

Pirjo Heikkinen

IHOLAPPUMENETELMÄN  
TESTAUS IHON  
METALLIALTISTUMISEN  
ARVIOIMISEKSI

Opinnäytetyö  
Ympäristötekniologia


Marraskuu 2011




**MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU**

Mikkeli University of Applied Sciences

## KUVAILULEHTI

 <b>MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU</b> Mikkeli University of Applied Sciences		<b>Opinnäytetyön päivämäärä</b> 11.11.2011
<b>Tekijä(t)</b> Pirjo Heikkinen		<b>Koulutusohjelma ja suuntautuminen</b> Ympäristötekniologia
<b>Nimeke</b> Iholappumenetelmät testaus ihon metallialtistumisen arvioimiseksi		
<b>Tiivistelmä</b> <p>Tässä tutkimuksessa selvitettiin 1. iholappumenetelmän soveltuvuutta työntekijöiden metallialtistumisen arvioimiseen ja 2. biopolttolaitosten kattiloiden puhdistajien ja korjaajien metalleille tapahtuvan ihoaltistumisen suuruutta. Iholappumenetelmän soveltuvuutta työntekijöiden metallialtistumisen arvioimiseen testattiin menetelmän analyttisen saantotehokkuuden ja menetelmän mittausalueen kautta. Työntekijöiden ihon kautta tulevaa metallialtistumista mitattiin ihokeräinten (15 kpl) avulla. Työntekijöiden metallialtistumista arvioitiin iholappumenetelmän lisäksi myös käsienpesunäytteiden, hengitystienäytteiden ja biomonitoinnin avulla.</p> <p>Ihoaltistuminen voimalaitoksen tuhkassa esiintyville metalleille oli suurinta puuta ja turvetta käytävillä polttolaitoksilla ja pienintä pellettejä käytävillä laitoksilla. Ihoaltistuminen ihoa herkistäville metalleille oli suurinta puuta ja turvetta käytävillä polttolaitoksilla.</p> <p>Polttolaitosten puhdistajien ja korjaajien vartalon iholla ja käsien iholla esiintyi tuhkassa olevia ihoa herkistäviä ja syöpävaarallisia metalleja suojavaatetuksesta huolimatta. Tärkeimpiä näistä ovat arseeni, koboltti ja nikkeli. Henkilökohtaisten suojainten käyttöön ja henkilökohtaiseen hygieniaan kannattaa kiinnittää huomiota, koska mukana on ihoa herkistäviä ja ruuansulatuskanavan kautta kulkeutuvia metalleja. Ihoaltistumista tulisi tutkia enemmän, koska hengitystienäyte ei ole riittävä, jos iho on merkittävä altistumisreitti.</p>		
<b>Asiasanat (avainsanat)</b> Ihokeräin, metallit		
<b>Sivumäärä</b> 23	<b>Kieli</b> Suomi	<b>URN</b>
<b>Huomautus (huomautukset liitteistä)</b> 3		
<b>Ohjaavan opettajan nimi</b> Arto Sormunen		<b>Opinnäytetyön toimeksiantaja</b> Työterveyslaitos

## DESCRIPTION

 <p><b>MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU</b> Mikkeli University of Applied Sciences</p>		<b>Date of the bachelor's thesis</b>  11.11.2011	
<b>Author(s)</b> Pirjo Heikkinen		<b>Degree programme and option</b> Environmental technology	
<b>Name of the bachelor's thesis</b> Batch method's suitability of dermal metal exposure			
<b>Abstract</b>  In this study, I researched: firstly the suitability of a dermal patch method to assess metal exposure of employees', and secondly the dermal exposure of workers to metals during the ash cleaning tasks and maintenance tasks in biomass-fired power plants. Patch method's suitability to assess the metal workers' exposure was evaluated by testing the recovery efficiency and range of the analytical method. Workers' skin exposure to metals was measured with 15 patches. In addition to the patch method, which measures the body exposure, also handwash samples and breathing zone samples were taken. Biological monitoring was used to estimate the total dose.  Dermal exposure of workers to the power plant ash trace metals was the most significant in wood and peat burning plants using pellets, and in the smallest plants. Dermal exposure especially to skin sensitizing metals was largest in wood and peat burning plants.  In spite of using personal protective clothing, the workers had residues of skin sensitizing and carcinogenic metals, on their skin. The most important ones are arsenic, copalt and nickel. It is important to focus on the use of personal protective equipment and good personal hygiene, as these metals are skin sensitizers, and may be absorbed also through gastrointestinal tract. Dermal and hand-to-mouth exposures should be taken into account in total exposure assessment, when respiratory exposure is not the only exposure pathway.			
<b>Subject headings, (keywords)</b> Patch, metals			
<b>Pages</b> 23	<b>Language</b> English	<b>URN</b>	
<b>Remarks, notes on appendices</b> 3			
<b>Tutor</b> Arto Sormunen		<b>Bachelor's thesis assigned by</b> Institute of Occupational Health	

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	1
2	BIOLOGINEN MONITOROINTI.....	3
3	IHOALTISTUMINEN JA MITTAUSMENETELMÄT .....	4
3.1	KORVIKEIHOMENETELMÄT .....	5
3.2	IRROTUSMENETELMÄT.....	5
4	AINEISTO JA MENETELMÄT .....	6
4.1	IHOALTISTUMISEN MITTAAMINEN .....	6
4.2	ANALYYTTISEN SAANNON MÄÄRITTÄMINEN .....	8
4.3	MENETELMÄN MITTAUSALUEEN MÄÄRITTÄMINEN .....	8
4.4	TILASTOLLINEN TARKASTELU .....	9
5	TULOKSET.....	10
5.1	ALTISTUMISMITTAUKSET .....	10
5.1.1	TYÖNTEKIJÖIDEN ARSEENIALTISTUMINEN.....	11
5.1.2	TYÖNTEKIJÖIDEN KROMIALTISTUMINEN.....	13
5.1.3	TYÖNTEKIJÖIDEN NIKKELIALTISTUMINEN .....	13
5.1.4	TYÖNTEKIJÖIDEN LYIJYALTISTUMINEN .....	14
5.1.5	TYÖNTEKIJÖIDEN ALUMIINIALTISTUMINEN.....	15
6	TULOSTEN TARKASTELU.....	17
6.1	ALTISTUMISMITTAUKSET .....	17
6.2	MENETELMÄN MITTAUSALUE .....	17
6.3	LAPPUMENETELMÄN JA MUIDEN MENETELMIEN VASTAAVUUS	18
6.4	LAPPUMENETELMÄN HYÖDYT JA HAITAT.....	19
6.5	IHOALTISTUMISEN POLTTOLAITOKSILLA.....	19
6.6	SUOJAVAADETUKSEN RIITTÄVYYS .....	20
7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	21
	LÄHTEET .....	22

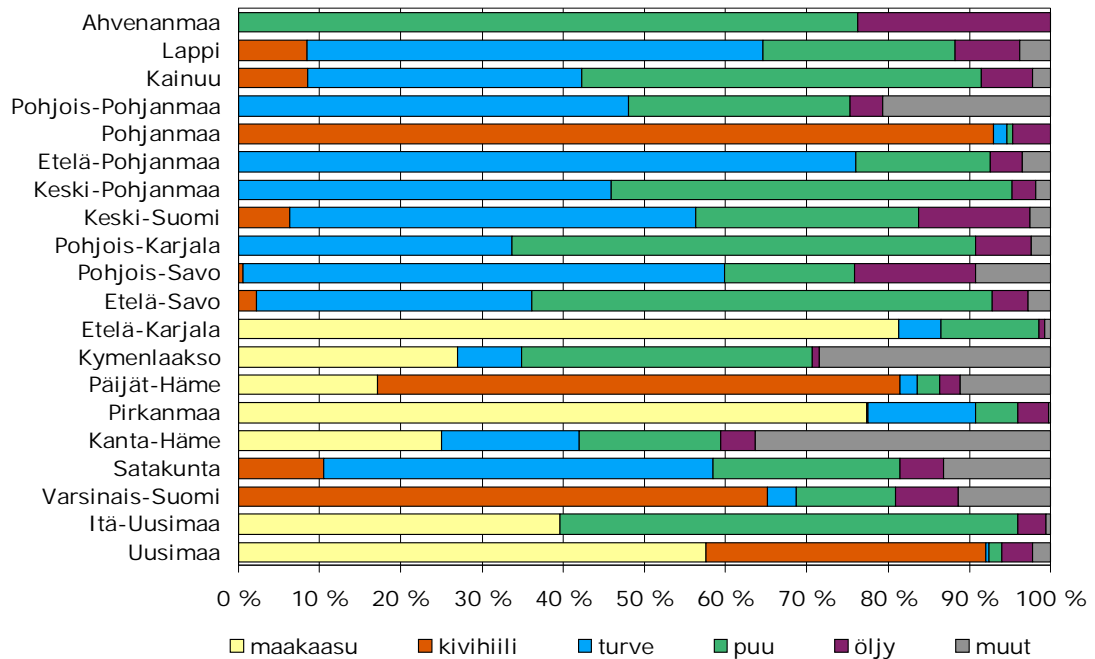
## 1 JOHDANTO

Suomi on uusiutuvien energialähteiden ja erityisesti bioenergian hyödyntämisessä yksi edelläkävijöistä Euroopassa ja maailmassa. Bioenergian tuotantoa ja käyttöä halutaan lisätä erityisesti kasvihuonekaasupäästöjen, fossiilisten polttoaineiden käytön ja tuontipolttoaineista riippuvuuden vähentämiseksi. Bioenergian lisäämisellä nähdään olevan sekä aluepoliittisia hyötyjä että työllisyyttä lisäävää vaikutusta. Bioenergian käytön lisäämiseksi on asetettu useita sekä kansallisia että kansainvälisiä (EU) tavoitteita (Antikainen ym. 2007). Uusiutuvan energian käyttö lisää myös voimalaitosten huoltovarmuutta ja tukee alan teknologian vientiä, josta on jo tullut merkittävä osa suomalaista vientiä (Työ- ja elinkeinoministeriö 2010).

