



PAH-YHDISTEIDEN 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

YHTEENVETO.....	2
1 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.....	4
2 Vertailu- ja raja-arvoja PAH-yhdisteille eri maissa	6
3 Altistuminen.....	7
3.1 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla	7
3.2 Muut altistumistutkimukset	10
3.3 Ei-työperäinen altistuminen	11
3.4 Yhteenveto altistumistiedoista.....	11
4 Altistumisen hallintakeinot	12
5 Terveysvaikutukset	14
5.1 Kulkeutuminen elimistöön, aineenvaihdunta ja poistuminen elimistöstä.....	14
5.2 Lyhytaikaisen altistumisen vaikutukset	15
5.3 Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset	15
5.4 Yhteenveto terveysvaikutuksista	19
6 Ehdotus PAH-yhdisteiden tavoitetasoksi.....	21
7 Kirjallisuus.....	23

YHTEENVETO

Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH) esiintyy lähes kaikkialla ympäristössämme epätäydellisen palamisen seurauksena, mutta merkittävintä altistuminen on työympäristössä ja tupakoitsijoilla. Suurin työperäinen altistuminen liittyy yleensä kivihiilipohjaisten tuotteiden valmistukseen ja käyttöön. Nykyisin Suomessa altistuminen PAH-yhdisteille on merkittävintä kokaamossa, puutavaran kreosottikyllästyksessä, voimalinjojen asennus- ja huoltotöissä, kun käytössä on kreosottikyllästettyjä pylväitä, sekä raiteiden kunnostus- ja vaihdetyössä. Voimakas altistuminen PAH-yhdisteille on tutkimuksissa liitetty lisääntyneeseen syöpäriskiin.

Ilmapitoisuuden tavoitetasojen asettamisessa on päädytty käyttämään bentso[a]pyreenin (B[a]P) pitoisuutta indikaattoriaineena PAH-seoksille, silloin kun on kyseessä termien prosessi. Ehdotetut tavoitetasot (B[a]P indikaattoriaineena) ovat kokaamoille $<0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja muille työpaikoille $<0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. B[a]P ei kuitenkaan sovi indikaattoriyhdisteeksi nykyisille kreosottikyllästeille, koska niistä on sitä pyritty poistamaan. B[a]P ei myöskään haihdu merkittävästi huoneenlämpötilassa.

Kreosottialtistumiselle on ehdotettu indikaattoriyhdisteeksi naftaleenia, joka on merkittävin kreosootista ilmaan haihtuva yhdiste siitä huolimatta, että sen pitoisuutta on pyritty kreosottikyllästeissä alentamaan. Erityisesti kreosottikyllästeen käytön yhteydessä ihon kautta tapahtuva altistuminen on merkittävää. Ihoaltistumisen takia biomonitorointi (virtsan pyrenoli- ja naftolimääritykset) on yleisesti suositeltava menetelmä työperäisen PAH-altistumisen arviointiin. Kreosottikyllästemöiden ja kyllästetyn puutavaran käsittelyn tavoitetasoksi ehdotetaan $<0,05 \text{mg}/\text{m}^3$ (naftaleeni indikaattoriaineena).

Sisäilman kohonneet PAH-pitoisuudet ovat yleensä peräisin rakennusmateriaaleista, kuten kreosottipitoisista vesieristeistä. Naftaleeni on PAH-seoksen haihtuvien komponenttien ja sille annettu sisäilman tavoitetaso on $<0,002 \text{mg}/\text{m}^3$.

B[a]P:n nykyinen $\text{HTP}_{8\text{h}}$ -arvo ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) on korkea ja siihen sisältyy melko suuri laskennallinen keuhkosyövän riski. Koska kyseessä on ihmiselle syöpää aiheuttava aine, altistumistasojen tulisi olla niin alhaisia kuin teknisesti on mahdollista. Tämän vuoksi aineen HTP-arvo tulisi tarkistaa mahdollisimman pian.

PAH-yhdisteiden biomonitorointiin on laadittu erillinen taustadokumentti (TTL 2010).

Ehdotetut ohjearvot ja tavoitetasot ilmapitoisuuksille

Bentso[a]pyreeni (B[a]P) indikaattoriaineena (kuumat prosessit)

Taso / Toimiala	Koksaamo	Muut työpaikat
Lakisääteinen taso HTP _{8h} (µg/m ³)	10	10
Tavoitetaso (µg/m ³)	<0,1	<0,01

Naftaleeni indikaattoriaineena (kreosoottikyllästys ja sisäilma)

Taso / Toimiala	Kreosoottikyllästämöt ja kyllästetyn puutavaran käsittely	Sisäilma
Lakisääteinen taso HTP _{8h} (mg/m ³)	5	-
Tavoitetaso (mg/m ³)	<0,05	<0,002*

* = hajua ei saa esiintyä

1 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet) ovat kahdesta tai useammasta fuusioituneesta aromaattisesta renkaasta koostuvia tasomaisia hiilivety-yhdisteitä, joita muodostuu orgaanisen materiaalin epätäydellisessä palamisessa. PAH-yhdisteiden sulamispiste on noin 80–440 °C ja kiehumispiste noin 200–600 °C (WHO 1998). Yhdisteet ovat huoneenlämpötilassa kiinteitä ja heikosti haihtuvia naftaleenia lukuun ottamatta. PAH-yhdisteiden vesiliukoisuus on alhainen ja ne ovat rasvahakuisia. Taulukossa 1 on esitetty muutamien PAH-yhdisteiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

Heikon haihtuvuutensa vuoksi useat PAH-yhdisteet esiintyvät ilmassa pölyihin ja muihin ilman hiukkasiin sitoutuneina. Jakautuminen höyry- ja hiukkasjakeeseen on huomioitava ilmanäytteen keräysmenetelmässä. Jakautumiseen vaikuttaa mm. yhdisteen höyrynpaine, ympäristön lämpötila ja hiukkasten pinta-alakonsentraatio. PAH-yhdisteille yleisesti - erityisesti ympäristötutkimuksissa - käytetyissä mittausten menetelmissä analysoidaan US EPA:n priorisoimat 16 PAH-yhdistettä (Keith 2015) (Taulukko 1).

Taulukko 1. PAH-yhdisteiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (WHO 1998).

Yhdiste	Molekyylikaava	Moolimassa (g/mol)	Sulamispiste (°C)	Kiehumispiste (°C)	Höyrynpaine 25 °C (Pa)	log Kow
Naftaleeni ¹	C ₁₀ H ₈	128	81	218	10	3.4
Asenaftyleeni ¹	C ₁₂ H ₈	152	92	280	0,89	4.0
Asenafteeni ¹	C ₁₂ H ₁₀	154	95	279	0,29	3.9
Fluoreeni ¹	C ₁₃ H ₁₀	166	115	295	0,080	4.2
Fenantreeni ¹	C ₁₄ H ₁₀	178	101	340	0,016	4.6
Antraseeni ¹	C ₁₄ H ₁₀	178	216	342	8,0 x 10 ⁻⁴	4.5
Fluoranteeni ¹	C ₁₆ H ₁₀	202	109	375	1,3 x 10 ⁻³	5.2
Pyreeni ¹	C ₁₆ H ₁₀	202	150	393	6,0 x 10 ⁻⁴	5.2
Bentso[a]antraseeni ¹	C ₁₈ H ₁₂	228	161	400	2,8 x 10 ⁻⁵	5.6
Kryseeni ¹	C ₁₈ H ₁₂	228	253	448	8,4 x 10 ⁻⁵	5.9
Bentso[b]fluoranteeni ¹	C ₂₀ H ₁₂	252	168	481	7,6 x 10 ⁻⁵	6.1
Bentso[k]fluoranteeni ¹	C ₂₀ H ₁₂	252	215	480	1,3 x 10 ⁻⁸	6.8
Bentso[a]pyreeni ¹	C ₂₀ H ₁₂	252	178	496	7,3 x 10 ⁻⁷	6.5
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni ¹	C ₂₂ H ₁₂	276	164	536	1,3 x 10 ⁻⁸	6.9
Bentso[g,h,i]peryleeni ¹	C ₂₂ H ₁₂	276	278	545	1,4 x 10 ⁻⁸	7.1
Dibentso[a,h]antraseeni ¹	C ₂₂ H ₁₄	278	267	524	1,3 x 10 ⁻⁸	6.5
Koroneeni	C ₂₄ H ₁₂	300	439	525	2,9 x 10 ⁻¹⁰	-
Dibentso[a,l]pyreeni	C ₂₄ H ₁₄	302	na	595	-	-

¹ Ns. "EPA-PAH 16" -yhdisteet eli yleisimmin määritetyt PAH-yhdisteet.

Naftaleeni, joka on PAH-yhdisteryhmän haihtuvin komponentti, on yleensä höyryjakeen pääkomponentti. Höyryjakeessa on myös asenaftyleenia, asenafteenia, fluoreenia, fenantreenia ja antraseenia. Fluoranteeni ja pyreeni esiintyvät sekä höyry- että hiukkasjakeessa. Hiukkasjakeen yhdisteet ovat hyvin vaikeasti huoneenlämpötilassa haihtuvia (kiehumispiste 375–545 °C). Tähän ryhmään kuuluvat: bentso[a]antraseeni, kryseeni, bentso[b]fluoranteeni, bentso[k]fluoranteeni, B[a]P, indeno[1,2,3-cd]pyreeni, dibentso[a,h]antraseeni, bentso[ghi]peryleeni sekä lisäksi fluoranteeni ja pyreeni, jotka esiintyvät osittain myös höyrymuodossa.

Puunsuoja-aineina käytetyt kreosootit sisältävät runsaasti PAH-yhdisteitä. Kreosootit valmistetaan tislamalla koksintuotannon sivutuotteena syntyvästä kivihiilitervasta. Taulukossa 2 on esitetty kolmen nykyisin käytössä olevan kreosoottilaadun pääkomponentteja. Koostumusta on verrattu neljän Suomessa 1980-luvulla yleisesti käytetyn kreosoottilaadun koostumukseen. Naftaleenin ja B[a]P:n määrää on uusissa tuotteissa pyritty vähentämään. Keskihaihtuvia PAH-yhdisteitä, kuten fenantreenia, fluoranteeni ja pyreeniä, on uusissa tuotteissa vastaavasti enemmän.

Taulukko 2. Kolmen nykyisin käytössä olevan ja neljän Suomessa 1980-luvulla käytetyn kreosoottilaadun pääkomponentteja (KEMI 2007; Nylund ym. 1992; Heikkilä ym. 1986).

