



Styreeni lujitemuoviteollisuudessa Tavoitetasoperustelumuistio

Työterveyslaitos
Topeliuksenkatu 41 a A, 00250 Helsinki
puh. 030 4741, faksi 030 474 2779

Tämän asiakirjan osittainen julkaiseminen on sallittu vain Työterveyslaitoksen antaman kirjallisen luvan perusteella.

Sisällysluettelo

1. Dokumentin tarkoitus	2
2. Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.....	2
3. Vertailu- ja raja-arvoja styreenille eri maissa.....	3
4. Altistuminen.....	3
4.1. Styreenin käyttö.....	3
4.2 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla	3
4.3 Muut altistumistutkimukset työympäristössä.....	6
4.4 Ei-työperäinen altistuminen	7
4.5 Yhteenveto altistumistiedoista.....	7
5 Altistumisen hallintakeinot	7
5.1 Suljetut valmistusmenetelmät.....	7
5.2 Avomuottimenetelmät	8
6 Terveysvaikutukset	8
6.1 Kulkeutuminen elimistöön, aineenvaihdunta ja poistuminen elimistöstä	8
6.2 Lyhytaikaisen altistumisen vaikutukset	9
6.3 Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset	9
7. Ehdotus styreenin tavoitetasoksi lujitemuoviteollisuuteen	11
8. Kirjallisuus.....	11

YHTEENVETO

Ehdotetut tavoitetasot

Ehdotettu tavoitetaso kaikille lujitemuoviteollisuuden työpaikoille koskee työntekijöiden hengitysilman keskimääräistä pitoisuutta kahdeksan tunnin työvuoron aikana heidän hyödyntäessään teknisiä torjuntatoimia ja tarvittaessa hengityksensuojaimia. Lisäksi on ehdotettu tavoitetasot hyvälle teollisuusilmalle avoimella ja suljetulla laminointimenetelmällä. Taulukossa 1 on esitetty ehdotetut hyvän teollisuusilman tavoitetasot ja voimassa oleva Suomen kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnettu pitoisuus (HTP-arvo).

Taulukko 1. Ehdotetut lujitemuoviteollisuuden työpaikkojen hyvän teollisuusilman tavoitetasot ja Suomen HTP-arvo

Tavoitetasot lujitemuoviteollisuudessa	Styreenipitoisuus, mg/m ³	Styreenipitoisuus, ppm
<i>Pitoisuus työpisteen ilmassa</i>		
Suljettu laminointimenetelmä	30	7
Avoin laminointimenetelmä	60	14
<i>Pitoisuus hengitettävässä ilmassa*</i>		
Kaikki menetelmät	15	3,5
HTP-arvo (8 h)		
Kaikki työalat	86	20

* tarvittaessa käyttäen hengityksensuojainta



1. Dokumentin tarkoitus

Tavoitetasoilla tarkoitetaan arvoja, joihin pyrkimällä työpaikat pystyvät kehittämään työympäristöään ja minimoimaan altistumista. Tavoitetasot ovat usein toimiala- tai tehtäväkohtaisia. Tavoitetasoja asetettaessa aineistona on käytetty Työterveyslaitoksen mittausrekisteriä ja kansainvälisiä aiheesta kirjoitettuja julkaisuja.

Tällä hetkellä 80 % biomonitorointitulosten perusteella lasketuista styreenin kokonaisaltistumista kuvaavista pitoisuuksista on alle styreenin kahdeksan tunnin HTP-arvon. Nämä mittaustulokset pitävät sisällään koko työvuoron aikaisen altistumisen ja osa työntekijöistä on käyttänyt myös hengityksensuojaimia osan työajastaan. Suojaimen ulkopuolelta käsi- ja ruiskulaminoinnista tehdyissä pitoisuusmittauksissa vain 15–25 % tuloksista jää alle styreenin kahdeksan tunnin HTP-arvon. Jotta kehitystä altistumisen vähentämisessä teknisin keinoin ja henkisuojaimin tapahtuisi, tavoitetason tulisi olla pienempi kuin lakisääteinen taso.

Tämä tavoitetasodokumentti on tarkoitettu käytettäväksi riskinarvioinnissa lujitemuovi-teollisuudessa. Tässä muistiossa ei oteta kantaa muilla teollisuusaloilla tapahtuvaan styreenialtistumiseen. Polystyreenin työstössä tapahtuvalle styreenialtistumiselle on laadittu erillinen tavoitetasomuistio (TTL 2011).

2. Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Styreeni on kirkas viskoosinen neste, jolla on läpitunkeva haju. Se polymeroituu huoneenlämmössä ilman ja valon vaikutuksesta (Amoore ja Hautala 1983). Se ei ole helposti veteen liukeneva, mutta liukenee asetoniin, dietyylieetteriin ja etanoliin (Morgan ym. 1991, CRC 2001). Styreenin puoliintumisaika ilmassa on 7,3 tuntia ja sen hajukynnyksen on raportoitu olevan 0,2 – 1,4 mg/m³ (Amoore ja Hautala 1983, IMM 1998, Matanoski ja Tao 2003). WHO on antanut styreenille ulkoilman raja-arvon 0,07 mg/m³ (WHO 2000).

Taulukko 2. Styreenin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

CAS No:	100-42-5
EY No:	601-026-00-0
EINECS No:	202-851-5
Kaava:	C ₆ H ₅ CHCH ₂
Synonyymit:	Styreeni, fenyylityleeni, fenyylieeni, vinyylibentseeni, vinyylibentsoli, etenyylibentseeni
Molekyyliainepaino:	104,15
Muuntokerroin:	1 ppm = 4,3 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,23 ppm
Tiheys:	0,91 g/cm ³
Sulamispiste:	-30,6 °C
Kiehumispiste:	145 °C
Höyrynpaine:	0,67 kPa
Leimahduspiste:	31 °C
CLP:n mukaiset vaaraluokka- ja kategoriakoodit	Flam. Liq 3, Acute Tox. 4, Eye Irrit. 2, Skin Irrit. 2 (EY 2008)
CLP:n mukaiset vaaralausekekoodit	H226, H332, H319, H315 (EY 2008)



3. Vertailu- ja raja-arvoja styreenille eri maissa

Taulukossa 3 on esitetty styreenin raja-arvoja eri maissa.

