



Helsingin kaupungin

ympäristökeskuksen julkaisuja

8/97

Ensiassennuskorvakorujen
nikkelipitoisuus
ja eri tutkimusmenetelmien
vertailu



Antti Pönkä ja Asta Ekman

Helsinki 1997

Antti Pönkä, Asta Ekman

Enstasennuskorvakorujen nikkelpitoisuus
ja eri tutkimusmenetelmien
vertailu

SISÄLLYSLUETTELO

YHTEENVETO

SAMMANFATTNING

1. JOHDANTO	1
2. AINEISTO JA MENETELMÄT	4
3. TULOKSET	5
3.1 Nikkelipitoisuus AAS:lla tutkittuna	5
3.2 AAS-tulosten vertailu normeihin	9
3.3 DMG-menetelmien tulokset	9
3.4 DMG- ja AAS-menetelmien vertailu	12
4. TULOSTEN ARVIOINTI	16
5. KIRJALLISUUSLUETTELO	18

YHTEENVETO

Nikkeli-allergian yleisyyden ja yleistymisen johdosta Helsingin kaupungin ympäristökeskuksessa tutkittiin vuonna 1996 ensiasennuskorvakorujen nikkeli-pitoisuutta ja verrattiin sitä direktiivin 94/27/EY (luonnos) ohjearvoihin. Samalla verrattiin dimetyyliyoksiimitestiä (DMG) ja atomiabsorbtiiospektrofotometrimenetelmää (AAS) nikkelin havaitsemisen herkkyydessä. Tutkittavana oli 30 ensiasennuskorvakoruparia, joista tutkittiin erikseen lävistävä osa (30 kpl) ja taustalevy (36 kpl). Ensiasennuskorvakorupareista kuuteen pariin kuului ylimääräinen rei'itystäusta, joka otetaan pois korvasta heti rei'ityksen jälkeen.

EY-direktiivin painoprosenttiraja-arvon ylitti lävistävistä osista 17 % (5/30 kpl) ja taustalevyistä peräti 56 % (20/36 kpl). Kaikissa tapauksissa, joissa lävistävä osa ylitti raja-arvon, myös taustalevy ylitti sen. Painoprosentin perusteella vain kolmannes koru/taustapareista oli direktiivin mukaan käyttökelpoisia. Näytteistä 17 %:sta (11/66 kpl) liukeni nikkeliä synteettiseen hikiliuokseen enemmän kuin direktiivin liukenevuusraja-arvo sallii. Joko painoprosentti- tai hikiliukenevuuskriteerin ylitti 67 % (20 kpl) kaikkiaan 30:stä koru/taustaparista. Suurimmat todetut pitoisuudet ylittivät painokriteerin 240-kertaisesti ja liukenevuuskriteerin 168-kertaisesti.

EY-direktiivin kriteereistä painokriteeri oli huomattavasti liukoisuuskriteeriä tiukempi. Näiden kahden kriteerin yhteensopivuus oli sikäli hyvä, että ainoastaan yksi liukoisuuskriteerin ylittänyt esine 66:stä oli negatiivinen painokriteerillä arvioituna. Tavanomainen, yleisesti maassamme kulutustavaravalvonnassa käytettävä DMG-testi antoi kaikissa tapauksissa kielteisen tuloksen ennen hikiliuotusta. Hikiliuotuksen jälkeen DMG-testi antoi myönteisen tuloksen 14 % (9/66 kpl) näytteestä. Osalle korunäytteistä (46 kpl) suoritettiin DMG-testi menetelmäehdotuksen prEN 12471 mukaisesti, sisältäen etanolipuhdistuksen sekä lämpökäsittelyn 50 °C lämpötilassa. Tämä pikatesti antoi kaikissa tapauksissa negatiivisen tuloksen.

Tuloksemme osoittavat, että tavanomainen DMG-testi, eikä myöskään DMG-testi yhdistettynä etanolipuhdistukseen ole riittävän herkkä korujen nikkeli-pitoisuuden valvonnassa. Korujen tutkimisessa tulisi käyttää AAS-menetelmää. Kulutustavaroiden nikkeli-valvonta tulisi keskittää yksiköihin, joissa on käytettävissä AAS-tutkimusmahdollisuudet.

Tutkimuksemme tulokset on saatettu maahantuojien tietoon. Tämän seurauksena eräisiin koruihin on laitettu merkintä, joissa todetaan niiden sisältävän nikkeliä ja varoitus mahdollisesti allergisoivasta ominaisuudesta. Eräiden korujen maahantuonti on lopetettu.

SAMMANFATTNING

På grund av att nickelallergi blivit allt vanligare har Helsingfors stads miljöcentral undersökt i år 1996 nickelhalten i försöksörhängen och jämfört denna med normvärdena i direktivet 94/27/EY (förslaget). Samtidigt jämfördes dimetylglyksimtest (DMG) och atomabsorbtionspektrofotometermetodernas (AAS) känslighet när det gäller att upptäcka nickel. Undersökningen omfattade 30 försöksörhängsparen, i vilka stiftdelen (30 st.) och motstycket (36 st.) undersöktes separat. Ett extra motstycke, som avlägsnas från örat omedelbart efter genomborringen, hörde till sex av försöksörhängsparen.

Av stiftdelarna överskred 17 % (5/30 st.) av stiftdelarna gränsvärdet för viktprocenten enligt EU-direktivet och av motstyckena hela 56 % (20/36 st.). I alla fall där stiftdelen överskred gränsvärdet överskred även motstycket detta värde. Enligt viktprocenten var endast en tredjedel av örhängena/motstyckena acceptabla enligt direktivet. Från 17 % (11/66 st.) av proven upplöstes mer nickel i en syntetisk svettlösning än vad direktivet tillåter. Gränsvärdet enligt antingen viktprocents- eller svettlöslighetskriteriet överskreds av 67 % (20 st.) av de totalt 30 örhänges/motstycksparen. De största konstaterade halterna överskred viktnormen 240-faldigt och lösningsnormen 168-faldigt.

Med tanke på EU-kriterierna var viktprocentmetoden betydligt strangare än löslighetsmetoden. De två metodernas kompatibilitet var god såtillvida som endast ett av de totalt 66 föremål som överskridit gränsen enligt löslighetskriteriet gav negativt utslag enligt viktkriteriet.

Det vanliga DMG-testet, som i Finland allmänt används vid kontroll av konsumtionsvaror, gav i samtliga fall negativt utslag före svettlösningssprovet. Efter svettlösningssprovet gav DMG-testet positivt utslag för 14 % (9/66 st.) av provföremålen. Laboranten utförde

DMG-testet enligt metoden prEN 12471 (forslaget) så att det omfattade etanolrengöring och värmebehandling i 50°C. Detta snabbtest gav i samtliga fall (46 st.) negativt utslag. De resultat vi kommit fram till visar att DMG-testet kombinerad med etanolrengöring lika litet som den vanliga DMG-testet är tillräckligt känsligt vid kontroll av nickelhalten i smycken. Vid undersökning av smycken bör man därför använda AAS-metoden. Kontrollen av nickelhalten i konsumtionsvaror bör följaktligen koncentreras till enheter som har möjlighet att utnyttja just denna metod.

