



Työterveyslaitos

TAVOITETASO TY02-2012

19.6.2012

[www.ttl.fi/tavoitetasot](http://www.ttl.fi/tavoitetasot)

## Kromi(VI)-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

1 Kromi (VI)-yhdisteiden esiintyminen, käyttö ja ominaisuudet .....	2
2 Kromiyhdisteiden käyttöä koskeva lainsäädäntö .....	4
3 Työperäinen altistuminen .....	5
3.1 Altistuneiden määrä ja altistavimmat ammatit .....	5
3.2 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla .....	5
3.3 Muut altistumistutkimukset työympäristössä .....	5
4 Terveysvaikutukset .....	6
4.1 Karsinogeenisuus/genotoksisuus .....	6
4.2 Ihovaikutukset .....	7
4.3 Hengitystieärsytys ja astma .....	7
4.4 Vaikutus lisääntymiserveytyteen ja kehitystoksisuus .....	7
4.5 Kromi(VI) ja sen yhdisteet ammattitaudin aiheuttajina .....	8
5 Työntekijöiden altistumisen arviointi ja hallintakeinot .....	8
5.1 Altistumisen arviointi .....	8
5.2 Altistumisen hallintakeinot .....	8
6 Ehdotus kromi(VI)-yhdisteiden tavoitetasoksi .....	9
7 Kirjallisuus .....	10

## YHTEENVETO

### Ehdotetut ohjearvot ja tavoitetasot:

#### Tavoitetaso ja nykyinen HTP-arvo

Aine tai aineryhmä	Altistumisen tavoitetaso	Yleinen teollisuustaso (työilma)	HTP-arvo
	8 h, mg Cr(VI)/m <sup>3</sup>	8 h, mg Cr(VI)/m <sup>3</sup>	8 h, mg Cr(VI)/m <sup>3</sup>
Kromi(VI)-yhdisteet	0,0005	0,001	0,005

## 1 Kromi (VI)-yhdisteiden esiintyminen, käyttö ja ominaisuudet

Kromi (Cr) esiintyy monissa teollisuudessa käytettävissä aineissa sekä metallisena että kolmi- ja kuusiarvoisina yhdisteinä. Kromimetalli on kovaa ja korroosiota kestävä. Kromi on pääseosaine (vähintään 12 %) ruostumattomassa teräksessä. Ruostumatonta terästä käytetään laajasti teollisuudessa ja rakenteissa. Sitä työstettäessä syntyy hiukkasia ja huujuja, joiden koostumukseen käytettävät työstötekniikat vaikuttavat.

**Terästen hitsaussavut/huurut ovat monimutkaisia seoksia ja niiden ilmapitoisuuksille on Työterveyslaitos ehdottanut tavoitetasoja omassa erillisessä muistiossaan.**

Kromaatti-ioneja ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) sisältäviä yhdisteitä kutsutaan kromaateiksi. Monet kromaattit ovat värikkäitä ja niitä käytetään väriaineina. Kromaatti-ionissa kromilla on sen korkein mahdollinen hapetusluku +VI, jonka takia kromaattit ovat voimakkaita hapettimia. Niitä käytetään kemianteollisuudessa, metallurgiassa, veden puhdistuksessa ja laboratoriokemikaalina. Natriumkromaatti, kaliumkromaatti ja ammoniumkromaatti liukenevat veteen hyvin. Sen sijaan kromaattiyhdisteet, joissa kationina on raskasmetalli, lantanidi tai maa-alkalimetalli, ovat veteen vain hieman liukoisia. Kromaattien lisäksi myös kromitrioksidi eli kromihappo sisältää kuudenarvoisen kromin.

Kromipinnoituksella saadaan metalliesineiden pinnat säilymään hapettumattomina ja kirkkaina, minkä vuoksi pinnoitusta on käytetty korvaamaan kokonaan ruostumattomasta teräksestä tehtyjä tuotteita. Elektrolyyttisessä pintakäsittelyssä käytetään pääasiassa kromaatteja ja kolmiarvoisia kromiyhdisteitä. Kromaattiliuos valmistetaan liuottamalla kromi(VI)trioksidia veteen, jolloin muodostuu kromihappoa. Kromihappokylpyä käytetään erityisesti kovakromauksessa, muissa sovellutuksissa on käytössä myös kolmiarvoisia kromiyhdisteitä. Kromaatteja käytetään myös erikoismenteissa.

Ruostumattoman terästen hitsauksessa muodostuvien huujujen määrä ja koostumus on riippuvainen käytetystä hitsaustekniikasta. Puikkohitsauksessa ja MAG-täytelankahitsauksessa huujuja muodostuu enemmän kuin MIG/MAG-hitsauksessa umpilangalla. TIG-, plasma- ja jauhekaarihitsauksessa huujujen muodostuminen on vähäistä. Hitsaushuujujen kromi (VI)-pitoisuus on ruostumattoman teräksen MIG/MAG-hitsauksessa noin 1 - 2 %, puikkohitsauksessa 2 - 6 % ja MAG-täytelankahitsauksessa 0,3-2 % (Lukkari 2006).