Bioenergia on biopolttoaineista kuten puuperäisistä polttoaineista, peltobiomassoista ja kierrätys- ja jättepolttoaineiden biohajoavista osista saatua energiaa (Antikainen ym. 2007). Biopolttoaineita saadaan metsistä, soilta ja pelloilta eloperäisesti fotosynteesin kautta syntyneistä kasvimassoista eli biomassoista, joilla voidaan tuottaa suoraa lämpöä ja sähköä tai niistä voidaan jalostaa kiinteitä, nestemäisiä tai kaasumaisia biopolttoaineita, kuten pellettejä ja biokaasua (Tilastokeskus 2007).

Lämmön- ja sähköntuotanto on yhteiskuntamme avainaloja. Lähes jokaisesta kaupungista ja taajamasta löytyy laitos (kuva 1), jonka lämmön ja sähkön tuotannossa syntyy myös merkittävä määrä tuhkaa. Tuhkan loppusijoitus tai -käyttö altistaa sen käsittelijöitä, kuljettajia ja lastaajia sekä muita prosessissa työskenteleviä. Lentotuhkaa käytetään muun muassa betonin lisäaineena, maantäyttöaineena, jätteiden stabilointiin ja kiinteyttämiseen, asfaltin lisäaineena, sekä lisäaineena muun muassa kattotiilissä, maaleissa ja geopolymeereissä. Merkittävä osa tuhkasta viedään edelleen käsittelemättömänä kaatopaikoille. (Haynes 2009.)

### Kaukolämmön ja yhteistuotantosähkön polttoaineet 2009



**KUVA 1. Eri polttoaineiden käyttö Suomessa (Energiateollisuus ry).**

Suomen polttovoimalaitoksissa käytetään paljon turvetta ja puuperäisiä biopolttoaineita (kuva 1). Biopolttoaineiden hyödyntämisestä syntyy uudentyypisiä kuonia ja tuhkia, joiden koostumuksesta ja altistavuudesta on tehty vähän tutkimuksia. Eri alkupe-  
rää olevien tuhkien ja kuonien käsittely vaativat erilaisia työtehtäviä, jotka muuttavat altistumistilanteita tutuista ja turvallisista uusiin ja arvaamattomiin (Kaartinen ym. 2007). Altistumisen vähentämistoimien riittävyyden arviointi ja kehittäminen edellyttävät prosessien ja altisteiden hyvää tuntemusta.

Arvioitaessa altistumista voimalaitostuhkien eri komponenteille on huomioitava työn-  
tekijän altistuminen ja altistumisen vähentäminen teknisin keinoin kokonaisvaltaisesti. Altistuminen syöpävaarallisille ja lisääntymisterveydelle vaarallisille yhdisteille on ensisijaisesti saatava mahdollisimman alhaiseksi, kuitenkin siten että työn tekemisen edellytykset vaativissa polttokattiloiden korjauksissa säilyvät. Riskinarvioinnissa ja teknisiä altistumisen vähentämiskeinoja suunniteltaessa on usein turvaututtava erilai-  
siin torjuntatoimenpiteisiin. (TTL:n mittaustietokanta Doris; Jumpponen ym, 2011.)

Tuhka voi sisältää useita terveydelle haitallisia raskasmetalleja, esimerkiksi alumiinia (Al), bariumia (Ba), arseenia (As), berylliumia (Be), vanadiinia (V), lyijyä (Pb), kobolttia (Co), kromia (Cr), nikkeliä (Ni), seleeniä (Se), molybdeeniä (Mo), kadmiumia

(Cd), elohopeaa (Hg) ja antimonia (Sb) (Haynes 2009; Pöykiö ym, 2008; Rönkkömäki ym, 2008), joista ihoa herkistäviä ovat As, Co, Cr ja Ni. Monien aineiden kohdalla ihon kautta tapahtuvan altistumisen arvioiminen on tärkeää, koska aineet voivat ihon kautta imeytyessään aiheuttaa samantyyppisiä terveysvaikutuksia kuin hengitysteitse imeytynyt kemikaali. Tällaisilla aineilla on HTP-arvoluettelossa lisämerkintä "iho". Iholle joutuneet metallit kuten Cr ja Ni vaikuttavat paikallisesti iholla aiheuttaen ärsytystä tai herkistäen ihoa ja esimerkiksi As ja Pb imeytyessään ihon läpi voivat aiheuttaa syöpäsairauden vaaraa. Erityisesti käsien iholle joutunut aine päätyy helposti suuhun ja voi altistaa työntekijöitä ihoaltistumisen lisäksi ruuansulatuskanavan kautta, tällöin biologiset mittaukset kuvaavat altistumista paremmin kuin työhygieeniset mittaukset.

## **2 BIOLOGINEN MONITOROINTI**

Biologinen monitorointi yhdistää kaikki altistumisreitit (hengitystie, ihoaltistuminen, ruuansulatuskanava) ja näiden kaikkien altistumisreittien kautta saatu annos vaikuttavaa altistavan aineen tai sen aineenvaihduntatuotteen pitoisuuteen veressä tai virtsassa. Biologinen monitorointi tarkoittaa siis elimistöön kertyneen kemikaalikuorman tai viimeaikaisen altistumisen sekä altistumiseen liittyvän terveydellisen riskin arviointia ja seurantaa biologisesta (yleisemmin veri- tai virtsa-) näytteestä kemiallisella analyysillä. Biologinen monitorointi täydentää työhygieenisiä mittauksia. (Aitio ym. 1995, 13.)

Biologinen monitorointi on paras menetelmä, kun arvioidaan työntekijöiden kokonaisaltistumista. Biologinen monitorointi antaa kuvan työntekijöiden henkilökohtaisesta altistumisesta. Koska biologinen monitorointi huomioon kaikki altistumisreitit, sen avulla saadaan mitattua työntekijän todellinen altistumisen annos. Sen avulla voidaan myös varmistaa suojavaatteiden tehokkuus. (Mäkinen 2003, 32-33.) Metallit ovat kertyviä, joten biologinen monitorointi on erittäin hyvä ja tärkeä menetelmä metallien altistumisen arviointiin.

Jos ihoaltistumisen merkitystä altistumisreittinä ei tunneta, voidaan ihoaltistumisen keräysmenetelmiä, ilmanäytteenottoa ja biologista monitorointia käyttää yhdessä.

Näin saadaan selville työntekijöiden henkilökohtainen kokonaisaltistuminen sekä altistumisen lähteet. (Mäkinen 2003, 33.) Biologisella monitoroinnilla ei voida kuitenkaan arvioida paikallisten ihovaikutusten ja herkistymisen riskiä (Työterveyslaitos 2008, 362).

### **3 IHOALTISTUMINEN JA MITTAUSMENETELMÄT**

Ihoaltistumista voidaan mitata suoraan iholta tai vaatteilta. Vaatteiden päältä mitattaessa suojavaatetuksen vaikutus altistumiseen jää pois ja mittaustulos on helpommin yleistettävissä eri tilanteisiin. Ihon pinnalta mitattaessa saadaan kuva senhetkisestä tilanteesta ja siinä tapahtuvasta altistumisesta. Näiden mittausten lisäksi ihoaltistumista voidaan arvioida epäsuorasti mittaamalla työpaikan pintojen kontaminoitumista. (Työterveyslaitos 2008, 363.)

Ihoaltistumiselle ei ole HTP-arvojen kaltaisia ohjearvoja, joihin työhygieenisten mitausten tuloksia voidaan verrata. Tämän vuoksi on kehitetty useita menetelmiä ihoaltistumisen mittaamiseksi. Tulosten tulkintaa vaikeuttaa lisäksi se, että ihon läpi imeytyvän osuuden arvioiminen on haastavaa. Ihoaltistumista kannattaa kuitenkin mitata, jotta tunnettaisiin esimerkiksi ihoaltistumisen suuruus ja eniten altistunut ihon alue paremmin. Kun ihoaltistumisesta saadaan tietoa, voidaan työympäristöt suunnitella mahdollisimman turvallisiksi. (Työterveyslaitos 2008, 362.)

Ihoaltistumismittauksilla on haluttu arvioida 1. ihoaltistumisreittejä, ihoaltistumisen laajuutta ja suuruutta. Mittauksilla voidaan arvioida 2. suojavaatetuksen tehokkuutta, johon vaikuttavat työntekijöiden käyttäytyminen ja aineiden hajoaminen. Kolmanneksi, ihoaltistumisen mittaukset ovat tärkeitä, kun työssä käytetään aineita, jotka tiedetään altistavan työntekijöitä merkittävästi ihon kautta eli tilanteissa, joissa hengitystiealtistumisen arviointi ei yksinomaan riitä luotettavaan riskinarviointiin (iho huomautus HTP-arvoissa). (Mäkinen 2003, 26.) 4. Kun halutaan verrata samoja työvaiheita esimerkiksi erilaisissa tehtävissä tai laitoksissa keskenään.

