

Panu Rantakokko, Eva Kumar ja Hannu Kiviranta
Terveyden ja hyvinvoinnin laitos
Terveydensuojeluosasto, Kuopio

Suomalaisten altistuminen bromatuille ja fosforoiduille palonestoaineille

Erilaisia palonestoaineita lisätään kuluttajatuotteisiin, kuten muoveihin, papereihin, huonekaluihin ja tekstiileihin estämään niiden syttymistä ja hidastamaan palamista. Aikaisemmin yleisesti käytetyt polybromatut difenyylietterit (PBDE:t) ja heksabromisyklododekaani (HBCD) on liitetty ympäristölle ja terveydelle haitallisina yhdisteinä Tukholman kieltosopimukseen. Tämän vuoksi näitä on korvattu kuluttajatuotteissa muilla, uusilla ja vanhoilla yhdisteillä, tai niiden seoksilla. Palonestoaineiden tuotanto ja käyttö, samoin kuin ihmisten altistuminen niille, ovatkin jatkuvassa muutoksessa.

Johdanto

Palonestoaineet ovat ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia riippuen käyttökohteiden kemiallisista ja toiminnallisista vaatimuksista. Ne voivat olla joko kemiallisesti sidottuja tuotteisiin tai sekoitettuna esimerkiksi polymeerimassaan ilman kemiallisia sidoksia. Terveysvaikutusten kannalta ei-sidotut yhdisteet ovat merkittävämpiä, koska ne voivat vapautua paljon helpommin tuotteista sisäilmaan ja ympäristöön kulumalla, haihtumalla tai kierrätyksen ja loppusijoituksen yhteydessä. Ympäristö- ja terveysvaikutusten kannalta eniten huomiota on kiinnitetty orgaanisiin yhdisteisiin, ja näistä erityisesti bromattuihin ja fosforoituihin yhdisteisiin, jotka muodostavat noin 30 % kokonaiskäytöstä [1].

Bromatut palonestoaineet

Bromatut palonestoaineet ovat heterogeeninen joukko kemikaaleja, joiden toiminta perustuu bromin kykyyn sitoa palossa syntyviä vapaita radikaaleja ja siten estää palon leviämistä. Useimmiten ne on sekoitettu tuotteisiin ilman kemiallista sidosta. Tärkeitä uusia ja vanhoja bromattuja yhdisteitä ovat edellä mainitut PBDE:t ja HBCD sekä bromatut bentsoe- ja ftaalihappoesterit, sykloheksaanit ja bromatut bentseenit. PBDE- ja HBCD-yhdisteiden tunnetuimmat haittavaikutukset eläinkokeissa liittyvät maksan ja immuni järjestelmän toimintaan, kilpirauhashormonien tasapainoon, lisääntymiseen ja hermoston kehitykseen. Jotkut epidemiologiset tutkimukset tukevat eläinkokeiden tuloksia. Euroopan Elin-
tarviketurvallisuusviranomainen (EFSA) arvioi tärkeimmiksi riskeiksi hermoston kehitykseen liittyvät vaikutukset [2, 3]. Uusille bromatuille yhdisteille ei ole tehty varsinaista kvantitatiivista riskinarviointia vähäisen toksikologisen ja epidemiologisen tiedon takia, mutta sekä EFSA [4] että Yhdysvaltain ympäristösuojeluviranomainen (USEPA) [5] ovat laatineet raportin, joissa pyritään tunnistamaan ja luokittelemaan näihin yhdisteisiin liittyvät toksikologiset ja ekologiset vaarat (hazard identification/evaluation). Eläinkokeissa uusien bromattujen yhdisteiden haittavaikutuksia ovat mm. aikaistunut puberteetti, painon nousu, käyttäytymismuutokset, elinten painon nousu ja kilpirauhashormonien pitoisuuksien muutokset [4, 5].