Taulukko 3. Työhygieenisiä raja-arvoja styreenille

Maa	8h (mg/m ³)	8h (ppm)	15 min (mg/m ³)	15 min (ppm)
Iso-Britannia	430	100	1080	250
USA (NIOSH)	215	50	425	100
Tanska	105	25	105	25
Espanja	86	20	172	40
Saksa (AGS)	86	20	172	40
Suomi	86	20	430	100
Sveitsi	85	20	170	40
Unkari	50		50	
Ruotsi*	43	10	86	20

* Raja-arvoluettelossa huomautus yhteisvaikutuksista melun kanssa.

4. Altistuminen

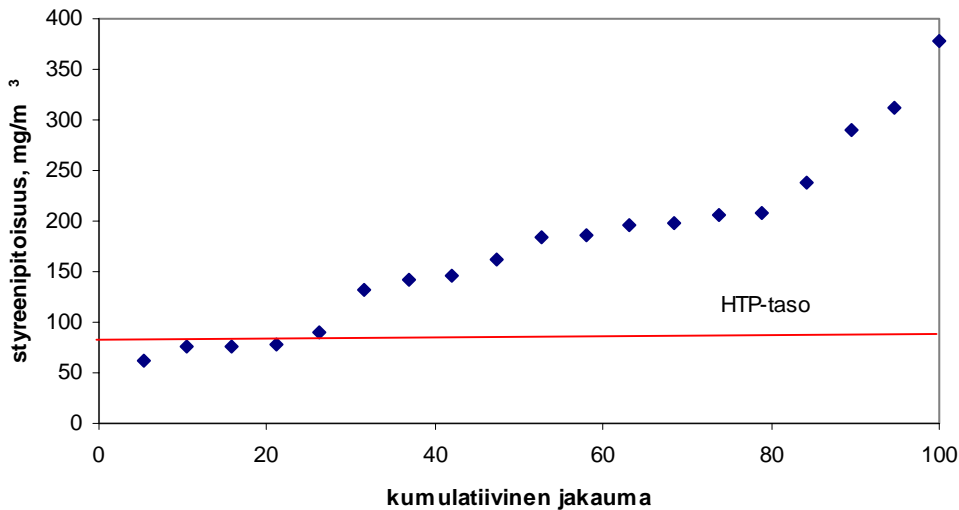
4.1. Styreenin käyttö

Styreeniä käytetään muovien ja hartsien, ennen kaikkea polystyreenin ja erilaisten polyesterihartsien, sekä styreenibutadieenin valmistukseen. Suomessa styreeniä käytetään erityisesti lujitemuoviteollisuudessa polyesterimuovikomposiittien valmistuksessa. Yli puolet kaikesta lujitemuovista käytetään veneenrakennukseen. Pääasialliset työmenetelmät ovat käsin laminointi ja ruiskutus, joissa käytetään styreeniin liuotettua hartsia. Toinen suuri lujitemuovin käyttäjä on prosessiteollisuus, jolle valmistetaan korroosionkestäviä säiliöitä ja putkistoja (Kivistö ym. 2003).

4.2 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla

Kuvassa 1 on esitetty Työterveyslaitoksen työhygieeniseen mittausrekisteriin kirjautuneet styreenin mittaustulokset käsilaminoinnissa kiinteissä mittauspisteissä ja työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä. Keskimääräiset styreenipitoisuudet ovat olleet 180 ± 86 mg/m³ (41 ± 20 ppm) ja vastaavat asetonipitoisuudet 55 ± 36 mg/m³. Styreenipitoisuudet olivat keskimäärin 2,1 -kertaisia styreenin kahdeksan tunnin HTP-arvoon verrattuna, kun vastaavat asetonipitoisuudet olivat 5 % sen HTP -arvosta. Vain neljäsosa mitatuista tuloksista alitti styreenin kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnetun pitoisuuden käsilaminoinnin aikana.

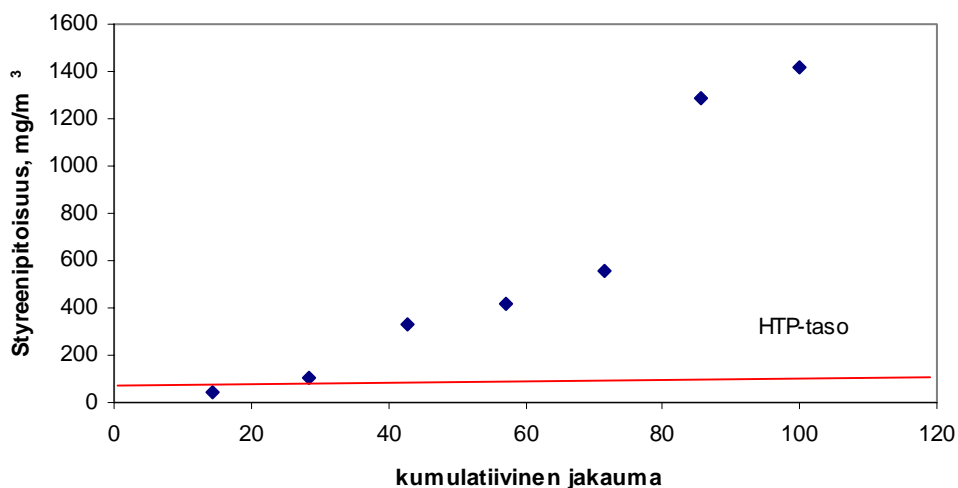
Käsilaminoijan hengitysvyöhykkeeltä tai kyseisestä työpisteestä kiinteästä mittaustaikasta mitatut ilman styreenipitoisuudet 2006-2012 , mg/m³



Kuva 1. Mitatut ilman styreenipitoisuudet käsilaminoinnissa.