Ihoaltistumista kemiallisille aineille tapahtuu laskeutumalla ilmasta ihon pinnalle, koskettamalla suoraan kemikaalia, imeytymällä höyrynä ilmasta ihon läpi ja kosket-

tamalla likaantuneita pintoja. Ihoaltistumisen mittausmenetelmää valittaessa tulee ottaa huomioon altistustapa, aineen olomuoto, työprosessit ja käytettävät suojaimet. (Työterveyslaitos 2008, 363.)

Ihoaltistumisen mittausmenetelmiä ovat lappu-, haalari-, käsienpesu-, käsine-, pyyhkäisy-, teippi- ja fluoresoiva merkkiainemenetelmät.

### 3.1 KORVIKEIHOMENETELMÄT

Korvikeihomenetelmissä keräysmateriaali kiinnitetään iholle tai vaatetuksen alle. Mittauksen jälkeen keräysmateriaalista analysoidaan haluttu epäpuhtaus. Näytteitä voidaan kerätä eripuolilta kehoa tunnetun kokoisilla lapuilla (kuva 2), kokonaisilla vaatekappaleilla (esimerkiksi haalarit) tai osan kehoa peittäviä keräysvaatteilla (esimerkiksi puuvillakäsineet). Lappu ja haalarimenetelmillä saadaan tietoa altistumisen jakaantumisesta eri kehon osiin.



**KUVA 2. Lappumenetelmä (Laitinen 2001)**

### 3.2 IRROTUSMENETELMÄT

Irrotusmenetelmiä ovat käsienpesumenetelmät ja ihon pyyhkäisymenetelmät. Nämä sopivat parhaiten käsien, käsivarsien ja kasvojen altistumisen mittaamiseen. Irrotusmenetelmissä tutkittava aine irrotetaan iholta käytettävällä pesuliuksella, esimerkiksi

aurionkukkaöljyllä. Nämä menetelmät eivät huomioi ihon läpi imeytymistä eikä haihtumista, joten iholle kulkeutuneen epäpuhtauden määrää ei voida tietää tarkkaan. Iholta voidaan kerätä epäpuhtautta myös teipin avulla. Teippiin tarttuu orvaskeden uloimpia ihosoluja ja näiden mukana tutkittavaa kemikaalia. Tämä soveltuu erityisesti huonosti haihtuville ja ihoon kerääntyville aineille. (Työterveyslaitos 2008, 365.)

Lämpölaitosten arinapesien korjaus muodostaa erityisen vaaran työntekijöille ahtaiden ja kuumien sekä noen ja tuhkan likaamien työtilojen vuoksi. Työterveyslaitoksella tehtyjen työpaikkaselvitysten ja biomonitorointinäytteiden perusteella tiedetään, että sähkö- ja lämpövoimaloiden arinapesien korjaajat altistuvat syöpävaarallisille aineille, kuten PAH-yhdisteille, kvartsille ja kadmiumille. Lisäksi työntekijät altistuvat huolto- töiden aikana lisääntymisterveydelle vaarallisille aineille kuten lyijylle, elohopealle, suurille hengittävän pölyn- ja mangaanin pitoisuuksille sekä hiilimonoksidille. (Työ- terveyslaitoksen mittaustietokanta Doris).

Tässä työssä selvitettiin soveltuuko ihokeräin ihoaltistumisen määrittämiseen altistut- taessa tuhkan sisältämille metalleille. Tutkimuksella haettiin vastausta seuraaviin tut- kimuskysymyksiin:

1. Soveltuuko ihokeräin ihon metallialtistumisen määrittämiseen
2. Kuinka suuri on biopolttolaitosten kattiloiden puhdistajien ja korjaajien ihoaltis- tuminen.

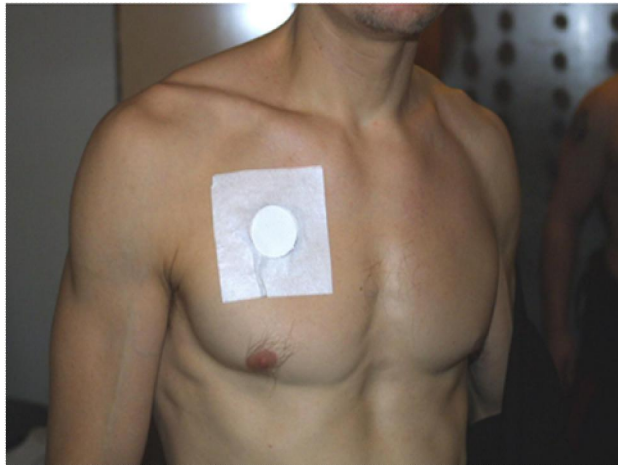
Tämä työ on osa Työterveyslaitoksella tehtyä Tuhkan sisältämät haitalliset kemialliset aineet ja mineraalit - Altistuminen ja torjunta raporttia.

## **4 AINEISTO JA MENETELMÄT**

### **4.1 IHOALTISTUMISEN MITTAAMINEN**

Vartalon ihon kautta tulevaa metallialtistumista mitattiin ihokeräinten (15 kpl) avulla. Ihokeräimenä käytettiin lappukeräintä, joka jäljittelee oikeaa ihoa (kuva 3). Keräimet olivat työntekijöiden rinnassa ja selässä koko työvuoron ajan (noin 8 h) ja näyt-

teenoton jälkeen ne pakattiin folioon. Tässä tutkimuksessa käsiteltiin vain rinnassa olleita lappuja. Näytteet analysoitiin 503M monialkuainemääritys Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS)- ja 503P monialkuainemääritys Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) -tekniikoilla Labtium Oy:n laboratorioissa Kuopiossa.



**KUVA 3. Ihokeräin (Laitinen 2004)**

Lappumenetelmän toimivuuden arvioimiseksi käytettiin vertailevina menetelminä käsienspesua, hengitystiealtistumista ja biomonitorointia.

Käsien ihon kautta tulevaa metallialtistumista mitattiin käsienspesunäytteiden (15 kpl) avulla. Näytteitä kerättiin työntekijöiltä ennen ruokailua ja työvuoron päätyttyä. Työntekijöiden käsiin annosteltiin pipetillä 3 ml auringonkukkaöljyä ja he "pesivät" kätensä öljyllä hankaamalla käsiä yhteen. Tämän jälkeen työntekijät kuivasivat öljyiset kätensä nenäliinoin (2 kpl, Nessu) ja laittoivat näytteet niille varattuihin näyteastioihin. Laboratorioissa ko. näytteet yhdistettiin ja analysoitiin monialkuainemäärityksellä ICP-MS ja ICP-AES -tekniikoilla Labtium Oy:ssä Kuopiossa.

Hengittyvän pölyn näytteitä kerättiin työntekijöiden hengitysvyöhykkeiltä. Näytteet (15 kpl) kerättiin kalvosuodattimille (Selluloosa-asettaatti, 0,8  $\mu\text{m}$ ) IOM-keräimillä ja analysoitiin gravimetrisesti Työterveyslaitoksella Kuopiossa ja Oulussa. Gravimetristen analyysien jälkeen metallit analysoitiin suodattimilta ICP-MS-menetelmällä Työterveyslaitoksella Helsingissä.

Työntekijöiden kokonaisaltistumista metalleille mitattiin virtsanäytteiden avulla. Näytteet analysoitiin ICP-menetelmällä Työterveyslaitoksen Helsingissä.

Polttokattiloista kerätyistä tuhkanäytteistä (1 kg) analysoitiin noin 40 kappaletta alkuaineita. Näytteet kuivattiin (70 °C:ssa) ennen analyysiä. Näytteet murskattiin leuamurskaimella ja jauhettiin. Näytteet analysoitiin monialkuainemäärityksellä ICP-MS ja ICP-AES tekniikoilla. Näytteiden käsittely ja analyysit tehtiin Labtium Oy:ssä Kuopiossa.

#### 4.2 ANALYYTTISEN SAANNON MÄÄRITTÄMINEN

Analyyttinen saantotehokkuus (Kaava 1) määritettiin punnitsemalla voimalaitostuhkaa, jonka metallipitoisuudet olivat tiedossa, ihokeräimille. Analyttiset saantotehokkuudet määritettiin kolmelle eri pitoisuustasolle 2, 20 ja 50 mg kolmena rinnakkaismäärityksenä. Näytteet analysoitiin 503M monialkuainemääritys ICP-MS- ja 503P monialkuainemääritys ICP-AES -tekniikoilla Labtium Oy:n laboratoriossa Kuopiossa.

$$\text{analyttin ensaanto \%} = \frac{\text{analyysitu los} - \text{nollanäyte}}{\text{laskennall inenpitois uus}} * 100 \quad (1)$$

#### 4.3 MENETELMÄN MITTAUSALUEEN MÄÄRITTÄMINEN

Menetelmän mittausalue on pitoisuusalue, jolla analyysitulokset ovat luotettavia. Mittausalue määritettiin (työntekijöiden tulokset huomioiden) siten, että se oli riittävän laaja kattamaan lähellä määritysrajaa olevat pitoisuudet sekä pölyiset kattiloiden puhdistamistyövaiheet.

Mittausalueet laskettiin 24 metallille. Tämän tutkimuksen valintakriteereinä käytettiin:

- variaatiokerroin (coefficient of variation),  $CV \leq 30 \%$ , joka on biomonitoroinnissa yleisesti käytetty vaihteluväli
- saantoprosentti 70-130 %, jotka laskettiin kaavojen 2 ja 3 mukaisesti (Karjalainen, 2010).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

missä,  $s$  = keskihajonta,  $x_i$  = havaintoarvot,  $\bar{x}$  = keskiarvo ja  $n$  = havaintojen lukumäärä

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (3)$$

missä,  $CV$  = variaatiokerroin,  $s$  = keskihajonta ja  $\bar{x}$  = havaintoarvojen keskiarvo

#### 4.4 TILASTOLLINEN TARKASTELU

##### Korrelaatio

Pearsonin korrelaatiokerroin ( $r$ ) on yleisin käytetty korrelaatiota kuvaava tunnusluku. Se on vähintään kahden intervalliasteikollisen muuttujan keskinäisen lineaarisen riippuvuuden voimakkuutta kuvaava tilastollinen tunnusluku. Korrelaatiokerroin laskettiin kaavalla 4. (Karjalainen, 2010.)