Ainesosa (p-%)	Kreosootti, luokka C*	Kreosootti, luokka B*	Kreosootti, luokka B*, komposiitti	Kreosootti, Suomessa 1980-luvulla käytetyt laadut
Fenoli	-	-	0,2	0,2–0,6
Kresolit	-	-	0,5	0,3–2,6
Naftaleeni	0,1	0,4	6,0	10,3–20,0
Kinoliini	nd	nd	1,3	0,6–1,7
2-Metyyli-naftaleeni	0,2	3,2	7,6	7,3–11,5
1-Metyyli-naftaleeni	0,2	2,9	4,1	3,3–8,9
Bifenyyl	0,1	4,4	1,8	1,5–4,1
Dimetyyli-naftaleenit	0,1	2,5	2,3	2,7–6,7
Asenafteeni	2,0	3,4	4,3	5,9–12,5
Dibentsofuraani	2,2	1,6	3,4	5,6–6,1
Fluoreeni	5,3	5,9	3,3	5,0–7,1
Dibentsotiofeeni	2,2	1,6	1,4	0,5–0,9
Fenantreeni	17,6	14,5	9,9	5,2–10,2
Antraseeni	1,0	1,3	0,5	0,8–1,9
3-Metyylifenantreeni	1,2	1,0	0,8	0,1–0,5
2-Metyylifenantreeni	1,4	1,2	0,9	0,3–0,8
Syklopenta[def]fenantreeni	2,9	2,0	1,8	0,4–1,3
Fluoranteeni	8,9	5,5	4,3	0,8–4,6
Pyreeni	4,8	2,9	2,4	0,4–2,9

Ainesosa (p-%)	Kreosootti, luokka C *	Kreosootti, luokka B *	Kreosootti, luokka B*, komposiitti	Kreosootti, Suomessa 1980-luvulla käytetyt laadut
Bentso[a]fluoreeni	1,0	0,3	0,4	0,1–0,5
Bentso[a]antraseeni	0,04	0,03	0,2	0,1–0,9
Kryseeni	0,03	0,01	0,08	< 0,05–0,9
Bentso[b]fluoranteeni ja bentso[k]fluoranteeni	-	-	-	< 0,05–0,2
Bentso[e]pyreeni	-	-	-	≤ 0,1
Bentso[a]pyreeni	-	-	-	≤ 0,1–0,2

*European Standard EN 13991:2003

2 Vertailu- ja raja-arvoja PAH-yhdisteille eri maissa

PAH-yhdisteiden työhygieeniset raja-arvot Suomessa ja muutamissa muissa maissa on esitetty taulukossa 3. Raja-arvoja on annettu PAH-yhdisteitä sisältävien emissioiden kokonaispitoisuudelle (kokonaispölyn bentseeniliukoinen fraktio), B[a]P:lle ja naftaleenille. Naftaleenin viitearvot vaihtelevat maakohtaisesti 0,5–50 mg/m³ ja B[a]P:n 0,56–10 µg/m³. ACGIH (USA) ei ole asettanut B[a]P:lle ohje-arvoa vaan se on korvattu huomautuksella, että altistumisen pitäisi olla niin vähäisellä tasolla kuin mahdollista (ACGIH 2016).

Suomessa ei ole asetettu PAH-yhdisteille biologisten näytteiden viiteraja-arvoja. Työterveyslaitos suosittelee PAH-altistumisen seurantaan virtsan 2-naftolin ja/tai virtsan 1-pyrenolin (1-hydroksipyreeni) määrittämistä (TTL 2016a). Naftaleenin aineenvaihduntatuotetta 2-naftolia pidetään merkkiaineena helpommin haihtuville pienimolekyylisille PAH-yhdisteille ja 1-pyrenolia vaikeammin haihtuville PAH-yhdisteille. Altistumattomien viiteraja 1-pyrenolille on 0,8 µg/l. Vastaava viiteraja 2-naftolille on tupakoimattomilla 7 µg/l ja tupakoivilla 30 µg/l (TTL 2014).

Työterveyslaitos on asettanut virtsan 1-hydroksipyreenille toimenpiderajan 2,6 µg/l (12 nmol/l) (TTL 2010). Koska luotettavaa annos-vastetietoa ei ole käytettävissä, perustuu arvo koksaamotyöntekijöiden altistumismittauksiin, joiden perusteella hyviä työtapoja noudattamalla ohjeraja-arvo on saavutettavissa koksaamotyössä ja myös useimmissa töissä, joissa PAH-altistumista voi tapahtua.

Iso-Britanniassa PAH-yhdisteille on annettu biomonitoirinnin ohjearvo 4 µmol 1-pyrenolia moolissa kreatiniinia virtsassa (~ 8 µg/l) (HSE 2011). Myös ACGIH suosittelee virtsan 1-pyrenolimääritystä PAH-altistumisen seurantaan, mutta viitearvoa ei ole määritetty koska tutkimusaineistoa ei ole riittävästi.

B[a]P:n vuosikeskiarvon tavoitearvo yhdyskuntailmassa on ollut direktiivin 2004/107/EY mukaisesti Suomessa 1 ng/m³ tammikuusta 2013 alkaen (YTV 2009).

Taulukko 3. PAH-yhdisteiden työhygieenisiä raja-arvoja.

Maa	Bentseeni- liukoinen aerosoli, 8h ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B[a]P, 8 h ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B[a]P, 15 min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Naftaleeni, 8 h (mg/m^3)	Naftaleeni, 15 min (mg/m^3)
Suomi ¹	-	10	-	5	10
Ruotsi ²	-	2	20	50	80
Tanska ³	200	-	-	50	100
Alankomaat ⁴		0,56	-	50	80
Itävalta ⁴	-	2	8	50	-
Sveitsi ⁵	-	2	-	-	-
Saksa		0,7 ⁶	5,6	0,5	0,5
USA (ACGIH) ⁷	200 ⁶	-	-	10	15

¹ STM (2014)

² Arbetsmiljöverket (2015)

³ Arbejdstilsynet (2012)

⁴ IFA (2016)

⁵ Raja-arvodokumentissa huomautetaan PAH-yhdisteiden esiintyvän seoksina, joiden kokonaisvaikutus voitaisiin mahdollisesti huomioida toksisuusekvivalenttimenetelmällä. (Suva 2016).

⁶ Syöpäriskiin perustuva raja-arvo (AGS 2011)

⁷ Coal tar pitch volatiles as benzene soluble aerosol. (ACGIH, 2016)

3 Altistuminen

3.1 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla

PAH-yhdisteille altistutaan useissa töissä ja useilla toimialoilla. Näitä töitä ovat mm. puun kreosoottikyllästys ja johtoasennus, kun käytössä on kreosoottikyllästettyjä pylväitä, raiteiden kunnostus- ja vaihdetyö, valimo- ja koksaaamotyö sekä nuohous. Yleensä altistutaan PAH-yhdisteiden seokselle, poikkeuksena tietyt työt, kuten lentokoneiden huolto ja asennus, jossa altistena on lentobensiinin sisältämä naftaleeni. Jos altistumien tapahtuu pääosin hengitysteitse, altistutaan eniten haihtuvimmille PAH-yhdisteille, kuten naftaleenille. Ihon kautta altistuttaessa altiste on koko PAH-yhdisteiden seos.

Koksaamot

1990-luvun lopulla toteutetussa tutkimusprojektissa kerättiin PAH-ilmanäytteitä suodattimille 33:n koksaaamo-patterilla työskentelevän henkilön hengitysvyöhykkeeltä ja viidestä kiinteästä mittauspisteestä viitenä päivänä (Mäkelä ym. 2001). Pyreenin keskiarvopitoisuus koksaaamon työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä oli $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,05\text{-}15 \mu\text{g}/\text{m}^3$; mediaani $0,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n = 33$) ja B[a]P:n keskiarvopitoisuus oli $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,04\text{-}18 \mu\text{g}/\text{m}^3$; mediaani $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Kiinteissä mittauspisteissä pyreenin keskiarvo-pitoisuus työpäivän aikana oli $5,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,01\text{-}76 \mu\text{g}/\text{m}^3$; mediaani $0,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ja B[a]P:n keskiarvo oli $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,01\text{-}79 \mu\text{g}/\text{m}^3$; mediaani $0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Myöhempien mittaustulosten mukaan PAH-yhdisteiden pitoisuudet koksamoissa eivät ole pienentyneet (TTL 2016b).

PAH-altistumisen biomonitoroinnissa koksamotyöntekijöiden virtsan 1-pyrenolipitoisuuksien keskiarvo työvuoron jälkeen oli 9,4 nmol/l (1,3–36 nmol/l; n = 33) ja mediaani 6,4 nmol/l (Mäkelä ym. 2001). Työntekijöiden iholta ja hengitysvyöhykkeeltä mitattujen pyreenipitoisuuksien sekä vuorokauden 1-pyrenolierityksen perusteella laskettiin, että neljäsosa altistumisesta tapahtui käsien ihon kautta, neljäsosa hengityksen kautta ja puolet todennäköisesti muiden ihoalueiden ja suun kautta. Jatkotutkimuksessa työntekijöiden virtsan biomarkeripitoisuuksien geometrinen keskiarvo työvuoron jälkeen oli 1-pyrenolille 8,6 nmol/l (2,0–32 nmol/l; n = 32) (Elovaara ym. 2007).

Valimot

Vuosilta 2003–2007 työhygieenisten mittausten rekisteristä löytyy neljä selvitystä, joissa on mitattu PAH-pitoisuuksia metallivalimon sulatossa. Näissä mittauksissa naftaleenin keskiarvo oli 8 µg/m³ (n = 7). B[a]P:n pitoisuudet olivat 0,01 µg/m³, 0,1 µg/m³, 0,45 µg/m³ ja 1,1 µg/m³. Vuosina 2011–2013 valimoista mitattujen PAH-yhdisteiden keskiarvopitoisuudet (n = 14) olivat 58 µg/m³ (naftaleeni) ja 0,004 µg/m³ (B[a]P). Vastaavat mediaanipitoisuudet olivat 10 µg/m³ ja 0,003 µg/m³. Useat B[a]P:n mittaustulokset jäivät alle määräysrajan (<0,004–<0,01 µg/m³) (TTL 2016b).

Kreosoottikyllästy ja kyllästetyn puutavaran käsittely

Kreosoottikyllästyissä altistutaan naftaleenille erityisesti kyllästyskammion avaamisen yhteydessä. Naftaleeni on huurujen merkittävin yksittäinen komponentti, sen pitoisuus oli 0,2–5,7 mg/m³ ja osuus noin 50 % kyllästyslaitosten ja 30 % puun käsittelyn kokonaishuurupitoisuudesta (kts. taulukko 4; Heikkilä ym. 1987). Muita merkittäviä komponentteja olivat mm. metyyli-naftaleeni, asenafteeni, indeeni ja metyylistyreeni. B[a]P-pitoisuus hengitysvyöhykennäytteissä oli kyllästäjillä ≤0,01–0,03 µg/m³, rautatievaihteiden kokoajilla hallissa 0,02–0,24 µg/m³ ja raiteiden hitsauksessa 0,39–0,89 µg/m³. Altistumista PAH-yhdisteille kyllästyssä ja rautatievaihteiden kokoamisessa on selvitetty myös myöhemmissä tutkimuksissa, joiden tulokset on koottu taulukkoon 5. (Elovaara ym. 1995; Heikkilä ym. 1995; Heikkilä ym. 1997). Vaihteiden kokoaminen sisälsi sekä vuotta aikaisemmin kreosoottikyllästettyjen raidepuiden käsittelyä ja poraamista että porattujen reikien täyttämistä kreosootilla. Korrelaatio ilman naftaleeni- ja pyreenipitoisuuden ja virtsan aineenvaihduntatuotteiden pitoisuuden välillä oli sekä kyllästäjillä että vaihdeasentajilla hyvin heikko. 1-Pyrenolia erittyi molemmissa ryhmissä virtsaan huomattavasti sisään hengitetyn pyreenin määrää enemmän, mikä viittaa merkittävään iho-altistumiseen.