Kromaattit ja muut kromi(VI)-yhdisteet ovat työpaikkojen yleisimpiä karsinogeenisiä aineita.

### **Suomessa käytettyjä kromi(VI)-yhdisteitä ovat mm.:**

**Kromitrioksidi**,  $\text{CrO}_3$ , CAS no. 1333-82-0  
Synonyymejä: kromioksidi, kromi(VI)oksidi

**Natriumkromaatti**,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , CAS no. 7775-11-3  
Synonyymejä: natriummonokromaatti, di-natriumtetraoksidi

**Natriumdikromaatti**,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , CAS no. 10588-01-9  
Synonyymejä: Di-natriumdikromaatti, di-natrium-dikromaatti

**Ammoniumdikromaatti**,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , CAS no. 7789-09-5

Synonyymejä: Ammoniumdikromaatti, di-ammoniumdikromaatti

**Kaliumdikromaatti**,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , CAS no. 7778-50-9

Synonyymejä: Kaliumbikromaatti, di-kaliumdikromaatti

**Käyttö ja luokitukset**

**Kromitrioksidi**

EU luokitus	Pääasiallisimmat käyttötarkoitukset Suomessa*)
Ox.Sol. 1, H271; Carc. 1A, H350; Muta 1B., H340; Repr. 2, H361f; Acute Tox. 2, H330; Acute Tox. 3, H311; Acute Tox. 3, H301, STOT RE 1, H372; Skin Corr. 1A, H314; Resp. Sens. 1, H334; Skin Sens. 1, H317; Aquatic Acute 1, H400; Aquatic Chronic 1, H410	Metallien pintakäsittelyssä ja nahka-teollisuudessa, sinkin ja alumiinin kromatoinnissa, korroosionestoaineena, kiinnittymisen estoaineena, laboratorio- ja synteetikemikaalina sekä puutavaran painekyllästyksessä käytettävissä lahonsuoja-aineissa.

**Natriumkromaatti**

EU luokitus	Pääasiallisimmat käyttötarkoitukset Suomessa*)
Carc. 1B, H350; Muta. 1B, H340; Repr. 1B, H360FD, Acute Tox. 2, H330; Acute Tox. 3, H301; STOT RE 1, H372; Acute Tox. 4, H312; Skin Corr. 1B, H314; Resp. Sens. 1, H334, Skin Sens. 1, H317; Aquatic Acute 1; H400; Aquatic Chronic 1, H410	Maalinpoistoaineissa lentokone-teollisuudessa.

**Natriumdikromaatti**

EU luokitus	Pääasiallisimmat käyttötarkoitukset Suomessa*)
Ox. Sol. 2, H272; Carc. 1B, H350; Muta. 1B, H340; Repr. 1B, H360FD, Acute Tox. 2, H330; Acute Tox. 3, H301; STOT RE 1, H372; Acute Tox. 4, H312; Skin Corr. 1B, H314; Resp. Sens. 1, H334, Skin Sens. 1, H317; Aquatic Acute 1; H400; Aquatic Chronic 1, H410	Sinkin kromauksessa ja passivoitinkylvyssä, ainesosana puunsuoja-aineissa sekä kuitupigmenttien ja muiden kromikemikaalien valmistuksessa. Myös natriumkloraattielektrolyysin käyttöliuoksessa ja hapettimena orgaanisissa synteeseissä.

**Ammoniumdikromaatti**

EU luokitus	Pääasiallisimmat käyttötarkoitukset Suomessa*)
Ox. Sol. 2, H272; Carc. 1B, H350; Muta. 1B, H340; Repr. 1B, H360FD, Acute Tox. 2, H330; Acute Tox. 3, H301; STOT RE 1, H372; Acute Tox. 4, H312; Skin Corr. 1B, H314; Resp. Sens. 1, H334, Skin Sens. 1, H317; Aquatic Acute 1; H400; Aquatic Chronic 1, H410	Laboratoriokemikaalina ja passivointiaineena metalleille.

**Kaliumdikromaatti**

EU luokitus	Pääasiallisimmat käyttötarkoitukset Suomessa*)
Ox. Sol. 2, H272; Carc. 1B, H350; Muta. 1B, H340; Repr. 1B, H360FD, Acute Tox. 2, H330; Acute Tox. 3, H301; STOT RE 1, H372; Acute Tox. 4, H312; Skin Corr. 1B, H314; Resp. Sens. 1, H334, Skin Sens. 1, H317; Aquatic Acute 1; H400; Aquatic Chronic 1, H410	Pikatesteissä, metallien pintakäsittelyssä passivointiaineena, hopean kromatoinnissa sekä laboratoriokemikaalina.

\*) Tuoterekisteritiedot Suomessa, 2009, TUKES

**2 Kromiyhdisteiden käyttöä koskeva lainsäädäntö**

Kromin määrää sementissä rajoitettiin vuonna 1987 ja edelleen vuonna 2000. Sementtituotteet eivät saa sisältää veteen sekoitettuna enemmän kuin 2 mg/kg (2 ppm) vesiliukoista kuusiarvoista kromia sementin kokonaiskuivapainosta (2004/21/EY; VNa 514/2004).