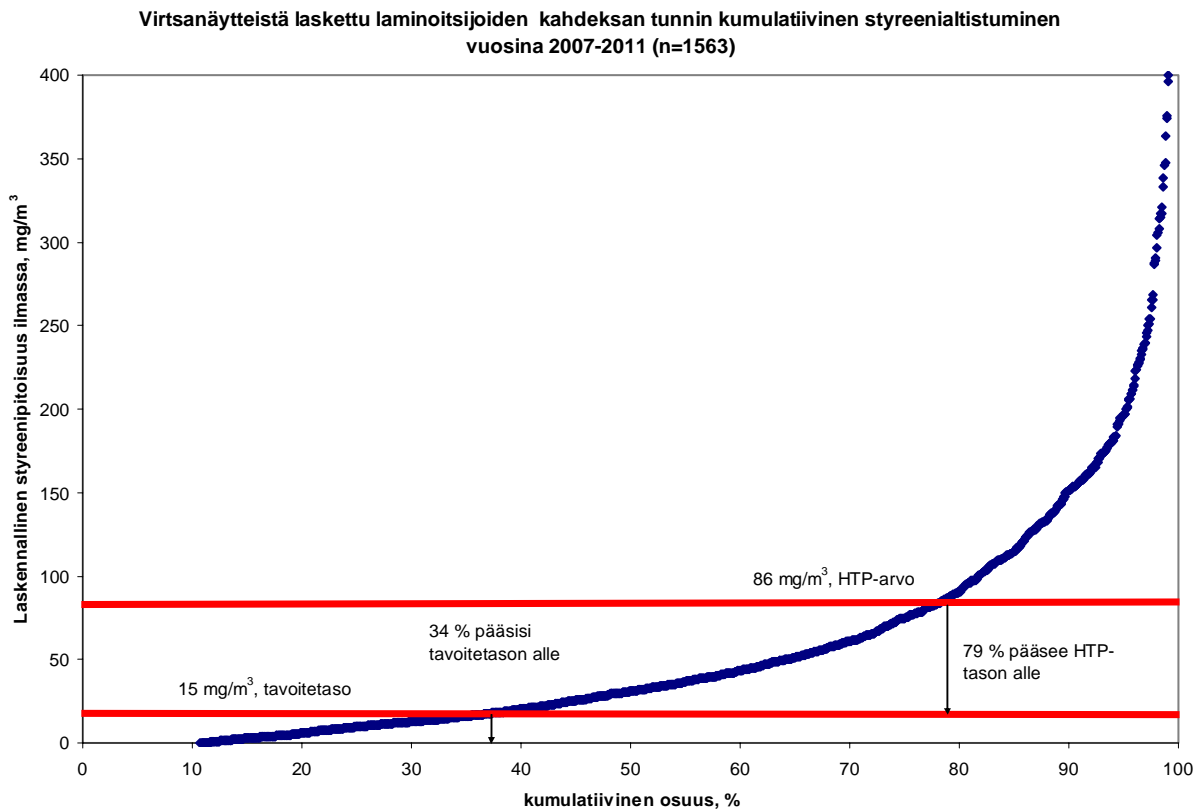
Kuvassa 2 on esitetty Työterveyslaitoksen työhygieenisestä mittausrekisteristä poimittuja styreenin mittaustuloksia ruiskulaminoijien hengitysvyöhykkeellä. Mitatut keskimääräiset styreenipitoisuudet olivat 590 ± 550 mg/m³ (136 ± 127 ppm) ja vastaavat asetonipitoisuudet 31 ± 20 mg/m³. Styreenipitoisuudet olivat keskimäärin 6,1-kertaisia styreenin HTP-arvoon verrattuna, kun vastaavat asetonipitoisuudet olivat 3 % sen HTP-arvosta. Alle 15 % tuloksista alitti styreenin Suomen kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnetun pitoisuuden.

Ruiskulaminoijien hengitysvyöhykkeeltä tai kyseisestä työpisteestä kiinteästä mittaustaikasta mitatut ilman styreenipitoisuudet 2006-2012, mg/m³



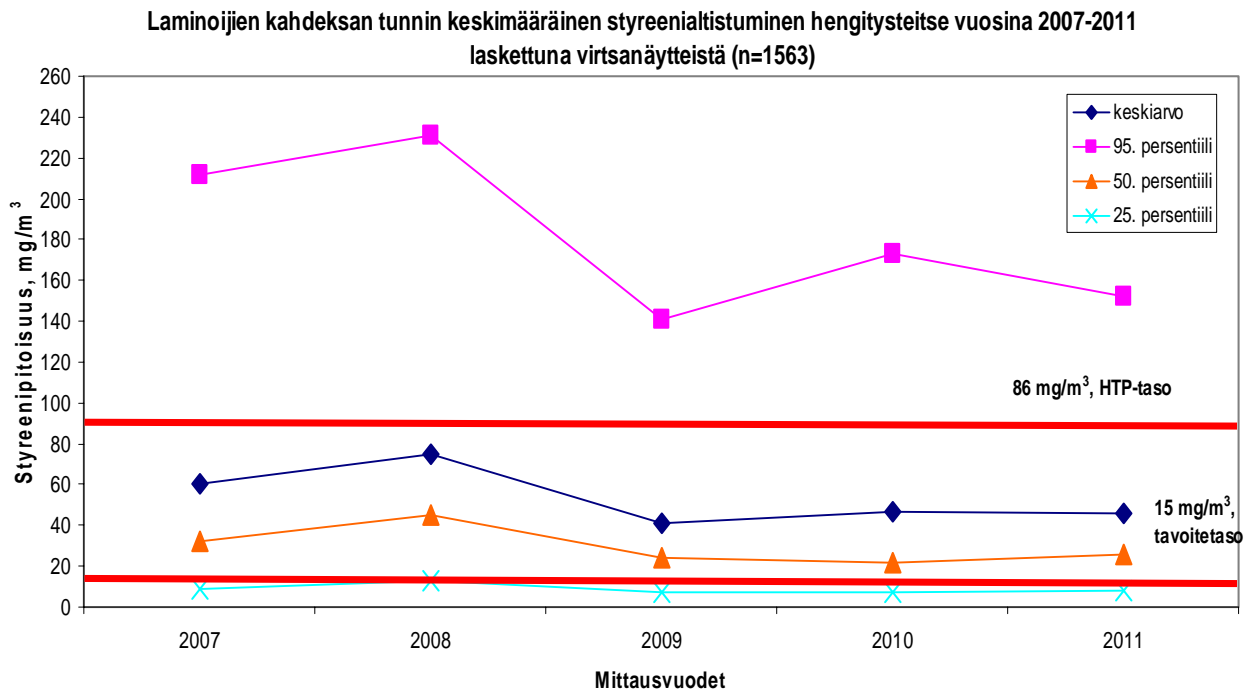
Kuva 2. Mitatut ilman styreenipitoisuudet ruiskulaminoinnissa.

