

## Barium och/eller strontium ersätter bly i glasindustrin

*Kemikalieinspektionen har kommit med rekommendationer om att elva specificerade ämnen, däribland bly, ska begränsas för att så småningom helt tas ur produktionen. Framför allt bariumkarbonat men även strontiumkarbonat är två ämnen som kan ersätta bly i glastillverkningen.*

*Denna rapport är en sammanställning av vad som finns dokumenterat om barium och strontium samt om deras föreningar, med tanke på dessa ämnens användning som ersättning för bly i glasindustrin.*

*Sammanställningen är gjord vid Institutionen för yrkesmedicin vid Universitetssjukhuset i Linköping.*

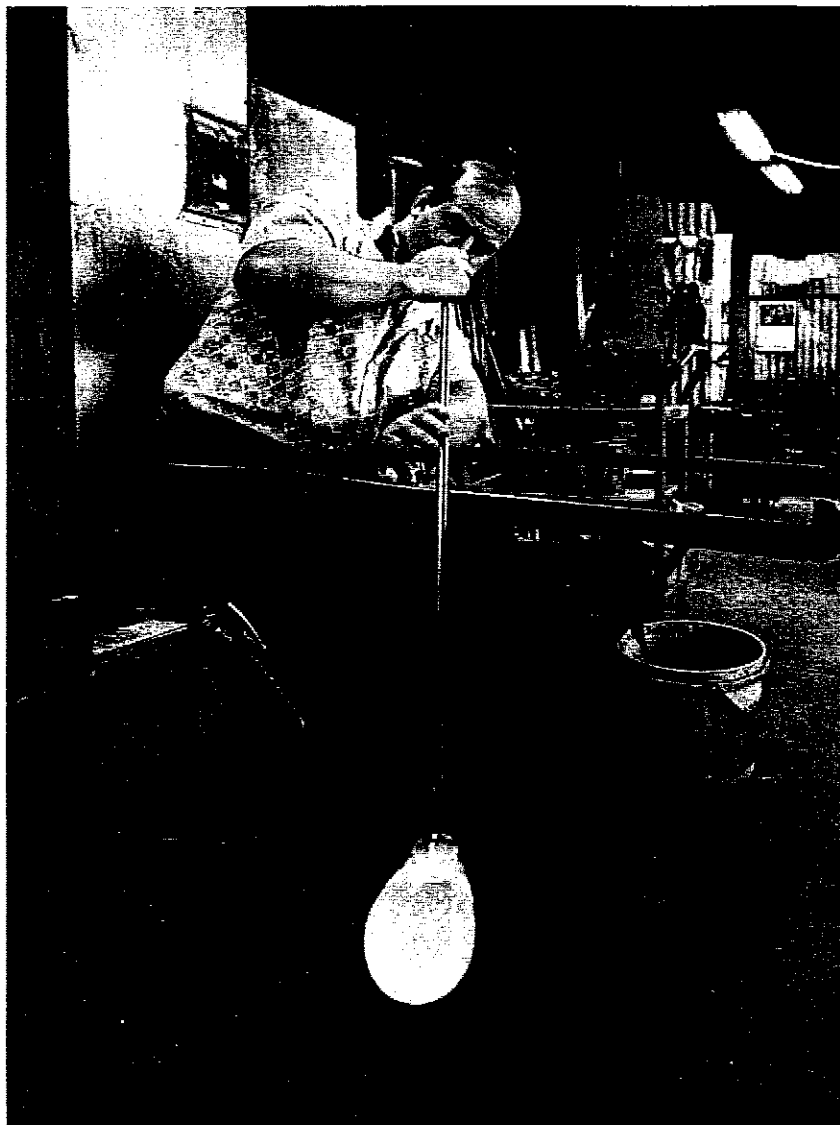


Foto: Bengt Arne Ignell/redakta

För innehållet svarar  
Gun Wingren  
Institutionen för  
yrkesmedicin,  
Universitetet i Linköping,  
581 85 Linköping  
telefon 013-22 14 59.

## BAKGRUND

Kemikalieinspektionen har på regeringens uppdrag kommit med rekommendationer att elva specificerade ämnen, däribland bly, ska begränsas och så småningom helt uteslutas från produkter och arbetsmiljön. Det är därför viktigt att i största möjliga mån försöka minska blyanvändningen i bl a glasindustrin genom att hitta lämpliga ersättningsämnen. Glasforskningsinstitutet i Växjö, som har i uppgift att utveckla och testa produktionsförändringar och kvalitetsförbättringar vid glastillverkning, har tagit fram metoder för att ersätta bly med framför allt bariumkarbonat. Även strontiumkarbonat, kombinerat med andra metalloxider har prövats i sammanhanget.