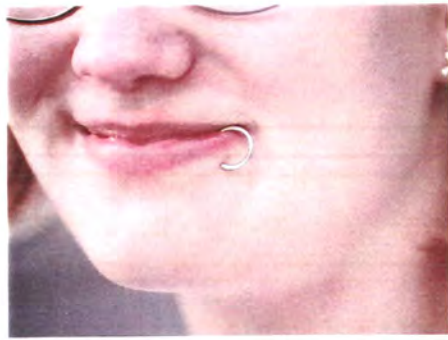
1. JOHDANTO

Nikkeli-allergia on lisääntynyt kahden viimeisen vuosikymmenen aikana (6), etenkin nuorilla. Tämä johtuu ilmeisesti suurimmalta osalta nikkeli-pitoisten korujen, kellojen, silmälasin sarkojen, vetoketjujen ja muiden ihoa vasten olevien esineiden käytöstä sekä korvien rei'ittämiseen käytetyistä ns. ensiasennuskorvakoruista, muista korvakoruista ja ihoa lävistävien muiden metalliesineiden yleistymisestä (6-10). Useissa maissa tehtyjen tutkimusten mukaan nikkeli on kontaktiallergeeneistä (1,2) yleisin. Esimerkiksi Tanskassa todettiin vuonna 1991 nikkeli-allergian esiintyvyydeksi 11,1 % naisilla ja 2,2 % miehillä (3). Turussa 1987-88 tehdystä tutkimuksesta nikkeli-allergia todettiin 16 %:lla koulutytöistä ja 2 %:lla pojista (4). Norjassa havaittiin vuosina 1992-1993 nikkeli-allergia 21,9 %:lla tytöistä ja 8,5 %:lla pojista (5). Etenkin korvien rei'ittämiseen liittyvien menetelmien ja välineiden oletetaan olevan nikkeli-allergian tärkein aiheuttaja (5-12). Tanskassa on havaittu nikkeliyliherkkyys 14,8 %:lla henkilöistä, joilla korva on rei'itetty, verrattuna kontrolliaineiston 1,2 %:iin (9). Suomessa vastaavat luvut olivat 31 ja 2 % vuosina 1992 - 93 (10). Norjassa nikkeli-allergia todettiin 30,8 %:lla tytöistä, joiden korvat oli lävistetty ja vertailuryhmässä 16,3 %:lla (5). Ruotsissa asevelvollisilla miehillä vastaavat luvut olivat 4,6 ja 0,8 % (12). Englannissa on julkaistu myös vastaavia tuloksia (13). Ammattialtistusta pidetään yleisesti vähemmän merkittävänä kuin muuta altistusta.

Saksassa nikkeliä sisältävät kulutustavarat on merkittävä varoituksin, joissa todetaan näiden voivan aiheuttaa allergiaa. Tuoteturvallisuuslain perusteella myös Suomessa tulee koruihin merkitä varoitusteksti, jos ne sisältävät dimetyylyglyoksiimi (DMG)-testissä todettavan määrän nikkeliä.

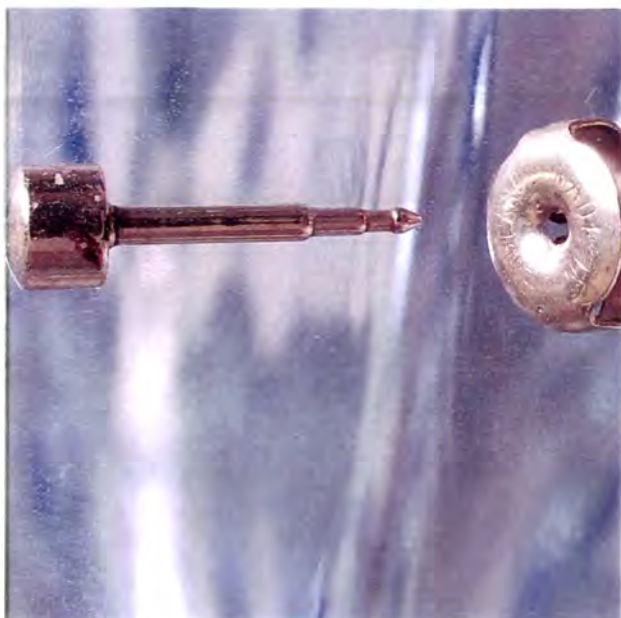
Euroopan yhteisön direktiiviluonnoksen 94/27/EY mukaan korvien tai muiden ruumiinosien lävistämiseen ei saa käyttää tuotetta, jonka nikkelisältö on 0,05 painoprosenttia tai suurempi, riippumatta siitä käytetäänkö sitä vain lävistämiseen vai jätetäänkö paikalleen (14). Suoraan ihoa vastaan pitkäaikaisesti käytettävä tuote ei saa vapauttaa nikkeliä yli $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{viikko}$. Vapautuneen nikkelin määrän tulee alittaa mainittu raja-arvo vielä kahden vuoden normaali-käytön jälkeen. Direktiiviluonnos on sinänsä hyväksytty, mutta sen voimaantulon ehtona olevat menetelmästandardit eivät ole vielä valmiit.

Aptekeissa myynnissä olevaa DMG-testiä käytetään yleisesti korujen ja muiden metallisten kulutustavaroiden nikkeli- ja kromipitoisuuden valvonnassa. Menetelmä on nopea, halpa ja helppo suorittaa. Suomessa Kuluttajavirasto on antanut kunnille suosituksen käyttää tätä testiä kulutustavaravalvonnassa. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksessa on aiemmin verrattu tavanomaisen apteekissa myytävän DMG- ja atomiabsorptiospektrofotometrimenetelmän käyttökelpoisuutta korujen nikkeli- ja kromipitoisuuden valvonnassa (15). Tutkimuksen seurauksena etenkin ensiasennuskorvakorujen maahantuojien aktiivisuus ja varovaisuus asiassa on lisääntynyt. Tämän tutkimuksen tarkoituksena on ollut selvittää vuonna 1996 Helsingissä kaupan olevien ensiasennuskorvakorujen nikkeli- ja kromipitoisuuksia. Samalla on verrattu erilaisten DMG-testien ja atomiabsorptiospektrofotometrian herkkyyttä nikkeli- ja kromipitoisuuden toteamisessa.



2. AINEISTO JA MENETELMÄT

Näytteet hankittiin Helsingistä eri valmistajien ja maahantuojien varastoista ja liikkeistä. Tutkittavat korut oli tuotettu Saksasta, Yhdysvalloista, Englannista ja Ruotsista, mutta niiden alkuperä saattaa silti olla Kauko-Idässä. Varmuutta kaikkien korujen alkuperämaasta ei saatu välittäjien vedotessa liikesalaisuuteen. Tutkimusaineistoon kuului kaikkiaan 30 ensiasennuskorvakoruparia, yhteensä 66 tutkittua osaa (30 korvakorua, 36 taustapalaa). Tutkimustyöryhmään kuuluivat ympäristöterveyspäällikkö Antti Pönkä, joka vastasi tutkimuksen johdosta ja suunnittelusta, terveystarkastaja Pirjo Suominen, joka vastasi aineiston hankkimisesta ja kemisti Asta Ekman, joka vastasi kemiallisista analyyseistä apunaan laborantti Vuokko Mäkinen ja tutkimuslaborantti Terttu Kumpu. Tulosten käsittelyssä avusti Taina Häyrinen.