Fosforoidut palonestoaineet

Näissä yhdisteissä kolme aryyli-, alkyylitai halogenoitua alkyyliryhmää on liittynyt fosforihappoon. Ei-halogenoidut fosforoidut palonestoaineet muodostavat tervapinnan palavan esineen pinnalle, mikä estää hapen pääsyn materiaaliin. Tämän lisäksi klooratut yhdisteet sitovat palossa syntyviä vapaita radikaaleja kuten bromatut palonestoaineet [6]. Fosforoidut yhdisteet eivät ole ympäristössä yhtä pysyviä kuin monet bromatut yhdisteet, mutta niiden pitoisuudet huonepölyssä ja erityisesti sisäilmassa ovat selvästi näitä korkeampia [7]. Toksikologisesti tärkeitä fosforoituja yhdisteitä ovat esimerkiksi klooratut alifaattiset tris(2-kloorietyyli) fosfaatti (TCEP), tris(1-klooripropaani-2-yl) fosfaatti (TCIPP) ja tris(1,3-diklooriisopropyyli) fosfaatti (TDCIPP) sekä aromaattiset trifenyylifosfaatti (TPP) ja tris(metyylifenyli) fosfaatti (TMPP). Kloorattujen yhdisteiden mahdolliset haittavaikutukset liittyvät eläinkokeissa havaittuun syöpävaarallisuuteen ja neurotoksisuuteen [6]. TDCIPP ja TCEP aiheuttivat hiirellä ja rotalla kasvaimia useissa eri elimissä. Vaikka IARC sijoitti TCEP:n kategoriaan 3 (Syöpävaarallisuus ei luokiteltavissa), niin sekä TCEP että TDCIPP on Kaliforniassa luokiteltu syöpää aiheuttaviksi yhdisteiksi. Myöskään TCIPP:n syöpävaarallisuutta ei voida sulkea pois. Kloorattujen yhdisteiden lisäksi TMPP ja TPP aiheuttavat naaras- ja urosrotilla lisääntymiseen liittyviä häiriöitä [5].

Ihmisen altistuminen palonestoaineille tapahtuu ihon kautta, nielemällä huoneilman pölyä, hengittämällä ja ravinnon kautta [8]. Tuoreen ruotsalaisen tutkimuksen mukaan huonepöly on kaikkien ikäryhmien merkittävän altistusreitti useimmille uusille bromatuille palonestoaineille ja taaperokäisillä myös korkeasti bromatuille BDE-yhdisteille ja HBCD:lle [9]. Bromattujen yhdisteiden heterogeenisuuden takia niiden aineenvaihdutatuotteet ovat moninaisia, eikä niitä tunneta kaikille yhdisteille hyvin. Norjalaisessa tutkimuksessa tiettyjen fosforoitujen yhdisteiden metaboliitit korreloivat paremmin kotona olemiseen kuin

Altistuminen ja metabolia

Ihmisen altistuminen palonestoaineille tapahtuu ihon kautta, nielemällä huoneilman pölyä, hengittämällä ja ravinnon kautta [8]. Tuoreen ruotsalaisen tutkimuksen mukaan huonepöly on kaikkien ikäryhmien merkittävän altistusreitti useimmille uusille bromatuille palonestoaineille ja taaperokäisillä myös korkeasti bromatuille BDE-yhdisteille ja HBCD:lle [9]. Bromattujen yhdisteiden heterogeenisuuden takia niiden aineenvaihdutatuotteet ovat moninaisia, eikä niitä tunneta kaikille yhdisteille hyvin. Norjalaisessa tutkimuksessa tiettyjen fosforoitujen yhdisteiden metaboliitit korreloivat paremmin kotona olemiseen kuin

24 tunnin ravintokyselyyn, mistä pääteltiin, että myös näille yhdisteille asuinympäristö on tärkeämpi saantilähde kuin ravinto [10]. Monet fosforoidut yhdisteet metaboloituvat erilaisiksi hapettuneiksi ja konjugoituneiksi metaboliiteiksi [5], mutta tähän asti altistus-tutkimuksissa on mitattu useimmiten vain fosforoitujen yhdisteiden diesterimuotoja virtsasta [10].

Tutkimuksen tarkoitus

Suomessa ei ole tehty kattavaa selvitystä erilaisten uusien ja vanhojen bromattujen ja fosforoitujen palonestoaineiden esiintymisestä kotien sisäilmassa. Tässä tutkimushankkeessa selvitettiin kotien sisällä tapahtuvaa altistumista palonestoaineille mittaamalla ensin niiden pitoisuudet huonepölyssä ja laskemalla tästä altistuminen pölyä nielemällä, hengittämällä ja ihon kautta.