Raidetyössä, kuten vaihteiden kokoamisessa, ovat pitoisuustasot laskeneet verrattuna aiempiin vuosikymmeniin (taulukko 5). Vuoden 2010 mittausrekisteritietojen mukaan höyryjakeesta mitattu B[a]P-pitoisuus jäi alle määräysrajan (<0,08 µg/m³), naftaleenin pitoisuus vaihteli 19 – 32 µg/m³ ja pyreenin <0,07 – 0,09 µg/m³ (TTL 2016b).

Kyllästyssä tehdyissä kolmessa työhygieenisessä selvityksessä vuosina 2007–2010 ilman B[a]P-pitoisuus oli kaikissa näytteissä alle määräysrajan 0,003–0,1 µg/m³ (hiukkas- ja höyryjake), naftaleenin pitoisuus vaihteli 7,2–190 µg/m³ ja pyreenin pitoisuus 0,02–0,6 µg/m³ (TTL 2016b). Työntekijöiden virtsan 1-naftolipitoisuudet iltanäytteissä olivat välillä 270–830 nmol/l ja 300–1060 nmol/l ja virtsan 1-pyrenolipitoisuudet olivat välillä 5,6–43 nmol/l ja 9,8–47 nmol/l (TTL 2010).

Taulukko 4. Hengitysvyöhykkeeltä mitatut PAH-yhdisteiden pitoisuudet (geometrinen keskiarvo ja vaihteluväli) puunkyllästyksessä ja kyllästetyn puutavaran käsittelyssä (Heikkilä ym. 1987).

	Näyte- määrä	Huurut, kokonais- pitoisuus (mg/m ³)	PAH-yhdisteet, 4-6-renkaiset (µg/m ³)
Kyllästämö I	17	3,5 (0,6–9,1)	1,8 (0,4–3,5)
Kyllästämö II	5	1,3 (0,5–1,9)	0,2 (0,04–0,4)
Junaraiteiden kunnostus	7	0,2-3,7	0,04–1,3
Vaihteiden kokoaminen (halli)	4	4,6–11	0,5–1,9
Vaihteiden hitsaus	4	0,7	21
Kyllästettyjen pylväiden lastaus	9	1,0	0,04

Taulukko 5. Hengitysvyöhykkeeltä mitatut PAH-yhdisteiden pitoisuudet (geometrinen keskiarvo ja vaihteluväli) sekä virtsan 1-pyrenolin ja 1-naftolin pitoisuudet puunkyllästyksessä ja kyllästetyn puutavaran käsittelyssä (Elovaara ym. 1995; Heikkilä ym. 1995; Heikkilä ym. 1997).

	Kyllästämö	Vaihteiden kokoaminen (halli)
PAH, kokonaispitoisuus (µg/m ³) ¹	5,9 (1,2–14)	8,3 (0,9–22)
PAH, 4-6-renkaiset (µg/m ³)	1,4 (0,3–3,3)	1,2 (0,2–2,1)
B[a]P (µg/m ³)	0,01 (0,01–0,05)	0,02 (<0,01-0,26)
Pyreeni (µg/m ³)	0,9 (0,23–2,1)	0,6 (0,1–0,8)
Naftaleeni (mg/m ³)	1,5 (0,37–4,2)	2,6 (0,9–4,2)
Virtsan 1-naftoli (µmol/mol kreat.)	-	556–2060 (250–2330)
Virtsan 1-pyrenoli (µmol/mol kreat.)	64 (19–85)	4,4–8,4 (3,8–13)

¹ ei sisällä naftaleenia

Voimalinjojen asennus- ja huoltotyöt

Suomessa on käytössä kreosootilla kyllästettyjä sähköpylväitä. Näissä pylväissä työskennellessä altistuminen tapahtuu pääasiassa ihon kautta. Paitsi että kreosootin sisältämät PAH-yhdisteet imeytyvät ihon läpi, ne voivat myös kulkeutua käsistä suuhun. Toisin kuin hengitystiealtistuminen, ihoaltistuminen jatkuu helposti työvuoron jälkeenkin. Myös pylväiden porauksessa ja sahauksessa syntyvä kyllästetyn puun pöly sisältää PAH-yhdisteitä (Mäkelä ym. 2008). Vaikka puuntyöstövaiheet ovat lyhyitä, iholle ja hengitysteihin kulkeutuva pöly todennäköisesti lisää ja pidentää PAH-altistumista. Kyllästeestä haihtuu useita aineita, mutta niiden pitoisuudet ilmassa ovat yleensä vähäisiä. Tehdyssä selvityksessä linja-asentajien hengitysvyöhykkeiltä mitatut pyreenin ja naftaleenin pitoisuudet olivat yleensä alle 0,5 µg/m³ (Mäkelä ym. 2008). Metyyli-naftaleenin yhteenlasketut pitoisuudet olivat noin 10 µg/m³.

Tienpäällystys ja vesieristys bitumilla

Bitumi sisältää olennaisesti vähemmän PAH-yhdisteitä ja B[a]P:ä kuin kivihiiliterva. Vuosina 1999–2003 selvitettiin Suomessa tienpäällystäjien altistumista mm. 15 EPA-PAH-yhdisteelle (ei asenaftyleeniä) levitystyön aikana (Väänänen ym. 2003 ja 2006). Tienpäällystäjien hengitysvyöhykkeeltä mitatut PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat vuonna 1999–2000 välillä 1,4–46 µg/m³ ja vuonna 2003 välillä 0,5–3,5 µg/m³. Vastaavasti geometriset keskiarvopitoisuudet olivat 5,5 µg/m³ ja 1,4 µg/m³. Vanhan asfaltin uudelleen levityksessä ns. Remix-tekniikalla PAH-pitoisuudet olivat välillä 0,9–24 µg/m³ ja geometrinen keskiarvopitoisuus oli 5,9 µg/m³. Vuonna 1999–2000 tehdyissä mittauksissa B[a]P-pitoisuus oli välillä <0,01–0,2 µg/m³ ja vuonna 2003 mitatut B[a]P-pitoisuudet olivat alle 0,01 µg/m³. Vanhan asfaltin uudelleen levityksessä geometrinen keskiarvopitoisuus B[a]P:lle oli 0,03 µg/m³ (<0,01–0,32). Tienpäällystäjien hengitysvyöhykkeeltä mitattujen naftaleenipitoisuuksien geometrinen keskiarvo oli 1,6 µg/m³.

Työvuoron jälkeen tienpäällystäjien virtsasta mitatut 1-pyrenolipitoisuudet olivat vanhan asfaltin uudelleen levityksessä korkeammat (0,33–2,2 µmol/mol kreatiniiniä) kuin muussa tienpäällystyksessä (<0,06–1,5 µmol/mol kreatiniiniä). Asfaltin levityslämpötila vaikuttaa huomattavasti emissioissa esiintyvien PAH-yhdisteiden määrään.

Asfalttityössä vuosina 2013–2015 mitatut B[a]P-pitoisuudet (n=11) olivat pääosin alle määritysrajan vaihdellen <0,01–0,02 µg/m³. Vastaavat naftaleenipitoisuudet vaihtelivat 0,08–8,2 µg/m³ ja pitoisuuksien geometrinen keskiarvo oli 1,8 µg/m³ (TTL 2016b).

Huopakattojen asennustöissä ja rakennusten perustuksien vesieristyksessä kuumabitumilla B[a]P-pitoisuudet ovat olleet alle 0,05 µg/m³ (Priha ym. 1980).

3.2 Muut altistumistutkimukset

Englannissa tehdyissä työhygieenisissä selvityksissä mitatut PAH-pitoisuudet työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä sekä vastaavat työvuoron jälkeen mitatut virtsan 1-pyrenolipitoisuudet koksaamoissa, valimoissa ja puunkyllästyslaitoksella on esitetty taulukossa 6 (Unwin ym. 2006). Naftaleeni oli merkittävin komponentti ja kattoi noin 50–90 % PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudesta. B[a]P-pitoisuus korreloi heikosti PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuuden kanssa, mutta korreloi hyvin yhdeksän 4–6-renkaisen PAH-yhdisteen kokonaispitoisuuden kanssa ($r^2 = 0,97$). B[a]P-pitoisuuden ja virtsan 1-pyrenolipitoisuuden korrelaatio oli heikko. Kun työntekijät, joiden tiedettiin käyttäneen hengityksensuojainta tai altistuneen merkittävästi ihon kautta, poistettiin sarjasta, korrelaatio parani selvästi ($r^2 = 0,77$). Iso-Britanniassa koksaamoissa mitatut B[a]P:n pitoisuudet olivat samaa tasoa kuin Suomessa (keskiarvo 1,3 µg/m³) (Unwin ym. 2006, Armstrong ym. 2008). B[a]P-altistuminen valimoissa oli keskimäärin tasoa 0,01–0,02 µg/m³ (Unwin ym. 2006).

Taulukko 6. Hengitysvyöhykemittausten (kahdeksan tunnin mittausten geometrinen keskiarvo) ja biomonitorointimittausten keskipitoisuus ja vaihteluväli koksaamoissa, valimoissa ja puunkyllästyslaitoksella Iso-Britanniassa (Unwin ym. 2006).

	Näyte- määrä	PAH, kokonais- pitoisuus ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	PAH, 4-6-renkaiset ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ²	B[a]P ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Virtsan 1-pyrenoli ($\mu\text{mol}/\text{mol}$ krea.)	Virtsan 1-pyrenoli (nmol/l) ³
Koksaamo I	11	79 (8,8–185)	16 (1,2–36)	2,1 (0,1–6,2)	1,85 (0,25–5,4)	23 (3,1–67)
Koksaamo II	13	71 (9,9–294)	5,7 (0,2–29)	0,8 (0,02–4,1)	2,1 (0,25–7,1)	26 (3,1–88)
Koksaamo III	12	50 (5,9–132)	6,9 (0,01–19)	1,2 (0,01–2,9)	2,63 (0,41–6,9)	33 (5,1–86)
Valimo I	11	66 (27–120)	0,2 (0,03–0,3)	0,02 (0,01–0,05)	0,29 (0,25–0,66)	3,6 (3,1–8,2)
Valimo II	7	21 (8,9–47)	0,09 (0,05–0,1)	0,01 (0,01–0,02)	0,25 (0,25–0,25)	3,1 (3,1–3,1)
Kyllästämö I	11	835 (29–1912)	0,05 (0,01–0,1)	0,01 (0,01–0,01)	16 (1,4–60)	198 (17–744)

¹ EPA-PAH 16 -yhdisteet.

² B[a]P; bentso[a]antraseeni; kryseeni; bentso[b]fluoranteeni; bentso[k]fluoranteeni; indeno[1,2,3-cd]pyreeni; bentso[g,h,i]peryleeni; dibentso[a,h]antraseeni, dibentso[def,mno]kryseeni

³ laskennallinen olettaen virtsan kreatiniinipitoisuudeksi 12,5 mmol/l virtsaa.

3.3 Ei-työperäinen altistuminen

B[a]P:n vuosikeskiarvo pääkaupunkiseudulla vuonna 2008 oli kaupunkialueella 0,2 ng/m³ (kuukausikeskiarvo 0,05–0,5 ng/m³) ja pientaloalueella 1,1 ng/m³ (0,4–2 ng/m³) (YTV 2009). Puun pienpoltto on merkittävä PAH-yhdisteiden lähde. Ruuasta saatavan B[a]P:n määrän on Länsi-Euroopassa arvioitu olevan noin 0,1–0,5 $\mu\text{g}/\text{vrk}$ (WHO 1998). Merkittävimpiä PAH-yhdisteiden lähteitä normaalissa ruokavaliossa ovat savustettu, grillattu ja palanut ruoka.

