

Kloori

HTP-arvon perustelumuuisto

Yksilöinti ja ominaisuudet

Kloori

CAS-nro	7782-50-5
Indeksinumero	017-001-00-7
EY-nro	231-959-5
Rakennekaava	Cl-Cl
Kaava	Cl ₂
Synonyymit	Dikloori
Molekyylipaino	70,9
Muuntokerroin	2,95 mg/
Tiheys	2,49 (ilma=1)
Sulamispiste	- 101 °C
Kiehumispiste	-34 °C
Höyrynpaine	624 kPa (20 °C)
Varoitusmerkki	T,N
Luokitus	T; R23 Xi; R36/37/38 N; R50
R-lauseet	23; 36/37/38; 50
S-lauseet	1/2; 9; 45; 61
Hajukynnys	noin 0,2 ppm

Kloori on huoneenlämmössä viherkeltainen kaasu. Se on niukkaliukoinen veteen (7 g/l 20 °C:ssa), liukenee emäksiin. Kloorikaasulla on voimakkaan pistävä, helposti havaittava haju

Esiintyminen ja käyttö

Kloorikaasua ei esiinny luonnossa muuten kuin ihmisen toiminnan tuloksena. Luontoon sitä voi joutua tuotannon, kuljetuksen ja käytön yhteydessä. Klooria valmistetaan suolaliuoksesta elektrolyyttisesti. Käyttöalueita ovat muovituotanto, epäorgaanisten ja orgaanisten kemikaalien valmistus, ja desinfiointi. Suuria käyttöalueita ovat paperi- ja selluteollisuus, vaikkakin näillä alueilla sen käyttö on vähentynyt vähenee korvaavien kemikaalien ja teknologioiden käytön lisääntyessä. Sitä vapautuu myös natriumhypokloriitin käytöstä. Klooria käytetään Suomessa pääasiassa veden desinfiointiin, suolahapon ja hypokloriitin sekä karboksimeetyliselluloosan

(CMC) valmistukseen.

Altistuminen

Työterveyslaitoksen mittausrekisterin mukaan kloorimittauksia on tuotettu seuraaville aloille:

Lääkintätuotteiden valmistus

Meijerituotteiden valmistus

Massan valmistus

Saippuan, puhdistus- ja kiillotusaineiden valmistus

Sairaalapalvelut

Tärkkelyksen valmistus

Paperin ja kartongin valmistus

Kotipalvelut

Palvelutalot ja -asunnot

Vain melko harvoissa tapauksissa on ylitetty nykyinen HTP-arvo (0,5 ppm/8 h). Isoimmat klooria käyttävät yritykset suorittavat mittauksensa itse, joten TTL:n rekisteristä saadaan vain suuntaa-antava tieto.

Terveysvaikutukset

Kloorin päästyä hengitysteihin, se nopeasti ja lähes täydellisesti muuttuu kloorivedyksi ja hypokloorihapoksi. Näin ollen on oletettavissa tärkeimpien vaikutusten olevat paikallisia.

Kloorin iholäpäisevyydestä ei ole tietoa.

Vaikutukset ihmisessä

Vapaaehtoisilla tehdyssä tutkimuksessa altistukset olivat 1 ppm joko neljän tai kahdeksan tunnin ajan. Seurauksena oli ärsytystä ja ohimenevä keuhkofunktioiden huonontuminen. Mitään vaikutuksia ei havaittu kun pitoisuus oli 0,5 ppm (8 h)(1). Keuhkofunktiomuutoksia ei kuitenkaan pidetä hyvänä mittarina ärsytykselle. Toisessa kokeessa (2) altistettiin sekä normaaleja että yliherkkiä henkilöitä kloorille 0,4 tai 1 ppm pitoisuuksille. Mitään merkittäviä vaikutuksia ei todettu niistä, joita oli altistettu 0,4 ppm:n pitoisuudessa. Nämä kaikki koehenkilöt oli luokiteltu yliherkiksi. 1 ppm:n pitoisuuden seurauksena oli merkittävä lasku

FEV₁:ssä. Lasku oli suurempi yliherkillä. 24 tuntia altistuksen jälkeen ei enää havaittu merkittäviä muutoksia. Lisänäyttö siitä että 0,5 ppm on NOAEL nuorissa terveissä vapaaehtoisissa tutkimuksesta, jossa seitsemän vapaaehtoista altistettiin 0, 0,1, 0,3, tai 0,5 ppm 6 tuntia päivässä kolmena peräkkäisenä päivänä (3). Mitään keuhkofunktio muutoksia ei havaittu eikä myöskään nenähuuhtelumittauksissa nähty muutoksia. Schins ym. (4) altistivat vapaaehtoisia pitoisuuksille 0, 0,1, 0,3, ja 0,5 ppm 6 tuntia päivässä kolmena perättäisenä päivänä. Nenähuuhtelututkimukset eivät osoittaneet tulehduksellista vastetta tai ärsytysvaikutuksia nenän limakalvoilla.

Joukko epidemiologisia selvityksiä kloorista on tehty, mutta ne eivät ole kelvollisia enimmäispitoisuuden asettamisen kannalta.