Tutkittavat yhdisteet ja menetelmät

Tutkittavat yhdisteet valittiin kansainvälisen kirjallisuuden perusteella painottaen

erityisesti Pohjoismaisia tutkimuksia. Sisätiloissa esiintyvien yhdisteiden lisäksi pyrittiin painottamaan yhdisteitä, joita on löytynyt myös kaupunkien vesiympäristöistä. Mitatut yhdisteet olivat PBDE:t 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 ja 209 sekä taulukossa 1 luetellut bromatut ja fosforoidut yhdisteet.

Pölynäytteet kerättiin vuosina 2014–2015 Kuopion ympäristöstä yksityiskotien olo- ja makuuhuoneista (48 kotia). Näytteet uutettiin dikloorimetaanilla, minkä jälkeen fosforoidut ja bromatut yhdisteet jaettiin omiin fraktioihin ja puhdistettiin Florisil-pylväällä. Bromattujen yhdisteiden fraktio lisäpuhdistettiin vielä rikkihapposilikageelipylväällä. Puhdistetut uutteen analysoitiin kaasukromatografi – korkean erotuskyvyn massaspektrometrillä. Pölypitoisuuksista laskettiin jakaantumismallien avulla pitoisuudet kaasufaasissa ja edelleen pölyn nielemisen, hengitysilman ja ihon läpi tapahtuva saanti lapsille ja aikuisille [11].

Tulokset

Bromatuilla palonestoaineilla suurin mediaanipitoisuus pölyssä oli BDE-209:llä

Taulukko 1. Mitatut palonestoaineet ja niiden lyhenteet.

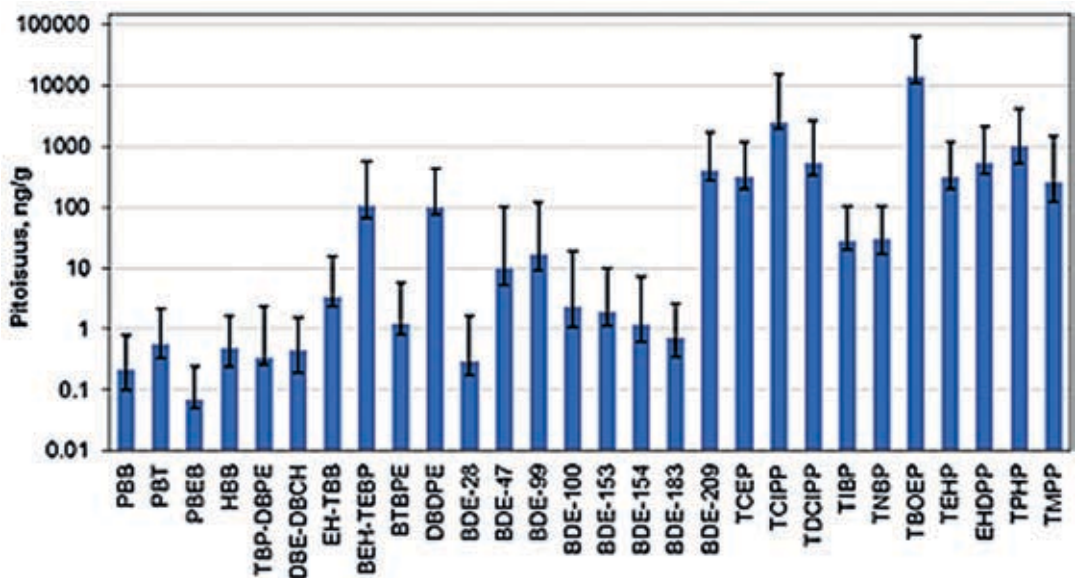
Bromattu yhdiste	Lyhenne	Fosforoitu yhdiste	Lyhenne
Pentabromibentseeni	PeBB	Tris-(2-kloorietyyli) fosfaatti	TCEP
Pentabromitolueneeni	PBT	Tris-(1-klooripropaani-2-yl) fosfaatti	TCIPP
Pentabromietylibentseeni	PeBEB	Tris-(1,3-dikloori-isopropyli) fosfaatti	TDCIPP
Hexabromibentseeni	HeBB	Tris-isobutyli fosfaatti	TIBP
alpha/beta-Tetrabromietyyliisokloheksaani	ab-DBE-DBCH	Tris-n-butyli fosfaatti	TNBP
2,3-Dibromipropyli 2,4,6-tribromifenyyli eetteri	TBP-DBPE	Tris-(2-butoksietyyli) fosfaatti	TBOEP
2-etyyliheksyyli-2,3,4,5-tetrabromibentsoaatti	EH-TBB	2-etyyliheksyyli difenyyli fosfaatti	EHDPP
1,2-Bis(2,4,6-tribromifenoksi)etaani	BTBPE	Tris-(2-etyyliheksyyli) fosfaatti	TEHP
Bis(2-etyyli-1heksyyli)tetrabromiftalaatti	BEH-TEBP	Trifenyyli fosfaatti	TPHP
Dekabromidifenyylietaani	DBDPE	Tritolyylifosfaatti (isomeeri seos)	TMPP

