

# FOSFIINI

## HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

### ***Yksilöinti ja ominaisuudet***

---

|   |   |
|---|---|
| CAS No  | 7803-51-2   |
| EINECS No   | 232-260-8   |
| EEC No  | -   |
| Kaava   | PH <sub>3</sub>   |
| Synonyymit  | Fosforivety<br>Vetyfosfidi<br>Fosforitrihydridi<br>Fosfaani       |
| Molekyylipaino  | 34,00   |
| Muuntokerroin   | 1 ppm = 1,41 mg/m <sup>3</sup><br>1 mg/m <sup>3</sup> = 0,708 ppm |
| Tiheys  | -   |
| Sulamispiste  | - 133,8 °C  |
| Kiehumispiste   | 87,7 °C   |
| Höyrynpaine   | 101 kPa (-87,5 °C)  |
| Fosfiini on väritön, valkosipulin hajuinen kaasu. Sen hajukynnykseksi on ilmoitettu 0,51 ppm. Se liukenee veteen, etanoliin ja eetteriin. |   |
| Varoitusmerkit  | -   |
| R-lauseet   | -   |

---

### ***Esiintyminen ja käyttö***

Fosfiinia käytetään mikroelektronikassa sekä torjunta-aineiden ja muiden kemikaalien synteeseissä.

Sitä voi muodostua torjunta-aineena käytetyn alumiinifosfidin hajoessa sekä esimer-kiksi pallografiittivaluraudassa muodostuneen magnesiumfosfidin reagoidessa työstet-täessä esim. leikkuunesteen kanssa (Mathew, 1961; Roaldsnes, 1982).

Viljasiilojen tuohyönteistorjunnan aikana on mitattu kahdeksan tunnin vertailuajan pitoisuudeksi alle 0,06-1,6 ppm, ja lyhytaikaisesti 0,1-52 ppm (keskimäärin 2,5 ppm) (Zaebst ja muut, 1988).

Mikroelektroniikan altistustasoista ei ole käytettävissä mittaustuloksia, mutta nähtävästi altistustasot ovat käytetyn tekniikan ja suljettujen järjestelmien vuoksi alhaisia.

Uutena altistumisympäristönä voidaan pitää laittomia huumelaboratorioita, joista on ulkomailta raportoitu fosfiinin aiheuttamia työperäisiäkin myrkytyksiä.

## **Aineenvaihdunta**

Fosfiini imeytyy hyvin hengitysteitse. Se erittyy virtsaan hypofosfiittina, fosfiittina ja ortofosfaattina.

## **Terveysvaikutukset**

### ***Ihmisiä koskevat tiedot***

Fosfiini ärsyttää voimakkaasti hengitysteitä.

Työperäisiä myrkytyksiä ja myrkytyskuolemia on kuvattu mm. rahtilaivoilta, torjunta-aineiden käsittelystä ja asetyleenigeneraattoreilta (Eichler, 1934; Harger ja Spolyar, 1958; Modrzejewski ja Myslak, 1967; Akoboshi ja muut, 1977; Wilson ja muut, 1980; Misra ja muut, 1988; Tanaka ja muut, 1998). Oireina on esiintynyt päänsärkyä, pahoinvointia, raajojen turpoamista, maksavaurioita, ihottumaa.

Kalsiumkarbidista asetyleeniä valmistaneella työntekijällä esiintyi vuoden välein useita myrkytysepisodeja, joiden katsottiin aiheutuneen fosfiinista. Työntekijällä esiintyi keuhkoputken tulehdusta, vatsakipua ja hemoglobiinin laskua, sekä myöhemmin työkyvyttömyyteen johtaan heikkoutta ja huimausta (Eichler, 1934).

Asetyleenigeneraattorin 16-vuotias hoitaja kuoli fosfiinimyrkytykseen, jota oli edeltänyt huimauksjaksoja tiettyihin työvaiheisiin liittyen. Kuolinsyyksi todettiin keuhkopöhö. Työilman fosfiinipitoisuudeksi mitattiin 1-14 ppm (Harger ja Spolyar, 1958).