Ensiasiennuskorvakoru ja tausta



DMG-testi

DMG-tutkimus tehtiin seuraavasti tavanomaista apteekissa myytävää testiä käyttäen. Testiin osallistui kolme eri henkilöä. Pumpulipuikon pää kostutettiin 10 %:lla ammoniakkin vesiliuoksella ja 1 % dimetyyliyglyoksiimin isopropanoliliuoksella (apteekin liuos). Kostutetulla pumpulipuikon päällä hangattiin puolen minuutin ajan sitä tutkittavan esineen pintaa, joka joutuu kosketuksiin tavanomaisessa käytössä ihon kanssa. Muodostuva punainen väri indikoi tutkittavan esineen nikkelpitoisuutta.

DMG-tutkimukset tehtiin rinnakkain myös EY-direktiivin mukaisen etanolipuhdistuksen jälkeen. Tällöin tutkittavan esineen pinnasta poistetaan ensin rasva ja muu lika etanolilla. Puhdistuksen jälkeen menetelmää tehostettiin vielä esikuumentamalla korua 50°C:ssa. Kuumennuksen jälkeen korun pinnalle tiputettiin pisara synteettistä hikiliuosta ja koru kuivattiin 50°C:ssa. Pumpulipuikon pää kostutettiin 10 %:lla ammoniakkin vesiliuoksella ja 0,8 % dimetyyli-glyoksiimin etanoliliuoksella. Kostutetulla pumpulipuikon päällä hangattiin puolen minuutin ajan tutkittavan esineen pintaa, joka joutuu kosketuksiin tavanomaisessa käytössä ihon kanssa. Syntyvä punainen väri indikoi tutkittavan esineen nikkelpitoisuutta.

Koruissa olevan nikkelin vapautuminen synteettiseen hikiliuokseen määritettiin menetelmäehdotuksen prEN1811 (16) mukaisesti. Korujen kokonaisnikkelipitoisuus määritettiin menetelmäehdotuksen prEN1810 (17) mukaisesti. Nikkelin kvantitatiivinen määrä analysoitiin atomiabsorptiospektrofotometrisesti grafiittiuuni- ja liekkitekniikalla.

3. TULOKSET

3.1 Nikkelipitoisuus AAS:lla tutkittuna

Kolmestakymmenestä tutkitusta ensiasennuskorvakorusta korun lävistävä osa sisälsi nikkeliä vähintään 0,001 painoprosenttia 26 tapauksessa (87 %). Taustalevyjen osalta tilanne oli vieläkin huonompi. Kolmestakymmenestäkuudesta taustalevystä 34 (94 %) sisälsi nikkeliä vähintään 0,001 p-%. Kyseiset taustalevyt eivät muodostaneet paria nikkelittömien korvakorujen kanssa, mistä seuraa, että kaikissa ensiasennuskorvakuori-taustalevypareissa nikkelpitoisuus oli vähintään 0,001 p-% joko korun lävistävässä osassa tai sen taustalevyssä. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Dimetyyliglyoksiimi- ja atomiabsorbtiopespektrofotometritestien tulokset. DMG-pikatesti suoritettu apteekissa myytävällä pikatestiohjeella.

Tabell 1. Resultaten av dimetyl glyoxim - och atomabsorbtiopespektrofotometer-testerna. DMG-snabbtesten gjord med snabbtestanvisningen som säljs i apoteket.

VALMISTAJA / MATERIAALI	AAS-MENETELMÄ (prEN 1811)	(prEN 1810)	DMG-MENETELMÄ	E = ennen hikiliuotusta	J = hikiliuotuksen jälkeen	h = henkilö
	µg/cm ² /vko	p-%	DMG/E/1,2,3h	DMG/J/1h	DMG/J/2h	DMG/J/3h
BLOMDAHL , RUOTSI/ KULLATTU TERÄS	0,2	0,01	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	0,15	0,03	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BLOMDAHL MEDICAL AB,RUOTSI/ POLYKARBONAATTIMUOVI	< 0,1	0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BLOMDAHL MEDICAL AB,RUOTSI/ 24 Ka KULLATTU METALLI	< 0,1	0,007	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,057	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BLOMDAHL MEDICAL AB,RUOTSI/ 24 Ka KULLATTU METALLI	0,28	0,006	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,04	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON, ENGLANTI/ TERÄS	0,24	0,02	NEG.	POS.+	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,05	NEG.	POS.+	NEG.	NEG.
CAFLON ,ENGLANTI/ TERÄS	< 0,1	0,024	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,06	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON ,ENGLANTI/ TERÄS	< 0,1	0,023	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,06	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON, ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	0,17	0,02	NEG.	POS.+++	POS.+	NEG.
TAUSTA	0,31	0,05	NEG.	POS.+	POS.+	POS.+
CAFLON,ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	< 0,1	0,027	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,06	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON ,ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	< 0,1	0,026	NEG.	NEG.	POS.+	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,06	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON , ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	1,6	0,19	NEG.	POS.+++	POS.+++	POS.+++
TAUSTA	2,9	8	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CAFLON ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	2,1	0,24	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	9,9	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CARESSE OY , ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	84	9	NEG.	POS.+	POS.+++	POS.+++
TAUSTA	9,1	12	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
CARESSE , ENGLANTI/ KULLATTU TERÄS	14	9,2	NEG.	NEG.	POS.+	NEG.
TAUSTA	7	8,1	NEG.	POS.+	NEG.	NEG.
STUDEX , USA/ KULLATTU TERÄS	0,24	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	9	8	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
STUDEX,USA/ KULLATTU TERÄS	< 0,1	0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,008	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS ,USA/ TITANIUM PEARL	0,1	0,02	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	0,1	10	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	0,1	0,02	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ TITANIUM CRYST	0,1	0,02	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	0,2	9,9	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	0,1	0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ 14 KA KULTA	0,1	0,01	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	2,3	11	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	0,2	0,003	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ 14 Ka ZIRKONIUM, 14 Ka KULTA	0,1	0,003	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	0,1	10	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	0,3	0,008	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ TITAANI	< 0,1	0,02	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ 14 Ka KULTA, 3MM. C.BALL	< 0,1	0,006	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	< 0,1	9,8	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	< 0,1	0,002	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.

VALMISTAJA / MATERIAALI	AAS-MENETELMÄ (prEN 1811)	(prEN 1810)	DMG-MENETELMÄ	E = ennen hikiliuotusta	J = hikiliuotuksen jälkeen	h = henkilö
	µg/cm ² /vko		p-%	DMG/E/1,2,3h	DMG/J/1h	DMG/J/2h
INVERNESS,USA/ TITAANI	0,2	0,013	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 1	< 0,1	9,2	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA 2	0,2	0,024	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA/ 4 mm BALL, 24 Ka KULTAUS	< 0,1	0,002	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	0,1	0,03	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
INVERNESS,USA	< 0,1	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	0,26	0,01	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BULLNNHEIMER,SAKSA/ KULLATTU TERÄS	< 0,1	0,003	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,009	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BULLNNHEIMER , SAKSA/ KULLATTU TERÄS.	0,14	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	0,44	0,01	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BERGEON, SAKSA/ KIRURGIN TERÄS, 24 Ka KULTAUS	< 0,1	0,13	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	< 0,1	0,06	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BERGEON, SAKSA/ KIRURGIN TERÄS, 24 Ka KULTAUS	0,8	0,04	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	5	8,2	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
BECO/ KULLATTU TERÄS	0,11	< 0,001	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
TAUSTA	0,16	0,01	NEG.	NEG.	NEG.	NEG.
KORUT:						
LUKUMAÄRÄ	30	30	30 NEG.	26 NEG.	25 NEG.	28 NEG.
KESKIARVO:	5,2	0,7		4 POS.	5 POS.	2 POS.
MINIMI	< 0,1	< 0,001				
MAKSIMI	84	9				
KESKIHAJONTA:	19	2,0				
YLITYKSET:	5	5				
TAUSTAT:						
LUKUMAÄRÄ	36	36	36 NEG.	33 NEG.	35 NEG.	35 NEG.
KESKIARVO:	1,6	3,4		3 POS.	1 POS.	1 POS.
MINIMI	< 0,1	< 0,001				
MAKSIMI	9	12				
KESKIHAJONTA:	3	4,7				
YLITYKSET:	6	20				