Redan idag har många halvkristallglasbruk i Sverige och i andra länder övergått till helt blyfri glasmassa. Bariumkarbonat utgör då ca 5 procent av glasmängden. Att helt ersätta bly i helkristallglas, där bariumkarbonathalten skulle bli betydligt högre, har visat sig vara något svårare, framför allt vad det gäller att uppfylla de internationella kvalitetsnormer som är fastslagna för sådant glas. Det är möjligt att strontium, utgörande några viktsprocent av mängden, i kombination med andra metalloxider visar sig mer lämpligt som ersättning.

## BARIUM OCH BARIUMFÖRENINGAR

Barium (Ba) förekommer rikligt i naturen, utgör 0,04 procent av jordskorpan och förekommer i allt biologiskt material. Metallen ingår i mineralerna barit ( $\text{BaSO}_4$ ) och witerit ( $\text{BaCO}_3$ ). Isotopen  $^{140}\text{Ba}$  är en av fissionsprodukterna som ingår i kärnavfall.

### Användningsområden

Ren Ba-metall har endast liten användning inom industrin. Ba, som är starkt elektronegativt, är en av de billigaste metaller som kan användas som absorbent för att avlägsna gas från elektroniska vaccumrör. Isoto-

perna  $^{133}\text{Ba}$  och  $^{137m}\text{Ba}$  används som standarder vid analyser med gamma-spektrometri. Bariumföreningar används t ex i råttgift, målarfärg, emalj, marmorsubstitut, gummi. De används också vid framställning av papper, tegel, kakel, andra bariumsalter, elektroder, halvkristall- och optiskt glas samt som en analytisk reagens (bariumkarbonat). Andra användningsområden för bariumföreningar är som kontrastmedel vid vissa röntgenundersökningar, vid tillverkning av konstgjort elfenben, fotografiskt papper, cellofan, linoleum, litografiskt bläck, oljeduk, polymeriska fibrer och harts i tapeter och i skyddsmaterial mot strålning (bariumsulfat).

### Metoder för analys av lufthalter

Ba-halter i luft kan mätas efter uppsamling med hjälp av impinger, elektrostatisk stoftavskiljare eller luftpump och filter. Analys av lufthalter kan utföras med t ex atomabsorptionsspektroskopi med kväve-acetylenflamma eller med emissonsspektrografi.

### Uptag och metabolism

Det dagliga intaget av Ba via födan är 0,4–1,3 mg. Höga Ba-halter finns i skaldjur, nötter och spannmål. Lösliga Ba-föreningar penetrerar snabbt magsarmkanalen och lungorna (och även nässlemhinnan) och går ut i blodet, från vilket det sedan försvinner inom 24 timmar. I arbetsmiljön sker upptaget av Ba och dess föreningar främst via inandning eller nedsväljning av dammpartiklar. Studier på råtta visar att Ba lagras i benvävnad, troligen via en mekanism som liknar calcium (Ca) upptag. Hos individer med normal Ba-omsättning utsöndras 91 procent via avföring, 3 procent via urinen och 6 procent via svett.

### Verkningsmekanismer

Ba har ingen egen känd biologisk funktion i människokroppen men har kemiska och fysiologiska egenskaper som gör att det kan ersätta Ca i olika processer. Ba ger därför en kraftig

och långvarig stimulering av alla typer av muskler. Detta orsakar kärlsammandragningar, ökad tarmrörlighet, sammandragning i urinblåsan, ökad muskelspänning och oregelbunden hjärtverksamhet och -flimmer. Många av de akuta förgiftningssymtom som har iakttagits beror på en blockad av membrantransporten av kalium (K) i cellerna. Tillförsel av K har därför använts som motgift vid förgiftningsfall orsakade av Ba. De dödsfall som har skett har berott på förlamning i diafragman och på ventrikelflimmer i hjärtat.

### Allmän toxikologi

Alla vatten- eller syralösliga Ba-föreningar är giftiga och kan i sällsynta fall leda till dödsfall efter några timmar till dagar. Nivån för den giftiga dosen hos en vuxen människa är ca 0,2–0,5 g Ba och den dödliga dosen (i frånvaro av behandling) ligger på 3–4 g. Förgiftning efter nedsväljning vid yrkesmässig exponering är dock praktiskt taget okänt, och några kända nivåer för sådan effekt finns inte. Rekommenderat gränsvärde för åtta timmars exponering för lösliga Ba-föreningar sattes första gången i USA år 1977 till 0,5 mg/m<sup>3</sup> luft. Det är också den nivå som gäller som gränsvärde i Sverige.