3.4 Yhteenveto altistumistiedoista

Suomessa altistutaan PAH-yhdisteille merkittävässä määrin lähinnä koksaamoissa ja kreosoottikyllästämöissä sekä pylväsasennustyössä. Arseenipitoisten suolakyllästeiden (CCA-kyllästeet) kielto vuonna 2007 lisäsi jossain määrin kreosootin käyttöä ja sille altistumista Suomessa. B[a]P soveltuu altistumisen indikaattoriksi silloin, kun prosessit ovat kuumia ja tuotteet ovat kivihiilipohjaisia. Eniten mittaustietoa on koksaamoista.



Keskimääräiset altistumistasot keskeisillä toimialoilla ovat nykyisin seuraavaa suuruusluokkaa B[a]P:nä ilmaistuna:

- koksaaot $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (uunien päällä suurempi)
- valimot (rauta, teräs) $<0,01\text{--}0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- kreosoottikyllästys $<0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- tienpäällystys $<0,01\text{--}0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- kuumabitumityöt vesieristys ja kattotyöt $<0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- dieselpakokaasut $\leq 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Työterveyslaitoksella vuosina 2004–2007 tehdyissä palvelumittauksissa B[a]P:n mediaanipitoisuus kaikilla toimialoilla oli $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n = 81) (Saalo ym. 2010). Pitoisuus $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alittui 95 % mittauksista. Vuosina 2010–2015 B[a]P:n mediaanipitoisuus työhygieenisissä mittauksissa oli $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n = 189). Pitoisuus $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alittui 95 % mittauksissa (TTL 2016b).

Kreosoottikyllästeessä ei ole enää nykyisin merkittäviä määriä B[a]P:ä ja naftaleeninkin määrää on vähennetty, mistä johtuen B[a]P ei ole sopiva indikaattori kreosoottialtistumiselle, vaan siihen soveltuvat paremmin ilman naftaleenipitoisuus sekä virtsan naftoli ja pyrenoli. Altistumistasot naftaleenille ovat keskeisillä toimialoilla ja tehtävissä seuraavaa suuruusluokkaa:

- koksaaamo $0,05\text{--}0,2 \text{mg}/\text{m}^3$
- valimo $0,01 \text{mg}/\text{m}^3$
- kreosoottikyllästys $0,03\text{--}0,2 \text{mg}/\text{m}^3$
- sähköpylväiden asennus $0,001 \text{mg}/\text{m}^3$

Työterveyslaitoksella vuosina 2004–2007 tehdyissä palvelumittauksissa naftaleenin mediaanipitoisuus kaikilla toimialoilla oli $0,002 \text{mg}/\text{m}^3$ (n = 136) (Saalo ym 2010). Pitoisuus $0,8 \text{mg}/\text{m}^3$ alittui 95 % mittauksista. Vuosina 2010–2015 naftaleenin mediaanipitoisuus työhygieenisissä näytteissä oli $0,001 \text{mg}/\text{m}^3$ (n = 205). Pitoisuus $0,52 \text{mg}/\text{m}^3$ alittui 95 % näytteistä (TTL 2016b).

Yhdyskuntailmassa B[a]P:ä on yleensä alle $1 \text{ng}/\text{m}^3$ ja naftaleenia alle $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4 Altistumisen hallintakeinot

Koksaamot

Tekniset ja toiminnalliset torjuntatoimet:

- Täyttöluukkujen ja uunien ovien tiiviys olennaista (voidaan tiivistää mm. vesilasilla)
- Tiiviys tarkistettava aika-ajoin

Henkilönsuojaimet:

Hengityksen suojainta, vähintään tyyppiä P2 on suositeltavaa käyttää altistavissa työvaiheissa ja tilanteissa. Myös ihon suojaaminen on tärkeää tilanteissa, joissa iho voi joutua kosketuksiin kivihiilen/koksin/tervan kanssa.

Valimot

Tekniset ja toiminnalliset torjuntatoimet:

- Sulatusuunien tehokkaat kohdepoistot
- Suodatinlaitosten säännöllinen huolto ja kunnossapito
- Valulinjojen kotelointi tai varustaminen tehokkailla kohdepoistoilla
- Pölyisimpien työvaiheiden (tyhjennys, sinkopuhdistus) osastointi
- Hiilikaaritalttaus-, hitsaus- ja hiontatöiden siirtäminen puhdistuskoppeihin, joissa on tehokas poistoilmanvaihto
- Työn suunnittelu ja hyvä yleinen järjestys
- Siivouksen tehostaminen (keskusimurijärjestelmä). Ei kuivaharjausta! Kostuttaminen!
- Tehokas yleis- ja paikallisilmanvaihto

Henkilönsuojaimet:

- Sulatus- ja valutyöhön kuumuutta kestävät suojakäsineet (esim. nahkaa), jalkineet, suojavaatteet (esiliinat ym.) ja kasvo/silmiensuojaimet (UV- ja IR-säteilyä vastaan)
- Pölyisimmissä työvaiheissa (valu, tyhjennys, sinko, hionta, hiilikaaritalttaus, hionta) tarvitaan yleensä pölynsuodattimella (P3) varustettu hengityksensuojain, jatkuvassa työssä suositellaan käytettävän puhallinsuojainta P2- tai P3 -luokan suodattimilla
- Hengitysilmana käytettävän paineilman laatu on tarkistettava tarvittaessa mittauksin
- Henkilönsuojaimet on huollettava säännöllisesti ja hengityksensuojainten suodattimet ja suojakäsineet on vaihdettava uusiin riittävän usein
- Likaantumisen välttämiseksi suojaimet tulee säilyttää erillään niille varatuissa tiloissa

Kreosoottikyllästämöt

Tekniset ja toiminnalliset torjuntatoimet:

- Työntekijöille suunnattu koulutus: työtavat sekä suojainten käyttö ja huolto
- Käsien, kasvojen ja kaulavarren huolellinen pesu saippualla ja suojaaminen ihovoiteella välittömästi kreosootin käsittelyn jälkeen
- Työvuoron jälkeen perusteellinen peseytyminen jo työpaikalla. Työvaatteissa ei saa mennä työmaan ulkopuolelle. Työssä käytettävät alusvaatteet vaihdetaan päivittäin.
- Työtakin riisuminen ja jalkinesuojien käyttö ruokailutilassa
- Työ-, valvomo-, sosiaali- ja ruokailutilojen pintojen puhdistaminen päivittäin kreosoottia irrottavalla pesuaineella
- Hallintalaitteiden ja työvälineiden puhtaudesta huolehtiminen
- Tehokas yleis- ja paikallisilmanvaihto

Henkilönsuojaimet:

- A2P3-suodattimella varustettu kokonaamari, jatkuvassa työssä mieluiten puhallinsuojain
- Kreosoottia sisältävien laitteistojen/välineiden huoltotöissä esim. puhaltimella varustettu hitsausmaski, jossa A2P3-suodatin
- Hengityksensuojain puhdistetaan jokaisen käyttökerran jälkeen kostutetulla liinalla

- Kemikaalisuojakäsineet sekä aluskäsineet suojakäsineiden alla (vaihdetaan päivittäin)
- Likaiset, rikkoutuneet, kovettuneet tai sisältä tahriintuneet käsineet vaihdetaan heti
- Työasun tulee olla kreosoottia pidättävää materiaalia
- Kreosootilla likaantunut työasu on vaihdettava heti (voimakkaasti likaantunut työasu ongelmajätteisiin)
- Työvaiheissa, joissa kreosoottia voi roiskeina tai muuten joutua vaatteille (esim. korjaus- ja huoltotyöt), on syytä käyttää kertakäyttöhaalaria (esim. Tyvek) tavallisen työasun päällä ja suojata pään ja kaulavarren alue hupulla
- Työ- ja pitovaatteet tulisi säilyttää ja pukea eri tiloissa ja niiden välissä tulisi olla peseytymistila

Linja-asennus

Tekniset ja toiminnalliset torjuntatoimet:

- Vain kuivien pylväiden hyväksyminen työmaille
- Henkilönostimen tai korin käyttäminen
- Huolelliset työtavat
- Työntekijöille suunnattu koulutus: työtavat sekä suojainten käyttö ja huolto
- Välineet käsien ja kasvojen puhdistamiseen
- Hyvä hygienia: peseytyminen ja vaatetus, likaantuneiden käsineiden vaihtaminen puhtaisiin
- Työasut pestään riittävän usein (vähintään kerran viikossa)
- Työvälineiden ja työmaa-autojen puhtaudesta huolehtiminen

Henkilönsuojaimet:

- Työkäsineet, jotka vaihdetaan päivittäin/likaantuessaan
- Kevyt kemikaalisuojapuku (myös poraus ja sahaus)
- FFP2-hengityksensuojain (poraus ja sahaus)
- FFA2-hengityksensuojain (FFA2P2) voi vähentää hajuhaittoja

Vesieristeiden ja rakenteiden purku

Kivihiilitervaa sisältävien vesieristeiden ja rakenteiden purkutyöhön on olemassa RATU-ohjekortti (RATU-ohje 82-0381).

5 Terveysvaikutukset

5.1 Kulkeutuminen elimistöön, aineenvaihdunta ja poistuminen elimistöstä

PAH-yhdisteet imeytyvät elimistöön sekä hengitysteiden, ruuansulatuskanavan että ihon kautta (WHO 1998). Hiukkasiin sitoutuneiden yhdisteiden imeytyminen keuhkoista on hitaampaa kuin kaasumaisten. Hiukkasiin sitoutuneista yhdisteistä osa voi päätyä keuhkojen puhdistusmekanismin kautta ruuansulatuskanavaan ja imeytyä siellä. PAH-yhdisteet läpäisevät helposti biologisia kalvoja ja voivat kulkeutua elimistössä kaikkialle. Yhdisteet läpäisevät myös istukan.

PAH-yhdisteiden monivaiheinen metabolia muuntaa yhdisteet vesiliukoisempaan, elimistöstä helpommin erittyvään muotoon. Ensimmäisen vaiheen metaboliatuotteet ovat epoksidgeja ja

radikaalikationeja, jotka metabolian toisessa vaiheessa muodostavat mm. fenoleja ja dioleja, jotka voivat edelleen konjugoitua esimerkiksi glutathionin, glukuronidihapon tai sulfaattien kanssa (Boström et al. 2002). Keuhkojen kautta imeytyvät yhdisteet metaboloituvat merkittävässä määrin jo keuhkokudoksessa (WHO 1998).

PAH-yhdisteiden mutageenisuuden ja karsinogeenisuuden kannalta merkittävänä pidetään metaboliatuotteiden, erityisesti epoksidien, kykyä muodostaa kovalenttisia sidoksia DNA- ja RNA-molekyylien sekä proteiinien kanssa (Boström et al. 2002). Lisäksi PAH-yhdisteet sitoutuvat voimakkaasti Ah-reseptoriin, aiheuttaen solujen lisääntymistä ja kasvua kiihdyttävän reaktiosarjan, sekä estävät solujen välistä viestintää.