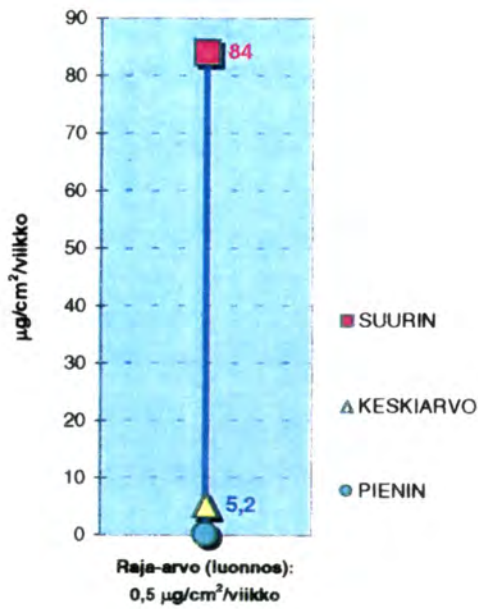
Merkkien selitys taulukkoon 1.:

DMG NEG. = ei väriä, ej färg

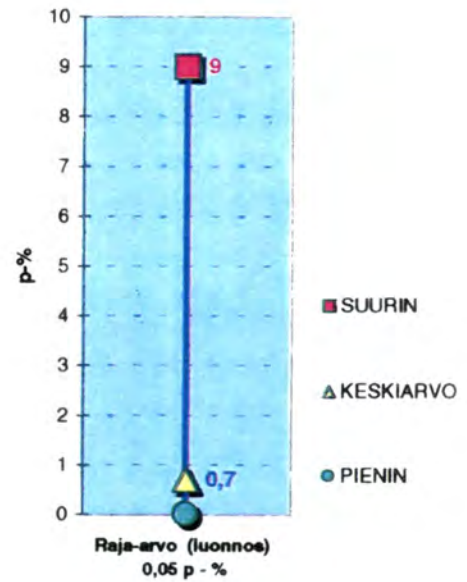
DMG POS.+ = heikko punainen väri, svag röd färg

DMG POS.+++ = voimakas punainen väri, stark röd färg

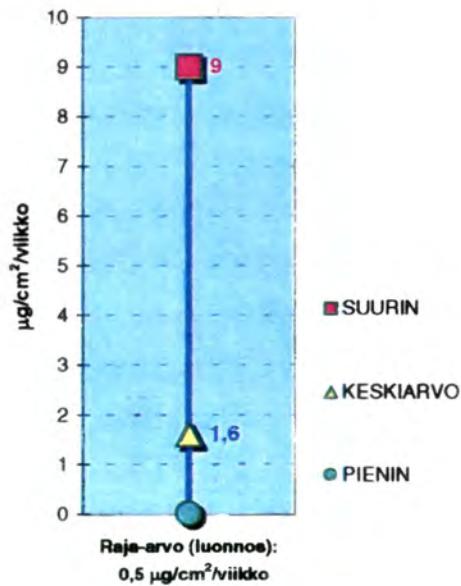
Kuva 1. Ensisasennuskorvakorut, nikkelin vapautuminen synteettiseen hikeen. Koruja 30 kpl, joista 5 kpl ylitti raja-arvoluonnoksen.



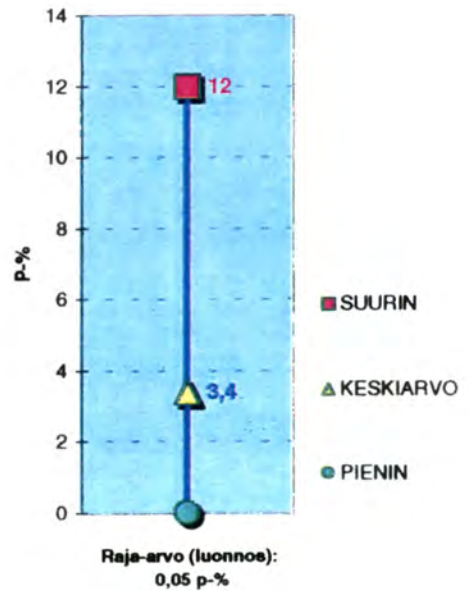
Kuva 2. Ensisasennuskorvakorut, nikkelin kokonaispitoisuus. Koruja 30 kpl, joista 5 kpl ylitti raja-arvoluonnoksen.



Kuva 3. Ensisasennuskorvakorujen taustapalat, nikkelin vapautuminen synteettiseen hikeen. Taustapaloja 36 kpl, joista 6 kpl ylitti raja-arvoluonnoksen.



Kuva 4. Ensisasennuskorvakorujen taustapalat, nikkelin kokonaispitoisuus. Taustapaloja 36 kpl, joista 20 kpl ylitti raja-arvoluonnoksen.



3.2 AAS-tulosten vertailu normeihin

Direktiivissä annetun raja-arvon ($< 0,05$ p-%) ylitti lävistävistä osista 17% (5/30 kpl) ja taustalevyistä peräti 56 % (20/36 kpl). Kaikissa tapauksissa, joissa lävistävä osa ylitti raja-arvon, myös taustalevy ylitti sen. Painoprosentin perusteella tarkasteltuna vain kolmannes koruista oli direktiivin mukaisia. Suurin painoprosentti oli 12 %, mikä on 240-kertainen raja-arvoon verrattuna.

Käyttäen arviointikriteerinä nikkelin liukenevuutta synteettiseen hikeen ja direktiivin raja-arvoa, 17 % (11/66 kpl) näytteistä oli positiivisia. Suurin liuennut määrä oli $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{viikko}$ eli 168 kertainen raja-arvoon verrattuna.

