

# PALLADIUM JA SEN YHDISTEET

## HTP-arvon perustelumuuistio

### Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No	7440-05-3 (metalli) 7647-10-1 (palladiumkloridi)
EEC No	-
EINECS No	231-115-6 (metalli)
Kaava	Pd (metalli) PdCl <sub>2</sub> (palladiumkloridi)
Atomi-/molekyylipaino	106,42 (metalli) 177,32 (palladiumkloridi)
Sulamispiste	1554°C (metalli) 678-680°C (palladiumkloridi)
Kiehumispiste	3167 °C (metalli)
Tiheys	12,02 (metalli) 4,0 (palladiumkloridi)
Muuntokerroin	1 ppm = 4,422 mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,226 ppm

Palladium on platinametalleihin kuuluva teräksenharmaa taottava hajuton metalli, joka voi esiintyä myös mustana, sienimäisenä massana. Se ei liukene veteen, mutta liukenee kuningasveteen. Palladiumkloridi esiintyy tummanruskeina kiteinä, jotka liukenevat veteen.

Varoitusmerkit	-
R-lauseet	-

### Esiintyminen ja käyttö

Palladiumia käytetään katalyyttinä rikkihapon valmistukseen, petrokemian teollisuudessa sekä autoteollisuudessa. Lisäksi sitä käytetään elektroniikassa, kellojen rattaissa, avaruuspeilien pinnassa ja hammaslaboratorioissa sekä koruissa.

Palladiumkloridia käytetään valokuvauksessa, pintakäsittelyssä, katalyyttien valmistuksessa sekä analytiikassa.

Jalometallipitoisuudet katalyysaattorien valmistuksessa ja autokorjaamoissa olivat suomalaisessa tutkimuksessa matalat (Kiilunen työtovereineen, 2002). Jalometallien tuotannossa yleisilman keskimääräinen palladiumpitoisuus oli 1,8 mikrogrammaa kuutiometrissä, katalyysaattorien valmistuksessa 0,1 mikrogrammaa kuutiometrissä ja autonkorjauksessa alle 0,01 mikrogrammaa kuutiometrissä ilmaa.

Platinametallien jalostuksessa palladiumin työilmapitoisuudeksi on 1940-luvulla julkaistussa tutkimuksessa mitattu alle 5 mikrogrammaa kuutiometrissä ilmaa ja palladiumsuolojen käsittelyssä ylimmillään 32 mikrogrammaa kuutiometrissä ilmaa (EHC, 2002). Kaivostoiminnassa palladiumpitoisuudet Kanadassa 1970-luvulla ovat olleet korkeimmillaan 0,29 mikrogrammaa kuutiometrissä ilmaa (EHC, 2002). Platina- ja palladiumjalostamossa Yhdysvalloissa mitattiin 1970-luvulla 0,001-0,36 mikrogrammaa palladiumia kuutiometrissä ilmaa (EHC, 2002). Vuonna 1996 oli palladiumyhdisteitä käsittelevässä teollisuudessa Englannissa työilmapitoisuus 0,4-11,6 mikrogrammaa palladiumia kuutiometrissä ilmaa keskipitoisuuden ollessa 4,81 mikrogrammaa kuutiometrissä (EHC, 2002).

Italialaisessa tutkimuksessa katalyyttien tuotantolaitoksella korkein liukoisten palladiumyhdisteiden työilmapitoisuus oli 1,66 mikrogrammaa kuutiometrissä

ilmaa. Henkilökohtaisessa näytteessä suurin palladiumpitoisuus oli 7,90 mikrogrammaa kuutiometrissä jalostamossa (Violante työtovereineen, 2005).

## Aineenvaihdunta

Suun kautta saatu palladium ei juurikaan imeydy, joten se poistuu lähes täysin ulosteen mukana. Laskimoon annettu palladium konsentroituu etenkin pernaan, munuaisiin, keuhkoihin, luustoon ja maksaan. Henkitorveen annettu palladium konsentroituu eniten keuhkoihin, sekä lisäksi pernaan, munuaisiin, luustoon ja maksaan. Sen puoliintumisajaksi on kokeellisesti saatu 5 päivää (EHC, 2002).

Suomalaisessa tutkimuksessa havaittiin viivästynyt palladiumin erityis virtsaan. Altistumattomien suomalaisten viitearvoksi palladiumille virtsassa on saatu 70 nmol/l. Katalysaattorien valmistuksessa suurimmat mitatut pitoisuudet olivat 340 nmol palladiumia/l. Myös autokorjaamoissa esiintyi palladiumin altistumattomien arvon ylityksiä. Altistumisen seuraamiseksi on suositeltu virtsamäärityksen tekemistä työviikon jälkeisenä aamuna annetusta näytteestä (Kiilunen työtovereineen, 2002).