Kuvassa 3 on esitetty laminoijien altistuminen vuosilta 2007–2011 Työterveyslaitoksen biomonitorointinäyttekisterin perusteella. Tulokset on laskettu virtsanäytteistä hyödyntäen Pekarin (Pekari 1994) väitöskirjatyössään esittämää ilman kahdeksan tunnin altistumisen ja työvuoroa seuraavan aamun virtsan manteli- ja fenyyli glyoksyylihappoerityksen välistä vastaavuutta. Tarkastelu antaa kuvan laminoijien todellisesta altistumisesta, jossa on jo mukana suojainten ja teknisten torjuntatoimenpiteiden vaikutus. Todelliset altistumistulokset osoittavat, että 21 % altistuspitoisuuksista yhä ylittää styreenin HTP -arvon (86 mg/m^3). Laminoijista 34 % näyttäisi altistuvan pienemmälle pitoisuudelle kuin 15 mg/m^3 .



Kuva 3. Laminoijien hengitysteitse tapahtuvien styreenialtistumisten kumulatiivinen jakauma vuosilta 2007–2011 laskettuna virtsanäytteistä (U-MAPGA).

Keskimääräinen styreenialtistuminen laminoinnissa (arvioituna virtsanäytteistä) on viime aikoina pysynyt muutoin ennallaan, mutta venealan taantuma on laskenut altistumista v. 2009 alkaen.



Kuva 4. Laminoijien keskimääräinen hengitysteiealtistuminen styreenille vuosina 2007–2011 laskettuna virtsanäytteistä (U-MAPGA).

4.3 Muut altistumistutkimukset työympäristössä

USA:ssa lujitemuoviteollisuudessa tehdyissä altistumistutkimuksissa (n=328 työntekijää) keskimääräinen päivän aikainen styreenipitoisuus oli 39 mg/m³ (9 ppm). Suurimmat pitoisuudet mitattiin huviautoiluteollisuudesta (n=48), jossa mittaustulosten mediaani oli 194 mg/m³ (45 ppm) ja mittausten vaihteluväli 29–503 mg/m³ (51–116 ppm) (Serdar ym. 2006). Samoissa mittauksissa katsottiin styreeni-altistumisen lisäksi myös styreenioksidin pitoisuuksia, jotka olivat 500 kertaa pienempiä kuin styreenipitoisuudet.

Cohen ym. (2002) totesi styreenipitoisuuksien olevan työpaikoilla keskimäärin alle 43 mg/m³ (10 ppm), mutta lujitemuoviteollisuudessa pitoisuudet olivat keskimääräistä selvästi korkeampia.

Monissa epidemiologisissa ja altistumistutkimuksissa on keskitytty lujitemuoviteollisuudessa työskentelevien työntekijöiden tutkimiseen mm. veneiden, matkailuvaunujen ja kylpyhuone-elementtien valmistuksessa, koska siellä styreenipitoisuudet ovat ylittäneet 86 mg/m³ (20 ppm) (Montelius 2010).

Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa 15 % mittauksista ylitti 86 mg/m³ (20 ppm) lujitemuoviteollisuudessa (Andersson ym. 1992). Styreenialtistuminen on Ruotsissa lähtenyt viime vuosina uuteen nousuun (Surakka ym. 2011).

Työterveyslaitoksen työhygieenisen mittausrekisterin mukaan Suomessa lujitemuoviteollisuudessa altistutaan styreenin lisäksi myös muille liuotinaineille, kuten esimerkiksi asetonille, liuotinbensiineille, etanolille, ksyleenille, metanolille ja syklopentaanille. Liuotinaineiden samankaltaisten keskushermostovaikutuksien vuoksi niiden additiivinen vaikutus tulee huomioida



työpaikkaselvityksissä. Herkistäväistä aineista lujitemuoviteollisuudessa on käytössä mm. MDI-isosyanaattia, jolle altistutaan mm. veneiden polyuretaanitoissa.

4.4 Ei-työperäinen altistuminen

Pienelle määrälle styreeniä voi altistua myös kotitalouksissa, kuten esimerkiksi auto- ja veneharrastusten parissa. Lisäksi styreeniä voi esiintyä pieniä määriä myös sisäilmassa rakennusmateriaalien valmistusvirheiden tai rakennusmateriaalien ylikuumentumisen seurauksena. Lisäksi erilaiset palamisprosessit, kuten autojen pakokaasut ja tupakointi, tuottavat ilmaan styreeniä. Myös elintarvikepakkaukset, joissa on polystyreeniä, voivat emittoida ruokaan ja juomiin pieniä määriä styreeniä (Cohen ym. 2002).

Suomessa styreenille on annettu biomonitoroinnissa altistumattomien viiteraja 0,2 mmol/l virtsan manteli- ja fenyyliglyoksyylihapon yhteispitoisuudelle, joka vastaa kahdeksan tunnin altistumista 3 mg/m³ (0,7 ppm) ilmapitoisuudelle (IPCS 1983, Pekari ym. 1993). Altistumattomien viiterajalla tarkoitetaan manteli- ja fenyyliglyoksyylihapon yhteispitoisuutta, jonka alittaa 95 % altistumattomasta väestöstä. Biomonitoroinnin altistumattomien viiterajaa sovelletaan myös raskaana oleviin työntekijöihin.

4.5 Yhteenveto altistumistiedoista

Lujitemuoviteollisuudessa altistutaan useille liuotinaineille samanaikaisesti, mutta varsinaisessa laminointityössä ehdottomasti tärkeimmät altisteet ovat styreeni ja asetonit.

Työterveyslaitoksen työhygieenisen mittausrekisterin mukaan styreenin kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnettu pitoisuus ylittyy suomalaisissa yrityksissä yleisesti käsi- ja ruiskulaminoitintyöpisteissä (kuvat 3 ja 4). Suomalaisen mittausaineiston mukaan käsilaminoinnissa pitoisuudet ovat kaksinkertaisia ja ruiskulaminoinnissa kuusinkertaisia Suomen HTP-arvoon verrattuna. Biomonitorointitilastoista samalta ajalta lasketut tulokset osoittavat, että henkilönsuojainten käyttö laskee todellista altistumista. Noin 20 % altistumisista ylittää 86 mg/m³ (20 ppm) tason ja noin 34 % alittaa tason 15 mg/m³ (3,5 ppm).