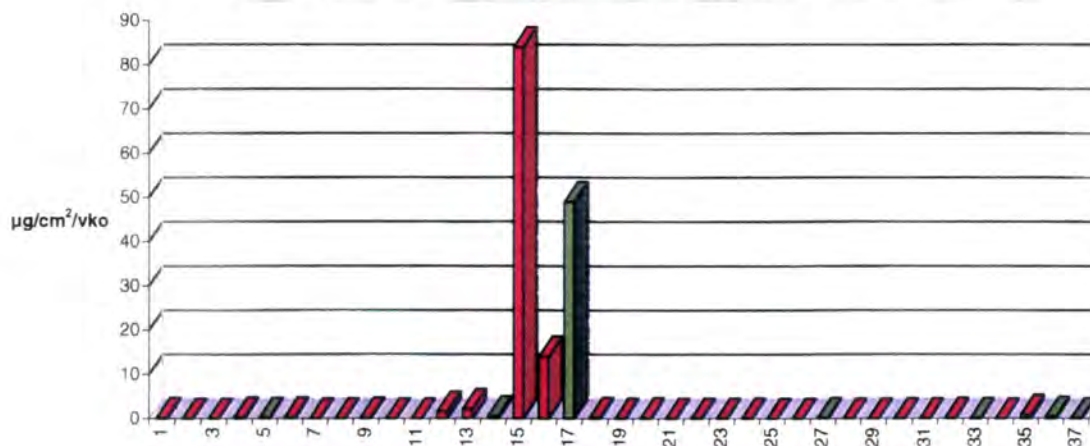
3.3 DMG-menetelmien tulokset

Ennen hikiliuotusta tavanomaista apteekissa myytävää DMG-pikatestiä käyttäen kaikkien korujen lävistävien osien ja taustalevyjen tulos oli kielteinen. Tällä testillä ei olisi todettu nikkeliä yhdestäkään tutkitusta korun osasta. Osalle korunäytteistä (46 kpl) suoritettiin DMG-pikatesti menetelmäehdotuksen prEN 12471 (18) mukaisesti, sisältäen etanolipuhdistuksen ja kuumennuksen $50 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Käsittelyllä ei saatu nikkeliä indikoivaa punaista väriä näkyviin.

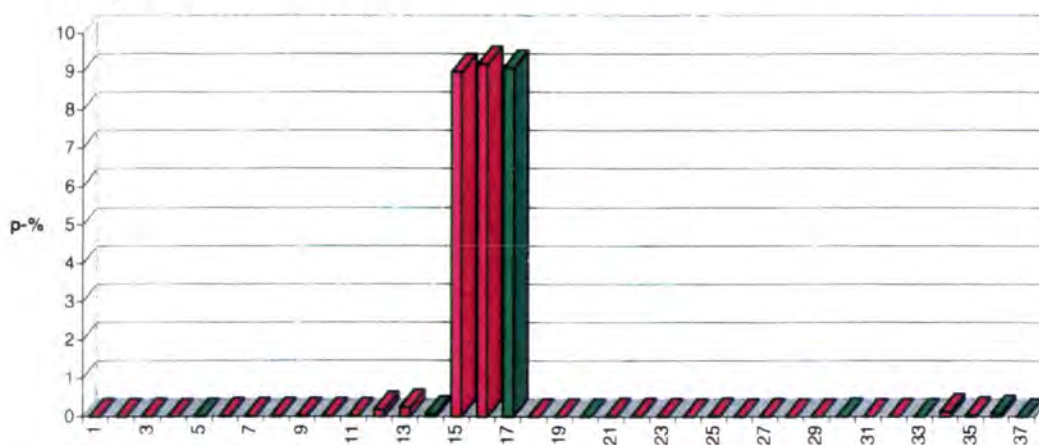
Viikon hikiliuotuksen jälkeen yhdeksän koruista antoi apteekin pikatestillä ainakin yhden positiivisen tuloksen kolmen henkilön paneelissa. Näistä viidessä tapauksessa vain yksi henkilö arvioi tuloksen positiiviseksi, joka tapauksessa heikkona, kun taas kaksi muuta sai kielteisen tuloksen. Yhdessä tapauksessa kaksi testaajaa ja kolmessa tapauksessa kaikki kolme testaajaa saivat positiivisen tuloksen. Viimeksimainituista vain yhdessä tapauksessa tulos oli kaikkien arvion mukaan hyvin selvä (Taulukko 1). Menetelmäehdotuksen prEN 12471 mukaisella pikatestillä ei saatu nikkeliä indikoivaa punaista väriä näkyviin.

Kuva 5,6,7 ja 8. Nikkelipitoisuudet valmistajakohtaisesti. Nickelhalterna enligt tillverkarna.

Kuva 5. Ensiaseennuskorvakorujen nikkelipitoisuudet, hikiliuotus. Nickelkoncentrationer i övningsörhången, upplösta i svettlösning.



Kuva 6. Ensiaseennuskorvakorujen nikkelipitoisuudet, kuningasvesi- / fluorivetyhappoliuotus. Nickelkoncentrationer i övningsörhången, upplösta i kungsvatten- / fluorvätesyra.



1 BLOMDAHL 1, Ruotsi/ Kullattu teräs

2 BLOMDAHL MEDICAL AB 2, Ruotsi, Polykarbonaattimuovi

3 BLOMDAHL MEDICAL AB 3, Ruotsi/ 24 Ka kullattu metalli

4 BLOMDAHL MEDICAL AB 4, Ruotsi/ 24 Ka kullattu metalli

5 keskiarvo

6 CAFLON 1, Englanti/ Teräs

7 CAFLON 2, Englanti/ Teräs

8 CAFLON 3, Englanti/ Teräs

9 CAFLON 4, Englanti/ Kullattu teräs

10 CAFLON 5, Englanti/ Kullattu teräs

11 CAFLON 6, Englanti/ Kullattu teräs

12 CAFLON 7, Englanti/ Kullattu teräs

13 CAFLON 8, Englanti/ Kullattu teräs

14 keskiarvo

15 CARESSE OY 1, Englanti/ Kullattu teräs

16 CARESSE 2, Englanti/ Kullattu teräs

17 keskiarvo

18 STUDEX 1, USA/ Kullattu teräs

19 STUDEX 2, USA/ Kullattu teräs

20 keskiarvo

21 INVERNESS 1, USA/ Titanium pearl

22 INVERNESS 2, USA/ Titanium crys

23 INVERNESS 3, USA / 14 Ka kulta

24 INVERNESS 4, USA/ 14 Ka zirkonium, 14 Ka kulta

25 INVERNESS 5, USA/ Titaani

26 INVERNESS 6, USA/ 14 Ka kulta, 3mm. C.ball

27 INVERNESS 7, USA/ Titaani

28 INVERNESS 8, USA/ 24 Ka kultaus

29 INVERNESS 9, USA

30 keskiarvo

31 BULLNNHEIMER 1, Saksa/ Kullattu teräs

32 BULLNNHEIMER 2, Saksa/ Kullattu teräs

33 keskiarvo

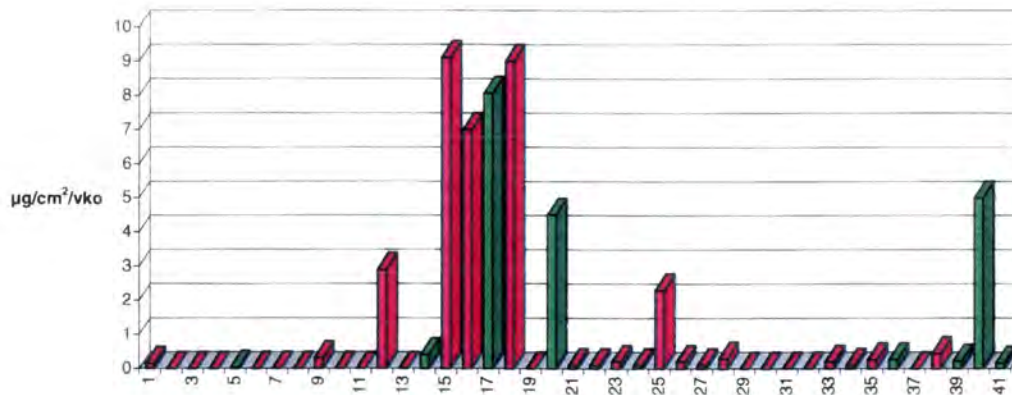
34 BERGEON 1/ Kirurgin teräs, 24 Ka kultaus

