

Kemian työsuojeluneuvottelukunta

Esitys HTP-arvoksi

Keraamiset kuidut

Teolliset mineraalikuidut ovat lasimaisia (amorfisia) yksisäikeisiä kuituja joiden koostumus vaihtelee. Niistä käytetään myös nimityksiä teolliset lasimaiset kuidut ja synteettiset lasimaiset kuidut. Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa vaarallisten aineiden luettelosta (624/2001) niistä käytetään nimitystä 'Keraamiset kuidut' ja ne määritellään seuraavasti:

Keinotekoiset säännöttömästi suuntautuneet lasimaiset (silikaatti)kuidut, joiden alkalioksidi- ja maa-alkalioksidipitoisuus ($Na_2O+K_2O+CaO+MgO+BaO$) on enintään 18 painoprosenttia.

Ne ovat amorfisia silikaatteja, jotka on valmistettu lasista, kivistä tai mistä tahansa helposti sulatettavasta kuonasta. Toisin kuin asbesti, teolliset mineraalikuidut eivät halkeile pituussuunnassa halkaisijaltaan pienemmiksi säikeiksi. Katkeilemista poikittaissuunnassa lyhyemmiksi kuiduiksi ja ei-kuitumaiseksi pölyksi sen sijaan tapahtuu. Koska teollisilla mineraalikuiduilla on asbestia suurempi halkaisija niiden laskeutuminen ilmassa on asbestia nopeampaa, niin kuitupitoisuudet helposti jäävät pienemmiksi kuin asbestilla.

Tulenkestävät keraamiset kuidut ovat kuituja jotka on tarkoitettu korkeissa lämpötiloissa pysyviksi. Keraaminen kuitu koostuu tavallisesti alumiinisilikaatista. Kuituja valmistetaan kaoliinisavesta, alumiinin, piin tai muiden metallien oksideista – joskus myös muista lähtöaineista kuten oksideista ja piikarbidista tai -nitridistä. Kuitujen nimellishalkaisijat ovat välillä 1,2 – 3,5 µm. Käytössä keraamiset kuidut kuumentuvat usein yli 1000 °C lämpötiloihin jolloin tapahtuu materiaalin muuntumista kiteisiksi tuotteiksi, esim. mulliitiksi ja kristobaliitiksi.

Kuitujen biologinen aktiivisuus riippuu useista tekijöistä, josta tärkeimpiä ovat pituus, halkaisija ja hajoavuus biologisissa nesteissä. Myös kuidun pintakemiallisilla ominaisuuksilla lienee merkitystä, mutta relevanssi on hieman epäselvä vielä nykyisin.

Kuitujen pituus ja halkaisija ovat kriittisiä ominaisuuksia tarkasteltaessa niiden biologisia vaikutuksia. Jos kuitujen halkaisija on yli 3 µm, ne eivät juurikaan pääsen keuhkojen sille alueelle, jossa kaasujenvaihto tapahtuu, ja näin ollen näiden kuitujen aiheuttama pitkäaikaisvaikutusten riski on pieni (Timbrell 1965; Lippmann 1990a). Ylähengitysteiden ja ihon mekaanista ärsytystä aiheutuu kuiduista, joiden halkaisija on yli 5 µm (Milby and Wolf 1969; IPCS 1988).

Kun kuitujen pituus on suurempi kuin 200 – 250 µm, niin ne jäävät ylähengitysteihin. Yli 60 µm pituisia kuituja harvoin löydetään keuhkojen alveolialueelta (Lippmann 1990b).

Nykyisen käsityksen mukaan sellaiset kuidut, joiden pituus on sama tai suurempi kuin keuhkojen makrofaagien halkaisija (≈ 15 µm), ovat selvimmin osallisina biologisissa vaikutuksissa (McConnell 1994; Morgan, Davis et al. 1994). Jos kuidun pituus on pienempi, makrofaagi fagosytoi sen ja poistaa sen joko limahissin kuljetettavaksi kohti nielua tai imunestekanaviin. Pitkät alveolialueelle joutuneet kuidut jäävät sinne ja joutuvat alttiiksi soluvälinesteen kemiallisille vaikutuksille. Pitkistä kuiduista ne, jotka ovat suhteellisen liukoisia näissä olosuhteissa, poistuvat liukenemattomia nopeammin (Morgan, Davis et al. 1994).