PAH-yhdisteiden konjugoituneet metaboliatuotteet erittyvät elimistöstä virtsan ja ulosteiden mukana. PAH-yhdisteiden metabolia ja poistuminen elimistöstä on suhteellisen nopeaa, lukuun ottamatta proteiineihin ja nukleinihappoihin kovalettisesti sitoutuvaa osuutta (WHO 1998).

5.2 Lyhytaikaisen altistumisen vaikutukset

Naftaleenin on nieltynä raportoitu aiheuttaneen verisolujen hajoamista (hemolyysi) (WHO 1998). Tappava annos aikuisille on noin 5–15 g. Muiden PAH-yhdisteiden välitön myrkyllisyys on alhainen. PAH-yhdisteet voivat ärsyttää ihoa, silmiä ja hengitysteitä. Samanaikainen altistuminen UV-säteilylle voi pahentaa iho-oireita. Esimerkiksi linja-asentajan työssä kreosoottikyllästeellä likaantunut iho voi keväthangilta heijastuvassa auringossa palaa rakoille (Mäkelä ym. 1998).

5.3 Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset

5.3.1 Herkistävyys

B[a]P on todettu ihoa herkistäväksi hiiren paikallisen imusolmukkeen kokeessa (Ashby ym. 1993) sekä ihoaltistuskokeissa marsuilla ja hiirillä (WHO 1998).

5.3.2 Lisääntymismyrkyllisyys

Kokeessa, jossa tiineitä rottia (10 kpl/altistumistaso) altistettiin nenäkappaleen kautta B[a]P:lle pitoisuudessa 25, 75 ja 100 µg/m³ raskauspäivien 11–20 ajan (4 h/vrk), todettiin altistuneilla rotilla annoksesta riippuva alenema elävien sikiöiden määrässä (78 %, 38 % ja 34 %, altistumaton verrokkiryhmä 99 %) sekä raskaushormonien pitoisuudessa emojen veressä (Archibong ym. 2002). B[a]P:n kantaja-aerosolina käytetyt nokihiukkaset eivät aiheuttaneet muutoksia sikiökuolleisuuteen (eläviä 98 %) tai raskaushormonien määrään. Sikiöiden koossa eri ryhmien välillä ei ollut eroja. Emojen mahdollisia oireita ei raportoitu. B[a]P:n on todettu vähentävän poikasten määrää myös suun kautta ja vatsakalvonsisäisesti annosteltuna (WHO 1998).

Myös B[a]P:n vaikutuksista spermatogeneesiin on saatu viitteitä. Kokeessa, jossa koirasrottia (10 kpl/ryhmä) altistettiin nenäkappaleen kautta B[a]P:lle pitoisuudessa 75 µg/m³ 60 päivän ajan (4 h/vrk), altistuneiden rottien kivesten paino sekä siittiöiden määrä ja liikkuvuus 0–72 h altistumisen päättymisen jälkeen oli merkittävästi alempi kuin altistumattomilla eläimillä (Ramesh ym. 2008). Myös plasman testosteronipitoisuus väheni altistuneilla rotilla noin kolmannekseen. Eläinten painon kehityksessä ryhmien välillä ei ollut eroja.

Naftaleenin ei ole suun kautta annosteltuna havaittu aiheuttavan alkio- tai sikiötoksisia vaikutuksia rotissa tai kaniineissa edes pitoisuuksissa, jotka ovat aiheuttaneet oireita emoille (WHO 1998).

5.3.3 Karsinogeenisuus

5.3.3.1 Eläinkokeet

PAH-yhdisteiden karsinogeenisuutta on tutkittu lukuisissa eläinkokeissa (WHO 1998). Tavallisin altistamistapa kokeissa on ollut aineen sively iholle. Myös injektointia ihon alle tai lihakseen on käytetty paljon. Useat PAH-yhdisteet, esimerkiksi B[a]P, dibentso[a,h]antraseeni ja dibentso[a,l]pyreeni, ovat aiheuttaneet kasvaimia näissä kokeissa. Kasvaimet ovat muodostuneet pääasiassa altistuskohtaan, mutta joissain kokeissa on havaittu lisääntyntä kasvainten esiintyvyyttä myös muissa elimissä. Yksittäisten PAH-yhdisteiden lisäksi myös kreosootti ja muut kivihiiliterva-johdannaiset ovat aiheuttaneet kasvaimia useissa ihosivelykokeissa (IARC 1985).

Kokeessa, jossa hiirille (48 kpl/annostasoa) annettiin ravinnon mukana kahden vuoden ajan kivihiilitervaa annostasolla 0,22, 0,66, 2,2, 6,6, 13 tai 22 ppm B[a]P, B[a]P-rikasta kivihiilitervaa annostasolla 1,1, 3,7 tai 11 ppm B[a]P, tai B[a]P:ä annostasolla 5, 25 tai 100 ppm B[a]P¹, havaittiin altisteiden aiheuttavan kasvaimia eri kohde-elimissä (Culp ym. 1998). B[a]P-altistuminen aiheutti annoksesta riippuvan kasvaininsidenssin nousun mahalaukussa, suussa ja ruokatorvessa, eli elimissä, joihin kohdistui korkeita paikallisia pitoisuuksia (LOAEL 104 µg B[a]P/vrk). Altistuminen kivihiilitervalle aiheutti mahalaukun kasvainten lisäksi kasvaimia keuhkoissa, maksassa ja muissa sisäelimissä (LOAEL 13 µg B[a]P/vrk).

B[a]P:n karsinogeenisuutta hengitysteitse on tutkittu kokeessa, jossa hamstereita (24 kpl/annostasoa) altistettiin pitoisuudessa 2200, 9500 tai 46500 µg/m³ 109 viikon ajan 3–4,5 h/vrk (Thyssen ym. 1981). Keuhkokasvaimia ei havaittu, mutta nenän, nielun, kurkunpään ja henkitorven sekä ruokatorven ja mahalaukun kasvaimet lisääntyivät annoksen kasvaessa (NOAEL 2200 µg/m³). Selvin annos-vastesuhde havaittiin kurkunpään kasvaimissa (0 %, 31 % ja 52 % esiintyvyys; verrokeissa 0 %).

Naftaleenin karsinogeenisuutta hengitysteitse on selvitetty kahdessa kattavassa tutkimuksessa. Kokeessa, jossa hiiriä (75–150 kpl/annostasoa) altistettiin naftaleenihöyrylle pitoisuudessa 0, 52 tai 157 mg/m³ (104 vko; 5 vrk/vko; 6 h/vrk), oli keuhkokasvainten määrä naarashiirillä selvästi kohonnut korkeimmalla altistustasolla (5/69; 2/65; 28/135) (NTP 1992). Altistuminen aiheutti kroonisen tulehduksen ja kudonvaurioita hengitysteissä kaikissa altistuneissa ryhmissä. Toisessa kokeessa, jossa rottia (98 kpl/annostasoa) altistettiin naftaleenihöyrylle pitoisuudessa 0, 52, 157 tai 314 mg/m³ (105 vko; 5 vrk/vko; 6 h/vrk), havaittiin molemmilla sukupuolilla annoksesta riippuva lisäys nenäepiteelin kasvaimissa (naarailta 0/49; 0/49; 4/49; 2/49 ja koirailta 0/49; 6/49; 8/48; 15/48) sekä hajuhermon alueen hermosolukasvaimissa (naarailta 0/49; 2/49; 3/49; 12/49 ja koirailta 0/49; 0/49; 4/48; 3/48) (NTP 2000). Myös nenäepiteelin tulehdus ja muut vauriot lisääntyivät selvästi altistuneilla eläimillä.

Kudosvaikutuksia rottien nenäepiteelissä havaittiin 90-päivän inhalaatioaltistuskokeissa naftaleenin pitoisuustasoilla 10, 50 ja 300 mg/m³ (5 vrk/vko; 6 h/vrk). Kudosvaikutukset olivat lieviä

¹ 1 ppm B[a]P ~ 4,2 µg B[a]P/vrk

alhaisimmalla altistumistasolla 10 mg/m^3 , mutta niiden vakavuus kasvoi altistumistason noustessa (ECB 2003). Vastaavasti kudosaikutuksia rotan nenäepiteelissä havaittiin pitoisuuksilla 50 ja 150 mg/m^3 90 päivän inhalaatiokokeessa (altistukset $0,5$, 5 , 50 ja 150 mg/m^3 ; 5 vrk/vko ; 6 h/vrk). Hyvin vähäistä liikakasvua oli havaittavissa välimuotoisen/hengitysteiden epiteelin soluissa tasolla 5 mg/m^3 . Lievää liikakasvua ja hyvin vähäistä levyepiteelin metaplasiaa havaittiin hengitysteiden epiteelissä pitoisuudella 50 tai 150 mg/m^3 . Koska altistuksen aiheuttamia vaikutuksia ei havaittu pienimmillä pitoisuustasoilla ($0,5 \text{ mg/m}^3$ (hengitystie- ja nenäepiteeli) tai 5 mg/m^3 (nenäepiteeli)), osoittaa se kynnyсарvoa sytotoksisuudelle, mikä puolestaan viittaisi mahdollisesti kynnyсарvoon kasvainten ilmaantumisessa (Dodd ym. 2012). Aiemmissa tutkimuksissa on todettu nenän kasvainten ilmaantuvan vain kudoksissa, joihin on kehittynyt krooninen kudosaivurio (ECB 2003).

5.3.3.2 Epidemiologiset tutkimukset

PAH-altistumiseen liittyen on tehty lukuisia epidemiologisia tutkimuksia. Laajassa 39 tutkimusta käsittävässä meta-analyysissä jossa tarkasteltiin PAH-altistumiseen liittyvää keuhkosityöpäriskiä, todettiin kumulatiiviseen B[a]P-altistumiseen $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3\text{-vuotta}$ liittyvän suhteellisen yksikkökeuhkosityöpäriskin (URR) olevan $1,20$ ($1,11\text{--}1,29$) (Armstrong ym. 2004). Koksaamotyössä riski oli kymmenen tutkimuksen perusteella $1,17$ ($1,12\text{--}1,22$) per $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3\text{-vuotta}$. Alumiini- ja kaasutuotannossa keuhkosityöpäriski oli samaa suuruusluokkaa kuin koksaamotyössä. Muilla aloilla (mm. bitumityöt, hiilianodien tuotanto, kivihiilitervan tislauk, nuohous) riski vaikutti olevan suurempi, mutta arvioiden luotettavuus oli huomattavasti heikompi. Vuonna 2010 ilmestyneessä epidemiologisessa tutkimuksessa (Olsson et al. 2010) havaittiin yhteys keuhkosityövän ja oletetun PAH-altistumisen välillä Englannissa (OR $2,8$ vs. $1,1$), mutta ei useimmissa Itä-Euroopan maissa Englannin erilainen tilanne saattaa johtua korkeammista altistumistasoista ja mahdollisesta samanaikaisesta asbestialtistumisesta.

Koksaamot

Alankomaissa tehdyssä tutkimuksessa havaittiin koksaamotyöntekijöillä kohonnut keuhkosityöpäriski muuhun väestöön verrattuna (SMR = $1,29$; $0,99\text{--}1,66$) (Swaen ym. 1991). Yhteenlaskettu kuolleisuussuhde keuhko- ja kurkunpääsyöpiin oli $1,33$ ($1,04\text{--}1,71$). Myös tutkimuksessa, jossa selvitettiin 536 ranskalaisen vuosina 1963–1982 eläkkeelle jääneen koksaamotyöntekijän syöpäkuolleisuutta, havaittiin heillä muuhun väestöön verrattuna lisääntynyt keuhkosityöpäriski (SMR $2,38$; $p < 0,001$) (Chau ym. 1993).

