

TINA JA SEN EPÄORGAANISET YHDISTEET PAITSI TINAVETY (TINAHYDRIDI, STANNAANI)

HTP-arvon perustelut

Yksilöinti ja ominaisuudet

Taulukko 1. Tina ja sen epäorgaanisia yhdisteitä

Nimi	Kaava	Molekyyli massa	CAS-no
Kaliumstannaatti	$K_2Sn(OH)_6$	298,9	12125-03-0
Natriumstannaatti	$Na_2Sn(OH)_6$	266,7	12209-98-2
Tina	Sn	118,7	7440-31-5
Tina(IV)bromidi,	$SnBr_4$	438,3	7789-67-5
Tina(II)kloridi,	$SnCl_2$	189,6	7772-99-8
Tina(IV)kloridi	$SnCl_4$	260,5	7646-78-8
Tina(IV)kloridijodidi	$SnCl_2I_2$	443,4	13940-16-4
Tina(II)difluoriboraatti *	$Sn(BF_4)_2^*$	292,3	13814-97-6
Tina(II)fluoridi	SnF_2	156,7	7783-47-3
Tina(II)iodidi	SnI_2	372,5	10294-70-9
Tina(IV)jodidi	SnI_4	626,3	7790-47-8
Tina(IV)oksidi	SnO_2	150,69	18282-10-5
Tina(II)pyrofosfaatti	$Sn_2P_2O_7$	411,32	15578-26-4
Tina(II)sulfaatti	$SnSO_4$	214,75	7488-55-3

*vain liuoksessa.

Englanninkielessä *stannous* tarkoittaa 2-arvoisia ja *stannic* 4-arvoisia yhdisteitä

Taulukko 2 Tinan ja eräiden tinayhdisteiden fysikaalkemiallisia ominaisuuksia

Yhdiste	Sulamispiste °C	Kiehumispiste °C	Tiheys g/cm ³	Liukoisuus veteen
Sn	231,9	2602	5,77* 7,27**	liukenematon
$SnBr_4$	31	205	3,34	liukoinen
$SnCl_2$	247	623	3,90	liukoinen
$SnCl_4$	-33	114	2,23	liukoinen
SnF_2	213	850	4,57	liukoinen
SnI_2	320	714	5,28	vähäliukoinen
SnI_4	143	364,5	4,46	liukoinen
SnO	1080		6,45	liukenematon
SnO_2	1630	1900	6,85	liukenematon
$Sn_2P_2O_7$	Hajoaa 400 °C		4,01	liukenematon
SnS	880	1210	5,08	liukenematon
$SnSO_4$	Hajoaa >378 °C (SO ₂)		4,15	reagoi

*Harmaa tina, kuutiollinen kidemuoto

**Valkoinen tina, hopeanhoitoinen tetragonaalinen kidemuoto, pysyvä yli 13,2 °C:ssa.

Tinahydridi (stannaani, SnH_4) on arsiinia muistuttava, tätä lievempi hermoston akuuttimyrkky,

ja sille on asetettu erillinen HTP-arvo. Stannaani on merkittävä orgaanisten tinayhdisteiden runkoaine.

Esiintyminen ja käyttö

Tina (lat. *stannum*) on hiiliryhmään kuuluva alkuaine. Puhtaana se on hopeanvalkoinen, kiiltävä, sitkeä, pehmeäkö ja helposti sulava metalli, joka esiintyy eri kidemuotoina. Tinan

toinen allotrooppinen muoto on harmaa tina, joka on alle 13,2 °C:n lämpötilassa pysyvä muoto. Kylmässä tinan pinnalle tulee harmaita laikkuja, ja esine haurastuu (tinarutto). Tina kestää hyvin ilman, veden ja heikkojen happojen vaikutuksen, ja siksi sitä käytetään rautalevyjen suojana.

Huoneenlämmössä tina on ilmassa kestävä, mutta kuumennettaessa se hapettuu tinadioksidiksi (tina(IV)oksidi) SnO_2 . Kuitenkin jo huoneenlämmössä tina reagoi kloorin ja bromin kanssa. Se liukenee happoihin ja alkaliliuoksiin. Tärkein tinam mineraali on tinakivi eli kassiteriitti.

Metalliksi tinan sulamispiste on melko matala (232 °C) kun taas kiehumispiste on korkea (2602 °C). Näin ollen tinan haihtuminen on merkitykseltään sulatettaessa sitä ja sen metalliseoksia. Kupari, nikkeli hopea ja kulta liukenevat merkittävässä määrin sulaan tinaan. Tinalla on käyttöä monenlaisissa metalliseoksissa. Tunnetuin on tinan ja kupariin (Cu) seos, pronssi. Juotostina on tinan ja lyijyn seos. Kirjasinmetalli on tinan, lyijyn (Pb), ja antimonin (Sb) seos. Uudenvuodentinat ovat yleensä kirjasinmetallia. Tyypillisiä laakerimetallien koostumuksia ovat 90 % Sn/10 % Cu, 89 % Sn/7 % Sb/4% Cu, ja 80 % Pb/15 % Sb/5 % Sn. Punametallit (mm. tykkimetalli) ovat kuparin, sinkin ja tinan seoksia. Kovatina (engl. *pewter*) on nykyisin lähinnä koriste-esineisiin käytettävä tinaseos, jossa on perinteisesti 85 - 99 % tinaa, 1-15 % ja joskus lyijyä ja antimonia. Britanniametalli on kovatina, jossa on noin 93 % tinaa, 5 % antimonia ja 2 % kuparia.