Kromitrioksidia on käytetty puunkyllästämiseen tarkoitettussa kupari-kromi-arseenikyllästysaineessa (CCA-kylläste). Vuonna 2004 voimaan tullut CCA-käsitellyn puutavaran käyttörajoitus (VNa 440/2003) kyllästeen arseenipitoisuuden takia on samalla vähentänyt altistumista kromi(VI)-yhdisteille.

Vuonna 2004 on voimaan tullut kromi(VI)-yhdisteitä koskeva rajoitus (VNa 853/2004), jonka tarkoituksena on vähentää sähkö- ja elektroniikkalaitteista peräisin olevien jätteiden määrää ja haitallisuutta. Samoin kuudenarvoisen kromin käyttöä on rajoitettu ajoneuvoissa (VNa 572/2003). Myös romuajoneuvoja koskeva EU-direktiivi 2000/53/EY ja muutos 2005/673/EY tähtäävät kromi(VI)-yhdisteiden käytön vähentämiseen.

Tiettyjen kromi(VI)-yhdisteiden (mm. kromitrioksidi) käyttö EU:ssa on luvanvaraista (<https://echa.europa.eu/fi/authorisation-list>).

### 3 Työperäinen altistuminen

#### 3.1 Altistuneiden määrä ja altistavimmat ammatit

Suomessa kromi(VI)-yhdisteille altistuu 25 000–30 000 työntekijää. Vuonna 2009 ilmoitettiin ASA-rekisteriin 7320 kromi(VI)-yhdisteille työssään altistuvaa henkilöä, joista valtaosa oli hitsaajia ja kaasuleikkaajia, levyseppiä, koneiden asentajia ja korjaajia. Kromi(VI)-yhdisteille altistuvat myös mm. metallin pintakäsittelijät, putkiasentajat, rakennustyöntekijät ja sotilaat (Saalo ym. 2011). Kromaatteja käytetään lisäksi väriaineina, mutta väriaineille altistuvien määrä on selkeästi pienempi (Kiilunen 2011).

#### 3.2 Altistumistasot suomalaisilla työpaikoilla

Työterveyslaitoksen altistumismittausrekisterin mukaan vuosina 2004 - 2007 työpaikoilla mitatut **kromaattipitoisuudet** (n = 229) jäivät 95 prosenttisesti alle 0,03 mg/m<sup>3</sup>. Keskiarvopitoisuus samana aikana oli 0,007 mg/m<sup>3</sup> ja mediaanipitoisuus 0,001 mg/m<sup>3</sup> kromaattina. HTP-arvon 0,05 mg/m<sup>3</sup> (kromaattina) ylityksiä oli 5 kappaletta hitsauksessa. Tuloksia ei ole eroteltu mittauspaikan (hengitysvyöhyke/kiinteä piste) välillä (Saalo ym. 2010). Vuosien 2008 - 2012 aikana työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä tehtyjen kromaattimittausten (n = 73) keskiarvopitoisuus oli 0,024 mg/m<sup>3</sup>, mediaanipitoisuus 0,004 mg/m<sup>3</sup>, 95 persentiili 0,117 mg/m<sup>3</sup>, 75 persentiili 0,0018 mg/m<sup>3</sup> ja maksimipitoisuus 0,78 mg/m<sup>3</sup>. HTP-arvon ylityksiä oli neljä kappaletta hitsaustyössä. Mittauksista oli vain kaksi suojaimen sisäpuolelta ja pitoisuudet jäivät näissä 0,0001 mg/m<sup>3</sup> kromaattia tasolle. Vastaavat pitoisuudet kiinteistä pisteistä olivat (n = 138) keskiarvo 0,013 mg/m<sup>3</sup>, mediaani 0,0002 mg/m<sup>3</sup>, 95 persentiili 0,019 mg/m<sup>3</sup>, 75 persentiili 0,0024 mg/m<sup>3</sup> ja maksimi 0,81 mg/m<sup>3</sup>. Viidessä mittauksessa ylittyi HTP-arvo 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Ylityksistä kaksi mitattiin kunnostustöissä (0,17 ja 0,23 mg/m<sup>3</sup>), yksi pintakäsittelyssä (0,18 mg/m<sup>3</sup>), konepajassa (0,052 mg/m<sup>3</sup>) ja hitsauksessa 0,81 mg/m<sup>3</sup>. Näytteet tulivat konepajateollisuudesta ja rakennusteollisuudesta.