(402 ng/g), seuraavaksi suurimmat "uusilla" BEH-TEBP:llä (106 ng/g) ja DBDPE:lla (102 ng/g) (kuva 1). Bromibentseenien (PeBB, PBT, PeEB ja HeBB), ab-DBE-DBCH:n, TBP-DBPE:n, sekä BDE-28:n ja BDE-183:n mediaanipitoisuudet pölynäytteissä olivat pieniä, alle 1 ng/g. Toisaalta TIBP:tä ja TNBP:tä lukuun ottamatta kaikkien fosforoitujen yhdisteiden pölypitoisuudet olivat samaa luokkaa tai suurempia kuin BDE-209:n (kuva 1). Fosforiyhdisteistä selvästi suurin mediaanipitoisuus pölyssä oli esimerkiksi lattiavahoissa käytetyllä TBOEP:lla (14000 ng/g), minkä jälkeen tulivat TCIPP (2500 ng/g) ja TPHP (1000 ng/g). Mitatut pölyn mediaanipitoisuudet olivat lähes kaikille yhdisteille hyvin samansuuruisia kuin norjalaisten kotitalouksien olohuoneista (n=48) vuonna 2012 kerättyjen pölynäytteiden mediaanipitoisuudet. Ainoa merkittävä poikkeus olivat PBDE:t 47–154, joiden mediaanipitoisuudet norjalaisessa pölyssä olivat noin 10 kertaa suuremmat [7].

Käytettyjen laskennallisten mallien mukaan haihtuvilla bromatuilla (PBB, DBE-

DBCH ja BDE-28) ja fosforoiduilla palonestoaineilla (TCEP, TCIPP, TIBP, TNBP ja TPHP) merkittävä osa kokonaismassasta huoneilmassa (ng/m^3) jakaantuu hengitettävään kaasufaasiin, 17–64 % ja 39–89 % vastavasti. Lasketut ilmapitoisuudet tässä tutkimuksessa olivat monien yhdisteiden osalta kohtuullisesti linjassa edellä mainitussa norjalaisessa tutkimuksessa sisäilmasta mitattujen pitoisuuksien kanssa [7]. Kuitenkin haihtuvista fosforoiduista yhdisteistä varsinkin TCEP:llä ja TPHP:llä oli yhtenevistä pölypitoisuuksista (Suomi vs. Norja 0–20 % ero) huolimatta paljon suuremmat tässä tutkimuksessa lasketut (50–150 -kertaiset) kuin Norjassa mitatut ilmapitoisuudet. Osalla heikosti haihtuvia bromattuja palonestoaineita Norjan ilmamittausten tulokset olivat taas tässä laskettuja suurempia, koska ilmamittauksessa käytettyyn suodattimeen jäivät myös pienissä pölyhiukkasissa olevat yhdisteet.