Viljan tuholaishyönteisten torjunta-ainekäsittely aiheutti siilon viidelle työntekijälle myrkytyksen. Oireina esiintyi huimausta, päänsärkyä ja oksentelua sekä hengenahdistusta. Fosfiinipitoisuudeksi ilmoitettiin 1-10 mg/m<sup>3</sup>, siis 0,7-7 ppm (Modrzejewski ja Myslak, 1967).

Varaston desinfioinnissa päivän ajan altistunut 53-vuotias mies sai päänsärkyä, pahoinvointia, rinnan kiristävää tunnetta ja raajojen turvotusta sekä myöhemmin maksan toimintahäiriön ja ihottumaa sekä sormien tunnottomuutta. Oireet toistuivat miehen altistuessa uudelleen tuhohyönteisten torjuntakäsittelyssä (Akoboshi ja muut, 1977).

Kaksi lasta ja 29 miehistön jäsentä 31:stä sairastuivat rahtilaivalla fosfiinimyrkytykseen. Toinen lapsista kuoli. Pääasiallisina oireina esiintyi päänsärkyä, väsymystä, pahoinvointia, oksentelua, yskää ja hengenahdistusta. Maksavaurioita, näkö- ja tuntehäiriöitä esiintyi. Altistustaso oli 0,5-30 ppm (Wilson ja muut, 1980).

Pallografiittiraudan työstössä telakalla havaittiin työntekijöillä pahoinvointia, huima-usta, rintakipua ja ruuansulatuskanavan oireita (Roaldsnes, 1982). Aiheuttajana pidettiin työstössä muodostunutta fosfiinia, jonka pitoisuus hengitysvyöhykkeellä oli noin 1 ppm, ja työkalun välittömässä läheisyydessä 40 ppm.

Moeschlin on kuvannut kroonisen molempien kammioiden sydänlihassairauden miehellä, joka oli altistunut 10 tunnin ajan fosfidisyöttejä jyräjoiden tuhoamiseksi levittäessään (Moeschlin, 1987).

Alumiinifosfidia työssään käsitelleillä 22 intialaisella esiintyi hengenahdistusta, päänsärkyä, huimausta, tunnottomuutta, ylävatsakipua, suun kuivumista ja ruokahaluttomuutta kolmen tunnin ajan aineen käsittelyn jälkeen. Hengitysvyöhykkeen fosfiinipitoisuus oli 0,17-2,11 ppm (Misra ja muut, 1988).

Pähkinöitä käsittelevillä elintarviketyöntekijöillä esiintyi toistuvasti silmien sidekalvo-tulehdusta liittyen tuhohyönteisten torjuntakäsittelyyn laitoksella. Oireet yhdistettiin fosfiinin vapautumiseen torjunta-aineesta (Ames, 1991).

Tutkittaessa mikrotumien taajuuksia fosfiinille altistuneilla ja verrokeilla ei ryhmällä havaittu merkitsevää eroa annoksella < 2,4 ppm/h (Barbosa ja Bonin 1994).

Piirautaa kuljettaneella rahtilaivalla kuolleen merimiehen hytissä todettiin kuolemaa seuranneena päivänä 1,1 ppm fosfiinia (Tanaka ja muut, 1998).

Metamfetamiinin laittomassa valmistuspaikassa kuoli kolme henkilöä ilmeisesti fosfiinimyrkytykseen (Willers-Russo, 1999). Fosfiinipitoisuus ylitti 0,3 ppm. Tutkijan mukaan eräässä toisessa huumelaboratoriossa fosfiinipitoisuudeksi eräissä kohdin oli mitattu 0,1- yli 4 ppm.

Toisessa huumelaboratoriossa käynyt 28-vuotia rikostutkija sai myrkytysoireita altistuneensa pitoisuudelle 2,7 ppm 20-30 minuutin ajan. Aluksi esiintyi huimausta, yskää, päänsärkyä ja ripulia, ja viivästyneenä molemminpuolisia keuhko-oireita (Burgess, 2001). Hoidosta huolimatta yskävaiva jatkui vielä yhdeksän kuukauden seuranta-ajan.

