja TEHP-näytteiden analyysiparametrit GC-MS-laitteistolla

ANALYYSI-PARAMETRIT	MÄÄRITETTÄVÄ YHDISTE
	TEHP + TBEP
Kaasukromatografi ja detektori (Elektronipommitus-ionisaatio)	GC-MS-EI Agilent 6890N (Kiina) + Agilent 5973 inert (USA)
Kolonni	DB-Dioxin, 30 m * 0.25 mm (i. d.) * 0.15 µm
Injektori °C	275
Injektorin sisäputki	silyloitu splittles-liner
Detektori °C	source 230 °C, quads 150 °C
Injektio-tilavuus	2 µl
Splittles aika	1 min
Näytemäärä	250 µl
Injektionopeus	nopea
Injektio	pulsed splittles
Siirtolinja °C	280
Kantokaasu, virtausnopeus	He 1 ml/min
Uunin lämpötilaohjelma	50 °C (2 min) – 15 °C/min – 180 °C – 5 °C/min – 270 °C (11.33 min)
Massa-alue	33 - 600
Skannausnopeus sykliä/s	TPropP: 3.77 FEN: 3.57 TEHP: 5.00 TBEP: 5.00
Liuotinvive, min	6,5
SIM-ajo: Scan-alueet ja ionit	6.5 - 12 min: ionit 99, 123, 141 ja 183 (TPropP) 15 - 18.30 min: ioni 188 (FEN) 20.50 - 23.50 min: ionit 99, 113 ja 211 (TEHP) 23.50 - 26 min: ionit 125, 199 ja 299 (TBEP)
Viritystekijät	atune, ionit 69, 219 ja 502
Ionisaatiojännite	70 eV

2-butoksietanolin ja 2-etyyli-1-heksanolin ajo-ohjelma GC-MS ATD400-laitteistolla

ANALYYSI-PARAMETRIT	MÄÄRITETTÄVÄ YHDISTE
	2-butoksietanoli ja 2-etyyli-1-heksanoli
Termodesorptio kaasukromatografi MS -detektori	Perkin Elmer ATD 400 + GC Hewlett Packard 6890 + MS Hewlett Packard 5973
Kolonne	HP-5, 50 m * 0,2 mm (i. d.) * 0,5 µm
1. desorptio °C	250 (1,5 min)
Kylmäloukku °C	-30
2. desorptio °C	220 (1,5 min)
Siirtolinja °C	215
Kantokaasu, virtausnopeus	He 18,5 ml/min
Uunin lämpötila-ohjelma	40 °C (1 min) – 5 °C/min – 210 °C – 20 °C/min – 250 °C (8 min)
Skannausnopeus sykliä/s	5,24
Liutinviive, min	4,8
Massa-alue	33 - 300
SCAN-ajo:	2-BE: n. 15,82 min
Retentioajat, min	2-EH: n. 20,35 min

2-butoksietikkahapon ja 2-etyyliheksyylihapon analyysiparametrit GC-FID- ja GC-EC-laitteistoilla

ANALYYSI-PARAMETRIT	MÄÄRITETTÄVÄ YHDISTE	
	2-BAA	2-EHA
Kaasukromatografi ja detektori	GC-FID Hewlett Packard 6890 N (USA) + VG TRIO-2	GC-EC Hewlett Packard 6890 N (USA) + VG TRIO-2
Kolonni	HP-5, 50 m * 0,32 mm (i. d.) * 0,52 µm	HP-5, 50 m * 0,32 mm (i. d.) * 0,52 µm
Injektori °C	210	270
Detektori °C	230	330
Injektiotilavuus	4 µl	2 µl
Injektio	splitless 50:1	splitless 50:1
Kantokaasu, virtausnopeus	He 2 ml/min	He 2 ml/min
"Merkkikaasu", virtausnopeus		Ar-CH4 40 ml/min
Uunin lämpötilaohjelma	50 °C (15 min) – 2 °C/min – 120 °C – 20 °C/min – 240 °C (5 min) – 30 °C/min – 270 °C (3 min)	160 °C (7 min) – 2 °C/min – 180 °C (13 min) – 30 °C/min – 280 °C (10 min)
Ionisaatiojännite	70 eV	
Retentioajat, min	28,21 ¹	12,14 ²

¹Laitinen, J. 1997

²Kröger, S. 1989