Arbetare som vid bearbetning av Ba-haltig malm hade exponerats för i medeltal 1,07 mg Ba/m<sup>3</sup> luft visade sig ha signifikant högre förekomst av förhöjt blodtryck än icke-Ba-exponerade arbetare. I en studie av 60 arbetare, som hade varit exponerade för bariumsalter i 3–22 år, sågs störningar i hjärtaktiviteten hos 31 av dessa.

Bariumkarbonat i fast form är giftigt på grund av sin löslighet i syror, bl a sådana som förekommer i magsäcken. Akuta effekter som har iakttagits efter nedsväljning är ökad salivutsöndring, kräkningar, kolik, våldsamt diarré, darminfar, ökat blodtryck, långsam puls, extraslag och kaliumbrist, blödningar i mag-tarmkanalen, påverkan på njurarna och slutligen muskelförlamning. Att andas

in bariumkarbonathaltigt damm kan ge viss irritation i bronkerna. Föreningen kan också ha lokalt irriterande effekt på ögon, näsa, hals och hud.

#### **Mutagen och cancerogen effekt**

Bariumklorid är ett mutagent ämne, och bariumkromat klassas som en mutagen och cancerogen förening.

#### **Hantering och säkerhet**

Vid hantering av fasta lösliga Ba-föreningar bör luftkoncentrationerna av barium kontrolleras och hållas under gränsvärdet,  $0,5 \text{ mg/m}^3$ . Detta kan innebära att arbetsprocesser där sådan hantering förekommer måste inkapslas eller att halterna hålls nere med hjälp av frånluftsventilation. Arbetarna ska ha möjlighet att sköta sin hygien på arbetsplatsen. Rökning och intag av föda bör inte förekomma i lokalen där dessa ämnen hanteras. Golven bör vara av ogenomträngligt material och rengöras regelbundet.

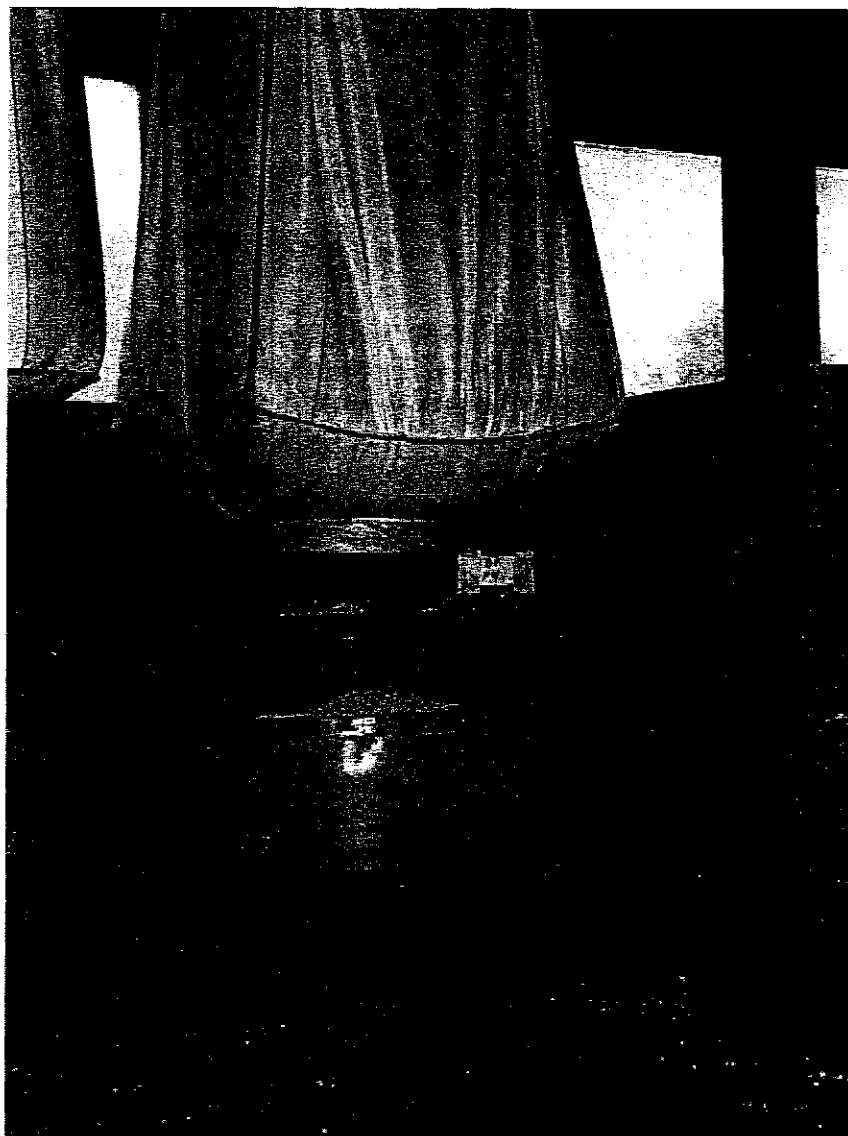
Om ögonstänk från lösliga Ba-föreningar skulle uppstå måste ögat sköljas med stora mängder vatten i minst 20 minuter. Vid hudkontakt ska huden tvättas noga med tvål och vatten. Om nedsväljning av sådana Ba-föreningar har skett ska kräkning framkallas och läkare kontaktas.