Tarkasteltaessa työntekijöiden altistumista biologisten mittausten valossa viimeisen kymmenen vuoden aikana on mediaani- ja keskiarvopitoisuudet olleet 0,03 µmol/l ja 0,05 µmol/l tasolla, mutta 95 prosentin pitoisuus on laskenut 0,27 µmol/l tasosta vuonna 2001 0,12 µmol/l tasolle vuonna 2010 (Kiilunen 2010). Vuonna 2011 mediaanipitoisuus oli 0,01 µmol/l, keskiarvopitoisuus 0,03 µmol/l, 95 prosentin taso 0,13 µmol/l ja maksimipitoisuus 2,30 µmol/l. Viidentoista työntekijän virtsan kromipitoisuus ylitti 0,30 µmol/l tason vuonna 2011: 8 hitsaajaa, 3 pinnoittajaa/pintakäsittelijää, kaksi metallimiestä ja yksi polttoleikkaaja. Yhden työtehtävä oli tuntematon. Vuonna 2011 edelleen 7,6 % tehdyistä altistumismittauksista ylitti 0,10 µmol/l tason. Virtsan kromin tavoitetaso 0,01 µmol/l ylitti 53 % mittauksista. Vuonna 2010 vastaava luku oli 57 %. Keskimääräinen altistumistaso on laskenut edelleen.

#### 3.3 Muut altistumistutkimukset työympäristössä

Lurie ja Wolfe (2002) kokosivat kromi(VI)-mittauksia (n = 813) USA:n OSHA:n tietokannasta tutkimusartikkeliin. Vuosina 1990 - 2000 tehtyjen mittausten mediaani oli CrO<sub>3</sub>:na mitattuna 10 µg/m<sup>3</sup> (vaihteluväli 0,00001 - 13, 96 mg/m<sup>3</sup>) ja keskiarvo 0,266 mg/m<sup>3</sup>. Mittauksista 34,8 % oli

saatu elektrolyyttisestä pintakäsittelystä ja hionnasta. Lentokoneteollisuudesta mittauksia oli 4,9 %. Mikään muu työtehtävä/toimiala ei käsittänyt yli 3 %:a mittauksista.

## 4 Terveysvaikutukset

### 4.1 Karsinogeenisuus/genotoksisuus

Fysiologisissa liuksissa kuudenarvoinen kromi esiintyy kromaattianionina, joka pääsee soluun anionikanavia pitkin. Solussa se pelkistyy kromi(III):ksi. Reaktion välituotteina ovat kromi(V) ja kromi(IV) sekä reaktiivinen happiradikaali. Ding ym. (2000) ovat osoittaneet, että metallien, kuten arseenin, berylliumin, kromin, nikkelin tai vanadiumin, sisäänhengittäminen voi edistää suoraan tai epäsuorasti reaktiivisten happiyhdisteiden syntymistä keuhkokudoksessa ja tämä taas edesauttaa kroonisen tulehduksen kehittymistä. Näiden soluprosessien aikana aiheutuu DNA-vaurioita ja muita genotoksisuuteen liittyviä muutoksia. Ilmeisesti keuhkojen epiteeliä peittävässä nesteessä ja makrofageissa tapahtuu myös jossakin määrin kromi(VI):n detoksifikaatiota.

Useimmissa mutageenisuustesteissä *in vitro* kromi(VI)-yhdisteet ovat osoittautuneet positiivisiksi. *In vivo*-kokeissa niiden on havaittu aiheuttavan kromosomikatkoksia ja mikrotumia (EU, 2005).

Niukkaliukoinen kalsiumkromaatti on aiheuttanut hiirillä kasvaimia keuhkoihin 18 kuukauden hengitystiealtistuskokeessa altistumistasolla 4,3 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup> (Nettesheim ym., 1971). Muut tutkimukset, joissa koe-eläimiä on altistettu hengityskanavan kautta ovat tuottaneet positiivisen tuloksen sinkki-, strontium- ja lyijykromaattien kohdalla (IARC 1990, NIOSH 2008).

Useissa tutkimuksissa on osoitettu, että *työskentely kromaattien valmistuksessa* lisää keuhkosityöpään sairastuvuutta. Tutkimuksista on koottu laajoja katsauksia, mm. IARC v. 1990 ja NIOSH v. 2008. Muiden syöpien osalta nenän sivuontelon syöpiä on raportoitu (Satoh ym. 1994). Laajassa retrospektiivisessä kohorttitutkimuksessa selvitettiin keuhkosityöpään kuolleisuutta 493 kromaattien tuotannossa työskentelevän työntekijän keskuudessa v. 1940 - 1972 aikana USA:n Ohiossa. Työntekijöiden altistuminen on tutkimuksessa kuvattu tarkoin ja seuranta-aika on ollut pitkä. 55 prosenttia tutkituista oli vähintään 5 vuoden mittainen työura. Kumulatiivinen kromi(VI) altistuminen jaettiin viiteen kategoriaan 0,00 - 0,019, 0,20 - 0,48, 0,49 - 1,04, 1,05 - 2,69 ja 2,70 - 23,0 mg/m<sup>3</sup>/vuosi. Henkilötyövuosien vaihtelu oli joka ryhmässä 2369 - 3220. Kuolleisuus (n=51) hengityselinten syöpiin oli 3 alimmassa kategoriassa ja 20 ylimmässä. Vakioitu kuolleisuussuhde oli merkittävästi kohonnut kahdessa suurimmassa kumulatiivisen altistumisen kategoriassa (3,65 (95 % CI 2,08 - 5,92) ja 4,63 (2,83 - 7,16) (Luippold ym. 2003).