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n s_x s_y} \quad (4)$$

missä,  $n$  on lukuparien  $x_i$ ,  $y_i$  lukumäärä,

$s_x$ ,  $s_y$  ovat muuttujien  $x$  ja  $y$  keskihajonnat ja

$\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  ovat muuttujien  $x$  ja  $y$  keskiarvot

##### T-TESTI

Perusjoukosta saatujen kahden otoksen keskiarvojen perusteella testattiin, että poikkeavatko kahden ryhmän keskiarvot toisistaan. T-TESTillä (Sas for windows versio 9.2) saatujen  $p$ -arvojen perusteella tarkasteltiin tulosten tilastollista merkittävyyttä. Tuloksien tilastollisen merkitsevyyden toteamiseen käytettiin seuraavaa asteikkoa. (Karjalainen, 2010.)

$p < 0,001$	tulos on tilastollisesti erittäin merkitsevä
$0,001 \leq p < 0,01$	tulos on tilastollisesti merkitsevä

$0,01 \leq p < 0,05$	tulos on tilastollisesti melkein merkitsevä
$0,05 \leq p < 0,10$	tulos on suuntaa antava

## 5 TULOKSET

Lentotuhkassa esiintyvistä alkuaineista eniten löytyi kalsiumia (67000 mg/kg), rautaa (29000 mg/kg), alumiinia (23000 mg/kg), kaliumia (19000 mg/kg) ja magnesiumia (12000 mg/kg). Ihoa herkistävästä alkuaineista eniten esiintyi kromia (70 mg/kg), nikkeliä (42 mg/kg) ja arseenia (29 mg/kg). Syöpävaarallisista alkuaineista eniten esiintyi lyijyä (130 mg/kg) ja kromia (70 mg/kg). Hermostollisia vaikutuksia aiheuttavista alkuaineista eniten esiintyi mangaania (2900 mg/kg) ja lyijyä (130 mg/kg). Lentotuhkan alkuainepitoisuudet ovat taulukossa 1 (liite 1).

Menetelmän toimivuuden kriteerit (saantoprosentti 70 - 130 % ja variaatiokerroin  $\leq 30$  %) (taulukko 2, liite 2) täyttivät seuraavat metallit: lyijy, rikki, strontium, alumiini, kalsium, rauta, kalium, arseeni, kadmium, koboltti, kromi, kupari, nikkeli, torium, uraani, magnesium, mangaani, fosfori, vanadiini, sinkki, barium, natrium, seleeni ja titaani. Menetelmä oli toistettava edellä mainittujen metallien osalta. Metallien mitta-alueet ovat taulukossa 3 (liite 3).

### 5.1 ALTISTUMISMITTAUKSET

Lappunäytteistä löytyneiden tärkeimpien metallien keskimääräiset pitoisuudet olivat: alumiini 22  $\mu\text{g/lappu}$ , kromi 0,8  $\mu\text{g/lappu}$ , nikkeli 0,5  $\mu\text{g/lappu}$ , lyijy 0,2  $\mu\text{g/lappu}$  ja arseeni 0,1  $\mu\text{g/lappu}$  (taulukko 4).

**TAULUKKO 4. Altistumismittausten tulokset.**

Altiste	mittausten lukumäärä	vaihtelualue (µg/lappu)	keskiarvo ± stdev (µg/lappu)
<b>Arseeni</b>	<b>15</b>	<b>0 - 0,6</b>	<b>0,1 ± 0,2</b>
Kadmium	15	0 - 0,1	0 ± 0
Koboltti	15	0 - 0,1	0 ± 0
<b>Kromi</b>	<b>15</b>	<b>0 - 7,2</b>	<b>0,8 ± 1,7</b>
Kupari	15	0,1 - 7,2	0,9 ± 1,8
<b>Nikkeli</b>	<b>15</b>	<b>0 - 6,3</b>	<b>0,5 ± 1,5</b>
<b>Lyijy</b>	<b>15</b>	<b>0 - 2,0</b>	<b>0,2 ± 0,5</b>
Seleeni	15	0 - 0,1	0 ± 0
Torium	15	0 - 0	0 ± 0
Uraani	15	0 - 0	0 ± 0
<b>Alumiini</b>	<b>15</b>	<b>1,0 - 97</b>	<b>22 ± 28</b>
Barium	15	0 - 4,8	0,4 ± 1,2
Kalsium	15	0 - 710	82 ± 170
Rauta	15	0 - 250	56 ± 71
Kalium	15	1,1 - 100	13 ± 27
Magnesium	15	0 - 170	16 ± 40
Mangaani	15	0 - 27	2,2 ± 6,5
Natrium	15	0 - 67	7,9 ± 17
Fosfori	15	0 - 28	3,4 ± 8,7
Rikki	15	4,0 - 64	16 ± 18
Strontium	15	0 - 1,9	0,2 ± 0,5
Titaani	15	0 - 16	3,0 ± 4,2
Vanadiini	15	0 - 0,6	0,1 ± 0,2
Sinkki	15	0 - 21	1,7 ± 5,3

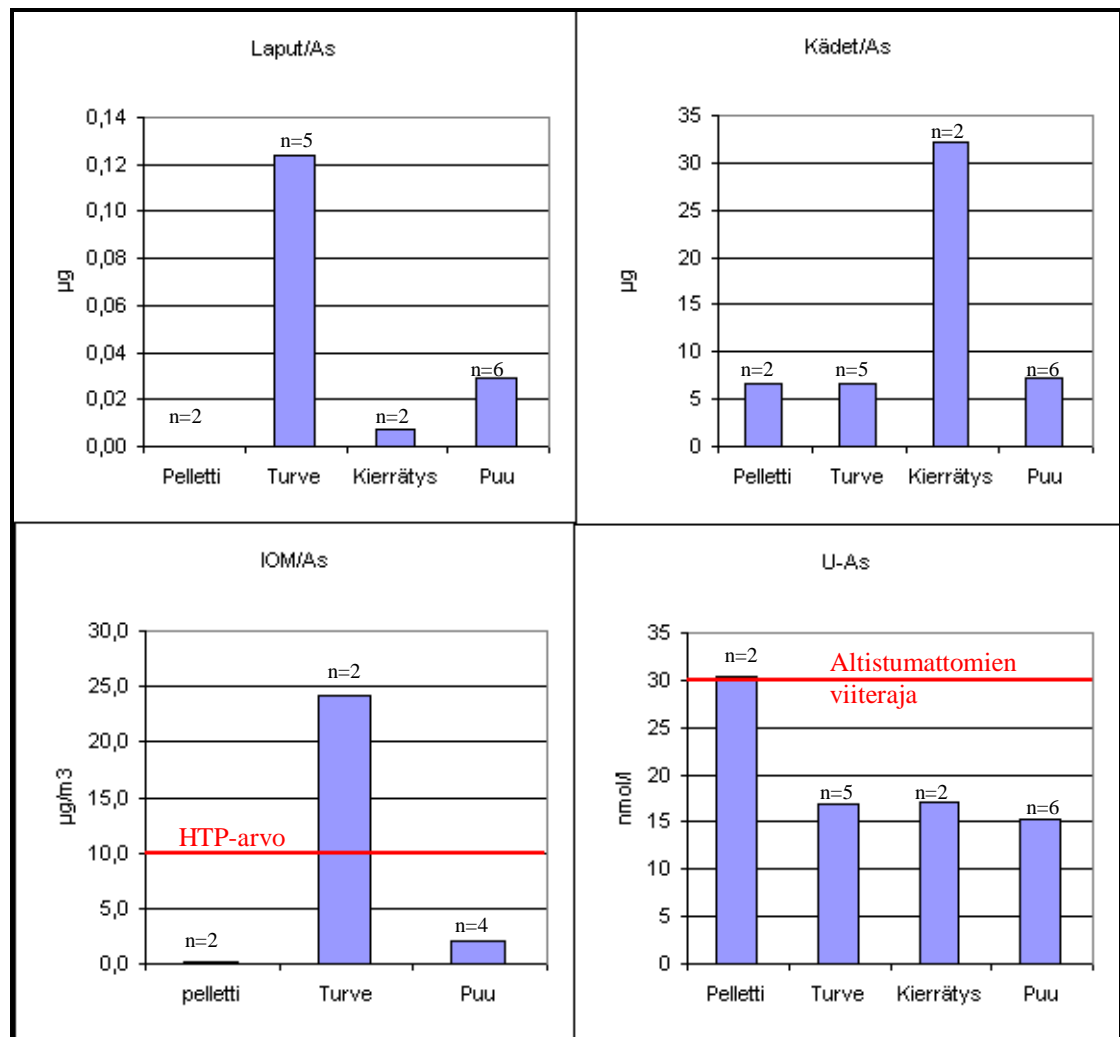
### 5.1.1 TYÖNTEKIJÖIDEN ARSEENIALTISTUMINEN

Lappunäytteiden arseenipitoisuudet olivat suurimmat turvetta polttavassa laitoksessa, jossa arseenin keskimääräiset pitoisuudet olivat 0,1 µg/lappu. Pellettiä, puuta ja kierrätyspolttoainetta polttavissa laitoksissa vartalon ihon arseenipitoisuudet olivat alle 0,03 µg/lappu (kuva 4).