Saksalaisessa toimistossa esiintyi työntekijöillä päänsärkyä ja pahoinvointia, jonka aiheuttajaksi osoitettiin naapurikaupasta vuotanut fosfiini. Fosfiinipitoisuudeksi toimistossa mitattiin yli 25 ppm, ja kaikki seitsemän työntekijää toimitettiin sairaalahoitoon. Tupakkakauppias oli myrkyttänyt kaupan tilat viikonlopun aikana tupakkakärpästen hävittämiseksi alumiinifosfidirakeilla, jotka muodostivat ilmassa fosforivetyä (Popp ja muut, 2002).

Fosfidimyrkytystä hoitaneelle lääkärille ilmaantui päänsärkyä, jonka aiheuttaja mahdollisesti oli fosfiini (Stephenson, 2002).

### ***Eläinkokeiden havainnot***

Fosfiinin välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LC50 hengitysteitse rotilla on neljän tunnin altistusaikana 11 ppm ja hiirillä 26,5-33,4 ppm.

Kun koe-eläimiä altistettiin hengitysteitse fosfiinille pitoisuuksilla 1, 2,5, 5 tai 10 ppm 4-6 tuntia päivässä kuutena päivänä viikossa 24 viikon ajan, havaittiin pitoisuudella 5 ppm kuolemia (Klimmer, 1969).

Altistettaessa rottia hengitysteitse pitoisuuksille 0,37, 1 ja 3,1 ppm 13 viikon ajan havaittiin kaikilla annostasoilla ravinnon oton vähenemistä (Newton ja muut, 1993).

Hiiressä altistuminen pitoisuudelle 4,5 ppm fosfiinia hengitysteitse 13 viikon ajan aiheutti mikrotumien taajuuden nousua (Barbosa ja muut, 1994).

Altistettaessa hiiriä neljän päivän ajan pitoisuudelle 0, 1, 5 ja 10 ppm fosfiinia kuusi tuntia päivässä havaittiin tilastollisesti merkitsevä hemoglobiinin, punasolujen määrän ja hematokriitin lasku pitoisuudella 1 ja 10 ppm (Morgan ja muut, 1995)

Altistettaessa hiiriä pitoisuudelle 4.9 ppm kahden tai neljän viikon ajan kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa havaittiin neljä viikkoa altistuneilla nenäontelon epiteeli-muutoksia (Omae ja muut, 1996).

## **HTP- arvon perusteet**

Fosfiinin HTP-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen hengitystie-, keskushermosto- ja ruuansulatuskanavan vaikutukset. Näitä on työntekijöillä esiintynyt jo pitoisuudella 0,17-2,11 ppm.

Euroopan Unionin komissio on asettanut fosfiinin viiteraja-arvoksi 0,1 ppm kahdeksan tunnin vertailuaikana ja 0,2 ppm 15 minuutin vertailuaikana.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että fosfiinin haittavaikutuksia voidaan estää asettamalla HTP-arvoksi kahdeksan tunnin vertailuaikana 0,1 ppm ja viidentoista minuutin vertailuaikana 0,2 ppm.

## **Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu**

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman fosfiinipitoisuuden raja-arvoja.

| Asettaja | Vuosi | Vertailuaika |                   |        |                   |             |                   | Huomaus |
|----------|-------|--------------|-------------------|--------|-------------------|-------------|-------------------|---------|
|          |       | 8 h          |                   | 15 min |                   | Hetkellinen |                   |         |
|          |       | ppm          | mg/m <sup>3</sup> | ppm    | mg/m <sup>3</sup> | ppm         | mg/m <sup>3</sup> |         |
| Suomi    | 2002  | 0,1          | 0,14              | 0,3    | 0,42              | -           | -                 | -       |
| Ruotsi   | 2000  | 0,3          | 0,4               | 1      | 1,4               | -           | -                 | -       |
| Norja    | 2001  | 0,1          | 0,15              | -      | -                 | -           | -                 | -       |
| Tanska   | 2002  | 0,1          | 0,15              | -      | -                 | -           | -                 | -       |
| Hollanti | 2002  | 0,3          | 0,4               | 1      | 1,4               | -           | -                 | -       |
| Saksa    | 2002  | 0,1          | 0,14              | -      | -                 | 0,2         | 0,28              | -       |
| Englanti | 2003  | -            | -                 | 0,3    | 0,42              | -           | -                 | -       |
| ACGIH    | 2003  | 0,3          | 0,4               | 1      | 1,4               | -           | -                 | -       |
| EU       | 2002  | 0,1          | 0,14              | 0,2    | 0,28              | -           | -                 | -       |