Yleensä ottaen teollisten mineraalikulitujen pysyvyys alveolialueen biologisissa nesteissä on 10 – 1000 kertaa pienempi kuin asbestin. Eri kuitujen liukenemisnopeudet suhtautuvat toisiinsa seuraavasti:

asbesti > keraamiset kuidut > vuorivilla > lasikuidut ja kuonavilla.

Terveysvalutukset

Keraamiset kuidut voivat ärsyttää ihoa. Ne voivat aiheuttaa ärsytystä ylähengitysteissä (Trethowan, Burge et al. 1995).

Lockey ym. (1996) raportoivat keuhkopussimuutosten ja keraamisille kuiduille altistumisen yhteyden. Peuraplakkeja esiintyi 2,9 %:lla 652:sta työntekijällä. Niistä työntekijöistä, joiden ensimmäinen työsuhte kuitutuotannossa oli yli 20 vuotta aikaisemmin (n = 72), plakkeja esiintyi 12,5 %:lla ja taas niillä, jotka olivat olleet kuitutuotannossa yli 20 vuotta (n = 19), osuus oli 26 %. Fibroosin lisääntynyttä esiintymistä ei kuitenkaan havaittu.

Trethowan ym. (1995) löysivät keuhkojen röntgenkuvista keraamisia kuituja tuottaneilla eurooppalaisilla työntekijöillä (n=628) 13 %:lla varjostumia; esiintyvyys ei kuitenkaan korreloinut kumulatiivisen altistumisen kanssa. Samassa tutkimuksessa havaittiin hengitystieoireiden (hengästyminen, vinkuva hengitys, kuiva yskä ja tukkoinen nenä) sekä silmien ja ihon ärsytyksen lisääntyneen altistuneilla työntekijöillä. Merkittävää keuhkojen toiminta parametrien heikentymistä todettiin altistuneilla jotka olivat tupakoineet selvitystä edeltäneinä lähivuosina, merkityksellisiä muutoksia ei tupakoimattomissa havaittu.

Tilastollisesti merkittävää keuhkojen toiminnan muutoksia on havaittu (Lockey, Levin et al. 1998)

Englantilais-ranskalaisessa tutkimuksessa (Groat and et al. 1999) selvitettiin keraamisia kuituja valmistavien työntekijöiden altistumista kuiduille, vaikutuksia röntgenlöydöksiin ja keuhkojen toimintaan ja oireilua. Havaitut muutokset eivät olleet tilastollisesti merkitseviä.

Tulenkestävien keraamisten kuitujen syöpävaarallisuudesta viitteellistä epidemiologista näyttöä vain virtsateiden syöpien osalta (LeMasters ym. 2003)..

Eläinkokeiden havainnot

Rottien hengitystiealtistuksissa tulenkestävät keraamiset kuidut ovat aiheuttaneet keuhkofibroosia ja keuhkosyövän lisääntyneen ilmaantumisen (Davis, Addison et al. 1984). Toisessa tutkimuksessa (Muhle, Pott et al. 1987) ei havaittu keuhkomuutoksia, mutta yksi hamsteri sai mesoteliooman. Pigott et al. (1981) eivät havainneet rottien pitkäaikaisaltistuksen aiheuttaneen fibroosia tai keuhkosyövän ilmaantumisen lisääntymistä.

Kaksivuotisessa inhalaatiokokeessa (Pigott, Gaskell et al. 1981; ACGIH 2001) rotat altistettiin erilaisille keraamisille kuiduille (kaoliini-, zirkoni-, *high purity*- ja korkeissa lämpötiloissa käsitellyille kaoliinikuiduille) pitoisuudessa 30 mg/m³, minkä arvioitiin vastaavan kuitupitoisuutta 200 kuitua/cm³. Kuitujen halkaisija oli keskimäärin noin 1 µm ja pituus enimmäkseen yli 20 µm. Rottien lisäksi kaoliinikuiduille altistettiin myös hamstereita. Altistetuille hamstereille kehittyi fibroosi 6 kuukauden altistuksen aikana ja kokeen loppuessa 42 % oli saanut mesoteliooman. Rotat saivat fibroosin kuudessa kuukaudessa kaoliini- ja *high purity*-kuiduista, yhdeksässä kuukaudessa zirkonikuiduista ja 12 kuukaudessa "käytetyistä" kaoliinikuiduista. Keuhkosyövän ja mesoteliooman esiintyvyys lisääntyi kuiduilla lukuun ottamatta "käytettyjä" kaoliinikuituja. Vaikka mesotelioomien lukumäärät olivat pienehköjä, on niiden esiintyvyyttä pidetty biologisesti merkittävänä.