35 BERGEON 2/ Kirurgin teräs, 24 Ka kultaus

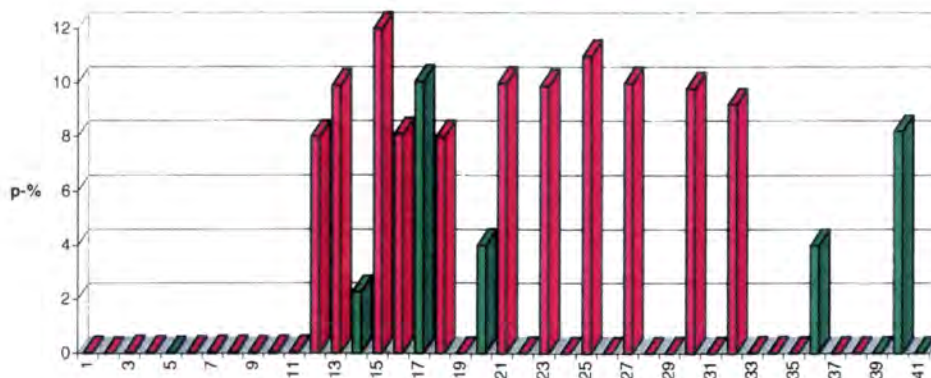
36 keskiarvo

37 BECO/ Kullattu teräs

Kuva 7. Ensiasennuskorvokorujen taustapalojen nikkelipitoisuus, hikiliuotus. Nickelkoncentration i övningsörhängens låsdelarna, upplösta i svettlösning.



Kuva 8. Ensiasennuskorvokorujen taustapalojen nikkelipitoisuus, kuningasvesi- / fluorivetyhappoliuotus. Nickelkoncentration i övningsörhängens låsdelarna, upplösta i kungsvatten-/ fluorvätesyra.



1 BLOMDAHL 1, Ruotsi/ Kullattu teräs

2 BLOMDAHL MEDICAL AB 2, Ruotsi, Polykarbonaattimuovi

3 BLOMDAHL MEDICAL AB 3, Ruotsi/ 24 Ka kullattu metalli

4 BLOMDAHL MEDICAL AB 4, Ruotsi/ 24 Ka kullattu metalli

5 keskiarvo

6 CAFLON 1, Englanti/ Teräs

7 CAFLON 2, Englanti/ Teräs

8 CAFLON 3, Englanti/ Teräs

9 CAFLON 4, Englanti/ Kullattu teräs

10 CAFLON 5, Englanti/ Kullattu teräs

11 CAFLON 6, Englanti/ Kullattu teräs

12 CAFLON 7, Englanti/ Kullattu teräs

13 CAFLON 8, Englanti/ Kullattu teräs

14 keskiarvo

15 CARESSE OY 1, Englanti/ Kullattu teräs

16 CARESSE 2, Englanti/ Kullattu teräs

17 keskiarvo

18 STUDEX 1, USA/ Kullattu teräs

19 STUDEX 2, USA/ Kullattu teräs

20 keskiarvo

21 INVERNESS 1, rei'itystausta, USA

22 INVERNESS 1, kultatausta, USA/ Titanium pearl

23 INVERNESS 2, rei'itystausta, USA

24 INVERNESS 2, USA, kultatausta/ Titanium crys

25 INVERNESS 3, rei'itystausta, USA

26 INVERNESS 3, kultatausta, USA/ 14 Ka kulta

27 INVERNESS 4, rei'itystausta, USA

28 INVERNESS 4, kultatausta, USA/ 14 Ka zirkonium, 14 Ka kulta

29 INVERNESS 5, USA/ Titaani

30 INVERNESS 6, rei'itystausta, USA

31 INVERNESS 6, kultatausta, USA/ 14 Ka kulta, 3mm. C.ball

32 INVERNESS 7, rei'itystausta, USA

33 INVERNESS 7, kultatausta, USA/ Titaani

34 INVERNESS 8, USA/ 24 Ka kultaus

35 INVERNESS 9, USA

36 keskiarvo

37 BULLNNHEIMER 1, Saksa/ Kullattu teräs

38 BULLNNHEIMER 2, Saksa/ Kullattu teräs

39 keskiarvo

40 BERGEON 1/ Kirurgin teräs, 24 Ka kultaus

41 BECO/ Kullattu teräs

3.4 DMG- ja AAS-menetelmien vertailu

Taulukossa 2 on esitetty yhteenvedonomaaisesti atomiabsorptiospektrofotometrimenetelmän (AAS) ja DMG-pikatestin tulokset. Taulukossa 3 on vertailtu AAS-menetelmän sekä yleisesti käytössä olevan DMG-pikatestin herkkyyttä ja spesifisyyttä. AAS:ssä positiivisena on pidetty direktiivin raja-arvojen ylitystä ja DMG-testissä yhdenkin paneelin jäsenen ilmoittamaa positiivisuutta. Spesifisyyden arvioinnissa perustaksi on otettu direktiivin painoprosentin ylitykset. Kuudestakymmenestäkuudesta näytteestä 25 oli positiivisia painoprosenttikriteeriä käyttäen. Näistä 10 oli positiivisia myös liukenevuuskriteerillä. Lisäksi yksi liukenevuuskriteerillä positiivinen oli kielteinen painoprosenttikriteerillä. Viimeksi mainitussa tapauksessa liukenevuus oli $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{viikko}$ ja painoprosentti 0,04. Mahdollisesti nikkeli oli tässä tapauksessa kerrostunut korun pintaan. Tavanomaisessa DMG-pikatestissä kaikki näytteet olivat negatiivisia. Hikiliuotuksen jälkeen kuusi näytettä antoi oikean positiivisen ja kaksi väärän positiivisen tuloksen AAS-painokriteeriin verrattuna.

Taulukko 2. AAS-menetelmällä ja DMG-pikatestillä saadut tulokset 30 ensiasennuskorvakoron ja 36 taustapalan aineistossa.

Tabell 2. Resultaten för 30 övningsörhängen och 36 låsdelar undersökta med AAS-metoden och DMG-snabbtestet.

Raja-arvon ylittävät tulokset / Resultaten som överskrider gränsvärdet		
Menetelmä Metod	kpl / kokonaismäärä st. / totalantal	% kokonaismäärästä / % totalantalet
AAS/kuningasvesi/ fluorivetyhappoliuotus ≥ 0,5 p -%	19/66	29
AAS/hikiliuotus > 0,5 µg/cm ² /vko	11/66	17
DMG-pikatesti ennen hikiliuotusta (apteekin liuos)	0/66	0
DMG-pikatesti hikiliuotuksen jälkeen (apteekin liuos)	9/66	14
DMG-pikatesti EY-direktiivin mukaan ennen hikiliuotusta	0/46	0
DMG-pikatesti EY-direktiivin mukaan hikiliuotuksen jälkeen	0/46	0

Taulukko 3. DMG-pikatestin ja AAS/hikiliuotusmenetelmän antamat tulokset verrattuna AAS/painoprosentti -tutkimuksilla saatuihin raja-arvoihin.