Altistuminen arseenille käsien ihon kautta oli suurinta kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa, jossa arseenin keskimääräiset pitoisuudet olivat 32 µg. Pellettiä, puuta ja turvetta polttavissa laitoksissa käsien ihon arseenipitoisuudet vaihtelivat 6,7 - 7,2 µg välillä (kuva 4).

Hengitysvyöhykenäytteiden arseenipitoisuudet olivat suurimmat turvetta polttavassa laitoksessa, jossa keskimääräiset arseenipitoisuudet olivat 24 µg/m<sup>3</sup> (kuva 4).

Virtsanäytteistä mitatut suurimmat keskimääräiset arseenipitoisuudet olivat pellettilaitoksissa 30 nmol/l. Turvetta, kierrätyspolttoainetta ja puuta polttavissa laitoksissa mitatut keskimääräiset arseenipitoisuudet vaihtelivat 15 - 17 nmol/l (kuva 4).

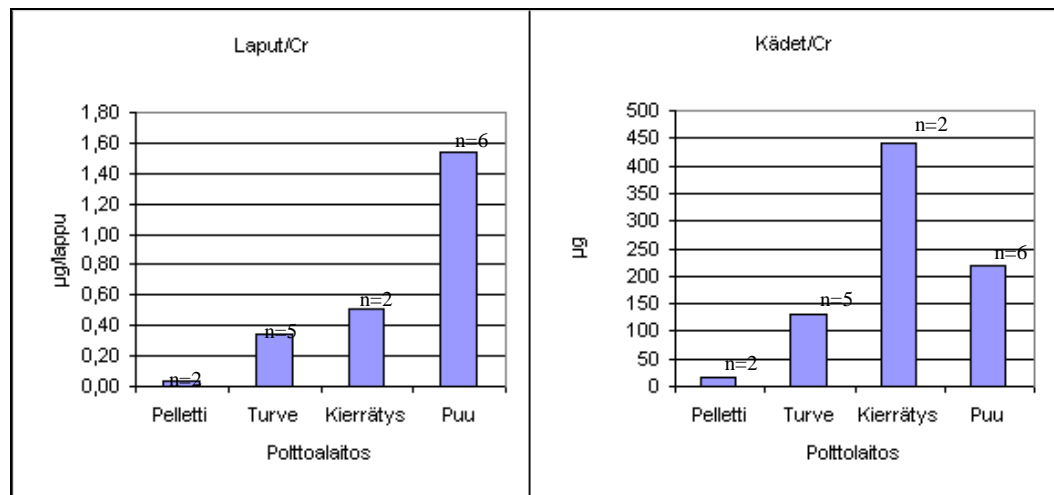


**KUVA 4. Arsenialtistuminen eri menetelmillä mitattuina**

### 5.1.2 TYÖNTEKIJÖIDEN KROMIALTISTUMINEN

Lappunäytteiden kromipitoisuudet olivat suurimmat puuta polttavassa laitoksessa, jossa kromin keskimääräiset pitoisuudet olivat 1,5 µg/lappu. Pellettiä, turvetta ja kierrätyspolttoainetta polttavissa laitoksissa vartalon ihon arseenipitoisuudet vaihtelivat 0,04 - 0,5 µg/lappu (kuva 5).

Altistuminen kromille käsien ihon kautta oli suurinta kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa, jossa kromin keskimääräiset pitoisuudet olivat 441 µg. Pellettiä, turvetta ja puuta polttavissa laitoksissa käsien ihon arseenipitoisuudet vaihtelivat 17 - 220 µg välillä (kuva 5).

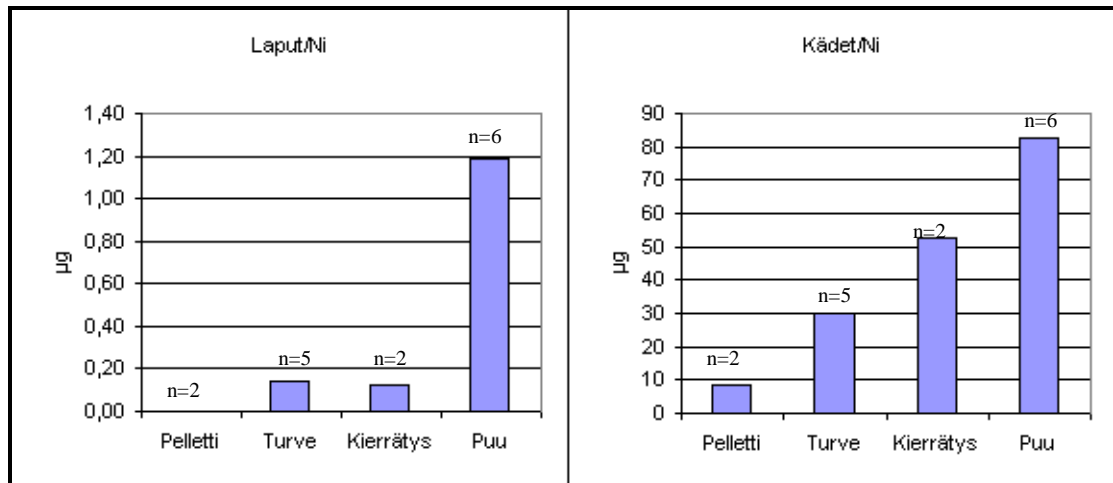


**KUVA 5. Kromialtistuminen eri menetelmillä mitattuina**

### 5.1.3 TYÖNTEKIJÖIDEN NIKKELIALTISTUMINEN

Lappunäytteiden nikkelpitoisuudet olivat suurimmat puuta polttavassa laitoksessa, jossa nikkelin keskimääräiset pitoisuudet olivat 1,2 µg. Pellettiä, turvetta ja kierrätyspolttoainetta polttavissa laitoksissa vartalon ihon nikkelpitoisuudet vaihtelivat alle 0,1 - 0,2 µg välillä (kuva 6).

Altistuminen nikkelille käsien ihon kautta oli suurinta puuta polttavassa laitoksessa, jossa nikkelin keskimääräiset pitoisuudet olivat 83 µg. Pellettiä, turvetta ja kierrätyspolttoainetta polttavissa laitoksissa käsien ihon nikkelpitoisuudet vaihtelivat 8,3 - 52 µg välillä (kuva 6).



**KUVA 6. Nikkeli-altistuminen eri menetelmillä mitattuina**

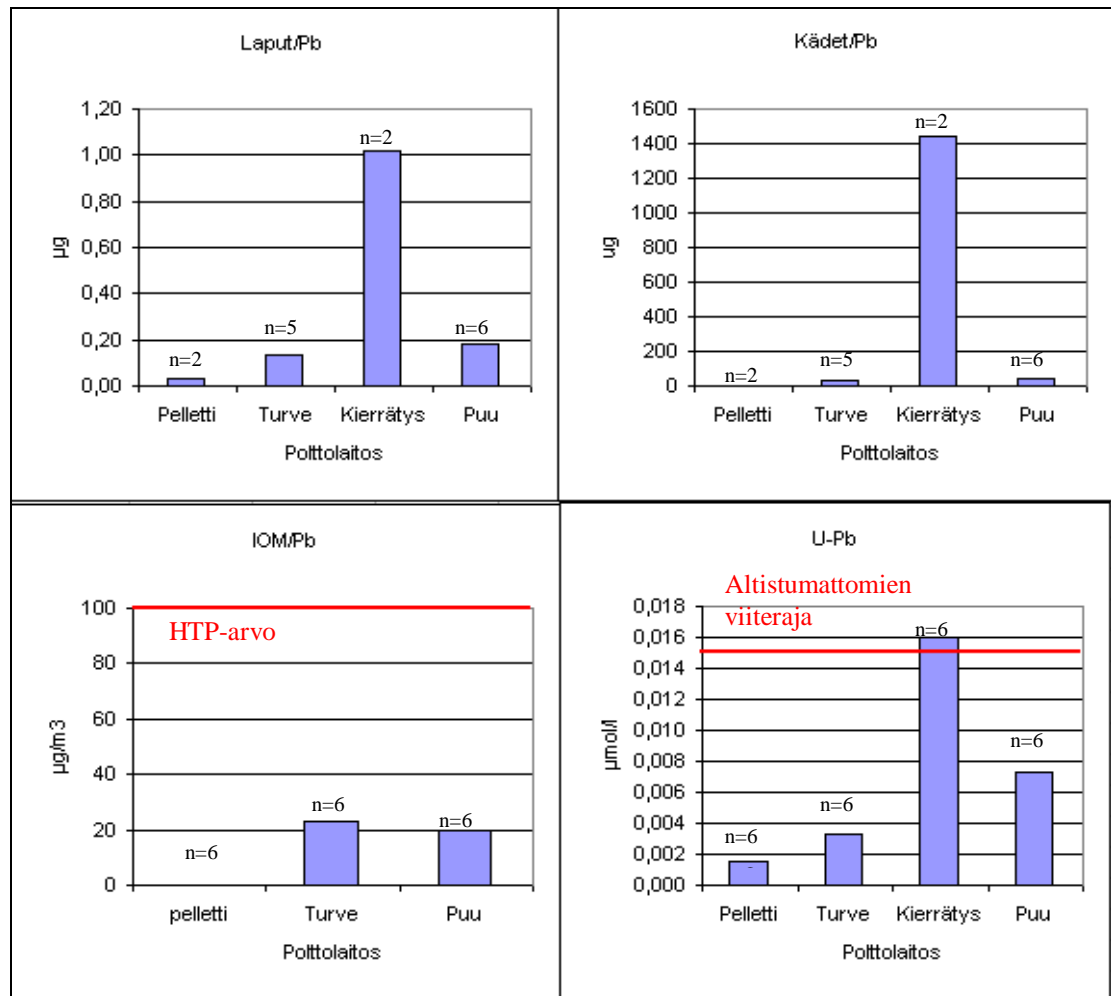
### 5.1.4 TYÖNTEKIJÖIDEN LYIJYALTISTUMINEN

Lappunäytteiden lyijypitoisuudet olivat suurimmat kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa, jossa lyijyn keskimääräiset pitoisuudet olivat 1,0 µg/lappu. Pellettiä, turvetta ja puuta polttavissa laitoksissa vartalon ihon arseenipitoisuudet vaihtelivat 0,03 - 0,2 µg/lappu (kuva 7).