Individer med kroniska lung-, hjärtkärl- eller hudsjukdomar kan löpa ökad risk för negativa effekter från lösliga Ba-föreningar. Arbetare som hanterar dessa ämnen bör uppmanas att sluta röka för att minska risken för irritation i luftvägarna.

## **STRONTIUM OCH STRONTIUMFÖRENINGAR**

Strontium (Sr) är det femtonde vanligast förekommande grundämnet i naturen och det vanligast förekommande i havsvatten. Jordskorpan innehåller ca 450 ppm, och Sr finns i alla levande organismer. Sr-metall produceras i ganska liten skala. Metallen erhålls huvudsakligen från mineralen strontianit ( $\text{SrCO}_3$ ), men även från celestit ( $\text{SrSO}_4$ ). Ett flertal

Foto: Martin Sjögren



De flesta glasbruk köper färdigblandad glasmäng i pelleterad form.

radioaktiva strontiumisotoper, varav flera är stabila, bildas vid kärnreaktioner.

#### **Användningsområden**

Metalliskt Sr används som absorptionsmedel vid produktion av elektroniska rör för att avlägsna gas.  $^{90}\text{Sr}$  används för att mäta tjockleken på material som metaller, papper, glas, gummi och plast, som tillsats i självlysande färg, vid lokal strålbehandling, t ex i ögat, samt som standard i strålskyddsinstrument och radiotoxikologisk forskning.  $^{89}\text{Sr}$  används i behandling av skelettmetastaser från en primär prostatacancer. Strontiumkarbonat används vid tillverkning av

keramik, regnbågsskimrande glas, glas till TV-bildrör, vid raffinering av zink och till fyrverkeripjäser för att få en karmosinröd färgton.

#### **Metoder för analys av lufthalter**

Halten Sr kan bestämmas både med hjälp av emissions- och atomabsorptionspektroskopi. Spektrografiska metoder har använts för att bestämma Sr-halten i förkolnade skelettdelar. Sr-isotoper analyseras med radiologiska metoder.

#### **Upptag och metabolism**

Sr och Ca är associerade i hela näringskedjan från jord till växt, till djur och till människa. Sr förekommer i

alla typer av människovävnad, och små mängder är nödvändiga för tillväxt, speciellt av ben och tänder. På samma sätt som Ba följer Sr upptaget av Ca i kroppen. Sr absorberas bara till 5–25 procent från mag-tarmkanalen, men upptaget är förhöjt hos personer med lågt Ca-intag. Till största delen (99 procent) återfinns Sr i benvävnad, framför allt i ryggraden och revbenen. Sr utsöndras till största delen via avföringen. 10–11 procent av Sr som svalts ned utsöndras via urinen och en viss del försvinner också via svett.

### Verkningsmekanismer

Sr kan, på samma sätt som Ba, ersätta Ca i olika processer i kroppen. Sr kan därför påverka sådana Ca-medierade effekter som muskelsammandragning/avslappning, hjärtaktivitet, mineralisering av benvävnad, nervstimulering, stimulering och inhibering av blodkroppars funktioner samt aktivering och tillväxt av sköldkörteln. Sr kan även ersätta Ca i de processer som leder till hormonfrisättning från hypofysen.