5 Altistumisen hallintakeinot

5.1 Suljetut valmistusmenetelmät

Tehokkain styreenin hallintakeino lujitemuovituotteiden valmistuksessa on suljettujen muottien menetelmien käyttäminen. Suljettuja valmistusmenetelmiä ovat mm. erilaiset injektio- ja alipainemenetelmät. Suljettujen menetelmien käyttö vähentää styreenin haihtumista erittäin merkittävästi. Mitatut styreenipitoisuudet suljettujen muottien valmistusmenetelmiä käytettäessä ovat vaihdelleet 0,3–29 ppm (1,3–125 mg/m³) (95 % CI). Yleisimmin suljettuja valmistusmenetelmiä käyttävien yritysten työntekijöiden hengitysvyöhykepitoisuuksien geometrinen keskiarvo on ollut noin 7–8 ppm (30–34 mg/m³) (NIOSH 2005, NIOSH 2007a, NIOSH 2007b, NIOSH 2008, Hammond ym. 2011).

Suljettujen menetelmien leviämisen esteenä ovat korkeat muottikustannukset. Suljettuja menetelmiä onkin käytetty lähinnä pienosavalmistuksessa.



5.2 Avomuottimenetelmät

Avomuottimenetelmiä käytettäessä styreeni haihtuu voimakkaasti työilmaan ja styreenipitoisuudet työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä ovatkin yleensä suuria. Styreenille altistumisen hallinnassa onkin tärkeää käyttää raaka-aineita (mm. hartseja) ja työvälaineita, jotka vapauttavat ilmaan mahdollisimman vähän styreeniä (Säämänen 1998). Alhaisen styreenihaihtuman hartsien käyttö vähentää altistumista jonkin verran samoin kuin (non-atomizing spraying) ruiskutusmenetelmien käyttö. Ruiskutusmenetelmien parametrien optimointi vähentää styreenille altistumista, mutta lisää myös saantoa vähentämällä ohiruiskutusta (overspray) (Säämänen ja Skrifvars 2002).

Uusimpien vähäpäästöisten hartsilaatujen ja vähäpäästöisten laminointimenetelmien ohella tarvitaan tehokasta kohdeilmanvaihtoa styreenipitoisuuksien hallitsemiseksi. Hyvän ilmanvaihdon suunnittelu lujitemuovitehtaaseen vaatii paitsi hyvää ilmanvaihtotekniikkaa myös itse tuotannon suunnittelua siten, että ilmanvaihdon avulla voidaan hallita prosesseista vapautuvat styreenihöyryt. Hyvä tuotannon suunnittelu merkitsee yleensä sitä, että eri tuotantovaiheille on suunniteltu omat työasemat, jolloin työaseman ilmanvaihto voidaan suunnitella vastaamaan tuotantovaiheen tarpeita. Esimerkkejä tällaisesta suunnittelusta ovat erilaiset ruiskutuskaapit ja tuotteiden kovettumiskammiot. Hyvällä ilmanvaihdolla voidaan päästä alle 20 ppm (86 mg/m³) pitoisuuksiin työntekijän hengitysvyöhykkeellä. Parhaassa tapauksessa gelcoatoin ruiskutuksessa henkilökohtaiset styreenipitoisuudet ovat olleet suuruusluokkaa 10–13 ppm (43–56 mg/m³) (Kulmala ja Säämänen 2001, NIOSH 2007b) ja laminointihartsin ruiskutuksessa suuruusluokkaa noin 10 ppm (43 mg/m³) (Kulmala ja Säämänen 2001).

Yleensä avomuotti-menetelmiä käytettäessä styreenille altistuminen ylittää 20 ppm (86 mg/m³) ja altistumisen hallinnan ratkaisuna käytetään hengityksensuojaimia. Työhön soveltuvat esimerkiksi kaasunsuodattimella (tyyppi A2) varustetut suodatusuojaimet, kuten puoli- ja kokonaamarit. Samoin lujitemuovityöhön voidaan käyttää puhaltimella varustettuja kaasunsuodatusuojaimia, kuten esimerkiksi hupullista THA2 -suojainta tai paineilmaletkulaitetta, jonka kasvo-osana on esimerkiksi kypärä tai huppu.

Ihon kautta tapahtuvaa altistumista voidaan vähentää käyttämällä styreenille sopivia kemikaaleilta suojaavia suojakäsineitä (materiaalina esim. fluorikumi (Viton™), polyvinyylialkoholi tai monikerrosmateriaalit, kuten PE/EVAL/PE) sekä suojaesiliinaa ja hihasuojia.

6 Terveysvaikutukset

6.1 Kulkeutuminen elimistöön, aineenvaihdunta ja poistuminen elimistöstä

Styreenin pääasiallinen altistumisreitti on keuhkojen tai ihon kautta. Styreenin keuhkoretentio on tutkimusten mukaan noin 60–70 % (Åstrand ym. 1974). Ihoaltistumista voi tapahtua suorassa ihokosketuksessa altistuttaessa nestemäiselle styreenille, mutta höyrymäisen styreenin ihoaltistavuus on vähäistä. Ruuansulatuskanavan kautta tapahtuva styreenin imeytyminen on marginaalista, mutta sitäkin on todettu tapahtuvan ainakin eläinkokeiden perusteella (Vainio ym. 1984). Elimistöön imeytyneestä styreenistä yli 90 % muuttuu aineenvaihduntatuotteiksi, jotka erittyvät virtsaan. Tärkeimmät aineenvaihduntatuotteet ovat mantelihappo (33 %) ja fenyyliglyoksyylihappo (57 %). Aineenvaihdunnan välituotteena elimistössä syntyy styreeni-7,8-oksidia. Elimistöön joutuneesta styreenistä 2–3 % erittyy sellaisenaan hengitysilmään (Guillemin ja Berode 1988).



6.2 Lyhytaikaisen altistumisen vaikutukset

Styreeni ärsyttää sekä silmiä että hengitysteitä. Konsentraatiot 375 ppm:stä (1610 mg/m³) ylöspäin ovat selkeästi silmän limakalvoja ärsyttäviä. Tunnin altistuminen ilmapitoisuudelle 216 ppm (930 mg/m³) ei tutkimusten perusteella sen sijaan ole aiheuttanut silmien ärsytystä. Hengitysteiden ärsytystä on useissa tutkimuksissa todettu ilmapitoisuudessa 375 ppm. Tunnin tai 7 tunnin altistuminen 100 ppm:lle (430 mg/m³) ei ole aiheuttanut hengitysteiden ärsytystä, myöskään pitoisuus 216 ppm ei ole selkeästi hengitysteitä ärsyttävä (EU 2008).