Altistuminen lyijylle käsien ihon kautta oli suurinta kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa, jossa arseenin keskimääräiset pitoisuudet olivat 1447 µg. Pellettiä, turvetta ja puuta polttavissa laitoksissa käsien ihon arseenipitoisuudet vaihtelivat 4,1 - 44 µg välillä (kuva 7).

Hengitysvyöhykenäytteiden lyijypitoisuudet olivat suurimmat turvetta polttavassa laitoksessa, jossa keskimääräiset arseenipitoisuudet olivat 23 µg/m<sup>3</sup>. Puuta polttavassa laitoksessa, keskimääräiset lyijypitoisuudet olivat 20 µg/m<sup>3</sup>. Pellettilaitoksessa mitatut keskimääräiset pitoisuudet olivat 0,2 µg/m<sup>3</sup>. (kuva 7).

Virtsanäytteistä mitatut suurimmat keskimääräiset lyijypitoisuudet olivat kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa 0,016 µmol/l. Pellettiä, turvetta ja puuta polttavissa laitoksissa mitatut keskimääräiset lyijypitoisuudet vaihtelivat 0,002 - 0,007 µmol/l välillä (kuva 7).



**KUVA 7. Lyijyaltistuminen eri menetelmillä mitattuna.**

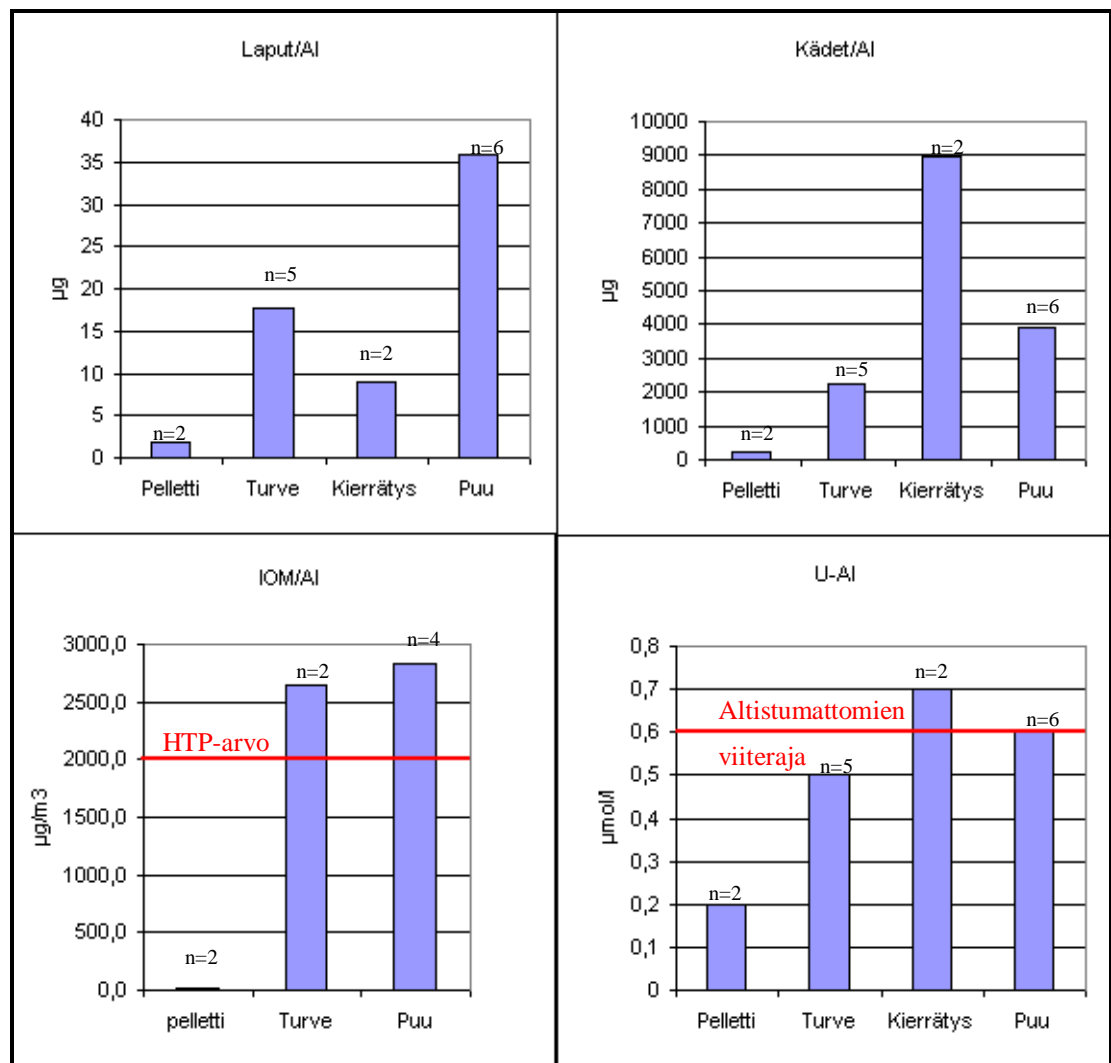
### 5.1.5 TYÖNTEKIJÖIDEN ALUMIINIALTISTUMINEN

Lappunäytteiden alumiinipitoisuudet olivat suurimmat puuta polttavassa laitoksessa, jossa alumiinin keskimääräiset pitoisuudet olivat 36 µg. Pellettiä, turvetta ja kierrätyspolttoainetta polttavissa laitoksissa vartalon ihon alumiinipitoisuudet vaihtelivat 2 - 18 µg välillä (kuva 8).

Altistuminen alumiinille käsien ihon kautta oli suurinta kierrätyspolttoainetta polttavassa laitoksessa, jossa alumiinin keskimääräiset pitoisuudet olivat 9000 µg. Pellettiä, puuta ja turvetta polttavissa laitoksissa käsien ihon alumiinipitoisuudet vaihtelivat 200 - 3900 µg välillä (kuva 8).

Suurimmat hengitysvyöhykenäytteiden alumiinipitoisuudet olivat puuta ja turvetta polttavassa laitoksessa, joissa keskimääräiset alumiinipitoisuudet olivat  $3 \text{ mg/m}^3$ . Pellettiä polttavassa laitoksessa alumiinipitoisuudet olivat 0,01 (kuva 8).

Virtsanäytteistä mitatut suurimmat keskimääräiset alumiinipitoisuudet kierrätyspolttainetta polttavassa laitoksessa olivat  $0,7 \text{ } \mu\text{mol/l}$  ja puuta polttavassa laitoksessa  $0,6 \text{ } \mu\text{mol/l}$ . Pellettiä ja turvevatta polttavissa laitoksissa mitatut keskimääräiset pitoisuudet olivat  $0,2 - 0,5 \text{ } \mu\text{mol/l}$  (kuva 8).



**KUVA 8. Alumiinialtistuminen eri menetelmillä mitattuna.**

## 6 TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1 ALTISTUMISMITTAUKSET

Työntekijöiden altistumismittaustuloksia vertailtiin eri keräysmenetelmien kesken ja eri polttoainetta käyttävien voimalaitosten kesken, koska ihoaltistumiselle ei ole ohjearvoja. Hengitysvyöhykenäytteiden pitoisuuksia verrattiin Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisussa 2009:11 "HTP-arvot 2009" annettuihin kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnetun pitoisuuden arvoon ( $HTP_{8h}$ ) ja biomonitorointinäytteiden pitoisuuksia Työterveyslaitoksen julkaisussa "Kemikaali altistumisen biomonitorointi" annettuihin altistumattomien viiterajoihin.

### 6.2 MENETELMÄN MITTAUSALUE

Menetelmän mittausalue määritettiin työntekijöiden lappunäytetuloksien avulla, siten että mittausalue saatiin mahdollisimman laajaksi ja kattamaan lähellä määritysrajaa olevat pitoisuudet sekä pölyiset kattiloiden puhdistamistyövaiheet. Menetelmän mittausalueet laskettiin jokaiselle metallille erikseen (taulukko 3, liite 3). Koska tuhkan metallipitoisuudet (taulukko 1, liite 1) vaihtelivat suuresti, oli mahdotonta punnita lappukeräimelle riittävästi tuhkaa, jotta kaikkien metallien pienimmät pitoisuudet olisi saatu mittausalueelle. Toisaalta suuri punnittu tuhkamäärä olisi aiheuttanut osalle metalleista liian suuret pitoisuudet alimmalle pitoisuusalueelle (2 mg). Tutkimuksen mielenkiinto laitettiin metalleille, joilla on olemassa HTP-arvo (Ar, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Se, U), ihoa herkistäville aineille (Co, Ni, Ar), syöpävaarallisille metalleille (Ar, Cd, Cr, Ni, ja Pb) sekä hermostovaikutuksia- (Ar, Cd, Pb, Al, Se ja Mn) ja säteilyvaaraa aiheuttaville metalleille (Th, P, Sr, U).