*Kromaattipigmenttien* (lyijy-, sinkki-, strontium- ja bariumkromaattien) *tuotannossa* työskentelevillä on todettu kohonnut keuhkosityöpäriski (Langård ja Norseth 1975, Davies 1984). *Kromauksessa* työskentelevillä on myös havaittu lisääntynyt keuhkosityöpäriski (Royle 1975, Sorahan ja Harrington 2000). Kromi(VI):n altistumisen osuus pintakäsittelijöiden syöpäriskistä on kuitenkin epäselvä, koska samanaikainen altistuminen nikkelille ja rikkihapolle on ollut yleistä.

IARC (1990) on luokitellut kromi(VI):n ihmiselle syöpää aiheuttavaksi aineeksi (ryhmä 1).

EU:n työhygieenisten raja-arvojen komitea (SCOEL) on epidemiologisten tutkimusten perusteella arvioinut, että työperäinen altistuminen ilman kuusiarvoiselle kromille altistumistasolla 0,025 mg

Cr(VI)/m<sup>3</sup> (8h-TWA) aiheuttaa 2 – 14 ylimääräistä syöpäkuolemaa 1000 altistunutta työntekijää kohden, tasolla 0,010 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup> (8h-TWA) 1 – 6 ylimääräistä syöpäkuolemaa, tasolla 0,005 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup> (8h-TWA) 0,5 – 3 ylimääräistä syöpäkuolemaa ja tasolla 0,001 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup> 0,1 – 0,6 ylimääräistä syöpäkuolemaa 1000 altistunutta työntekijää kohden (EU, 2004).

## 4.2 Ihovaikutukset

Kuudenarvoiset kromiyhdisteet voivat suorassa ihokosketuksessa aiheuttaa ihon herkistymistä ja allergista kosketusihottumaa sekä ärsytyskosketusihottumaa. Kromi-ihottumaa ovat tyypillisesti aiheuttaneet sementit, kromiparkittu nahka, prosessivesien liukoiset kromisuolat (esim. painoala ja metalliteollisuus) ja painovärit. Allergista kosketusihottumaa on todettu monilla kromi(VI)-yhdisteille altistuneilla ammattiryhmillä. Sementtityöntekijöiden allerginen kosketusihottuma on Euroopassa yleistä, prevalenssi 1,3 - 7 % (Shelnutt ym. 2007). Lainsäädäntö rajoittaa nykyään sementin kromi(VI)-pitoisuutta ja osaltaan vähentää tapausten määrää. Rakennustyön lisäksi työtehtäviä, joissa saattaa syntyä kosketusta vesiliukoisiin kromi(VI)-yhdisteisiin ovat mm. nahan parkitus (kromisuolat) ja elektrolyyttinen pintakäsittely (kromaus, kromatointi), jossa tarvitaan kromihappoa ja -suoloja. Graafisella alalla vesiliukoisia kromisuoloja saattaa sisältyä mm. offsetlevyjien kalvotusaineisiin, pesuliukuksiin ja painoväreihin (Lauerma ym. 2011). Tutkimusten mukaan herkistymistä ja allergista kosketusihottumaa esiintyy pitoisuuksilla 4 - 25 mg/l ja 0,089 µg/cm<sup>2</sup> (Shelnutt ym. 2007). Vaikeasti paranevia haavoja (kromihaavaumia) voi esiintyä kosketuskohdilla. Ihon haavaumia on raportoitu koeolosuhteissa vapaaehtoisilla 0,005 % (20 ppm Cr(VI)) natriumkromaattipitoisuuksilla (Shelnutt ym. 2007). Ihon kautta altistuminen ei ole tutkimuksissa lisännyt ihosyöpien ja melanooman riskiä kromi(VI):lle altistuneissa työntekijöissä (De Flora 2000).

## 4.3 Hengitystieärsytys ja astma

Kromihappo aiheuttaa haavaumia nenän limakalvoilla ja saattaa johtaa jopa nenän väliseinän syöpymiin. Suomessa ei kuitenkaan ole viimeisen vuosikymmenen aikana raportoitu kromihapon aiheuttamia syöpymiä. Pintakäsittelijöillä on havaittu nenä-ärsytystä ja muutoksia keuhkofunktiossa altistumistasolla > 0,002 mg Cr/m<sup>3</sup>. Nenän väliseinän haavaumia oli työntekijöillä, joilla oli mitattu lyhytaikaista altistusta kromihapolle pitoisuustasolta 0,02 mg/ m<sup>3</sup> alkaen (Lindberg, Hedenstierna 1983).

Kromi(VI)-huuruille tai kromi(VI)-yhdisteille altistuneilla on todettu nuhaa ja astmaa (Keskinen ym. 1980). Eletrolyyttisessä pintakäsittelyssä on työntekijöillä raportoitu astmaa ilman kromaattipitoisuuksien ollessa 0,009-0,015 mg (CrO<sub>3</sub>)/m<sup>3</sup> (Bright ym. 1997).