Altistuminen koksaamohuuruille on liitetty kohonneeseen keuhkosityöpäriskiin myös useissa vanhemmissa epidemiologisissa tutkimuksissa (IARC 1984). Edellä mainitun meta-analyysin lisäksi myös toinen 10 kohorttitutkimuksen meta-analyysi osoitti koksaamotyöntekijöillä lisääntynyttä riskiä sairastua keuhkosityöpään (RR $1,58$; $1,47\text{--}1,69$) (Bosetti ym. 2007).

Kattavassa tutkimuksessa, jossa 5321:n Yhdysvalloissa ja Kanadassa koksiumityöntekijänä vuosien 1952–1982 aikana työskennelleen syöpäkuolleisuutta verrattiin muualla koksaamoissa ja terästeollisuudessa työskennelleiden syöpäkuolleisuuteen, havaittiin koksiumityöntekijöillä lisääntynyt riski sairastua keuhkosityöpään (SMR $1,95$; $1,59\text{--}2,33$) (Costantino ym. 1995). Tämän tutkimuksen perusteella arvioitu yksikkökeuhkosityöpäriski elinikäiselle PAH-altistumiselle (kokonaispöly, bentseeniliukoinen fraktio) on käytetystä mallista riippuen $1,1\text{--}4,2 \times 10^{-4}$ per 1

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Moolgavkar ym. 1998). B[a]P-altistumisena ilmaistuna tämä vastaisi noin $2,4\text{--}8,9 \times 10^{-3}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ yksikköriskiä koko työuran (40 v) kestävässä altistumisessa.

Laajan meta-analyysin perusteella keuhkosityövän yksikköriski B[a]P-altistumiselle kokaamotyössä oli $1,9 \times 10^{-4}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -vuosi, joka vastaa yksikköriskiä $7,6 \times 10^{-3}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koko työuran kestävässä altistumisessa (Armstrong ym. 2004).

WHO on arvioinut kokaamotyöntekijöillä tehtyjen epidemiologisten tutkimusten perusteella PAH-yhdisteiden yksikkökeuhkosityöpäriskin elinikäisessä altistumisessa olevan $6,2 \times 10^{-4}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kokonaispölyn bentseeniliukoisena fraktiona (WHO 2000). B[a]P:ksi laskettuna tämä vastaisi yksikköriskiä $8,7 \times 10^{-2}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kun yhdisteen pitoisuus bentseeniliukoisesta fraktioista on 0,71 painoprosenttia. Kun työajan osuus elinajasta on noin 15 %, vastaava yksikkö-riski työperäiselle B[a]P-altistumiselle on $1,3 \times 10^{-2}$ per $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Edellä kuvattu päättelyketju sisältää kuitenkin lukuisia epävarmuuksia ja siksi em. yksikköriskiinkin tulee suhtautua varauksella. Esitetyn arvion perusteella laskennallinen keuhkosityöpäriski altistumistasolla $0,1 \mu\text{g B[a]P}/\text{m}^3$ on noin 1/1000 ja altistumistasolla $0,01 \mu\text{g B[a]P}/\text{m}^3$ noin 1/10000 koko työuran kestävässä altistumisessa.

Valimot

Työskentely metallivalimoissa on useissa, joskaan ei kaikissa, epidemiologisissa tutkimuksissa liitetty kohonneeseen keuhkosityöpäriskiin (IARC 1984; WHO 1998). Tutkimustulosten tulkintaa vaikeuttaa kuitenkin se, että valimoissa on altistuttu PAH-yhdisteiden lisäksi useille tunnetusti syöpävaarallisille aineille kuten kvartsiälylle ja asbestille sekä esimerkiksi kromia, nikkeliä, lyijyä ja kadmiumia sisältäville metallihuuruille ja -pölyille.

Ranskalaisessa, 2269 terästehtaan työntekijää (1952–1982) kattaneessa tutkimuksessa havaittiin ferrokromin ja ruostumattoman teräksen valmistuksessa työskennelleillä ($n = 1718$) muuhun väestöön verrattuna lisääntynyt riski sairastua keuhkosityöpään (SRM 2,04; CI95% 1,02–3,64) (Moulin ym. 1990). Altistumisen keston (työvuosien määrän) ei kuitenkaan havaittu korreloivan keuhkosityöpäriskin kanssa. Koko kohortin tai samassa yrityksessä muissa tehtävissä työskennelleiden ($n = 552$) keuhkosityöpäriski ei ollut merkitsevästi kohonnut, SMR 1,40 (0,72–2,45) ja SMR 0,32 (0,01–1,77). Valimotyöntekijöiden ja muiden työntekijöiden tupakointitavoissa ei ollut merkittäviä eroja. Kokonaissyöpäkuolleisuus valimotyöntekijöillä ei ollut korkeampi kuin väestössä keskimäärin (SRM 1,01; 0,67–1,48). Samaan kohorttiin upotetussa tapaus-verrokkitutkimuksessa tarkasteltiin PAH-altistumisen vaikutusta keuhkosityöpäriskiin (Moulin ym. 1990). Ferrokromin valmistuksessa merkittäville PAH-pitoisuuksille varmasti tai melko varmasti altistuneilla riskisuhde (OR) oli 4,51 (1,28–15,94) alhaisemmille PAH-pitoisuuksille altistuneisiin, pääasiassa ruostumattoman teräksen valmistuksessa työskennelleisiin, verrattuna.

Toisessa ranskalaisessa tutkimuksessa tarkasteltiin 4897:n ruostumatonta ja seostettua terästä valmistavan tehtaan työntekijän (1968–1991) syöpäkuolleisuutta (Moulin ym. 2000). Keuhkosityöpäriski kohortissa ei ollut merkitsevästi kohonnut muuhun väestöön verrattuna (SMR 1,19; 0,88–1,55). Myöskään kokonaissyöpäkuolleisuudessa ei ollut eroa (SMR 0,97; 0,85–1,11). Kohorttiin upotetussa tapaus-verrokkitutkimuksessa havaittiin lisääntynyt keuhkosityöpäriski PAH-yhdisteille ja kvartsiälylle altistuneilla työntekijöillä, mutta ero ei ollut enää merkitsevä, kun työntekijöiden tupakointitottumukset otettiin huomioon. Kvartsi- ja PAH-altistumisen todettiin myös korreloivan keskenään, joten näiden altisteiden vaikutuksia ei pystytty luotettavasti erottelemaan toisistaan.

Kymmenen kohorttitutkimuksen meta-analyysi osoitti rauta- ja teräsvalimoiden työntekijöillä lisääntyneitä riskejä sairastua keuhkosityöpään (SMR 1,40; 1,32–1,49) (Bosetti ym. 2007). Myös riski sairastua virtsarakon syöpään oli kohonnut (SMR 1,29; 1,06–1,57).

Kreosoottikyllästys

Koska kreosootin koostumus on aivan toisenlainen kuin kokaamo- ja valimohuurujen, ei keuhkosityöpäriskiä voida arvioida B[a]P-altistumisen perusteella. On kuitenkin olemassa joitakin, laajojakin epidemiologisia tutkimuksia.

Eräässä tutkimuksessa, jossa verrattiin 13 ruotsalaisessa ja norjalaisessa puunkyllästämössä vuosien 1950–1975 aikana työskennelleiden kyllästäjien (n = 922) syöpäsairastuvuutta koko väestön sairastuvuuteen, havaittiin kyllästäjillä esiintyvän merkitsevästi enemmän muita kuin melanoomatyypisiä ihosyöpiä (SIR 2,37; 1,08–4,50) (Karlehagen ym. 1992). Kokonaissyöpäsairastavuus ei ollut korkeampi kuin väestössä keskimäärin (SIR 0,94; 0,78–1,10), eikä keuhkosityöpäriski ollut kohonnut (SIR 0,79; CI95% 0,42–1,35). Kahdessa ruotsalaisessa kyllästämössä tehtyjen mittausten perusteella naftaleenin keskimääräinen pitoisuus työpäivän aikana oli noin 2 mg/m³. Työntekijät joutuivat työssään ihokosketuksiin kreosootin kanssa ja altistuivat auringonvalolle. Yhdessä kyllästämöstä käytettiin kreosootin lisäksi kupari- ja kromisuoloja, toisessa arseenia sisältävää kyllästettä.

Tutkimuksessa, jossa verrattiin 11 yhdysvaltalaisessa puunkyllästämössä vuosien 1979–1999 aikana työskennelleiden kyllästäjien (n = 2179) syöpäsairastuvuutta koko väestön sairastuvuuteen oli kyllästäjien keuhkosityöpäkuolleisuus lievästi kohonnut (SMR 1,34; 0,92–1,86) (Wong & Harris 2005). Kohorttiin upotetun tapaus-verrokkitutkimuksen perusteella lisääntynyt keuhkosityöpäriski ei liittynyt kreosootialtistumiseen vaan tupakointitottumuksiin. Luuydinkasvaintaudin (myelooma) riski oli kohonnut tuntityöntekijöillä (n = 1900), joista suurin osa työskenteli tuotannon tai kunnossapidon tehtävissä (SMR 4,01; 1,47–8,73). Ihosyövistä tutkimuksessa tarkasteltiin vain melanoomaa, jonka riski ei ollut tilastollisesti merkittävästi kohonnut (SMR 1,18; 0,03–6,59). Altistumisen keston (työvuosien määrän) ei havaittu korreloivan syöpäriskin kanssa minkään syövän kohdalla.

5.4 Yhteenveto terveysvaikutuksista

Useat PAH-yhdisteet, mm. B[a]P, dibentso[a,h]antraseeni ja dibentso[a,l]pyreeni, sekä kivihiilitervajohdannaiset ovat aiheuttaneet kasvaimia kokeissa, joissa ainetta on annosteltu koe-eläimen iholle tai lihakseen. Altistuminen suun kautta B[a]P:lle ja kivihiilitervalle aiheutti kasvainilmaantuvuuden nousun kahden vuoden karsinogeenisuuskokeessa hiirillä (LOAEL 104 µg B[a]P/vrk ja 13 µg B[a]P/vrk). Altistuminen B[a]P:lle hengitysteitse lisäsi nenän ja ruuansulatuskanavan kasvaimia, mutta ei keuhkokasvaimia kahden vuoden karsinogeenisuuskokeessa hamstereilla (LOAEL 9500 µg/m³; NOAEL 2200 µg/m³). B[a]P on eläinkokeiden perusteella myös lisääntymismyrkkyistä ja herkistävä.

Naftaleeni aiheutti kudosuutoksia rottien nenäepiteelissä kahdessa 90-päivän hengitystiealtistuskokeessa (LOAEL 5 ja 10 mg/m³). Tulehdusmuutoksia ja kudovaurioita hengitysteissä havaittiin myös kahden vuoden karsinogeenisuuskokeessa hiirillä ja rotilla (LOAEL 52 mg/m³). Naarashiirillä havaittiin kohonnut keuhkokasvainten ilmaantuvuus (LOAEL 157 mg/m³;

NOAEL 52 mg/m³) ja rotilla annoksesta riippuva lisäys nenäepiteelin kasvaimissa sekä hajuhermon alueen hermosolukasvaimissa (LOAEL 52 mg/m³). Tutkimusaineisto viittaa kynnysarvoon kudosvaikutuksissa ja mahdollisesti myös kasvainten ilmaantumisessa.