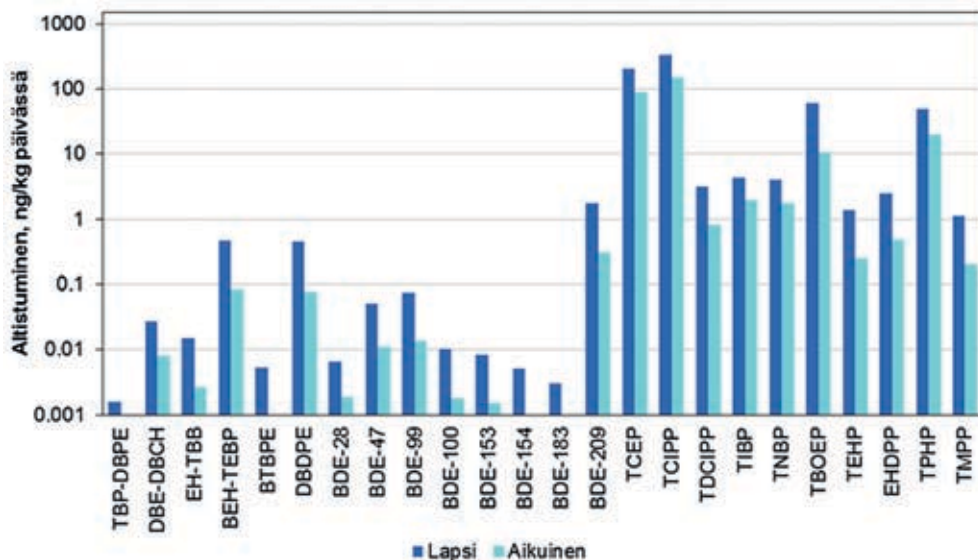
Lapsen altistuminen on yhdisteestä riippuen 2–6 kertaa suurempaa kuin aikuisella, koska suhteessa ruumiin kokoon lapset nielevät enemmän pölyä ja hengittävät enemmän



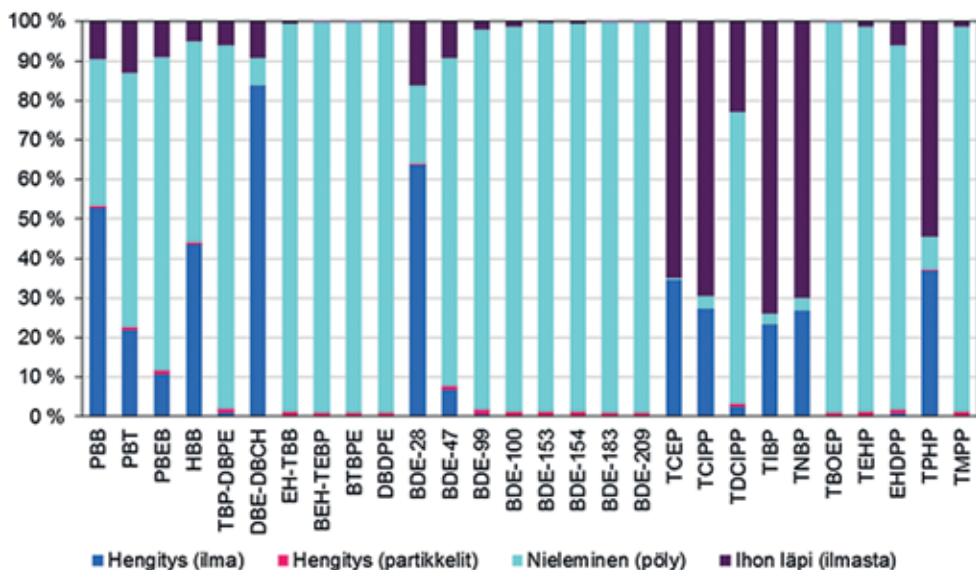
Kuva 1. Palonestoaineiden mediaanipitoisuudet pölynäytteissä sekä niiden 10 ja 90 persenttiilit.

ilmaa (kuva 2). Edellä mainituista suurista laskennallisista kaasupitoisuuksista johtuen kokonaisaltistuminen TCEP:lle ja TPHP:lle sekä jossain määrin myös TCIPP:lle, TIBP:lle ja TNBP:lle on suhteessa pölypitoisuuksiin huomattavan korkea (vrt. kuvat 1 ja 2). Sama asia näkyy erityisesti kuvassa 3, missä on eri altistumisreittien suhteellinen osuus kullekin bromatulle ja fosforoidulle palonestoaineelle. Haihtuvimmille BFR-yhdisteille (PBB, DBE-DBCH ja BDE-28) valtaosa lasten kokonaisaltistuksesta saadaan mallin mukaan hengitysilman ja ihon kautta (63–93 %), mutta edellä mainituille haihtuville fosforoiduille yhdisteille nämä reitit ovat täysin hallitsevia (91–99 %). Haihtuvat fosforiyhdisteet siirtyvät laskennallisen mallin mukaan myös kaasufaasista iholle ja siitä edelleen verenkiertoon (54–74 % altistuksesta). Aikuisille reitit ja suhteelliset osuudet ovat pääpiirteissään samanlaisia kuin lapsille. Suhteessa norjalaiseen tutkimukseen suomalaisten lasten kokonaisaltistus useimmille yhdisteille oli samalla tavalla verrannollinen pölypitoisuuksiin, mutta suomalaisten kokonaisaltistus oli huomattavasti suurempi muutamille haihtuville fosforoiduille palonestoaineille (TCEP 50 kertaa, TCIPP 15 kertaa, TPHP 30 kertaa) em. laskennallisista kaasufaasin pitoisuuksista johtuen.