## 4.4 Vaikutus lisääntymisröyteen ja kehitystoksisuus

Lyijykromaattit ovat luokiteltu sisältämänsä lyijyn takia lisääntymiselle vaarallisiksi (Repr. Cat. 1). Eläinkokeiden perusteella kuusiarvoinen kromi vaikuttaa hedelmällisyyteen ja lisääntymiseen. Hiirillä tehdyissä kokeissa vaikutuksia hedelmällisyyteen on havaittu annoksilla ≥40 mg Cr/kg



kaliumdikromaattia suun kautta ja kehitystoksisuutta ja sikiökuolleisuutta annoksilla  $\geq 20$  mg Cr/kg (EU, 2005).

#### 4.5 Kromi(VI) ja sen yhdisteet ammattitaudin aiheuttajina

Ammattitautiasetukseen (1347/1988) on kirjattu kromi ja sen yhdisteet ja lueteltu siitä aiheutuvat tyypilliset sairauden muodot: paikallinen kromin aiheuttama ihon tai limakalvojen ärsytys ja syövytys (kromihaavat); ihomuutokset (kosketusihottuma); nuha ja astma, jotka johtuvat herkistymisestä kromiyhdisteille; keuhkosityöpä; nenän sivuonteloiden syöpä. Kromiryhmän metallit ja niiden yhdisteet aiheuttavat vuosittain 10 – 15 ammattitautia, jotka ovat olleet lähinnä allergisia kosketusihottumia ja astmoja.

### 5 Työntekijöiden altistumisen arviointi ja hallintakeinot

#### 5.1 Altistumisen arviointi

Työntekijöiden altistumisen arviointi aloitetaan selvittämällä työtehtävät, työolosuhteet, käytetyt menetelmät ja kemikaalit sekä työstettävät materiaalit.

Tarvittaessa voidaan tehdä altistumismittauksia työilmasta tai käyttää biomonitorointia. Hitsaushuorimittaustulosten arvioinnissa on huomioitava, että pitoisuusvaihtelut ovat suuria ja riippuvat helposti ulkoisista olosuhteista.

Työntekijöiden henkilökohtaista altistumista kromille voidaan arvioida virtsan kromimäärityksellä. Koska kuusiarvoinen kromi muuttuu elimistössä kolmiarvoiseen muotoon, kuvaa virtsasta mitattu pitoisuus eri kromiyhdisteistä ja -lähteistä peräisin olevaa kokonaiskromia. Kromiyhdisteiden liukoisuus vaikuttaa niiden imeytymiseen elimistöön. Täten tietty kromipitoisuus virtsassa kuvaa eritasoista altistumista niukkaliukoisille ja liukoisille kromiyhdisteille. Ilman kromi(VI)-pitoisuutta  $0,5 \mu\text{g Cr(VI)}/\text{m}^3$  vastaava virtsan kromipitoisuus on  $0,01 \mu\text{mol}/\text{l}$ . Työterveyslaitos suosittelee altistumattomien viitearvoa  $0,01 \mu\text{mol}/\text{l}$  tavoitetasona kromi(VI)-yhdisteille altistuneille (Työterveyslaitos. Perustelumuuisto liukoisten kromi(VI)-yhdisteiden toimenpiderajoiksi).

#### 5.2 Altistumisen hallintakeinot

**Elektrolyttisessä pinnoituksessa** käytetyt metalliyhdisteet ja hapot eivät haihdu, mutta niitä kulkeutuu työilmaan kylpyliuoksista nousevan sumun ja höyryn mukana. Pintakäsittelyaltaissa tulee olla reunaimut päästöjen vähentämiseksi. Sumun ja höyryn muodostusta voi vähentää kattamalla altaat tai käyttämällä liuoksissa pintajännitystä pienentäviä aineita. On myös huomioitava, että pintakäsittelytyöhön liittyy aina ihoaltistuksen vaara. Hengitysteitse tapahtuva altistuminen metalliyhdisteille pinnoituksen aikana on yleensä vähäistä, ilman kromaattipitoisuudet alle 10 % HTP-pitoisuudesta, mutta voi olla merkittävää huonoissa olosuhteissa. Kylvyistä vapautuvien happojen pitoisuus voi olla korkea, jos ilmanvaihto on puutteellinen. Pääasialliset vaarat liittyvät liuosten valmistukseen, huolto- ja häiriötilanteisiin, jotka voivat olla esim. allasvuoto, kemikaalien käsittelyssä tapahtuva virhe, ihoriskeet ja muu kosketus. Kemikaalien reagoiessa keskenään voi

vahinkotilanteissa vapautua myrkyllisiä kaasuja. Tarkempaa tietoa altistumisen hallinnasta löytyy KAMAT-tietokortista (Työterveyslaitos 2007a).