### Allmän toxicologi

Den toxiska effekten hos Sr ligger mellan Ca och Ba. Något gränsvärde finns inte för Sr. I en sovjetisk rapport rekommenderas för strontiumnitrat högst 1 mg/m<sup>3</sup> och för strontiumkarbonat och strontiumsulfat 6 mg/m<sup>3</sup> baserat på inhalationsstudier av flera djurarter. Att svälja ned Sr kan orsaka ökad salivutsöndring, besvär i mag-tarmkanalen, smärtsamma sammandragningar i armar och ben, möjligen andningsbesvär och i ovanliga fall hjärtpåverkan. Vid mycket hög Sr-koncentration i blodet, i förhållande till Ca-koncentrationen, kan benskörhet, engelska sjukan (rakitis), uppstå. Radioaktivt upplagrat Sr i benvävnad kan på grund av sin långa halveringstid orsaka skador på de blodbildande vävnaderna och också malign bentillväxt och anses därför vara högttoxiskt.

Riskerna vid industriell hantering är låga på grund av en begränsad användning, men även därför att strontium och dess föreningar har relativt låg toxicitet. Yrkesmässiga skador av radioaktivt Sr har setts hos arbetare som producerar självlysande urtavlor. Arbetare som har exponerats för Sr-salter uppvisar sänkt aktivitet av kolinesteras och acetylkolin. Strontiumperoxid (SrO<sub>2</sub>) har irriterande effekt på hud, ögon och slemhinnor.

### Mutagen och cancerogen effekt

Strontiumklorid klassas som ett mutagen ämne, och strontiumkromat är en mutagen och cancerogen förening. Experiment utförda på hundar har påvisat förekomst av tumörer i lunga och omgivande vävnad som en långtidseffekt efter inhalation av <sup>90</sup>Sr.

### Hantering och säkerhet

Metalliskt Sr och alla brandfarliga eller explosiva Sr-föreningar ska förvaras kallt i välventilerade lokaler, isolerade från organiska och andra lätt oxiderbara material. På grund av att vätgas frisätts när strontium reagerar med vatten finns det risk för gasexplosion om metallen förvaras i närvaro av fukt. Den största risken förknippad med Sr är från miljöpåverkan av radioaktivt nedfall av Sr-isotoper.

### Hantering av barium och strontium vid glastillverkning

Eftersom de flesta glasbruk i dag köper färdigblandad mängd i pelleterad form från en central beredningsanläggning, torde arbetet med glasproduktionen inte medföra några hälsorisker med hänsyn till inhalation av Ba. Regelbundna kontroller för att säkerställa att luftkoncentrationen inte överstiger 0,5 mg Ba/m<sup>3</sup> bör utföras.

Arbetarna bör emellertid informeras om risken förknippad med nedsväljning av bariumhaltigt damm och med den lokalt irriterande effekten på ögon, slemhinnor och hud. Ögonbad och tvättmöjligheter bör finnas på

arbetsplatsen, och arbetarna bör uppmanas att inte röka och äta i arbetslokalen. Vid medicinska kontroller bör tecken på lungirritation uppmärksammas.

Vid hanteringen av bariumkarbonat i pulverform vid den centrala anläggningen för mängberedning kan dammhalterna förväntas vara högre. Riskerna förknippade med både inandning och nedsväljning är därmed större. Luftkoncentrationerna av bariumhaltigt damm bör kontrolleras regelbundet så att gränsvärdet inte överskrids. Visar sig lufthalterna överskrida detta värde kan arbetsprocessen behöva kapslas in eller frånluftsventilationen förbättras. Personlig skyddsutrustning är också att rekommendera. Arbetarna bör känna till riskerna förknippade framför allt med att svälja ned bariumkarbonat och vara uppmärksamma på de symtom som hör till förgiftningsbilden. Vid medicinska kontroller bör sådana förgiftningssymtom samt tecken på lungirritation uppmärksammas.

Med tanke på strontiums dokumenterat låga toxicitet och den ringa mängd som hanteras, torde arbetet med glasproduktion eller mängberedning inte medföra några hälsorisker med hänsyn till inhalation av strontium. Arbetarna bör dock informeras om de risker som kan vara förknippade med framför allt nedsväljning av strontium och vara uppmärksamma på de symtom som hör till besvärssymtomen.

Ögonbad och tvättmöjligheter bör finnas på arbetsplatsen, och arbetarna bör uppmanas att inte röka och äta i arbetslokalen.

## RAPPORTEN

Barium och /eller strontium som substitut för bly i glasproduktionen (42 sidor), kan beställas från Institutionen för yrkesmedicin, Universitetssjukhuset, 581 85 Linköping, tel 013-22 14 59. Pris: 100 kronor

Sammanfattning 1669 Mars 1994  
Pnr 92-0019 Metaller och metallföreningar (18)

Arbetsmiljofonden

Postadress Box 1122, 111 81 Stockholm Besöksadress Olof Palmes Gata 31 Tel 08-791 03 00 Fax 08-791 85 90