Nämä erot kaasufaasipitoisuuksissa ja kokonaisaltistuksessa varsinkin haihtuvien fosforiyhdisteiden kohdalla johtuvat jakaantumismalleissa käytettävien oktanoli-
vesi-ilma -jakaantumiskertoimien (K_{ow} , K_{oa} , K_{wa}) suuresta hajonnasta kirjallisuudessa jopa hyvin samankaltaisille yhdisteille. Esimerkiksi Henryn lain vakio (K_{wa}) TIBP:lle ja TNBP:lle samassa lähdetaulukossa [12] poikkesi yli 3 kertaluokkaa. Tästä syystä malleissa käytettyjä jakaantumiskertoimia piti tarkastella kriittisesti suhteessa toisiinsa ja joissain tapauksissa korvata läheisen rakenneanalogin arvo toisella uskottavammalla arvolla. Tästä huolimatta niihin jäi paljon epävarmuutta ja on hyvin todennäköistä, että laskennallinen kokonaisaltistus ainakin haihtuville fosforiyhdisteille (TCEP, TCIPP ja TPHP) on yliarvioitu. Lisäksi on hyvin todennäköistä, että yksinkertaisiin jakaantumiskertoimiin (K_{ow} , K_{oa} , K_{wa}) perus-



Kuva 2. Lapsen ja aikuisen eri palonestoaineiden kokonaissaanti. Kuvaan on otettu vain ne palonestoaineet joille kokonaisaltistus lapselle on yli 1 pg/kg/päivä.



Kuva 3. Eri altistumisreittien suhteellinen osuus bromatuille ja fosforoiduille palonestoaineille lapsille.

tuva malli ei kykene kovin tarkasti kuvaamaan esimerkiksi hyvin monimutkaista palonestoaineiden kulkeutumista ihon eri kerrosten läpi. Tästä huolimatta suoritettujen mittaukset antavat kohtuullisen kuvan altistuksen kannalta tärkeimmistä yhdisteistä ja useimmille yhdisteille myös jonkinlaisen arvion altistuksen suuruusluokasta.

Muutamille tutkittaville yhdisteille on arvioitu terveysperusteisia kokonaisaltistuksen vertailuarvoja [7, 13], jotka on koottu taulukkoon 2. Taulukkoon on liitetty tässä tutkimuksessa arvioitu lasten kokonaisaltistus sekä vertailuarvon ja altistuksen suhteena laskettu altistusmarginaali. Lasketut altistusmarginaalit uusille bromatuille palonestoaineille ovat varsin suuria. Pienimmät altistusmarginaalit ovat TCEP:lle ja TCIPP:lle, mutta kuten edellä mainittiin,

on näiden arvioitu kokonaisaltistus todennäköisesti yliarvioitu. Pienimmät todelliset altistusmarginaalit ovat todennäköisesti siis TBOEP:lle (250) ja BDE-209:lle (400). Tämän

Taulukko 2. Tiettyjen palonestoaineiden terveysperusteiset vertailuarvot, tässä tutkimuksessa mitattu kokonaisaltistus lapsille ja altistusmarginaali.