Kuituteollisuuden teettämässä tutkimuksessa rotat altistettiin kaoliinikuitu-pitoisuudelle 3, 9 tai 18 mg/m³ (vastaten 25, 75 ja 120 kuitua/cm³). Kuitujen halkaisija oli 1 µm ja pituus 30 µm. Keuhkofibroosia havaittiin 18 altistuskuukauden jälkeen pitoisuuksilla 9 ja 18 mg/m³. Keuhkosyöpien ilmaantuvuus ei lisääntynyt, sen sijaan havaittiin yksi mesoteliooma pitoisuudessa 9 mg/m³ altistetussa rotassa.

Henkitorveen annostettujen keraamisten kuitujen ei yhdessä kokeessa havaittu ole karsinogeenista (Smith, Ortiz et al. 1987).

Rotille keuhkopussiin laitettujen alumiinisilikaattikuidut lisäsivät mesoteliooman esiintymistä (Wagner, Berry et al. 1973), mutta alumiinioksiidi- ja zirkonipohjaisilla kuiduilla tällaista ei havaittu (Stanton, Layard et al. 1981).

Vatsaonteloon injektioilla annetut keraamiset alumiinisilikaattikuidut osoittautuivat karsinogeenisiksi sekä rotilla että hamstereilla (Smith, Ortiz et al. 1987) (Davis, Addison et al. 1984). Samalla tavalla annostetut keraamiset alumiinioksidikuidut eivät eräissä kokeissa aiheuttaneet rotissa keuhkofibroosia (Pigott and Ishmael 1981).

Ehdotus HTP-arvoksi

Keraamiset kuidut ovat olleet laajalti käytössä vasta 1970-luvulta lähtien. Työntekijöiden altistumiset ovat vielä suhteellisen lyhyitä, joten terveysvaikutuksia, joiden muodostumisviipeiksi (latensseiksi) oletetaan 20 - 30 vuotta altistumisen alkamisesta, on vaikea määrittää. Pitkäaikaisrottakokeissa nämä kuidut ovat aiheuttaneet keuhkofibroosia, keuhkopussin paksuuntumista, keuhkosyöpää ja mesotelioomaa. Epidemiologiset havainnot ovat epämääräisempiä, mutta kun otetaan huomioon useimpien työntekijöiden suhteellisen lyhyet altistumisjaksot, on epärealistista odottaa tehtyjen selvitysten voineen osoittaa pahanlaatuisten kasvainten ja fibroosin lisääntyneen esiintymisen. Keuhkopussin paksuuntumisen latenssiaika on lyhempi, ja vaikutus onkin havaittu lämmönkestäville keraamisille kuiduille altistuneissa työntekijöissä. Lisäksi esiintyy keuhkotoimintojen muutoksia altistuneissa, tupakoivissa työntekijöissä.

Havainnot ovat hälyttäviä etenkin kun tiedetään lämmönkestävien keraamisten kuitujen olevan pysyvämpiä kuin muiden teollisten mineraalikulitujen biologisessa ympäristössä, ja niiden olevan kooltaan keuhkorakkuloihin päätyviä. Näin ollen katsotaan lämmönkestävien keraamisten kuitujen olevan toksisuudeltaan muiden teollisten mineraalikulitujen ja asbestikulitujen välimaastossa, luultavasti vielä lähempänä asbestia potentiaaliselta ihmistoksisuudeltaan.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta ehdottaa, että sosiaali- ja terveysministeriö vahvistaisi keraamisten kuitujen pitkäaikaisen altistuksen HTP-arvoksi 0,2 kuitua/cm³ vertailuaikana 8 tuntia. Mittamenetelmänä ehdotetaan käytettäväksi asbestipölymittauksissa vakiintunutta menetelmää.

Neuvottelukunta ehdottaa, että HTP-arvon soveltamisala rajoitettaisiin sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (624/2001) syöpää aiheuttavien aineiden ryhmään 2 luokiteltuihin keraamisiin kuituihin.