**Hitsaukseen** liittyviä hyviä käytäntöjä on esitetty riskienhallinnan malliratkaisuissa (Työterveyslaitos 2009). Tärkeimpiä altistumisen hallintakeinoja ovat: automatisointi ja kotelointi, hyvä yleisilmanvaihto, kohdepoisto, poistolla varustetun hitsauspistoolin/polttimen käyttö, työasento, puhallinsuojaimen käyttö, vähäpäästöisemmän hitsausprosessin valinta (esim. puikko-hitsauksen korvaaminen MIG/MAG-hitsauksella), puhtaan ilman tuominen työntekijän hengitystilaan. Katso myös <http://www.ttl.fi/toimialat/metalliala/hitsaus/Sivut/default.aspx>.

**Hiontatyössä** poistoimurilla varustettu hiomalaite vähentää teräspölyn pääsemisen työpaikan ilmaan. Mikäli poistoimulaite ei ole käytössä, on suositeltavaa käyttää puhallintoimista puoli- tai kokonaamarilla varustettua hengityksensuojainta. Hiontapöly on koostumukseltaan huomattavasti suurirakeisempaa kuin hitsaushuuru ja laskeutuu sen vuoksi lattialle. Koska lattialle kertyvä teräspöly nousee helposti ilmaan, pölyn poistaminen tehdään lakaisemisen sijaan imuroimalla.

**Rae- ja hiekkapuhallus, ruiskumaalaus:** Rae- ja hiekkapuhalluksessa suositellaan käytettäväksi puhallinsuojainta niin puhdistettavasta kappaleesta irtoavien aineiden (esim. maalattu pinta) kuin pölyn vuoksi. Ruiskumaalauksessa altistumisen hallintakeinona on prosessin automatisointi, linjan eristäminen muusta työskentelytilasta, poistoilmalla varustetun kaapin käyttäminen. Hengityksensuojaimen käyttö on suositeltavaa, jos työntekijä joutuu olemaan samassa tilassa tai maalaamaan. Tällöin tulee myös muut ihopinnot suojata hupullisella vaateuksella. Tarkempaa tietoa altistumisen hallinnasta löytyy KAMAT-tietokortista (Työterveyslaitos 2007b).

### **Cr(VI)-altistumiseen liittyviä ohjeistuksia**

Kuudenarvoiselle kromille altistuvat työntekijät merkitään ASA-rekisteriin.

Raskaana olevien työntekijöiden työn vaarat ja altistuminen on erityisäitiyslomaohjeistuksen mukaan arvioitava tapauskohtaisesti (Taskinen ym. 2006).

Nuoria (alle 18v) työntekijöitä ei saa käyttää töihin, jotka voivat aiheuttaa hänelle terveyshaittaa (ks. laki [998/1993](#) nuorista työntekijöistä ja siihen liittyvä asetus [508/1986](#)). Terveyshaittaa arvioitaessa tulee ottaa huomioon mm. suojainten käyttö. Ennen työn aloittamista on työnantajan tai oppilaitoksen tehtävä ilmoitus työpaikkaa valvovalle työsuojeluviranomaiselle.

## **6 Ehdotus kromi(VI)-yhdisteiden tavoitetasoksi**

0,0005 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>/8h<sup>\*</sup>) voidaan pitää altistumispiitoisuutena, joka työpaikoilla on saavutettavissa teknisten torjuntatoimien avulla sekä käytettäessä riittäviä hengityksensuojaimia, ja sen takia tähän tasoon tulisi pyrkiä (=tavoitetaso). Altistuttaessa kromi(VI)-yhdisteille tasolla 0,0005 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>/8h laskennallinen syöpäriski on 0,5–3/10000. Genotoksisille syöpää aiheuttaville aineille ei voida osoittaa turvallista altistumistasoa, joten altistuminen on aina pidettävä mahdollisimman vähäisenä.

Työilman yleisenä tasona voidaan pitää 0,001 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>/8h \*\*). Yleinen taso kuvaa tilanteita, joissa altistuminen on saatu teknisin toimin kohtuullisen hyvin hallintaan.

\*) vastaa 0,001 mg CrO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/8h

\*\*\*) vastaa 0,002 mg CrO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/8h

## 7 Kirjallisuus

ACGIH (2008) 2008 Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati, OH: ACGIH.

Bright P, Sherwood Burge P, O'Hickey SP, Cannon PFG, Robertson AS, Boran H (1997) Occupational asthma due to chrome and nickel electroplating. Thorax 52: 28-32.

Davies JM (1984) Lung cancer mortality among workers making lead chromate and zinc chromate pigments at three English factories. Br J Ind Med 41: 158-169.

De Flora S (2000) Threshold mechanism and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. Carcinogenesis 21: 533-541.

Ding M, Shi X, Castranova V, Vallyathan V (2000) Predisposing factors in occupational lung cancer: inorganic minerals and chromium. J Environ Pathol Toxicol Oncol 19: 129-138.

EU (2004) European Union Scientific Committee on Occupational Exposure Limits: Risk assessment for hexavalent chromium. SCOEL/SUM/86 , December 2004, After Consultation.