Tabell 3. DMG-snabbtestens och AAS/svetlösningsmetodens resultat jämförda med de gränsvärden som erhållits genom AAS/viktprocent undersökningar.

Menetelmä Metod	Väärät positiiviset		Väärät negatiiviset	
	Felaktigt positiva kpl/st.	%	Felaktigt negativa kpl/st.	%
AAS/hikiliuotus	1	2	15	23
DMG-pikatesti ennen hikiliuotusta (apteekin liuos)	0	0	25	38
DMG-pikatesti hikiliuotuksen jälkeen (apteekin liuos)	3	5	15	29

Taulukossa 4 on verrattu kvantitatiivisia AAS-tuloksia ja DMG-pikatestillä saatuja tuloksia.

Taulukossa 5 on verrattu vastaavasti AAS-menetelmällä ja DMG-pikatestillä saatuja tuloksia.

Taulukko 4. 30 korun ja 36 taustan DMG-testin ja AAS-menetelmän tulokset painoprosentteina. AAS tulos on positiivinen painoprosentin ollessa suurempi tai yhtäsuuri kuin 0,05.

Tabell 4. Resultaten av 30 smycken och 36 motstycken undersökta med DMG-test och AAS-metod. Resultatet av AAS är positivt om mängden nickel överskrider 0,05 viktprocent.

Menetelmä Metod	Määrä Stycke	Nikkelimäärä Nickelmängden	
		Keskiarvo Medelvärde paino-% / vikt-%	Vaihteluväli Gränsvärden paino-% / vikt-%
DMG positiivinen ja AAS positiivinen (DMG+ ja p-% \geq 0,05)	6 / 66	3	0,05 - 9,2
DMG positiivinen ja AAS negatiivinen (DMG+ ja p-% $<$ 0,05)	3 / 66	0,03	0,02 - 0,026
DMG negatiivinen ja AAS positiivinen (DMG - ja p-% \geq 0,05)	19 / 66	6	0,06 - 12
DMG negatiivinen ja AAS negatiivinen (DMG- ja p-% $<$ 0,05)	38 / 66	0,01	$<$ 0,001 - 0,04

Taulukko 5. 30 korun ja 36 taustan DMG-testin ja AAS-menetelmän tulokset $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{viikko}$. AAS-tulos on positiivinen liuenneen nikkelin määrän ylittäessä $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{viikko}$.

Tabell 5. Resultaten av 30 smycken och 36 låsdelar undersökta med DMG-test och AAS-metod. Resultatet av AAS är positivt om mängden löst nickel överskrider $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{vecka}$.

Menetelmä Metod	Määrä Stycke	Nikkelimäärä Nickelmängden	
		Keskiarvo Medelvärde $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{vko, vecka}$	Vaihteluväli Gränsvärden $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{vko, vecka}$
DMG positiivinen ja AAS positiivinen (DMG + ja p-% ≥ 0.05)	4 / 66	26,7	1,6 - 84
DMG positiivinen ja AAS negatiivinen (DMG+ ja p-% < 0.05)	5 / 66	0,14	< 0,1 - 0,31
DMG negatiivinen ja AAS positiivinen (DMG - ja p-% ≥ 0.05)	7 / 66	4,5	0,8 - 9,1
DMG negatiivinen ja AAS negatiivinen (DMG- ja p-% < 0.05)	50 / 66	0,08	< 0,1 - 0,44

4. TULOSTEN ARVIOINTI

Tuloksemme osoittavat, että tavanomainen DMG-pikatesti on erittäin epäherkkä eikä sovellu kulutustavaroiden nikkeli- ja kromipitoisuuden arviointiin. Edeltävä etanolipuhdistus ei auta nikkeli- ja kromivalvonnassa. Nikkeli- ja kromivalvontaan tulisi käyttää keskitetysti AAS-menetelmiä.

Direktiivin kriteereistä painokriteeri oli huomattavasti liukoisuuskriteeriä tiukempi. Näiden kahden kriteerin yhteensopivuus oli sikäli hyvä, että ainoastaan yksi liukoisuuskriteerin ylittänyt esine 66:stä oli negatiivinen painokriteerillä arvioituna.

Tavanomaisen DMG-pikatestin väri- ja negatiivisten tulosten syy on epäselvä. Vääriä negatiivisia tuloksia on todettu joissakin aiemmissa tutkimuksissa yksittäistapauksina (7,19) . Menne ym. (20) tutkivat 38 erilaista esinettä, jotka on tarkoitettu käytettäväksi ihoa vasten, joissa oli todettu nikkeliä ED-röntgenanalyysillä. Kaksi näistä osoittautui kuitenkin negatiiviseksi DMG-testissä. Aiemmassa suomalaisessa tutkimuksessa kaksi yhdeksästä tutkitusta esineestä oli DMG-testissä negatiivisia, vaikka niistä liukeni nikkeliä keino- hiekeen (21) .

Koeolosuhteissa on havaittu koruista liukenevan nikkeliä tislattuun veteen ja etenkin veriplasmaan (7) . Samoin on havaittu, että erilaisista korvakoruista vapautuu nikkeliä synteettiseen hiekeen (11) . Onkin luultavaa, että nimenomaan korvien lävistämistä seuraava nikkeli- ja kromipitoisten ensiasennuskorvakorujen käyttö aiheuttaa erityisen herkästi altistumista nikkelille ja yliherkkyyden syntyä (11,22). Täten syntyvät yliherkkyyden reaktiot voivat olla niin voimakkaita, että ne vaativat lääkärin hoitoa. Nämä reaktiot ovat olleet lähtökohtana myös nyt tehdylle tutkimukselle.

Korvien lävistämisessä ei tulisi käyttää laitteita tai koruja, jotka sisältävät nikkeliä. Kyseeseen korvaavina aineina tulevat jalometallit titaani ja kulta, eräät muovilaadut ja erittäin korkealaatuinen teräs. Tällaisia laitteita ja koruja on kaupallisesti saatavissa. Toinen mahdollisuus suojautua nikkeli- ja kromialtistukselta on vanha korvien rei'ittämismenetelmän ja korkealaatuisten jalometallisten korujen käyttö. Vanhan menetelmän aiheuttama kipu ja kivun pelko estänevät kuitenkin paluun vanhaan menetelmään. Yksi syy tästä luopumiseen oli HIV-infektion leviämisen pelko. Se tosin voitaisiin eliminoida käyttämällä rei'ittämisessä kertakäyttöisiä välineitä.

Varsinkin lasten nikkeli-altistusta tulisi pyrkiä vähentämään; tässä ikäryhmässä nikkeli-allergiainsidenssin nousu on ollut suurin. Lapsilla tulisi välttää nikkeliä vapauttavien esineiden käyttöä iholla ja limakalvoilla. Tällöin on muistettava, että myös kellot ja silmälasien sangat voivat sisältää nikkeliä. Korvien rei'ityksen tarpeellisuutta ennen rippikouluikää tulisi harkita. Ruotsissa alle 18-vuotiaiden korvien lävistys edellyttää huoltajan lupaa.