Nordic Gold on metalliseos, jonka seostus on 89 % kuparia, 5 % alumiinia, 5 % sinkkiä ja 1 % tinaa. 50, 20 ja 10 sentin kolikot valmistetaan siitä.

Nykyisen hammasamalgamin jauhekomponentissa on tyypillisesti 69,4% hopeaa, 3,6% kuparia, 26,2% tinaa ja 0,8% sinkkiä, nestekomponenttina on 42% - 45% painosta elohopeaa.

Monia metallipintoja voidaan päällystää tinan sähkösaostuksella tai sulalla tinalla. Muodostuva tinaoksidipinta pintaa alla olevaa metallia hapettumiselta.

Säilykepurkit olivat 1900-luvun loppupuolelle asti kokonaan tinatusta teräksestä. Nykyään purkkien kansi on yleensä tinattua terästä ja muut purkin osat alumiinia.

Työperäisestä tina-altistumisesta on sängen vähän tietoja, ja niistäkin suurin osa vanhoja. Altistumista on kuvattu malmin käsittelyssä ja metalliseosten valmistuksessa sekä metalliromun käsittelyssä. Jätteiden poltossa voi myös esiintyä altistumista.. Taidelasin valmistuksessa on myös kuvattu altistumista.

Tina(IV)oksidia käytetään lasin ja metallien kiillotukseen, värikkien lasien valmistukseen, emaleissa, keramiikassa, kiteissä, tekstiilien peittauksessa ja kynsilakoissa. Tina(II)oksidilla on käyttöä pelkistimenä ja tina(II)-suolojen valmistuksessa.

Aineenvaihdunta

Tinaa on pieniä määriä kaikissa ihmisen ja muidenkin eläinten elimissä niin että aikuisen miehen sisältämä tinamäärä on luokkaa 350 mg.

Suun kautta tina ja tina yhdisteet imeytyvät pienessä määrin ja imeytyminen riippuu annoksen suuruudesta, suolan anionista (kloridi, sulfaatti, jne.) ja muiden aineiden läsnäolosta. Hengitystie- ja ihoimeytymisestä ei ole tutkimuksia.

Epäorgaaninen tina jakaantuu elimistössä pääasiassa luihin, mutta myös keuhkoihin, maksaan, munuaisiin, haimaan imusolmukkeisiin kieleen ja ihoon. Tina ei läpäise helposti veriaivoestettä (Savolainen and Valkonen 1986; JEFCA 2001).

Tinan biotransformaatiosta on hyvin vähän tietoja. Tinan kationimuodot tina(II) ja tina(IV) eivät näytä helposti muuttuvan toisikseen elimistössä.

Valtaosa niellystä tinasta jää imeytymättä erittyä pääasiassa ulosteisiin. Pieni osa erittyy hitaasti virtsaan. Tina puoliintumisajat elimissä ovat eri tutkimusten mukaan vaihdelleet alueella 10 - 100 päivää.

Terveysvaikutukset

Tina ei tietävästi ole ihmisen elimistölle välttämätön alkuaine.

Eläinkokeista saadut tiedot

Suonensisäisesti annettuna tinasitraatin tappava annos on ollut noin 100 mg tinaa/kg. Tina (II)oksidille on ilmoitettu oraaliseksi LD_{50} -arvoksi 775 mg/kg (= n. 680 mg tinaa/kg) (Schafer and Bowles 1985).

Eläinkokeiden perusteella on pääteltävissä että liukenemattomat tinayhdisteet ovat melko harmittomia kun taas veteen tai laimeisiin happoihin liukenevat voivat olla toksisia kun niitä on ravinnossa yli 0,1% (De Groot, Feron et al. 1973). Havaittuja haittavaikutuksia ovat olleet mm. kasvun hidastuminen, lievä anemia ja lievät histologiset muutokset maksassa.

Tina(II)- ja tina(IV)-oksidit annostasolla 1 % ravinnossa 13 viikon altistuksessa ei aiheuttanut mitään vaikutuksia rotissa (The Health Council of the Netherlands, 2003).

Ihmisiä koskevat riedot

Tinasuoloista mm. tinatetrakloridi, tina(II)kloridi ja tina(II)sulfaatti ovat vahvoja happoja kun taas natrium- ja kaliumstannaatit ovat voimakkaasti emäksisiä. Tällaiset epäorgaaniset tinayhdisteet ovat ärsyttäviä iholla ja silmissä liuetessaan veteen.