Epidemiologisissa tutkimuksissa selvin näyttö on saatu koksaaamotyöntekijöiden lisääntyneestä keuhkosityöpäriskistä, joka on liitetty työntekijöiden altistumiseen PAH-yhdisteille. Yksikkökeuhkosityöpäriski elinikäiselle PAH-altistumiselle (kokonaispöly, bentseeniliukoinen fraktio) on tutkimuksesta ja käytetystä mallista riippuen $1,1-6,2 \times 10^{-4}$ per 1 µg/m³, joka vastaa yksikköriskiä $2,4 \times 10^{-3}-1,3 \times 10^{-2}$ per 1 µg/m³ työperäiselle B[a]P-altistumiselle. Laskennallinen keuhkosityöpäriski altistumistasolla 0,1 µg B[a]P/m³ on noin 1/1000 ja altistumistasolla 0,01 µg B[a]P/m³ noin 1/10000 koko työuran kestävässä altistumisessa.

Valimotyöntekijöiden lisääntyneestä keuhkosityöpäriskistä on jonkin verran näyttöä, mutta työntekijöiden altistuminen useille muille karsinogeeneille PAH-yhdisteiden lisäksi vaikeuttaa tulosten tulkintaa. Työskentely kreosoottikyllästyksessä on yhdessä tutkimuksessa liitetty lisääntyneeseen riskiin sairastua ihosityöpään.

Kansainvälisen syöväntutkimuslaitoksen (IARC) arvio eräiden PAH-yhdisteiden ja PAH-yhdisteille altistavien prosessien syöpävaarallisuudesta on esitetty taulukossa 7 (IARC 2010, 2013). Saksassa keuhkosityöpä hyväksytään PAH-altistumisen aiheuttamaksi ammattitaudiksi, mikäli työntekijän altistumistaso B[a]P:lle työuran aikana on ollut vähintään 100 µg/m³-vuotta (HVBG 1999).

Taulukko 7. IARC:n luokkiin 1, 2A ja 2B¹ luokittelemat PAH-yhdisteet ja PAH-yhdisteille altistavat prosessit (IARC 2010, 2013) sekä EU:n syöpävaarallisuuteen liittyvät harmonisoidut CLP:n mukaiset luokitukset² (EY 2008).

Yhdiste, seos tai prosessi	IARC:n luokitus ¹	EU / CLP luokitus ²
Bentso[a]pyreeni	1	Carc. 1B
Kreosootit	2A	Carc. 1B
Dibentso[a,j]akridiini	2A	-
Dibentso[a,h]antraseeni	2A	Carc. 1B
Dibentso[a,l]pyreeni	2A	-
Syklopenta[cd]pyreeni	2A	-
Bentso[j]aseantryleeni	2B	-
Bentso[a]antraseeni	2B	Carc. 1B
Bentso[b]fluoranteeni	2B	Carc. 1B
Bentso[j]fluoranteeni	2B	Carc. 1B
Bentso[k]fluoranteeni	2B	Carc. 1B
Bentso[c]fenantreeni	2B	-
Kryseeni	2B	Carc. 1B
5-Metyyliryseeni	2B	-
Dibentso[a,h]akridiini	2B	-
Dibentso[c,h]akridiini	2B	-

Dibentso[a,h]pyreeni	2B	-
Dibentso[a,i]pyreeni	2B	-
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	2B	-
Karbatsoli	2B	-
H-Dibentso[c,g]karbatsoli	2B	-
Naftaleeni	2B	Carc. 2
Prosessit		
Koksin tuotanto	1	
Kivihiilen kaasutus	1	
Kivihiilitervan tislauk	1	
Nuohous	1	
Päällystys- ja kattotyöt, joissa altistutaan kivihiilitervapielle	1	
Alumiinin tuotanto	1	
Hiilielektrodien tuotanto	2A	

¹ Luokka 1 = ihmiselle syöpävaarallinen; Luokka 2A = todennäköisesti ihmiselle syöpävaarallinen; Luokka 2B = mahdollisesti ihmiselle syöpävaarallinen

² Carc. 1B= Saattaa aiheuttaa syöpää; Carc. 2 = Epäilläään aiheuttavan syöpää

6 Ehdotus PAH-yhdisteiden tavoitetasoksi

Lakisääteinen taso

PAH-yhdisteistä B[a]P:lle ja naftaleenille on asetettu HTP-arvot (STM 2014). B[a]P:n HTP-arvo on 10 µg/m³ (8 h). Naftaleenin HTP-arvot ovat 5 mg/m³ (8 h) ja 10 mg/m³ (15 min). Naftaleenin arvot on tarkistettu vuonna 2009, mutta B[a]P:n arvo on 1980-luvulta.

Tavoitetaso: Bentso[a]pyreeni (B[a]P)

PAH-yhdisteiden karsinogeenisuudesta on saatu näyttöä sekä eläinkokeissa että epidemiologisissa tutkimuksissa. B[a]P ei välttämättä ole haitallisin PAH-yhdiste työpaikkailmassa esiintyvissä PAH-seoksissa, mutta koska sitä on tyypillisesti mitattu työpaikoilla ja tietoa altistumistasoista eri töissä on saatavilla, voidaan sitä käyttää indikaattoriyhdisteenä korkean lämpötilan prosesseista vapautuville heikosti haihtuville PAH-yhdisteille.

B[a]P:n keskipitoisuus koksamotyöntekijöiden hengitysvyöhykenäytteissä suomalaisessa koksamossa oli 1,0 µg/m³ (0,04–18 µg/m³), mediaani 0,25 µg/m³, 1. neljännes 0,11 µg/m³ ja 3. neljännes 0,59 µg/m³ (n = 33). Vastaavia pitoisuuksia koksamoissa on mitattu myös Britanniassa ja Saksassa. Valimoissa B[a]P-pitoisuudet ovat tyypillisesti alhaisempia. Kreosoottikyllästyksessä ja kyllästetyn puutavaran käsittelyssä pitoisuudet ovat pääsääntöisesti alle määräysrajan.

Koksamotyöntekijöitä koskevien epidemiologisten tutkimusten perusteella (WHO 2000; Armstrong ym. 2004) koko työuran kestävä PAH-altistuminen aiheuttama keuhkosyöpäriski on noin 1/1000 pitoisuudessa 0,1 µg B[a]P/m³ ja noin 1/10000 pitoisuudessa 0,01 µg B[a]P/m³.

Keuhkosityöpäriskin pienentämiseksi ehdotettu kahdeksan tunnin tavoitetaso on $0,01 \mu\text{g B[a]P/m}^3$. Altistumismittausten perusteella taso on saavutettavissa valimoissa, kyllästämöissä ja kyllästetyn puutavaran käsittelyssä luvussa 4 esitettyjen torjuntatoimien avulla. Koksaamoissa tason saavuttaminen on haasteellista, minkä vuoksi koksaamoille on esitetty korkeampi tavoitetaso, $0,1 \text{ B[a]P/m}^3$.

Tavoitetaso: Naftaleeni

Naftaleeni voi haihtua PAH-seoksista merkittävästi jo huoneenlämpötilassa ja sen terveysvaikutukset poikkeavat heikosti haihtuvien PAH-yhdisteiden terveysvaikutuksista, joten naftaleenille on perusteltua asettaa oma tavoitetaso.

Naftaleenin pitoisuus on tyypillisesti koksaamoissa noin $0,05\text{--}0,2 \text{ mg/m}^3$, valimoissa noin $0,01 \text{ mg/m}^3$, kreosottikyllästämöissä noin $0,03\text{--}0,2 \text{ mg/m}^3$ ja voimalinjatyössä $< 0,001 \text{ mg/m}^3$, kun käytössä on kreosottikyllästettyjä pylväitä.

Naftaleeni aiheutti lieviä kudosuutoksia rottien nenäepiteelissä kahdessa 90-päivän hengitystie-altistumiskokeessa (LOAEL 5 ja 10 mg/m^3). Kahden vuoden karsinogeenisuuskokeessa havaittiin naarashiirillä kohonnut keuhkokasvainten ilmaantuvuus (LOAEL 157 mg/m^3 ; NOAEL 52 mg/m^3) ja rotilla annoksesta riippuva lisäys nenäepiteelin kasvaimissa sekä hajuhermon alueen hermosolukasvaimissa (LOAEL 52 mg/m^3). Hengitystievaikutusten minimoimiseksi ehdotettu kahdeksan tunnin tavoitetaso naftaleenille on $0,05 \text{ mg/m}^3$. Altistumismittausten perusteella taso on saavutettavissa sekä koksaamoissa, valimoissa, kyllästämöissä että kyllästetyn puutavaran käsittelyssä luvussa 4 esitettyjen torjuntatoimien avulla.

Sisäilman tavoitetaso

Kohonneet PAH-yhdistepitoisuudet sisäilmassa ovat yleensä peräisin kivihillipikeä sisältävistä rakennusmateriaaleista, mutta myös muut lähteet (tupakointi, liikenteen pakokaasut) voivat hieman nostaa erityisesti naftaleenin pitoisuustasoa (Vainiotalo ym. 2008). Sisäilman tavoitetaso on annettu vain naftaleenille, koska B[a]P ei haihdu merkittävässä määrin ilmaan huoneenlämmössä. Naftaleenin haihtuvuus on vähintään kymmenkertainen muihin PAH-yhdisteisiin verrattuna.

Sekä WHO:n että Saksan ympäristöministeriön sisäilman ohjearvo naftaleenille on $0,01 \text{ mg/m}^3$ (WHO 2010, Umweltbundesamt 2013). Arvon katsotaan suojaavan hengitysteitä tulehdusvaikutuksilta ja lisäksi pitkäaikaisvaikutuksilta kuten mahdolliselta syöpävaaralta. Lisäksi Suomessa asuntojen sisäilman naftaleenipitoisuuden toimenpideraja-arvoksi on asetettu $0,01 \text{ mg/m}^3$ (STM 2015). Terveysperusteisten ohjearvojen noudattamisen lisäksi tulisi pyrkiä siihen, että sisäilmakriteereillä luokiteltava työtila, esimerkiksi toimisto tai kokoustila, on hajuton. Ottaen huomioon nämä seikat Työterveyslaitos on esittänyt sisäilman tavoitetasoksi $0,002 \text{ mg/m}^3$ ($2 \mu\text{g/m}^3$).

Perustuen Työterveyslaitoksen vuosina 2010–2015 keräämään mittausaineistoon työpaikkojen sisäilmasta (mm. toimistot, oppilaitokset, päiväkodit) voidaan päätellä, että esitetyn tavoitetaso alittaviin pitoisuuksiin päästään helposti useimmilla työpaikoilla. Naftaleenin keskipitoisuus (mediaani, $n = 1035$) oli $0,2 \mu\text{g/m}^3$ ja 89 % mittaustuloksista alitti tavoitetaso $2 \mu\text{g/m}^3$ (TTL 2016b)

7 Kirjallisuus

ACGIH (2016). The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2016): 2016 TLVs® and BEIs®. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: ACGIH.