Yhdiste	Vertailuarvo (RfD) pg/kg/päivä	Tämä tutkimus pg/kg/päivä	Altistusmarginaali
BTBPE	$2,4 \cdot 10^8$	5,3	$4,6 \cdot 10^7$
EH-TBB	$2,0 \cdot 10^7$	15	$1,3 \cdot 10^6$
BEH-TEBP	$2,0 \cdot 10^7$	462	$4,3 \cdot 10^4$
DBDPE	$3,3 \cdot 10^8$	445	$7,5 \cdot 10^5$
BDE-47	$1,0 \cdot 10^5$	51	$2,0 \cdot 10^3$
BDE-99	$1,0 \cdot 10^5$	75	$1,3 \cdot 10^3$
BDE-153	$2,0 \cdot 10^5$	8,5	$2,4 \cdot 10^4$
BDE-209	$7,0 \cdot 10^6$	1746	$4,0 \cdot 10^2$
	ng/kg/päivä	ng/kg/päivä	
TNBP	$2,4 \cdot 10^4$	4	$6,0 \cdot 10^3$
TCEP	$2,2 \cdot 10^4$	208	$1,1 \cdot 10^2$
TCIPP	$8, \cdot 10^4$	337	$2,4 \cdot 10^2$
TDCIPP	$1,5 \cdot 10^4$	3,2	$4,7 \cdot 10^3$
TBOEP	$1,5 \cdot 10^4$	61	$2,5 \cdot 10^2$
TPHP	$7,0 \cdot 10^4$	50	$1,4 \cdot 10^3$
TMPP	$1,3 \cdot 10^4$	1,1	$1,2 \cdot 10^4$

tutkimuksen perusteella lastenkin altistuminen on siis selvästi alle terveystieteiden vertailuarvojen. Tutkittujen yhdisteiden aiheuttamista terveyshaitoista ei nykytiedon perusteella ole siis huolta.

Yhteenveto

Altistuminen fosforoiduille palonestoaineille on selvästi suurempaa kuin bromatuille palonestoaineille. Klooratuista fosforiyhdisteistä varsinkin TCEP:n ja TCIPP:n laskennallinen kokonaisaltistus on todennäköisesti yliarvioitu ja ilmamittaukset olisivat tarpeen tarkemman altistusarvion laatimiseksi. Bromatuista yhdisteistä suurin altistuminen on väistymässä olevalla BDE-209:llä, mutta uusilla BEH-TEBP:llä ja DBDPE:lla altistuminen on samaa suuruusluokkaa. Yhdisteiden toksiset vertailuarvot ovat hyvin erilaisia. Lapsilla kokonaisaltistus TBOEP:lle ja BDE-209:lle on lähimpänä terveydellistä vertailuarvoa, mutta näilläkin altistusmarginaali on vielä 250–400 eikä terveyshuolia pitäisi nykytiedon mukaan olla.

Viitteet

1. EFRA: Flame Retardants, Frequently Asked Questions. The European Flame Retardants Association. 2007.
2. EFSA: Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain. EFSA Journal 2011, 9.
3. EFSA: Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain. EFSA Journal 2011, 9.
4. EFSA: Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food. EFSA Journal 2012, 10.
5. USEPA: Flame Retardants Used In Flexible Polyurethane Foam: An Alternatives Assessment Update. EPA Publication 744-R-15-002. 2015.
6. I. van der Veen, J. de Boer: Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 2012, 88:1119–1153.
7. E. Cequier, A. C. Ionas, A. Covaci, R. M. Marce, G. Becher, C. Thomsen: Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway. *Environ Sci Technol* 2014, 48:6827–6835.
8. A. Covaci, S. Harrad, M. A. E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, C. A. de Wit: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International* 2011, 37:532–556.
9. L. M. Sahlstrom, U. Sellstrom, C. A. de Wit, S. Lignell, P. O. Darnerud: Estimated intakes of brominated flame retardants via diet and dust compared to internal concentrations in a Swedish mother-toddler cohort. *International journal of hygiene and environmental health* 2015, 218:422–432.
10. E. Cequier, A. K. Sakhi, R. M. Marce, G. Becher, C. Thomsen: Human exposure pathways to organophosphate triesters – a biomonitoring study of mother-child pairs. *Environ Int* 2015, 75:159–165.
11. J. C. Little, C. J. Weschler, W. W. Nazaroff, Z. Liu, E. A. Cohen Hubal: Rapid methods to estimate potential exposure to semi-volatile organic compounds in the indoor environment. *Environ Sci Technol* 2012, 46:11171–11178.
12. A. Bergman, A. Ryden, R. J. Law, J. de Boer, A. Covaci, M. Alaee, L. Birnbaum, M. Petreas, M. Rose, S. Sakai, N. Van den Eede, I. van der Veen: A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International* 2012, 49:57–82.
13. N. Ali, A. C. Dirtu, N. Van den Eede, E. Goosey, S. Harrad, H. Neels, A. t Mannetje, J. Coakley, J. Douwes, A. Covaci: Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: Indoor sources and human exposure assessment. *Chemosphere* 2012, 88:1276–1282. ■