Tutkimuksemme tulokset on saatettu maahantuojien tietoon. Tämän seurauksena eräisiin koruihin on laitettu merkintä, joissa todetaan niiden sisältävän nikkeliä ja varoitus mahdollisesti allergisoivasta ominaisuudesta. Eräiden korujen maahantuonti on lopetettu.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Maibach HI, Menne T. Nickel and the skin: immunology and toxicology. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1989.
2. Dotterud LK, Falk ES. Contact allergy in relation to hand eczema and atopic diseases in north Norwegian schoolchildren. *Acta Paediatr* 1995;84:402-6.
3. Nielsen N, Menne T. Nickel sensitization and ear piercing in an unselected Danish population. The Glostrup Allergy Study, Denmark. *Contact Dermatitis* 1993;29:16-21.
4. Peltonen L, Terho P. Nickel sensitivity in schoolchildren in Finland. Kirjassa Frosch PJ, Dooms-Goossens et al., editors. *Current Topics in Contact Dermatitis*. Berlin: Springer-Verlag, 1989:184-7.
5. Dotterud LK, Falk ES. Metal allergy in north Norwegian schoolchildren and its relationship with ear piercing and atopy. *Contact Dermatitis* 1994;31:308-13.
6. Basketter DA, Briatico-Vangosa G, Kaestner W, Lally C, Bontinck WJ. Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergic contact dermatitis? *Contact Dermatitis* 1993;28:15-25.
7. Räsänen L, Lehto M, Mustikka-Mäki UP. Sensitization to nickel from stainless steel ear-piercing kits. *Contact Dermatitis* 1993;28:292-3.
8. Larsson-Stymne B, Widström L. Ear piercing - a cause of nickel allergy in schoolgirls? *Contact Dermatitis* 1985;13:289-93.
9. Nielsen NH, Menne T. Nickel sensitization and ear piercing in an unselected Danish population. The Glostrup Allergy Study. *Contact Dermatitis* 1993;29:16-21.

10. Kerosuo H, Kullaa A, Kerosuo E, Kanerva L, Hensten-Pettersen A. Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. *Am J Orthod and Dent Orthop* 1996;109:148-54.
11. Fischer T, Fregert S, Gruvberger B, Rystedt I. Nickel release from ear piercing kits and earrings. *Contact Dermatitis* 1984;10:39-41.
12. Meijer C, Bredberg M, Fischer T, Widström L. Ear piercing, and nickel and cobalt sensitization, in 520 young Swedish men doing compulsory military service. *Contact Dermatitis* 1995;32:147-9.
13. McDonagh AJ, Wright AL, Cork MJ, Gawkrödger DJ. Nickel sensitivity: the influence of ear piercing and atopy. *Br J Dermatol* 1992;126:16-8.
14. Euroopan Parlamentin ja Neuvoston Direktiivi 94/27/EY (luonnos).
15. Pönkä A, Suominen P, Hirvonen (nyk. Ekman) A, Ryökäs A, Ahonen S. Korujen nikkeli-pitoisuuden valvonta. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 11/1994.
16. prEN 1811. Precious metals - Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin.
Suomen Standardisoimisliitto SFS.
17. prEN 1810. Precious metals - Body - piercing post assemblies - Reference test method for determination of nickel content by flame atomic absorption spectrometry.
Suomen Standardisoimisliitto SFS.
18. prEN 12471. Screening test for nickel release from alloys and coating in consumer items that come into direct and prolonged contact with the skin.
Suomen Standardisoimisliitto SFS.
19. Katz SA, Samitz MH. Leaching of nickel from stainless steel consumer commodities. *Acta Dermatovener (Stockholm)* 1975;55:113-5.

20. Menne T, Andersen KE, Kaaber K, Osmundsen PE, Andersen JR, Yding F et al. Evaluation of the dimethylglyoxime stick test for the detection of nickel. *Dermatosen* 1987;35:128-30.
21. Kanerva L, Sipiläinen-Malm T, Estlander T, Zitting A, Jolanki R, Tarvainen K. Metallikoruista vapautuva nikkeli allergian aiheuttajana. *Suom Lääkäril* 1994;49:917-21.
22. Emmett EA, Risby TH, Jiang L, Ng K, Feinman S. Allergic contact dermatitis to nickel: bioavailability from consumer products and provocation treshold. *J Am Acad Dermatol* 1988;19:314-22.

HELSINGIN KAUPUNGIN
YMPÄRISTÖKESKUS
Helsinginkatu 24
00530 HELSINKI

KUVAILULEHTI

Tekijä(t) Antti Pönkä, Asta Ekman				
Nimike ENSIASENNUSKORVAKORUJEN NIKKELIPITOISUUS JA ERI TUTKIMUSMENETELMIEN VERTAILU				
Julkaisija	Julkaisu-aika	Sivumäärä	Liitteet	
Helsingin kaupungin ympäristökeskus	1997	20	-	
Sarjan nimike		Osanumero		
Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja		8/97		
ISSN-numero 1235-9718	Kieli			
ISBN-numero 951-718-023-3	Koko teos	Tiivistelmä	Taulukot	Kuvatestit
	fin	fin, swe	fin, swe	fin, swe
Avainsanat nikkeli, allergia, DMG, AAS				
UDK				
Lisätietoja: Antti Pönkä, puh. 7312 2710 Helsingin kaupungin ympäristökeskus, ympäristöterveysyksikkö Helsinginkatu 24, 00530 HELSINKI				

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 1995

1. Töölönlahden sedimentin kunto ja sisäinen kuormitus
2. Huokoskaasu maaperän ja pohjaveden saastuneisuuden kuvaajana
3. Kosteus- ja homevaurioista helsinkiläisissä päiväkodeissa
4. Leivosten laatu ja myyntiolosuhteet myymälöissä
5. Koululounaan ravintosisältö ja laatu Helsingissä 1989 - 1993
6. Ryömintätilaisten alapohjien kosteus- ja homevauriot
7. Terveysthuollon toimipisteiden jätehuolto, 2. uudistettu painos
8. Sairauksien esiintyvyys homeille altistuneilla koululaisilla

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 1996

1. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) pitoisuudet ulkoilmassa Helsingissä
2. Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen ja saastuneen maan biosaneeraus
3. Helsingin ja Espoon merialueiden veloitettarkkailu vuonna 1995
4. Altistuminen typpidioksidille, hiilimonoksidille ja bentseenille Helsingin jäähallissa
5. Sedimentin kemikalioinnin ja lisäveden johtamisen vaikutus Töölönlahden veden laatuun
6. Suomalainen ekobussi Pietarin ympäristöviikolla
7. Huoneilman ammoniakki
8. Asuntojen radonmittaukset Helsingissä

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 1997

1. Vuoden 1995 saastesumuepisodin terveysvaikutukset Helsingissä
2. Ilmansaasteet ja kuolleisuus Helsingissä vuosina 1987 - 1993
3. Pääkaupungin katupölyn vähentäminen
4. Elintarvikevärit makeisissa, juomissa ja irtojäätelöissä
5. Helsingin ja Espoon merialueiden veloitettarkkailu vuonna 1996
6. Helsinkiläisten päiväkotilasten veren lyijypitoisuus 1983 - 1996
7. Koulun kosteus- ja homevauriot sekä homeille altistuneiden koululaisten sairastuvuus
8. Ensiasennuskorvokorujen nikkelipitoisuus ja eri tutkimusmenetelmien vertailu

Julkaisujen tilaus:

ympäristökeskuksen neuvonta
Helsinginkatu 24, 00530 HELSINKI
puh. 7312 2730, fax 7312 2235

ISSN 1235-9718
ISBN 951-718-023-3