Säilyketölkeistä irronneet tinan aiheuttamista ruokamyrkytyksistä on useita raportteja. maha- ja suolistovaivoja, kuten oksentelua ja ripulia ovat aiheuttaneet lähinnä happamat nesteet kuten appelsiini- ja tomaattimehut.

Lähinnä tinan (tinaoksidi) pölyille ja huuруille altistumisen on todettu aiheuttavan stannooasia, mikä on lievätkö pölykeuhkosairaus (pneumokonioosi). Maailmanlaajuisesti on raportoitu yli 150 stannooositapausta. Viitteitä on siitä että huurut olisivat tärkeämpiä stannooasin aiheuttajia kuin pölyt. Tästäkin syystä nykyinen erillinen tinaoksidihuuru koskeva vieläpä tinaoksidipölyä suurempi HTP-arvo ei ole aiheellinen. Tinalle altistumisen ei ole todettu aiheuttaneen massiivista fibroosia.

HTP-arvon perusteet

HTP-arvoksi esitetään 2 mg/m³ mikä on sama kuin 2007 voimassa oleva. Tämän arvon esitetään koskevan myös tinaoksidihuuruja, jonka nykyinen arvo on 5 mg/m³. Mitään perusteita tinaoksidin ja tinaoksidihuuruun eri arvolle ei ole verrattuna muihin tinan epäorgaanisiin yhdisteisiin. Esitetyn HTP-arvon noudattamisen oletetaan ehkäisevän hyvänlaatuisen, ei-fibroottisen (arpikudosta muodostamattoman) pneumokonioosin (pölykeuhkosairauden) syntymisen.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman tinan raja-arvoja.

	Vuosi	mg/m ³ (8h)	Huom.
Suomi	2007	2 5 (tinaoksidihuuru)	
Ruotsi		-	
Norja	2003	2	
Tanska		2	
Hollanti		2 (tinaoksidi)	
Saksa		tina(II) 8 (AGS[1]) tina(IV) 2 (AGS)	
Englanti		2	
ACGIH	2007	2	
USA-OSHA		2	
EY		2 (ehdotus)	
Ehdotus	2009	2	

Kirjallisuus

Perustelumuioston laadinnassa on käytetty hyväksi ACGIH:n perustelumuiostiota *Tin and inorganic compounds, excluding tin hydride*, joka on vuodelta 2001.

Lähdedokumentaatioina ovat myös olleet:

- Ostrakhovitsch E. A. A., Cherian, M. G., Tin, kirjassa Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Friberg, L. T. (toim.). Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press, Burlington, San Diego, London 2007.
- U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological Profile for Tin. TP-91/27. ATSDR, USPHA, CDC, Atlanta, GA 2005 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55.html>; katsottu 9.5.2008)
- Health Council of the Netherlands. Dutch Expert Committee on Occupational Standards. Tin and inorganic tin compounds; Health-based recommended occupational exposure limit. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2005; publication no. 2005/06OSH. (<http://www.gr.nl/pdf.php?ID=1225&p=1>; katsottu 9.5.2008)
- Health Council of the Netherlands: Committee on Updating of Occupational Exposure Limits. Tin(IV) oxide, tin(II) oxide; Health-based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2003; 2000/15OSH/091. (<http://www.gr.nl/pdf.php?ID=809&p=1>; katsottu 9.5.2008)
- Concise International Chemical Assessment Document 65. TIN AND INORGANIC TIN COMPOUNDS, World Health Organization, Geneva, 2005 (<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad65.htm>; katsottu 9.5.2008)
- Westrum B, Thomassen Y. Tin and inorganic tin compounds. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards. Arbete och hälsa 2002; 10 (https://gupea.ub.gu.se/dspace/bitstream/2077/4283/1/ah2002_10.pdf; katsottu 9.5.2008)

Muu kirjallisuus:

- De Groot, A. P., V. J. Feron, et al. (1973). "Short-term toxicity studies on some salts and oxides of tin in rats." *Food Cosmet Toxicol* **11**(1): 19-30.
- JEFCA (2001). "Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Prepared by the

55th meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives." WHO Food Additive Series 46.

- Savolainen, H. and S. Valkonen (1986). "Dose-dependent brain tin concentration in rats given stannous chloride in drinking water." Toxicol Lett **30**(1): 35-9.
- Schafer, E. W., Jr. and W. A. Bowles, Jr. (1985). "Acute oral toxicity and repellency of 933 chemicals to house and deer mice." Arch Environ Contam Toxicol **14**(1): 111-29.

[\[1\]](#) AGS-komitea - Ausschuss für Gefahrstoffe asettaa AGW-arvot

(Arbeitsplatzgrenzwerte) muiden instituutioiden, kuten MAK-komission, ehdotukset arvioituaan.