Jos menetelmän mittausaluetta halutaan laajentaa ja saada kattamaan useampia metalleja, täytyy näytteitä olla useampia, jotta ne voidaan analysoida keskittyen yksittäisten metallien määrittämiseen.

Analyttiseen saantoon vaikuttivat tuhkan metallien suuret pitoisuusvaihtelut (taulukko 1, liite 1). Tämä osaltaan selittää huonon saantoprosentin pienimmillä pitoisuuksilla esimerkiksi koboltin ja seleenin kohdalla. Menetelmä ei toiminut seuraavilla metal-

leilla: beryllium, vismutti, litium, molybdeeni, antimoni ja boori. Syynä tähän voi olla, että niitä esiintyi tuhkassa hyvin pieniä määriä ja osa niistä (Mo, Sb) liukenevat heikosti alhaisissa pH:ssa, joten analyttinen saanto näiden metallien osalta pienenee (Kaartinen, 2007).

### **6.3 LAPPUMENETELMÄN JA MUIDEN MENETELMIEN VASTAAVUUS**

Lappunäytteistä löydetty metallien profiili noudattelee polttolaitosten tuhkien materiaalinäytteiden metalliprofiilia. Esimerkkinä on hermostollisia vaikutuksia aiheuttavista aineista tärkeimpänä metallina alumiinin esiintyminen niin käsienpesunäytteissä kuin iholappunäytteissäkin.

Vaikka lappunäytteiden metallipitoisuudet olivat pieniä, löytyi vastaavuutta muihin keräysmenetelmiin. Tilastollisesti erittäin merkittävää vastaavuutta ( $p < 0,0001$ ) lappunäytteiden ja käsienpesunäytteiden välillä löytyi kromilla, nikkelillä, lyijyllä ja alumiinilla. Arseenilla vastaavuus lappunäytteiden ja käsienpesunäytteiden välillä oli tilastollisesti merkitsevää ( $p = 0,0010$ ).

Lappunäytteiden ja hengitysvyöhykenäytteiden välillä tilastollisesti merkittävää vastaavuutta oli lyijyllä ( $p = 0,0010$ ) ja alumiinilla ( $p = 0,0013$ )

Tilastollisesti merkitsevää vastaavuutta lappunäytteiden ja virtsanäytteiden välillä oli arseenilla ( $p = 0,0006$ ), lyijyllä ( $p=0,0010$ ) ja alumiinilla ( $p=0,0151$ ).

Lappunäytteiden ja hengitysvyöhykenäytteiden välillä arseenilla ei ole tilastollista merkitsevyyttä.

Aikaisemmissa tutkimuksissa on huomattu, että hiukkasmaisten yhdisteiden hengitysvyöhykenäytteiden ja ihoaltistumisen välillä ei ole korrelaatiota (Mäkinen, 2003. s.68-69).

## 6.4 LAPPUMENETELMÄN HYÖDYT JA HAITAT

Ihoaltistumisen tutkimusmenetelmänä lappukeräin on helppo käyttää. Sen avulla saadaan tutkittua ihoaltistuminen useille metalleille samanaikaisesti ja toistettavasti. Menetelmä toimii hyvin biomonitoroinnin rinnalla kartoitettaessa eri altistumisreittejä. Lappukeräin kuvaa iholla suojavaatetuksen alla olevaa epäpuhtauspitoisuutta, joten menetelmä soveltuu hyvin myös suojavaatteiden toimivuuden testaamiseen.

Iholappumenetelmää ei ole aikaisemmin testattu metalleille, joten kansainvälisestä kirjallisuudesta ei löydy vastaavia referenssejä.

Ihokeräintä poistettaessa saattaa keräimeltä irrota tuhkaa, joten tulos on semikvantitatiivinen (tulos määrällisesti suuntaa antava). Jos tämä virhelähde halutaan kartoittaa, olisi tutkittava myös keräyssaanto. Lappukeräimen avulla saadaan selville iholla oleva pitoisuus, mutta ei ihon läpi menevää pitoisuutta.

## 6.5 IHOALTISTUMISEN POLTTOLAITOKSILLA

Alumiinia esiintyi hermostollisia vaikutuksia aiheuttavista metalleista eniten voimalaitostuhkissa. Alumiinin pitoisuudet ihokeräimissä olivat myös suurempia ja sitä esiintyi myös biomonitorointinäytteissä altistumattomien viiterajan ylittäviä pitoisuuksia. Alumiinin suuret pitoisuudet johtunevat tuhkan korkeasta alumiinipitoisuudesta ja siitä, että alumiinia esiintyy luonnostaan ympäristössä ja sitä käytetään paljon erilaisissa tuotteissa.

Kaikkien lappunäytteiden mitatut keskimääräiset arseeni-, kromi-, nikkeli-, lyijy- ja alumiinipitoisuudet olivat pienempiä kuin käsienpesunäytteiden keskimääräiset pitoisuudet kaikilla polttolaitoksilla. Tämä johtunee siitä, että ihokeräimet olivat suojavaatetuksen alla, kun taas käsiin on päässyt epäpuhtauksia hihansuusta ja/tai käsineiden läpi tai kädet ovat likaantuneet käsineitä pois riisuttaessa.

Ihoaltistuminen (laput) voimalaitoksen tuhkassa esiintyville metalleille oli suurinta puuta ja turvetta käyttävillä polttolaitoksilla ja pienintä pellettejä käyttävillä laitoksilla. (kuvat 4 - 8). Altistumisen suuruuteen vaikuttavat voimalaitoksilla käytettävien

polttoaineiden sekä niistä syntyvien tuhkien erilaiset metallikoostumukset ja -pitoisuudet.

Käsien ihon kautta tapahtuva ihoaltistuminen voimalaitoksen tuhkassa esiintyville metalleille oli suurinta kierrätyspolttoainetta käyttävillä polttolaitoksilla ja pienintä pellettejä käyttävillä laitoksilla (kuvat 4 - 8). Ihoaltistuminen ihoa herkistäville metalleille oli suurinta kierrätyspolttoainetta ja puuta käyttävillä polttolaitoksilla ja pienintä pellettejä käyttävällä laitoksella. Altistumisen suuruuteen vaikuttavat voimalaitoksilla käytettävien polttoaineiden sekä niistä syntyvien tuhkien erilaiset metallikoostumukset ja -pitoisuudet. Käsien kautta (käsistä-suuhun) tapahtuva altistuminen on tärkein reitti altistumisen arvioinnissa.

Lappu- ja käsienpesunäytteiden perusteella ei voida arvioida altistumisen suuruutta ja terveydellistä riskiä, koska ei ole olemassa raja-arvoja, joihin verrata. Hengitysvyöhykenäytteiden arseenipitoisuudet ylittivät 2-kertaisesti kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnetun pitoisuuden ( $HTP_{8h}$ )  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja alumiinipitoisuudet ylittivät 1,4-kertaisesti  $HTP_{8h}$  -arvon  $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ . Kierrätyspolttoainetta polttavien voimalaitosten työntekijöiden lyijy- ja arseenipitoisuudet virtsassa ylittivät altistumattomien viiterajat ( $\text{Pb}/0,015 \mu\text{mol}/\text{l}$ ,  $\text{As}/30 \text{ nmol}/\text{l}$ ). Tulosten perusteella altistumista on tapahtunut ja sairastumisen vaara on olemassa.

Työntekijöiltä otetuista ihokeräimistä tutkittiin vain rinnassa olleet laput, joten näiden tulosten perusteella on vaikea arvioida kokonaisvaltaisesti ihoaltistumisen suuruutta. Tässä tutkimuksessa pääpaino oli ihokeräinmenetelmän toimivuuden testaamisessa ei niinkään altistumisen arvioinnissa. Tulosten perusteella ihokeräinmenetelmä toimii hyvin usealle metallille. Jos halutaan tutkia ihoaltistumisen suuruutta tarkemmin ja kattavammin, tulisi ihokeräimiä olla työntekijöillä rinnan ja selän lisäksi myös raajoissa.

## 6.6 SUOJAVAADETUKSEN RIITTÄVYYS

Polttolaitosten puhdistajien ja korjaajien käsien iholla ja vartalon iholla esiintyi tuhkassa olevia ihoa herkistäviä ja syöpävaarallisia metalleja suojavaatetuksesta huolimatta. Syöpävaarallisten ja ihoa herkistävien aineiden pääsy iholle tulisi ehkäistä

mahdollisimman hyvin. Suojavaatetukseen tulisi kiinnittää erityistä huomiota ja käyttää yksi tai kaksiosaista hupullista suojavaatetusta, ranteita suojaavia suojakäsineitä sekä pitkävartisia työkenkiä. Erilaisten suojavaatetusten toimivuutta voitaisiin tutkia lisää testaamalla eri erimateriaaleista tehtyjä suojavaatteita samoissa työtehtävissä.

## **7 JOHTOPÄÄTÖKSET**

Ihoaltistumisen suuruuteen vaikuttaa muun muassa voimalaitostuhkan sisältämät metallipitoisuudet, työntekijöiden suojautuminen ja suojaimien tehokkuus. Ihoaltistuminen voimalaitoksen tuhkassa esiintyville metalleille oli suurinta puuta ja turvetta käyttävillä polttolaitoksilla ja pienintä pellettejä käyttävillä laitoksilla. Ihoaltistuminen ihoa herkistäville metalleille oli suurinta puuta ja turvetta käyttävillä polttolaitoksilla.