[http://www.eu.nl/employment\\_social/health\\_safety/docs/sum\\_86.pdf](http://www.eu.nl/employment_social/health_safety/docs/sum_86.pdf)

EU (2005) European Union Risk Assessment Report for chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate and potassium dichromate, 3rd Priority List Volume 53, European Commission, Joint Research Centre EUR 21508 EN, 413 pp.

[http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/ExistingChemicals/RISK\\_ASSESSMENT/REPORT/chromatesreport327.pdf](http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/ExistingChemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/chromatesreport327.pdf) .

IARC (1990) Chromium and chromium compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Chromium nickel and welding. Lyon: IARC. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/index.php>

Kiilunen M (2011) Biologinen monitorointi vuositilasto 2010. Helsinki: Työterveyslaitos.

Langård S, Norseth T (1975) A cohort study of bronchial carcinoma in workers producing chromate pigments. Br J Ind Med 32: 62-65.

Lauerma A, Jolanki R, Alanko K, Estlander T (2011) 6 Ammatti-ihotaudit. Uitti J, Taskinen H toim. Työperäiset sairaudet. Työterveyslaitos, 386-446.

Lindberg E, Hedenstierna G (1983) Chrome plating: Symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. Arch Environ Health 38: 367-374.

Luippold RS, Mundt KA ym. (2003) Lung cancer mortality among chromate production workers. Occup Environ Med 60(6):451-457.

Lukkari J (2006) Tulityöt 4. Terveys ja turvallisuus hitsauksessa. Helsinki: Suomen Pelastusalan Keskusjärjestö ry.

Lurie P ja Wolfe SM (2002) Continuing exposure to hexavalent chromium, a known lung carcinogen: An analysis of OSHA compliance inspections, 1990-2000. Am J Ind Med 42: 378-383.

Nettesheim PMG, Hanna J ym. (1971) Effect of calcium chromate dust, influenza virus, and 100 R whole-body x radiation on lung tumor incidence in mice. J Natl Cancer Inst 47: 1129-1144.

NIOSH (2008) Hexavalent Chromium Criteria Document Update. External review draft. September 2008  
<http://www.cdc.gov/niosh/review/peer/HISA/pdfs/DRAFTCriteriaDocumentUpdateOccupationalExposuretoHexavalentChromium.pdf>

Royle H (1975) Toxicity of chromic acid in the chromium plating industry. Environ Res 10: 39-53.

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

Saalo A, Soosaar A, Länsimäki E, Kauppinen T (2011) ASA 2009. Syöpäsairauden vaaraa aiheuttaville aineille ja menetelmille ammatissaan altistuneiksi ilmoitetut Suomessa. Helsinki, Työterveyslaitos.

[http://www.ttl.fi/fi/verkkokirjat/asa/Documents/ASA\\_2009.pdf](http://www.ttl.fi/fi/verkkokirjat/asa/Documents/ASA_2009.pdf)

Satoh KY, Fukuda ym. (1994) Chromium-induced carcinoma in the nasal region. A report of four cases. Rhinology 32: 47-40.

Shelnutt SR, Goad P, Belsito DV (2007) Dermatological toxicity of hexavalent chromium. Crit Rev Toxicol 37: 375-387.

Sorahan ja Harrington (2000) Lung cancer mortality in Yorkshire chrome platers, 1972-97. Occup Environ Med 57: 385-389.

Taskinen H, Lindbohm M-L, Frilander H (2006) Ohjeet vaaran arvioimiseksi erityisäitiyslomatavetta harkittaessa, Työterveyslaitos,

Työterveyslaitos. Liukoiset kromi(VI)-yhdisteet. Perustelumuiotio liukoisten kromi(VI)-yhdisteiden biologisten altistumisindikaattorien toimenpideraja-arvoille.

[http://www.ttl.fi/fi/asiantuntijapalvelut/tyoymparisto/kemikaalit\\_ja\\_polyt/biomonitorointi/Documents/PM\\_KromiVI.pdf](http://www.ttl.fi/fi/asiantuntijapalvelut/tyoymparisto/kemikaalit_ja_polyt/biomonitorointi/Documents/PM_KromiVI.pdf)

Työterveyslaitos (2009). Riskienhallinnan malliratkaisut: Malliratkaisuja levyseppä-hitsaajan työhön.

[www.ttl.fi/malliratkaisut](http://www.ttl.fi/malliratkaisut)

Työterveyslaitos (2007a) KAMAT-tietokortit. Metallien elektrolyyttinen pinnoitus. Helsinki: Työterveyslaitos.

<http://www.ttl.fi/partner/kamat/tietokortteihin/Documents/Elektrolyttinenpinnoitus.pdf>

Työterveyslaitos (2007b) KAMAT-tietokortit. Rae- ja hiekkapuhallus. Helsinki: Työterveyslaitos.

<http://www.ttl.fi/partner/kamat/tietokortteihin/Documents/Raejahiekkapuhallus.pdf>

## **ASIAANTUNTIJAT**

Tämän tavoitetasomuiston ovat toimittaneet Eija-Riitta Hyytinen ja Mirja Kiilunen, 2012.