Vaikutukset eläimissä

Kloori on akuutisti myrkyllinen; sen LC50 (1h) arvo rotille on 290-470 ppm ja 140 ppm hiirille (5). Kloorin kriittiset vaikutukset ovat silmien ja ylähengitysteiden ärsytys. Kokeessa (6), jossa rottia altistettiin 0, 1, 3, tai 9 ppm pitoisuuksille klooria 6 h/d, 5 d/viikko kuuden viikon ajan, suurin annos aiheutti joitain kuolemia, silmien ja ylähengitysteiden ärsytystä ja lieviä rappeutumismuutoksia maksassa ja munuaisissa havaittiin 3 ppm:ssä. 1 ppm:n pitoisuus aiheutti lieviä satunnaisia ärsytys- ja tulehdusoireita sekä ylä- että alahengitysteissä. Rhesus-apinoita altistettiin pitoisuuksille 2,3 ppm, 0,5 ppm tai 0,1 ppm ja altistusaikataulu oli 6 h/d, 5 d/viikko 1 vuoden ajan (7). Altistus pitoisuuteen 2,3 ppm sai aikaan silmä-ärsytystä, ja lievää hyperplasiaa ja värekarvojen katoa nenäkäytävissä ja henkitorvessa. Ainoa muutos 0,5 ja 0,1 ppm:n altistuksista oli hyvin lievä nenän epiteelin hyperplasia joissakin altistetuissa eläimissä - tämä havaittiin yhdessä kontrollieläimessäkin. Näiden havaintojen kliininen merkitys on kyseenalainen.

Wolf ym. (8) altistivat rottia ja hiiriä kloorilla tasoilla 0, 0,4, 1,0 tai 2,5 ppm aina 24 kuukauteen asti. Naarashiiret osoittautuivat erityisen herkiksi, joten niitä altistettiin vain kolmena päivänä viikossa. Erilaisia syöpään liittymättöminä vioittumia havaittiin molemmissa lajeissa kaikilla pitoisuuksilla. Tosin valtaosaa näistä todettiin myös kontrolleissa ja pidettiin sellaisten taustavaurioiden pahenemisena joita esiintyy vanhenevilla jyrsoilla. Muutokset olivat pahimmat nenän etuonteloissa, ja olivat epiteelin surkastumista, hyperplasiaa ja metaplasiaa. Useiden vaurioiden kohdalla nähtiin konsentraatiiriippuvuutta esiintyvyydessä ja/tai vakavuudessa.

Kloorin mutageenisuutta eikä lisääntymistoksisuutta tunneta.

HTP-ehdotus ja sen perustelu

Kolmessa kloorilla tehdyssä vapaaehtoisokeeessä on havaittu 0,5 ppm:n jatkuvan altistumisen olevan vaikutukseton ihmiseen ja samoin myös rhesus-apinoilla tehdyssä kokeessa. Selvä näyttö on ärsytyksestä pitoisuudella 1 ppm. Vaikutukset näyttävät olevan riippuvaisia pitoisuudesta eikä niinkään altistumisajasta, joten Kemian työsuojeluneuvottelukunta ei esitä kloorille 8 tunnin aikapainotettua HTP arvoa, vaan 15 min arvoksi 0,5 ppm. Ihohuomautusta ei tarvita. Esitys ei poikkea SCOEL:in esityksestä.

Työhygieenisiä raja-arvoja eri maissa

Kloori						
Maa	Vuosi	ppm (8h)	mg/m ³ (8h)	ppm (15 min)	mg/m ³ (15 min)	Huom.
Suomi	2002	0,5	1,5	1	2,9	
Ruotsi	2000	0,5	1,5	1*	3*	
Norja	2001	0,5	1,5			
Tanska	2002	0,5	1,5			
Hollanti	1996	1	3			
Saksa	2002	0,5	1,5			
Englanti	1999	0,5	1,5	1	2,9	
ACGIH	2003	0,5		1		
EY	-	-	-	0,5	1,5	
Ehdotus				0,5	1,5	

*Hetkellinen pitoisuus

Kirjallisuus

HTP-ehdotuksen perustelussa on käytetty seuraavia dokumentaatioita:

- *SCOEL. Recommendation of the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for nitrogen monoxide: Scientific Committee on Occupational Exposure Limits; 2003 January 2003.*
- *IPCS. Nitrogen Oxides. 2 ed. Geneva: World Health Organization; 1997.*
- *ACGIH. Chlorine. Documentations of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 2001.*

Muu kirjallisuus:

1. Rotman HH, Fliegelman MJ, Moore T, Smith RG, Anglen DM, Kowalski CJ, et al. Effects of low concentrations of chlorine on pulmonary function in humans. *J Appl Physiol* 1983;54(4):1120-4.
2. D'Alessandro A, Kuschner W, Wong H, Boushey HA, Blanc PD. Exaggerated responses to chlorine inhalation among persons with nonspecific airway hyperreactivity. *Chest* 1996;109(2):331-7.
3. Hemmen H, Hoogendijk E. Nasal inflammatory and respiratory parameters in human volunteers during and after

repeated exposure to chlorine; 1997. Report No.: V97.517.

4. Schins RP, Emmen H, Hoogendijk L, Borm PJ. Nasal inflammatory and respiratory parameters in human volunteers during and after repeated exposure to chlorine. *Eur Respir J* 2000;16(4):626-32.
5. Zwart A, Woutersen R. Acute inhalation toxicity of chlorine in rats and mice: Time-concentration-mortality relationships and effects on respiration. *J Hazard Mat* 1988;19:195-208.
6. Barrow CS, Kociba RJ, Rampy LW, Keyes DG, Albee RR. An inhalation toxicity study of chlorine in Fischer 344 rats following 30 days of exposure. *Toxicol Appl Pharmacol* 1979;49(1):77-88.
7. Klonne DR, Ulrich CE, Riley MG, Hamm TE, Jr., Morgan KT, Barrow CS. One-year inhalation toxicity study of chlorine in rhesus monkeys (*Macaca mulatta*). *Fundam Appl Toxicol* 1987;9(3):557-72.
8. Wolf DC, Morgan KT, Gross EA, Barrow C, Moss OR, James RA, et al. Two-year inhalation exposure of female and male B6C3F1 mice and F344 rats to chlorine gas induces lesions confined to the nose. *Fundam Appl Toxicol* 1995;24(1):111-31.