Polttolaitosten puhdistajien ja korjaajien vartalon iholla ja käsien iholla esiintyi tuhkassa olevia ihoa herkistäviä ja syöpävaarallisia metalleja suojavaatetuksesta huolimatta. Tärkeimpiä näistä ovat arseeni, koboltti ja nikkeli. Henkilökohtaisten suojainten käyttöön ja henkilökohtaiseen hygieniaan kannattaa kiinnittää huomiota, koska mukana on ihoa herkistäviä ja ruuansulatuskanavan kautta kulkeutuvia metalleja. Ihoaltistumista tulisi tutkia enemmän, koska hengitystienäyte ei ole riittävä, jos iho on merkittävä altistumisreitti.

Ihoaltistumisen mittaamiseksi ei ole yhtä oikeaa menetelmää, joka toimisi kaikilla metalleilla samalla tavalla. Ihokeräimen testaamista tulisi jatkaa, jotta saadaan lisää tietoa keräimen toimivuudesta ja luotettavuudesta ihoaltistumisen mittarina. Paras tulos ihoaltistumisen ja kokonaisaltistumisen arvioimiseksi saadaan käyttämällä eri menetelmiä rinnakkain.

## LÄHTEET

Aitio, Antero, Luotamo, Marit, Kiilunen, Mirja. Kemikaalialtistumisen biomonitorointi. Työterveyslaitos. Helsinki. 1995, 13.

Haynes, R.J. Reclamation and revegetation on fly ash disposal sites. Challenges and research needs. *Journal of Environmental Management* 90. 43 - 53. 2009.

Antikainen, Riina, Tenhunen, Jyrki, Ilomäki, Mika, Mickwitz, Per, Punttila, Pekka, Puustinen, Markku, Seppälä, Jyri, Kauppi, Lea. Bioenergian uudet haasteet Suomessa ja niiden ympäristönäkökohdat. Nykytilakatsaus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2007.

Jumpponen, Mika, Rönkkömäki, Hannu, Tuomi, Tapani, Santonen, Tiina, Laitinen, Juha. Tuhkan sisältämät haitalliset kemialliset aineet ja mineraalit -Altistuminen ja torjunta. Loppuraportti työsuojelurahastolle. Työterveyslaitos. Kuopio. Oulu. Helsinki. 2011.

Kaartinen, Tommi, Laine-Ylijoki, Jutta, Wahlström, Margareta. Jätteen termisen käsittelyn tuhkien ja kuonien käsittely- ja sijoitusmahdollisuudet. VTT tiedotteita 2411. Espoo. 2007.

Karjalainen, Leila. Tilastotieteen perusteet. Otavan kirjapaino Oy. Keuruu. 2010, 97, 103, 129.

Mäkinen, Milja. Dermal Exposure Assessment of Chemicals - an Essential Part of Total Exposure Assessment at Workplaces. Väitöskirja. Kuopion yliopisto. 2003.

Nordberg, Gunnar F, Fowle, Bruce, Nordberg, Monica, Friber, Lars T. Handbook of the toxicology of metals. Elsevier.

Pöykiö, R., Rönkkömäki, H., Nurmesniemi, H., Tenno, T. ja Paama, L. Extractability of heavy metals in cyclone ash. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2008, 57, 2, 100–106.

Rönkkömäki, H., Pöykiö, P., Nurmesniemi, H., Popov, K., Merisalu, E., Tuomi, T. ja Välimäki, I. Particle size distribution and dissolution properties of metals in cyclone fly ash. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (2008) 484 - 495.

Sosiaali ja terveysministeriö. HTP-arvot 2009. Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. Julkaisuja 2009:11. Yliopistopaino. Helsinki. 2009.

Starck, Jukka, Kalliokoski, Pentti, Kangas, Juhani, Pääkkönen, Rauno, Rantanen, Salme, Riihimäki, Vesa, Karhula, Anna-Liisa. Työhygieniä. Työterveyslaitos. 2008, 362 - 366. Otavan Kirjapaino Oy. Keuruu.

Tilastokeskus 2007. Suomi on bioenergian suurvalta.

[http://www.stat.fi/artikkelit/2007/art\\_2007-04-18\\_004.html?s=2](http://www.stat.fi/artikkelit/2007/art_2007-04-18_004.html?s=2)

Työ- ja elinkeinoministeriö 2010. Uusiutuvat energianlähteet.  
<http://www.tem.fi/index.phtml?s=2481>

Työterveyslaitos. Kemikaalit ja työ. Selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä. 2005.  
Helsinki.

**TAULUKKO 1. Tuhkan alkuainepitoisuudet (mg/kg).**

<b>Alkuaine</b>	<b>Pitoisuus (mg/kg)</b>
Kalsium (Ca)	67000
Kalium (K)	19000
Magnesium (Mg)	12000
Rauta (Fe)	29000
Mangaani (Mn)	2900
Alumiini (Al)	23000
Fosfori (P)	6600
Natrium (Na)	3900
Rikki (S)	4800
Barium (Ba)	710
Strontium (Sr)	310
Titaani (Ti)	1500
Boori (B)	98
Rubidium(Rb)	91
Sinkki (Zn)	720
Kupari (Cu)	120
Kromi (Cr)	70
Nikkeli (Ni)	42
Litium (Li)	20
Vanadiini (V)	52
Molybdeeni (Mo)	3,8
Arseeni (As)	29
Cerium (Ce)	43
Lantaani (La)	23
Koboltti (Co)	11
Volframi (W)	5,0
Lyijy (Pb)	130
Kadmium (Cd)	4,6
Antimoni (Sb)	2,6
Yttrium (Y)	12
Hopea (Ag)	0,4
Skandium (Sc)	5,9
Seleeni (Se)	1,9
Berillium (Be)	0,9
Uraani (U)	2,3
Ytterbium (Yb)	1,2
Telluuri (Te)	0,1
Indium (In)	0,1
Vismutti (Bi)	0,6
Torium (Th)	5,4

**TAULUKKO 2. Analyyttinen saanto (%) ja variaatiokerroin, CV (%).**

Metalli	Analyyttinen saanto % / (CV %)		
	2 mg	20 mg	50 mg
Lyijy (Pb)	84 (7)	79 (8)	78 (1)
Rikki (S)	97 (6)	96 (11)	95 (5)
Strontium (Sr)	106 (1)	101 (10)	99 (4)
Alumiini (Al)	73 (23)	106 (16)	101 (4)
Kalsium (Ca)	72 (25)	102 (9)	101 (4)
Rauta (Fe)	70 (25)	99 (9)	99 (5)
Kalium (K)	76 (6)	105 (18)	100 (3)
Arseeni (As)	18 (71)	84 (7)	87 (1)
Kadmium (Cd)	257 (45)	108 (7)	103 (2)
Koboltti (Co)	23 (100)	97 (12)	95 (3)
Kromi (Cr)	138 (42)	114 (2)	104 (5)
Kupari (Cu)	110 (64)	95 (6)	91 (2)
Nikkeli (Ni)	27 (286)	93 (16)	88 (4)
Torium (Th)	19 (100)	75 (17)	76 (17)
Uraani (U)	23 (100)	76 (12)	80 (5)
Magnesium (Mg)	64 (24)	96 (9)	94 (4)
Mangaani (Mn)	62 (21)	98 (7)	99 (4)
Fosfori (P)	34 (34)	95 (7)	98 (4)
Vanadiini (V)	10 (100)	98 (9)	97 (9)
Sinkki (Zn)	38 (182)	85 (10)	89 (2)
Barium (Ba)	365 (88)	125 (16)	104 (4)
Natrium (Na)	210 (46)	130 (26)	100 (4)
Seleen (Se)	278 (100)	42 (57)	88 (8)
Titaani (Ti)	340 (93)	137 (21)	95 (4)
Beryllium (Be)	290 (100)	5 (165)	5 (28)
Vismutti (Bi)	884 (100)	16 (165)	16 (28)
Litium (Li)	27 (100)	51 (12)	66 (1)
Molybdeeni (Mo)	-1066 (3)	11 (173)	51 (38)
Antimoni (Sb)	99 (100)	8 (129)	2 (28)
Boori (B)	107 (100)	27 (16)	61 (13)
Metallit toimivat kaikilla kolmella pitoisuusalueella.			
Metallit toimivat kahdella pitoisuusalueella.			
Metallit toimivat vain tällä pitoisuudella			
Metallit eivät toimi tutkitulla pitoisuusalueella.			

**TAULUKKO 3. Menetelmän mittausalueet (ug).**

<b>Metalli</b>	<b>Mittausalue (µg)</b>
Arseeni (As)	0,6 - 1,5
Kadmium (Cd)	0,1 - 0,2
Kromi (Cr)	1,4 - 3,5
Nikkeli (Ni)	0,9 - 2,1
Lyijy (Pb)	0,2 - 6,8
Torium (Th)	0,1 - 0,3
Uraani (U)	0,05 - 0,1
Fosfori (P)	140 - 330
Strontium (Sr)	0,5 - 15,8
Koboltti (Co)	0,2 - 0,6
Alumiini (Al)	35 - 1100
Mangaani (Mn)	250 - 600
Kupari (Cu)	2,4 - 5,8
Kalsium (Ca)	100 - 3400
Rauta (Fe)	45 - 1500
Kalium (K)	29 - 940
Magnesium (Mg)	250 - 600
Rikki (S)	7,3 - 240
Vanadiini (V)	1,1 - 2,6
Sinkki (Zn)	15 - 36
Barium (Ba)	15 - 36
Natrium (Na)	81 - 200
Seleeni (Se)	0,1*
Titaani (Ti)	73*

\* menetelmä toimii vain tällä pitoisuudella.