Tutkimusten perusteella lyhytaikainen altistuminen 0,5–150 ppm:n (2–645 mg/m³) ilmapitoisuuksille ei vaikuta suoriutumiseen neuropsykologisessa tutkimuksessa. Sen sijaan akuutti altistuminen ilmapitoisuuksille 200, 350 ja 376 ppm (860, 1505 ja 1617 mg/m³) 30 - 90 minuutin ajan on aiheuttanut vähäistä huononemista neuropsykologiseen suoriutumiseen (reaktioaika, näppäryys ja koordinaatio). Pitoisuuksilla 400–600 ppm (1720–2580 mg/m³) voidaan oireena todeta päänsärkyä, huimausta, humaltunutta oloa ja uneliaisuutta. Suuremmat pitoisuudet (800 ppm = 3440 mg/m³ ja yli) aiheuttavat merkittävän keskushermoston lamaantumisen (EU 2008).

6.3 Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset

Pitkäaikainen altistuminen styreenille voi aiheuttaa keskushermoston toiminnan häiriöitä. Styreenille altistuneilla laminoijilla on Suomessa todettu työperäisiä liutinaivosairauksia. Liutinaivosairauden keskeisimmät oireet ovat muistin ja keskittymiskyvyn vaikeudet sekä mielialan muutokset. Sen lisäksi oireena voi olla myös muita epäspesifisiä hermoston toiminnan häiriöitä: mm. tasapaino- ja koordinaatiovaikeudet, hajuistin heikentyminen ja ääreishermoston oireet. Liutinaivosairauden kliiniset löydökset ovat useimmiten vähäisiä ja niiden toteaminen vaatii kokemusta ja herkkien tutkimusmenetelmien tulosten tulkintaa. Keskeisin löydös on älyllisten toimintojen heikentyminen. (Keski-Säntti 2011).

Epidemiologisissa tutkimuksissa on styreenialtistuneilla todettu vaikutuksia neurologisissa ja neuropsykologisissa toiminnoissa, mutta kaiken kaikkiaan tutkimustulokset ovat olleet vaihtelevia. Benignus ym. (2005) tekivät meta-analyysin, jossa todettiin 8 vuoden altistumisen ilmapitoisuudelle 20 ppm (86 mg/m³) aiheuttavan muutoksia kognitiiviseen prosessointiin ja reaktionopeuteen liittyvissä testeissä ja värisävyjen erottelukykytesteissä. Seeber ym. (2009) totesivat tutkimuksessaan, että 15 vuoden altistuminen ilmapitoisuudelle 27 ppm (116 mg/m³) ei näyttänyt huonontavan kognitiivista ja psykomotorista suoriutumista. Poikkeuksena olivat tietyt neuropsykologiset testit (Bentonin testi ja sorminäppäryys), joissa pitkäaikaisella altistumisella näytti olevan annos-vaikeussuhde. Sato ym. (2009) tutkivat veneteollisuuden työntekijöitä ja totesivat, että työntekijöillä, jotka olivat altistuneet yli 50 ppm (215 mg/m³) pitoisuudelle, oli korkeammat vibraatiotuntokynnykset kuin altistumattomilla. Tuoreessa vuonna 2012 julkaistussa tutkimuksessa Vyckosil ym. tutkivat pitoisuushuippujen vaikutusta styreenin neurotoksisuuteen. Kohderymänä oli kohortti lujitemuoviteollisuuden työntekijöitä. Tutkittavat altistuivat hetkellisille, korkeille pitoisuuksille, kuitenkin niin, että 8 tunnin altistuminen ei ylittänyt 50 ppm (215 mg/m³). Tässä tutkimuksessa ei hermostovaiikutuksia todettu, tosin seuranta-aika oli vain 5,6 vuotta (Vyckosil ym. 2012).

Joissakin tutkimuksissa styreenille altistumisella on todettu olevan vaikutusta värienerottelukykyyn. Suuressa osassa tutkimuksia vaikutuksia nähtiin vasta melko korkeissa pitoisuuksissa (> 50 ppm=215 mg/m³) ja vaikutukset näyttivät olevan lieviä ja ainakin osittain palautuvia (EU 2008).

Styreenin aiheuttamasta kuulovaurioriskistä on olemassa selkeää näyttöä. Alhaisimmillaan kuulon alenemaa on epidemiologisissa tutkimuksissa kuvattu jo pitoisuuksilla 3,5–22 ppm. Sliwiska-Kowalska ym. (2003) osoittivat tutkimuksessaan, että työaikaiseen, keskimääräiseen altistumiseen styreenipitoisuudelle 14 ppm liittyi riski kuulon alenemaan. Toisaalta Triebigin ym. (2009) tutkimuksessa kuulon alenemaa todettiin vasta, kun altistumisaika ylitti 10 vuotta ja altistumistasot olivat 30–50 ppm. Annos-vastesuhde on siis edelleen kuulovaurion suhteen epäselvä. Eläintutkimuksissa on nähty synergistinen vaikutus styreenin ja melun välillä. Tämä vaikutus nähtiin vain, kun styreenin ilmapitoisuus ylitti sen tason, jossa styreenillä yksin on nähty vaikutuksia kuuloon (Johnson ja Morata 2010). Euroopan kemikaaliviraston (ECHA) riskinarviointikomitea on vuonna 2012 ehdottanut, että styreenin yhdenmukaistetussa luokituksessa huomioitaisiin sen kuuluelinvaikutukset pitkittyneen tai toistuvan hengitystiealtistuksen seurauksena (ECHA 2012). Tämä tarkoittaa sitä, että CLP-asetuksen (EY 2008) Annex VI:n päivityksen yhteydessä Euroopan Komissio lisäänee styreenille luokituksen STOT RE 1. Työterveyslaitoksen melua koskevassa tavoitetasomuistiossa suositellaan kuulonsuojainten tai "meluvaimennustulppien" käyttöä, jos melutaso on ≥ 75 dB(A) ja styreenin pitoisuudet ylittävät 10 % HTP-arvosta, jotta melu korvaan jää alle 75 dB. (TTL 2012).

