

Ehdotus bariumin ja bariumyhdisteiden HTP-arvoiksi

Bariumyhdisteistä tässä ovat esimerkkeinä vähäliukoiset sulfaatti ja karbonaatti. Liukoisia edustaa bariumkloridi, jolla useimmat toksisuustutkimukset on tehty.

Barium	
Kaava	Ba
Molekyylipaino	137,3
EINECS No	231-149-1
Indeksinumero	-
CAS no	7440-39-3
Sulamispiste	710
Kiehumispiste	1600
Höyrynpaine	10 mmHG (1049 °C)
Vesiliukoisuus	reagoi veden kanssa
Luokitus	-
Varoitusmerkit	-
R-lausekkeet	-
S-lausekkeet	-
Hopeanvalkoinen pehmeä metalli joka hapettuu helposti kosteassa ilmassa ja reagoi veden kanssa	

Bariumkarbonaatti

Kaava	BaCO ₃
EINECS No	208-167-3
Indeksinumero	056-003-00-2
CAS no	513-77-9
Sulamispiste	1740
Kiehumispiste	
Höyrynpaine	käyt. katsoen nolla
Tiheys	4,43
Vesiliukoisuus	0,020 g/l (20°C)
Luokitus	Xn; R22
Varoitusmerkit	Xn
R-lausekkeet	22
S-lausekkeet	2 24/25

Bariumkloridi

Kaava	BaCl ₂
Molekyylipaino	208,27
EINECS No	233-788-1
Indeksinumero	056-004-00-8
CAS no	10361-37-2
Sulamispiste	960
Kiehumispiste	1560
Höyrynpaine	käyt. katsoen nolla

Tiheys	3,10
Vesiliukoisuus	375 g/l (20°C)
Luokitus	T; R25 Xn; R20
Varoitusmerkit	T
R-lausekkeet	20 25
S-lausekkeet	1/2 45
Bariumsulfaatti	
Synonyymit	Bariitti
Kaava	BaSO ₄
EINECS No	231-784-4
Indeksinumero	-
CAS no	7727-43-7
Sulamispiste	1580 (hajoaa sulaessaan)
Kiehumispiste	-
Höyrynpaine	hyvin pieni
Tiheys	4,58
Vesiliukoisuus	n. 0,002 g/l (20°C)
Luokitus	-
Varoitusmerkit	-
R-lausekkeet	-
S-lausekkeet	-

Esiintyminen ja käyttö

Kaksi yleisintä mineraalia, joissa barium esiintyy, ovat bariitti (bariumsulfaattia) ja witheriitti (etupäässä bariumkarbonaattia). Lähes kaikki bariumyhdisteet valmistetaan bariitista. Bariittia louhitaan Marokossa, Kiinassa, Intiassa ja Britanniassa. Vuoden 1985 maailmantuotanto oli arviolta 5,7 milj. tonnia.

Metallisella bariumilla on ollut vain vähäinen teollinen merkitys.

Bariittia käytetään suuria määriä öljyn- ja kaasunporauksessa porauslietteissä. Sillä on myös laajahko käyttö Bariumyhdisteitä on käytetty metalliseoksissa, rotanmyrkyissä, maaleissa, emaleissa, sementissä, kumissa, tulitikuissa, saippuoissa, värillisessä lasissa, keramiikassa, ilotulitteissa, veden pehmentämisessä, nahan parkituksessa sekä insektisideissä ja pestisideissä. Niitä on käytetty korvaamaan lyijyä kristallissa. Bariumkarbonaatilla ja fluoridilla on ollut paljon käyttöä raudan teräksen hitsauksessa elektrodien päällysteissä. Bariumsulfaattia on käytetty varjoaineena kliinisissä röntgenkuvauksissa (1).

Bariumia saadaan ravinnossa päivittäin 0,4 - 1,3 mg, ja suurimmat pitoisuudet ovat äyriäisissä, pähkinöissä ja jyvissä (2).

Altistuminen

Työterveyslaitoksen työhygieenisten mittausten rekisterin (3) mukaan Työterveyslaitos on tehnyt mittauksia vuosina 1977 - 2002 seuraavilla aloilla:

- Muiden malmien kaivu

- Lasin ja lasituotteiden valmistus
- Metallien valmistus
- Muiden kuin rautametallien valmistus
- Teollisuusputkistojen valmistus
- Muu metallituotteiden valmistus
- Sähkökoneiden ja -laitteiden sekä kotitalouskoneiden valmistus
- Elektronisten piirien ja muiden elektronisten osien valmistus*

* 1994-2002 (muut 1977-1993)
2002 tietojen tallennus kesken

HTP-arvon ylityksiä (0,5 mg/m³, liukoiset yhdisteet) ei ole havaittu lainkaan.

Terveysvaikutukset

Tiedot ihmisistä

Liukoisista yhdisteistä bariumhydroksidi ja -oksidi tekevät vesiliuoksen voimakkaasti emäksiseksi, ja siten ne voivat aiheuttaa syöpymiä silmissä ja ihoärsytystä (4).