## **Viitteet**

- Akoboshi, S, Takahashi, M, Seki, K, ja muut (1977): A Case of Acute Phosphine Poisoning with Chronic Course, Proc Annu Meet Jpn Assoc Indust Health 50, 258-259.
- Ames, RG (1991): Multiple-Episode Conjunctivitis Outbreak Among Workers at a Nut-Processing Facility, JOM 33, 505-509.
- Barbosa, A ja Bonin, AM (1994): Evaluation of Phosphine Genotoxicity at Occupational Levels of Exposure in New South Wales, Australia, Occup Environ Med 51, 700-705.
- Barbosa, A, Rosinova, E, Dempsey, J, ja muut (1994): Determination of Genotoxic and Other Effects in Mice following Short Term Repeated-Dose and Subchronic Inhalation Exposure to Phosphine, Environ Molecular Mutagenesis 24, 81-88.
- Burgess, JL (2001): Phosphine Exposure from a Metamphetamine Laboratory Investigation, Clin Toxicol 39, 165-168.
- Eichler, O (1934): Phosphine Poisoning: Chronic, Occupational?, Sammlung von Vergiftungsfällen 5, 23-26.
- Harger, RN ja Spolyar, LW (1958): Toxicity of Phosphine, with a Possible Fatality from This Poison, AMA Arch Ind Health 18, 497-504.
- Klimmer, OR (1969): Beitrag zur Wirkung des Phosphorwasserstoffes (PH<sub>3</sub>), Arch Toxicol 24, 164-187.
- Mathew, GG (1961): The Production of Phosphine while Machining Spheroidal Graphite Iron, Ann Occup Hyg 4, 19-35.
- Misra, UK, Bhargava, SK, Nag, D, ja muut (1988): Occupational Phosphine Exposure in Indian Workers, Toxicol Letters 42, 257-263.
- Modrzejewski, Z ja Myslak, J (1967): Phosphine Poisoning during the Fight against Corn Vermin in Port Elevator, Med Pracy 18, 78-82.
- Moeschlin, S (1987): Klinik und Therapie der Vergiftungen, 7. painos, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 232.
- Morgan, DL, Moorman, MP, Elwell, MR, ja muut (1995): Inhalation Toxicity of Phosphine for Fischer 344 Rats and B6C3F1 Mice, Inhal Toxicol 7, 225-238.
- Newton, PE, Schroeder, RE, Sullivan, JB, ja muut (1993): Inhalation Toxicity of Phosphine in the Rat: Acute, Subchronic, and Developmental, Inhal Toxicol 5, 223-229.
- Omae, K, Ishizuka, C, Nakashima, H, ja muut (1996): Acute and Subacute Inhalation Toxicity of Highly Purified Phosphine (PH<sub>3</sub>) in Male ICR Mice, J Occup Health 38, 36-42.
- Popp, W, Mentfewitz, J, Götz, R, ja muut (2002): Phosphine Poisoning in a German Office, Lancet 359, 1574.

Roaldnes, J (1982): Fosforforgiftning ved Maskinering av Seigjern A/S Fredrikstad Mek. Verksted, Norsk Bedr H Tj 1982, 3, 12-16.

Stephenson, JB (2002): Phosphine Poisoning by Proxy (letter), Lancet 360, 1024.

Tanaka, T, Kasai, K, Kita, T, ja muut (1998): An Autopsy Case of Acute Phosphine Poisoning, Research Practice Forensic Med 41, 301-306.

Willers-Russo, LJ (1999): Three Fatalities Involving Phosphine Gas, Produced as a Result of Metamphetamine Manufacturing, J Forensic Sci 44, 647-652.

Wilson, R, Lovejoy, FH, Jaeger, RJ, ja muut (1980): Acute Phosphine Poisoning Aboard a Grain Freighter. Epidemiological, Clinical and Pathological Findings, JAMA 244, 148-150.

Zaebst, DD, Blade, LM, Burroughs, GE, ja muut (1988): Phosphine Exposures in Grain Elevators during Fumigation with Aluminium Phosphide, Appl Ind Hyg 3, 146-154.