Altistumattomien virtsan palladiumpitoisuus on luultavasti alle 0,3 mikrogrammaa litrassa (EHC, 2002). Hammahuoltotyössä oli italialaisilla tutkituilla keskimäärin 0,12 mikrogrammaa palladiumia litrassa virtsaa korkeimman arvon ollessa 0,61 mikrogrammaa palladiumia litrassa (Iavicoli työtovereineen, 2004). Amerikkalaisessa platina- ja palladiumjalostamossa työntekijöillä oli virtsassa keskimäärin 1,07 mikrogrammaa palladiumia litrassa huippuarvon ollessa 7,41 mikrogrammaa litrassa (EHC, 2002).

## Terveysvaikutukset

### Ihmisiä koskevat tiedot

Palladium voi ärsyttää silmiä, ihoa ja hengitysteitä. Nieltyinä se voi aiheuttaa ruuansulatuskanavan ärsytystä, johon liittyy pahoinvointia, oksentelua ja ripulia (Acros Organics, 2000).

Palladiumkloridi ja eräät muut palladiumyhdisteet voivat ärsyttää ihoa, silmiä ja hengitysteitä (Metalsamerica/PPBTechnologies, 2000; EHC, 2002).

Palladium voi aiheuttaa allergista ihottumaa ((Flint, 1998; Cristaudo työtovereineen, 2004; Kanerva työtovereineen, 1998; Suhonen ja Kanerva, 2001 ). Osa tapauksista on ollut työperäisiä, kuten kemisteillä ja metallityöntekijällä (Munro-Ashman työtovereineen, 1969; Rebandel ja Rudzki, 1990; Hackel työtovereineen, 1991; *Watsky, 2007*). Se voi aiheuttaa ristireaktioita nikkelin kanssa ja nikkeli-allergiset saattavat olla riskiryhmä palladiumallergialle (Wataha ja Hanks, 1996; Kielhorn työtovereineen, 2002).

Palladium voi aiheuttaa tai pahentaa myös hengitystieallergiaa, kuten astmaa, allergista nuhaa ja silmien sidekalvotulehdusta (Merget, 1991; Daenen työtovereineen, 1999; Yoshida työtovereineen, 1999; Gamelin työtovereineen, 2000). Työperäisiä hengitystieallergioita on kuvattu mm. metallityöntekijöillä. Viidessä ranskalaisessa työperäisessä tapauksessa jalometallien käsittelylaitoksessa hengitystieallergian saaneet olivat keskimäärin 30-vuotiaita ja viiveaika oli keskimäärin 7-8 vuotta (vaihteluväli 3-13 vuotta). Herkistymistä on tapahtunut näiden tutkimusten mukaan sekä palladiummetallille että sen suoloille, kuten palladiumkloridille.

Hammasteknisissä töissä sen on kuvattu aiheuttavan pölykeuhkon riskin (Augthun työtovereineen, 1991; Bucci työtovereineen, 1997 ).

Opiskelijoilla tehdyssä tutkimuksessa havaittiin kilpirauhasen sairauksista kärsivillä muita korkeampi virtsan palladiumpitoisuus (Helm, 2002).

### Eläinkokeiden havainnot

Palladiumsuolat voivat ärsyttää ihoa ja silmiä. Palladiumkloridin välitöntä myrkyllisyyttä suun kautta kuvaava LD50 on eri lähteiden mukaan 200 - 2704 mg/kg.

Henkitorveen annettu kerta-annos 50 mg palladiumpölyä vastaten noin 143 mg palladiumia/kg aiheutti kuuden kuukauden seuranta-ajan jälkeen rotille keuhkojen tulehdusmuutoksia (Augthun työtovereineen, 1991).

### HTP-arvon perusteet

Platinaryhmän metalleista metalliselle platinalle on voimassa HTP-arvo 1 mg/m<sup>3</sup> ja liukoille platinayhdisteille 0,002 mg/m<sup>3</sup>. Rodiumille on 0,1 mg/m<sup>3</sup> metallin pölylle ja huuruille sekä 0,001 mg/m<sup>3</sup> liukoille suoloille. Palladiumilla tehdyt tutkimukset eivät sinänsä anna riittävää perustaa raja-arvon asettamiselle, mutta tarvittaessa analogiaa platinan ja rodiumin kanssa voitaneen harkita suuruusluokkatason arvioimiseksi, jolloin palladiummetallin HTP-arvo asettuisi alueeseen 0,1-1 mg/m<sup>3</sup> ja liukoisten palladiumsuolojen alueeseen 0,001 - 0,002 mg/m<sup>3</sup> kahdeksan tunnin vertailuaikana.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että palladiumin haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää asettamalla metallisen palladiumin HTP-arvoksi 0,5 mg/m<sup>3</sup> ja palladiumin liukoisten yhdisteiden HTP-arvoksi 0,0015 mg/m<sup>3</sup>, kummatkin kahdeksan tunnin vertailuaikana.

## Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa ei ole voimassa työilman palladiumpitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	
Suomi	2005	-	-	-	-	-	-	-
Ruotsi	2005	-	-	-	-	-	-	-
Norja	2003	-	-	-	-	-	-	-
Tanska	2005	-	-	-	-	-	-	-
Hollanti	2006	-	-	-	-	-	-	-
Saksa	1999	-	-	-	-	-	-	-
Englanti	2005	-	-	-	-	-	-	-
ACGIH	2005	-	-	-	-	-	-	-
EU	2004	-	-	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2009	-	0,5	-	-	-	-	metalli
			0,0015					liukoiset yhdisteet

## Viitteet

- Acros Organics (2000): Palladium, Material Safety Data Sheet, 5 s
- Augthun M, Kirkpatrick C ja Schyma S (1991): Studies on the Pneumoconiosis Risk of Dental Laboratory Technicians due to Palladium Particles in the Dust, Dtsch Zahnaerztl Z 46, 519-522
- Bucci R, Calamo-Specchia F ja Zeffiro G (1997): A Review of Palladium Risks in Dental Practice, Igiene Moderna 107, 105-113
- Cristaudo A, Severino V, Castellano G ja muut (2004): Occupational Hypersensitivity to Platinum Group Elements (Abstract), Contact Dermatitis 50, 209
- Daenen M, Rogiers P, Van de Walle ja muut (1999): Occupational Asthma Caused by Palladium, Eur Resp J 13, 213-6
- EHC (2002): Palladium. Environmental Health Criteria 226, WHO, Geneve, 201 s
- Flint G (1998): A Metallurgical Approach to Metal Contact Dermatitis, Contact Dermatitis 39, 213-221
- Gamelin L, Garnier R, Rosenberg N ja muut (2000): Rhinite et asthme professionnelles au palladium, Arch Mal Prof 61, 521
- Hackel H, Miller K, Elsner P ja muut (1991): Unusual Combined Sensitisation to Palladium

and Other Metals, Contact Dermatitis 24, 131-157

- Helm D (2002): Association between Palladium Urinary Concentrations and Diseases of the Thyroid and the Immune System, Sci Total Environ, 299, 247-9
- Iavicoli I, Carelli G, Lajolo C ja muut (2004): Biomonitoring of Titanium, Mercury, Platinum, Rhodium and Palladium in Dental Health Care Workers, Occup Med 54, 564-566
- Kanerva L, Kerosuo H, Kullaa A ja muut (1996): Allergic Patch Test Reactions to Palladium Chloride in Schoolchildren, Contact Dermatitis 34, 39-42
- Kielhorn J, Melberg C, Keller D ja muut (2002): Palladium – A Review of Exposure and Effects to Human Health, Int J Hyg Environ Health 205, 417-432
- Kiilunen M, Vanhala E ja Tossavainen A (2002): Platina-altistuminen Suomessa, Työterveyslaitos, Työsuojelurahaston hanke no 99298, Helsinki 58 s
- Merget R (1991): Asthma bronchiale through Metal Compounds, A Doctoral Thesis, JW Goethe University, Frankfurt am Main,
- Metalamerica/PPBTechnologies (2000): Palladium Chloride. Material Safety Data Sheet, 2 s
- Munro-Ashman D, Munro D ja Hughes T (1969): Contact Dermatitis from Palladium, Dermatol Soc 55, 196-197
- Rebandel P ja Rudzki E (1990): Allergy to Palladium, Contact Dermatitis 23, 121-122
- Suhonen R, ja Kanerva L (2001): Allergic Contact Dermatitis Caused by Palladium on Titanium Spectacle Frames, Contact Dermatitis 44, 257-8
- Wataha J ja Hanks C (1996): Biological Effects of Palladium and Risk of Using Palladium in Dental Casting Alloys, J Oral Rehabil 23, 309-20
- Watsky K (2007): *Occupational Allergic Contact Dermatitis to Platinum, Palladium, and Gold*, Contact Dermatitis 57, 382-3
- Violante N, Petrucci F, Senofonte O ja muut (2005): Assessment of Workers' Exposure to Palladium in a Catalyst Production Plant, J Environ Monit 7, 463-8
- Yoshida S, Sakamoto H, Mikami H ja muut (1999): Palladium Allergy Exacerbating Bronchial Asthma, J Allergy Clinical Immunology 103, 1211-1212