Ionisoitunut barium on lihasmyrkky, joka aiheuttaa stimulaation ja sitten halvaantumisen. Oireet kohdistuvat aluksi ruuansulatuselimistöön - pahoinvointi, oksentelu, koliikki ja ripuli. Seuraavaksi vaikutuksina on sydänlihasten ja yleisesti lihasten stimulaatio, johon liittyy raajojen pistely. Vakavissa tapauksissa häviää jänteiden refleksit, sitten tulee lihasten lamaantuminen ja lopuksi kuolema hengityksen pysähtymiseen tai kammiovärinä. Toksiseksi annokseksi ihmisessä on raportoitu 0,2 - 0,5 g suolesta imeytynyttä bariumia, ja tappavaksi annokseksi 3 - 4 g.

Bariumsulfaatin (ja baryytin) on todettu aiheuttavan pneumokonioosia (pölykeuhkoa), josta on käytetty nimitystä baritoosi. Tämä pneumokonioosi ei ole fibrosoiva, eikä se ole lisännyt keuhkoinfektioiden tai muiden keuhkosairauksien esiintyvyyttä. Raportit ovat 1930- ja 1950-luvuilta (4).

Tiedot eläinkokeista

Liukoisen bariumkloridin LD₅₀-arvoksi suun kautta annettuna on ilmoitettu 118 - 500 mg/kg.

Aine on testattu ihoa ja silmiä ärsyttäväksi. Bariumkarbonaatin oraalinen LD₅₀ rotalle on 418-1480 mg/kg ja LC₅₀ (24 h) 115 ppm. Aine ärsyttää ihoa ja silmiä. Bariumsulfaatin LD₅₀ suun

kautta annettuna hiirelle on yli 3000 mg/kg, rotalle on ilmoitettu arvo n. 307000 mg/kg (maha repeäsi!). Aine ei ärsytä ihoa, mutta lievästi silmiä. Akuuttivaikutustiedot on saatu IUCLID-rekisteristä.

Rotilla ja hiirillä on tehty 2-vuotinen tutkimus, jossa niille on juomavedessä annettu bariumklorididihydraattia pitoisuuksina 500, 1250 tai 2500 ppm. Karsinogeenisuuteen viittaavia tuloksia ei ilmennyt (5). Bakteritesteissä bariumklorididihydraatti ei ollut mutageeninen. Hiiren lymfomatesti oli positiivinen, mutta kromosomiberraatioiden tai sisarkromatidivaihdosten lisääntymistä ei havaittu (5).

HTP-ehdotus ja sen perustelu

Olemassa oleva tutkimustieto bariumyhdisteiden toksikologisista annos-vastesuhteista ei anna riittäviä perusteita bariumin ja sen yhdisteiden HTP-arvojen asettamiseen. Vuodesta 1946 lähtien ACGIH:n TLV-arvona liukoisille bariumyhdisteille on ollut 0,5 mg/m³. Tämä arvo on sittemmin omaksuttu monien maiden - myös Suomen - työhygieeniseksi raja-arvoksi sellaisenaan. Monet maat ovat vielä erikseen asettaneet raja-arvon bariumsulfaatile. Raja-arvoksi on yhdisteen inerttiyden takia otettu inertin epäorgaanisen pölyn arvo.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää HTP-arvojen pitämistä ennallaan, koska niiden ovat osoittautuneet toimiviksi altistumisten valvonnassa.

Työhygieenisiä raja-arvoja eri maissa

Asettaja	Vuosi	8 h mg/ m ³
Suomi	2002	0,5*
Ruotsi	2000	0,5*
Norja	2001	0,5*
Tanska	2002	0,5*
Saksa	2002	0,5*
		4**
		1,5***
Englanti	2003	0,5*
		4***
		10**
ACGIH	2004	0,5*
		10 ^a
EY		0,5*
Ehdotus	2004	0,5*

* liukoiset yhdisteet
 ** bariumsulfaatti, hengittyvä jae
 *** bariumsulfaatti (alveolijae)
^a bariumsulfaatti

Kirjallisuus

HTP-ehdotus perustuu pääasiassa ACGIH:n dokumentaatioihin (4, 6).

1. IPCS. Barium and barium compounds. Geneva: World Health Organization; 2001.
2. Schroeder HA, Tipton IH, Nason AP. Trace metals in man: strontium

and barium. J Chronic Dis 1972;25(9):491-517.

3.

Saalo A, Heikkilä P. Työterveyslaitoksen työhygieenisten mittausten rekisteri. 2004.

4. ACGIH. Barium sulfate. Documentations of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 2001.

5. NTP. Toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate (CAS No. 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F₁ mice (drinking water studies). Research Triangle Park: U.S. National Toxicology Program; 1994. Report No.: 432.

6. ACGIH. Barium and soluble compounds. Documentations of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 2001.