Styreenillä saattaa olla vaikutusta myös tasapainoon. Toppila ym. (2006) tutkivat alhaisten styreenipitoisuuksien vaikutusta tasapainoon veneteollisuuden työntekijöillä. Tutkimuksen perusteella laminoijat altistuivat korkeammille styreenipitoisuuksille ei-laminoijiin verrattuna (116 ± 119 mg/m³ vs. 17 ± 33 mg/m³; vastaa 27 ± 27 ppm vs. 4 ± 8 ppm). Ero oli tilastollisesti merkittävä. Tutkittaessa tasapainoa, tutkijat totesivat asentoon liittyvän tasapainon huononemista laminoijilla verrattuna ei-laminoijiin. Tämä huononeminen näytti alkavan jo nuorilla työntekijöillä ja lisääntyi iän myötä (Toppila 2006).

Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos IARC on vuonna 2002 luokitellut styreenin ihmiselle mahdollisesti syöpää aiheuttavaksi aineeksi (karsinogeenisuusluokka 2B) (IARC 2002). IARC:n mukaan on rajallista näyttöä styreenin karsinogeenisuudesta eläimillä ja ihmisillä. Styreenin aineenvaihduntatuote styreeni-7,8-oksidi on eläinkokeissa todettu genotoksiseksi karsinogeeniksi, jonka IARC on luokitellut ryhmään 2A. Yhdysvaltalainen National Toxicology Program (NTP) on luokitellut tuoreessa julkaisussaan styreenin mahdollisesti syöpää aiheuttavaksi (reasonably anticipated to be a human carcinogen) (NTP 2011). NTP:n arviossa katsotaan, että styreenin karsinogeenisuudesta on rajallista näyttöä ihmisillä, riittävää näyttöä koe-eläimillä ja edellisiä tukevaa näyttöä mekanismitutkimuksissa. NTP on arvioinut genotoksisuuden olevan merkittävä mekanismi styreenin aiheuttaman syövän taustalla, myös muita mekanismeja on esitetty. Molekyyliepidemiologisissa tutkimuksissa styreenialtistuneilla ihmisillä on havaittu styreenin DNA-sitoutumistuotteita sekä kromosomimuutoksia veren valkosoluissa.

Styreenin vaikutuksia lisääntymisröveyteen on myös tutkittu. Kaiken kaikkiaan selkeää näyttöä styreenin vaikutuksista lisääntymisröveyteen ei ole saatu, mutta näytön vähäisyyden vuoksi vaikutusta ei voida myöskään pois sulkea (EU 2008). Euroopan kemikaaliviraston (ECHA) riskinarviointikomitea on vuonna 2012 ehdottanut että yhdenmukaistetussa luokituksessa styreeni luokiteltaisiin kategoriaan "Epäilläään vaurioittavan sikiötä" (Repr. 2) (ECHA 2012). Lopullisen vahvistuksen luokituksen liittämisestä CLP-asetukseen (Annex VI) antaa Euroopan komissio (EY 2008).



7. Ehdotus styreenin tavoitetasoksi lujitemuoviteollisuuteen

Styreenin tavoitetasoksi lujitemuoviteollisuuden hyvälle teollisuusilmalle ehdotetaan avoimelle laminointimenetelmälle 60 mg/m^3 (14 ppm) ja suljetulle menetelmälle 30 mg/m^3 (7 ppm) työpisteen ilmassa.

Teknisin keinoin edellä mainitut tavoitearvot erityisesti avoimella laminointimenetelmällä ovat hankalasti saavutettavissa, jonka vuoksi laminoinnissa tarvitaan teknisten torjuntatoimien lisäksi myös henkilönsuojaimia. Käytettäessä teknisten torjuntatoimien lisäksi myös hengityksensuojaimia, laminointityön kahdeksan tunnin keskimääräinen tavoitetaso työntekijöiden hengitysilmassa on 15 mg/m^3 (3,5 ppm). TTL:n biomonitorointimittauksien perusteella tämän tason alittaviin altistumisiin on päästy alle 40 %:ssa tehdyistä mittauksista. Näillä pitoisuuksilla terveysvaikutusten (mukaan lukien kuulovaikutukset) riski on olemassa olevan tiedon valossa pieni. Tämä pitoisuus vastaa virtsan U-MAPGA-arvoa 0,38 mmol/l mitattuna 16 tuntia altistumisen päättymisestä.

Lisäksi tulee mahdollinen samanaikainen meluallistuminen huomioida. TTL:n melun tavoitetasosuosituksissa suositellaan kuulonsuojainten tai "meluvaimennustulppien" käyttöä, jos melutaso on $\geq 75 \text{ dB(A)}$ ja styreenin pitoisuudet ylittävät 10 % HTP-arvosta ($> 8.6 \text{ mg/m}^3$), jotta melu korvaan jää alle 75 dB (TTL 2012).

8. Kirjallisuus

Amoore JE, Hautala E (1983). Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J Appl Toxicol* 3:272-290.

Anderson KR, Avol EL, Edwards SA, Shamoo DA, Peng RC, Linn WS, Hackney JD. (1992). Controlled exposures of volunteers to respirable carbon and sulfuric acid aerosols. *J Air Waste Manage Assoc* 42: 770-776.

Benignus VA, Geller AM, Boyes WK, Bushnell PJ (2005). Human neurobehavioral effects of long-term exposure to styrene: a meta-analysis, *Environ Health Perspect* 113: 532-8.

Cohen JT, Carlson G, Charnley G, Coggon D, Delzell E, Graham JD, Greim H, Krewski D, Medinsky M, Monson R, Paustenbach D, Petersen B, Rappaport S, Rhomberg L, Ryan PB, Thompson K. (2002). A comprehensive evaluation of the potential health risks associated with occupational and environmental exposure to styrene. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* 5:1-265.

CRC (2001). *Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd ed. Lide DR, Boca Raton, FL: CRC Press Inc.

ECHA (2012). RAC adopts seventeen scientific opinions. Euroopan kemikaalivirasto.
http://echa.europa.eu/fi/view-article/-/journal_content/c89bdb13-09e9-497c-8e73-ddae13a842c8:jsessionId=7DF291F1C58CACB05AE7A84E7AEF6665.live1

EU (2008). European Union risk assessment report: Styrene. Draft for publication. United Kingdom.