Taulukko 1. Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu teollisille mineraalikuliduille (vuoden 2000 tilanne)

Asettaja	kuitua/cm ³	mg/m ³	Kommentti
Suomi		10	epäorgaaninen pöly; hengittyvä jae

Tanska	1		
Norja	1		
Ruotsi	1		
Saksa	0,25		liukenemattomat
Hollanti	1		
Englanti	2	5	
Italia	< 1	5	5 mg/m ³ kokonaispölylle, jos kuidun halkaisija < 3 µm
Australia	0,5	2	0,5 kuitua/cm ³ kaikki teolliset mineraalikuidut;
Itävalta	0,5		2 mg/m ³ kuitumaisille pölyille yleensä
Ranska	1		alveolijae
Japani		2,9	eristevillat
Sveitsi	0,5		minkä tahansa pölyn alveolijae
ACGIH	0,2		keraamiset kuidut
USA	0,5		keraamiset kuidut, OSHA:n ja kuituteollisuuden suositus
NIOSH	0,5		REL: Recommended Exposure Limit
EU	-	-	
Ehdotus	0,2		keraamiset kuidut

Kirjallisuus

ACGIH (2001). Synthetic vitreous fibers. Documentations of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati, American Conference of Governmental Industrial Hygienists,.

Davis, J. M. G., J. Addison, et al. (1984). The pathological effects of fibrous ceramic aluminium silicate glass administered to rats by inhalation or peritoneal injection. Biological effects of man-made fibres : proceedings of a WHO-IARC conference, Copenhagen, 20-22 April 1982.Vol. 2. Sessions 6-9 and annexes. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe: 303-322.

Groat, S. and *et al.* (1999). Epidemiological research in the European ceramic fibre industry 1994-1998. Vol.1. Edinburgh.

IPCS (1988). Man-made mineral fibres. Geneva, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization.

LeMasters, G.K., J.E. Lockey (2003). Mortality of workers occupationally exposed to refractory ceramic fibers. J Occup Environ Med **45** (4): 440-450.

Lippmann, M. (1990a). "Effects of fiber characteristics on lung deposition, retention, and disease." Environ Health Perspect **88**: 311-7.

Lippmann, M. (1990b). "Man-made mineral fibers (MMMMF): human exposures and health risk assessment." Toxicol Ind Health **6**(2): 225-46.

Lockey, J., G. LeMasters, et al. (1996). "Refractory ceramic fiber exposure and pleural plaques." Am J Respir Crit Care Med **154**(5): 1405-10.

- Lockey, J. E., L. S. Levin, et al. (1998). "Longitudinal estimates of pulmonary function in refractory ceramic fiber manufacturing workers." Am J Respir Crit Care Med **157**(4 Pt 1): 1226-33.
- McConnell, E. E. (1994). "Synthetic vitreous fibers--inhalation studies." Regul Toxicol Pharmacol **20** (3 Pt 2): S22-34.
- Milby, T. H. and C. R. Wolf (1969). "Respiratory tract irritation from fibrous glass inhalation." J Occup Med **11**(8): 409-10.
- Morgan, A., J. A. Davis, et al. (1994). "Effect of chemical composition on the solubility of glass fibres *in vivo* and *in vitro*." Ann Occup Hyg **38 (Suppl. 1)**: S22-S34.
- Muhle, H., F. Pott, et al. (1987). "Inhalation and injection experiments in rats to test the carcinogenicity of MMMF." Ann Occup Hyg **31**(4B): 755-64.
- NIOSH (2006). Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Refractory Ceramic Fibers. NIOSH Publication No. 2006-123. NIOSH Publication No. 2006-123: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2006-123/>
- Pigott, G. H., B. A. Gaskell, et al. (1981). "Effects of long term inhalation of alumina fibres in rats." Br J Exp Pathol **62**(3): 323-31.
- Pigott, G. H. and J. Ishmael (1981). "An assessment of the fibrogenic potential of two refractory fibres by intraperitoneal injection in rats." Toxicol Lett **8**(3): 153-63.
- Smith, D. M., L. W. Ortiz, et al. (1987). "Long-term health effects in hamsters and rats exposed chronically to man-made vitreous fibres." Ann Occup Hyg **31**(4B): 731-54.
- Stanton, M. F., M. Layard, et al. (1981). "Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphibole asbestoses and other fibrous minerals." J Natl Cancer Inst **67**(5): 965-75.
- Timbrell, V. (1965). "Human exposure to asbestos: dust controls and standards. The inhalation of fibrous dusts." Ann N Y Acad Sci **132**(1): 255-73.
- Trethowan, W. N., P. S. Burge, et al. (1995). "Study of the respiratory health of employees in seven European plants that manufacture ceramic fibres." Occup Environ Med **52**(2): 97-104.
- Wagner, J. C., G. Berry, et al. (1973). "Mesotheliomata in rats after inoculation with asbestos and other materials." Br J Cancer **28**(2): 173-85.