AGS (2011). Exposure-risk relationship for benzo[a]pyrene. Committee on Hazardous Substances (AGS). http://www.baua.de/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/TRGS/pdf/910/910-benzo-a-pyrene.pdf?__blob=publicationFile&v=2

Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T (2004). Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ Health Perspect* 112: 970-978.

Armstrong B, Darnton A (2008.) Estimating reduction in occupational disease burden following reduction in exposure. *Occup Environ Med* 65: 592-596.

Arbejdstilsynet (2012). Grænseværdier for stoffer og materialer. Kööpenhamina: Arbejdstilsynet. <http://arbejdstilsynet.dk/da/regler/bekendtgorelser/g/sam-graensevaerdier-for-stoffer-og-materialer>

Arbetsmiljöverket (2015). Hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar. AFS 2015:7. Tukholma: Arbetsmiljöverket. <https://www.av.se/globalassets/filer/publikationer/foreskrifter/hygieniska-gransvarder-foreskrifter-afs2011-18.pdf>

Archibong AE, Inyang F, Ramesh A ym. (2002). Alteration of pregnancy related hormones and fetal survival in F-344 rats exposed by inhalation to benzo(a)pyrene. *Reprod Toxicol* 16: 801-808.

Ashby J, Hilton J, Deararman RJ ym. (1993). Mechanistic relationship among mutagenicity, skin sensitization, and skin carcinogenicity. *Environ Health Perspect* 101: 62-67.

Bosetti C, Boffeta P, La Vecchia C (2007). Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review 2005. *Ann Oncol* 18: 431-466.

Boström C-E, Gerde P, Hanberg A ym. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ Health Perspect* 110(S3): 451-488.

Chau N, Bertrand JP, Mur JM ym. (1993). Mortality in retired coke oven plant workers. *Br J Ind Med* 50: 127-135.

Costantino JP, Redmond CK, Beaden A (1995). Occupationally related cancer risk among coke oven workers: 30 years follow-up. *J Occup Environ Med* 37: 597-604.

Culp SJ, Gaylor DW, Sheldon WS ym. (1998). A comparison of the tumors induced by coal tar and benzo[a]pyrene in a 2-year bioassay. *Carcinogenesis* 19: 117-124.

Dodd DE, Wong BA, Gross EA, Miller RA (2012). Nasal epithelial lesions in F344 rats following 90-day inhalation exposure to naphthalene. *Inhal Toxicol* 24: 70-79.

ECB (2003). European Union Risk Assessment Report: Naphthalene. Ispra: European Chemicals Bureau.

<http://echa.europa.eu/documents/10162/4c955673-9744-4d1c-a812-2bf97863906a>

Elovaara E, Heikkilä P, Pyy L ym. (1995). Significance of dermal exposure and respiratory uptake in creosote workers: exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and urinary excretion of 1-hydroxypyrene. *Occup Environ Med* 52:196-203.

Elovaara E, Mikkola J, Mäkelä M (2007). Virtsan naftoli- ja fenantrolimäärittysten tarpeellisuus koksaamotyöntekijöiden PAH-altistumisen biomonitoinnissa ja syöpävaaran arvioinnissa. Helsinki: Työterveyslaitos. Loppuraportti Työsuojelurahastolle, hanke 104099.

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

Heikkilä P, Hämeilä M, Kuurne S ym. (1986). Kreosoottitutkimus. Työterveyslaitos - Rautatiehallitus, Helsinki, 1986. s. 22.

Heikkilä P, Hämeilä M, Pyy L, Raunu P (1987). Exposure to creosote in the impregnation and handling of impregnated wood. *Scand J Work Environ Health* 13: 431-437.

Heikkilä P, Luotamo M, Pyy L, Riihimäki V (1995). Urinary 1-naphthol and 1-pyrenol as indicators of exposure to coal tar products. *Int Arch Occup Environ Health* 67: 211-217.

Heikkilä P, Luotamo M, Riihimäki V (1997). Urinary 1-naphthol excretion in the assessment of exposure to creosote in an impregnation facility. *Scand J Work Environ Health* 23: 199-205.

HSE (2011). EH40/2005 Workplace exposure limits: containing the list of workplace exposure limits for use with the Control of substances hazardous to health regulations (as amended). Norwich: Health and Safety Executive.

<http://www.hse.gov.uk/pubns/books/eh40.htm>

HVBG (1999). BK-Report: BaP-Jahre. Sankt Augustin: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften.

IARC (1984). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol 34. Polynuclear aromatic compounds, part 3, industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding. Lyon: International Agency for Research on Cancer.

IARC (1985). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol 35. Polynuclear aromatic compounds, part 4, coal tars and derived products, shale-oils and soots. Lyon: International Agency for Research on Cancer.

IARC (2010). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.

<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>

IARC (2013). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 103. Bitumens and Bitumen Emissions, and Some N- and S-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol103/mono103.pdf>

IFA (2016). Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherungen. GESTIS- International limit values for chemical agents. Occupational exposure limits (OELs). http://limitvalue.ifa.dguv.de/Webform_gw.aspx

Karlehagen S, Andersen A, Ohlson C-G (1992). Cancer incidence among creosote-exposed workers. Scand J Work Environ Health 18: 26-29.

Keith LH (2015). The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. Polycyclic Aromatic Compounds 35: 147-160.

KEMI (2007). Competent authority report. Creosote (PT8). Document II: Risk assessment. Draft October 2007. Sundbyberg: Kemikalieinspektionen.

Moolgavkar SH, Luebeck EG, Anderson EL (1998). Estimation of unit risk for coke oven workers. Risk Anal 18: 813-825.

Moulin JJ, Portefaix P, Wild P ym. (1990). Mortality study among workers producing ferroalloys and stainless steel in France. Br J Ind Med 47: 537-543.

Moulin JJ, Clavel T, Roy D ym. (2000). Risk of lung cancer in workers producing stainless steel and metallic alloys. Int Arch Occup Environ Health 73: 171-180.

Mäkelä M, Rajala J, Niemelä T, Tuomi T (2008). Kreosootin terveysvaikutusten ehkäiseminen linjatyömailla. Oulu: Työterveyslaitos. Loppuraportti Työsuojelurahaston hankkeessa no 107228.

Mäkelä M, Hakala E, Pyy L (2001). Ihon kautta tapahtuva PAH-altistuminen koksaaamotyössä ja sen mittaaminen. Oulu: Työterveyslaitos. Loppuraportti Työsuojelurahaston hankkeessa no 99110.

NTP (1992). Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS No. 91-20-3) in B6C3F1 Mice (inhalation Studies). NTP TR 410. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program.

NTP (2000). Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS no. 91-20-3) in F344/N rats (inhalation studies). NTP TR 500. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program.

Nylund L, Heikkilä P, Hämeilä M ym. (1992). Genotoxic effects and chemical composition of creosotes. Muta Res 265: 223-236.

Olsson AC, Fevotte J, Fletcher T, Cassidy A et al. (2010). Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. Occup Environ Med 67: 98-103.

Priha E, Koistinen P, Liius R (1980) Vedeneristysalalla käytettävät bitumituotteet ja niiden terveyshaitat. Työolosuhteet 29. Helsinki: Työterveyslaitos.

Saalo A, Vainiotalo S, Kiilunen M, Tuomi T (2010) Työympäristön kemikaalien altistumismittaukset 2004–2007. Helsinki: Työterveyslaitos.

STM (2015). Sosiaali- ja terveysministeriön asetus asunnon ja muun oleskelutilan terveydellisistä olosuhteista sekä ulkopuolisten asiantuntijoiden pätevyysvaatimuksista 545/2015.

STM (2014) HTP-arvot 2014. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2014:2. Helsinki: Sosiaali- ja terveysministeriö.

Suva (2016) Grenzwerte am Arbeitsplatz 2016. Luzern: Schweizerische Unfallversicherungsanstalt.

<http://www.suva.ch/startseite-suva/praevention-suva/arbeit-suva/arbeitsmedizin-suva.htm#/grenzwert>

Swaen GMH, Slangen JJK, Volovics A ym. (1991). Mortality in coke oven plant workers in the Netherlands. Br J Ind Med 48: 130-135.

Ramesh A, Inyangb F, Lunstra DD (2008). Alteration of fertility endpoints in adult male F-344 rats by subchronic exposure to inhaled benzo(a)pyrene. Exp Toxicol Pathol 60: 269-280.

Thyssen J, Althoff J, Kimmerle G ym. (1981). Inhalation studies with benzo[a]pyrene in Syrian golden hamsters. J Natl Cancer Inst 66: 575-577.

TTL (2010) PAH-altistuminen, U-pyrenoli. Työterveyslaitoksen perustelumuuisto PAH-altistumisen biologisen altistumisindikaattiorin toimenpideraja-arvolle. <http://www.ttl.fi/fi/palvelut/turvallisempi-tyoymparisto/biomonitorointi/Documents/PAH.%20Pyrenoli.pdf>

TTL (2014) Biomonitoroinnin toimenpiderajojen tuottaminen ja biomonitorointitulosten tulkintamalli Työterveyslaitoksella. http://www.ttl.fi/fi/palvelut/turvallisempi-tyoymparisto/biomonitorointi/Documents/Toimenpideraja-arvot_biomonitorointi.pdf

TTL (2016a). Kemikaalialtistumisen biomonitorointi. Työterveyslaitos. www.ttl.fi/biomonitorointi

TTL (2016b). Työhygieenisten altistumismittausten rekisteri. Helsinki: Työterveyslaitos.

Umweltbundesamt (2013). Richtwerte für Naphthalin und Naphthalin-ähnliche Verbindungen in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsbl 56: 1448-1459.

Unwin J, Cocker J, Scobbie ym. (2006). An assessment of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. Ann Occup Hyg 50: 395-403.

Vainiotalo S, Väänänen V, Vaararinta R (2008). Measurement of 16 volatile organic compounds in restaurant air contaminated with environmental tobacco smoke. Environ Research 108:280-288.

Väänänen V (2008). Occupational exposure in paving with asphalt modified with recycled materials. Kuopio University publications C. Natural and environmental sciences 233. Dissertation, p.41.

Väänänen V, Hämeilä, M, Kontsas H, Peltonen K, Heikkilä P (2003). Air concentrations and urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving and remixing workers. Journal of Environmental Monitoring 5: 739-746.

Väänänen V, Elovaara E, Nykyri E, Santonen T, Heikkilä P (2006). Road pavers' occupational exposure to asphalt containing waste plastic and tall oil pitch. Journal of Environmental Monitoring 8:89-99.

WHO (1998) Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Geneva: World Health Organization.

WHO (2000). Air quality guidelines for Europe. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.

WHO (2010). WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Copenhagen: World Health Organization.

Wong O, Harris F (2005). Retrospective cohort mortality study and nested case-control study of workers exposed to creosote at 11 wood-relating plants in the United States. JOEM 47: 683-697.

YTV (2009). Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2008. Helsinki: YTV Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta.

ASIAANTUNTIJAT

Tämän muistion ovat toimittaneet Eero Priha, Piia Taxell, Ilpo Ahonen, Eivor Elovaara, Mauri Mäkelä, Sinikka Vainiotalo, Antti Zitting ja Tiina Santonen, 2010. Muistio on päivitetty 2012 ja 2016.