EY (2008). Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1278/2008 aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta. Annex VI.

Guillemin, MP, Berode, M, (1988). Biological monitoring of styrene. A review. *Am Ind Hyg Assn J*, 49:497-505.

Hammond D, Garcia A, Feng HA (2011). Occupational exposures to styrene vapor in a manufacturing plant for fiber-reinforced composite wind turbine blades. *Ann. Occup. Hyg.*, 55:591–600.

IARC (2002). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 82. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene.

IMM (1998) Victorin K. Risk assessment of carcinogenic air pollutants. Institute of Environmental Medicine (Institutet för miljömedicin), Karolinska Institute, Stockholm (IMM-rapport 1/98).

IPCS (1983). Styrene. Environmental Health Criteria, No 26. WHO, Geneva.

Johnson AC, Morata TC (2009). 142. Occupational exposure to chemicals and hearing impairment. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. *Arbete och Hälsa* 44: 1-177, .

Keski-Säntti P (2011). Occupational chronic solvent encephalopathy in Finland 1995-2007: incidence and diagnostic methods. *People and work research reports* 94.

Kivistö H, Norppa H, Pekari K (2003). Styreeni. Kirjassa: *Kemikaalit ja työ, Selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä*. Työterveyslaitos.

Kulmala I, Säämänen A (2001). Uudet ilmanvaihtoratkaisut lujitemuovituotteiden valmistukseen. Espoo, VTT Automaatio. 28 s. TURB; 027

Matanoski GM, Tao XG (2003). Styrene exposure and ischemic heart disease: a case-cohort study. *Am J Epidemiol* 158:988-995.

Montelius J (2010). Scientific Basis for Swedish Occupational Standards XXX. Swedish Criteria Group for Occupational Standards, Swedish Work Environment Authority, Tukholma, Ruotsi.

Morgan DL, Cooper SW, Carlock DL, Sykora JJ, Sutton B, Mattie DR, McDougal JN (1991). Dermal absorption of neat and aqueous volatile organic chemicals in the Fischer 344 rat. *Environ Res* 55:51-63.

NIOSH (2005). In-depth survey report: styrene and noise exposures during fiber reinforced plastic boat manufacturing at Larson/Glastron Inc. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA.

NIOSH (2007a). In-depth survey report: styrene exposures during fiber reinforced plastic boat manufacturing at U.S. Marine Incorporated. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA.

NIOSH (2007b). In-depth study: a re-evaluation of styrene and noise exposures in the fiberglass-reinforced plastic boat manufacturing industry at Island Packet Yachts (IPY). National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA.

NIOSH (2008). In-depth survey report: styrene and noise exposures during fiber reinforced plastic boat manufacturing at Grady-White Boats, Inc. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA.

NTP (2011). 12th Report on Carcinogens: Styrene. National Toxicology Program. USA.

Pekari K (1994). Biological monitoring of benzene, toluene and styrene. *Kuopion yliopiston julkaisuja*, C, Luonnontieteet ja ympäristötieteet. Kuopion yliopisto.



Sato T, Kishi R, Gong Y, Katakura Y, Kawai T (2009). Effects of styrene exposure on vibration perception threshold. *Neurotoxicology* 30: 97-102.

Seeber A, Bruckner T, Triebig G (2009). Occupational styrene exposure and neurobehavioural functions: a cohort study with repeated measurements, *Int Arch Occup Environ Health* 82: 969-84.

Serdar B, Tornero-Velez R, Echeverria D, Nylander-French LA, Kupper LL, Rappaport SM. (2006). Predictors of occupational exposure to styrene and styrene-7,8-oxide in the reinforced plastics industry. *Occup Environ Med* 63: 707-712.

Sliwiska-Kowalska M, Zamyslowska-Szmytko E, Szymczak W, Kotylo P, Fiszer M, Wesolowski W, Pawlaczyk_Luszczynska M (2003). Ototoxic effects of occupational exposure to styrene and co-exposure to styrene and noise. *J Occup Environ Med* 45: 15-24.

Säämänen A (1998). Methods to control styrene exposure in the reinforced plastics plants. VTT Publications: 354, VTT, Espoo. 83 p. + app. 63, 1998. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1998/P354.pdf>

Säämänen A, Skrifvars M (2002). The effect of spraying and rolling process factors on styrene emission during the application of unsaturated polyester resins. *Am Ind Hyg Assoc J* 63: 474-481.

Toppila E, Forsman P, Pyykkö I, Starck J, Tossavainen T, Uitti J, Oksa P (2006). Effects of styrene on postural stability among reinforced plastic boat plant workers in Finland. *J Occup Environ Med* 48: 175-180.

Triebig G, Bruckner T, Seeber A (2009). Occupational styrene exposure and hearing loss: a cohort study with repeated measurements. *Int Arch Occup Environ Health* 82: 463-480.

TTL (2011). Polystyreenin työstössä muodostuvien ilman epäpuhtauksien tavoitetasoperustelumuuisto. www.ttl.fi/tavoitetasot

TTL (2012). Tavoitetasoperustelumuuisto melulle. www.ttl.fi/tavoitetasot

Vainio H, Hietanen E, Belvedere G (1984). Pharmacokinetics and metabolism of styrene. Kirjassa *Progress in drug metabolism* (eds.: Bridges JW, Chasseaud LF). Vol. 8, pp 203-239. Taylor and Francis, London.

Vyskocil A, El Majidi N, Thuot R, Beaudry C, Charest-Tardif G, Tardif R, Gagnon F, Ska B, Turcot A, Drolet D, Aliyeva E, Viau C (2012). Effects of Concentration Peaks on Styrene Neurotoxicity in the Fibreglass Reinforced Plastics Industry. *Chemical Substances and Biological Agents. Studies and Research Projects. Report R-728.*

WHO (2000). *Air Quality Guidelines for Europe*, 2nd ed. Copenhagen: Regional Office for Europe, World Health Organisation (WHO Regional Publications, European Series, No. 91).

Åstrand I, Kilbom A, Övrum P, Wahlberg I, Westerberg O (1974). Exposure to styrene. Concentration in alveolar air and blood at rest and during exercise and metabolism. *Work Environ Health* 11: 69-85.

ASI ANTUNTIJAT

Tämän tavoitetasomuiston ovat toimittaneet Satu Soini, Arto Säämänen ja Juha Laitinen, 2013.