

ZIRKONIUM JA SEN YHDIKSET

PERUSTELUMUISTIO HTP-ARVOLLE

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7440-67-7 (metalli)
EEC No:	040-001-00-3 (stabiloimaton)
Kaava:	Zr
Atomipaino:	91,22
Sulamispiste:	1852 C°
Kiehumispiste:	4377 C°
Tiheys:	6,51

Zirkonium on alkuaineena sinimusta amorfinen metallijauhe tai harmaanvalkea metalli. Se liukenee fluorivetyhappoon ja kuningasveteen.

Zirkoniumjauhe (stabiloimaton):

Varoitusmerkit:	F
R-lauseet:	15-17
S-lauseet:	7/8-43
Luokitus:	F;R15-17

Esiintyminen ja käyttö

Luonnossa esiintyvistä zirkoniumyhdisteistä käytetään malmina lähinnä silikaattia ja oksidia. Raskautensa vuoksi zirkonium rikastuu esimerkiksi rantahiekkaan.

Metallista zirkoniumia käytetään ydinteknologiassa, valokuvauksessa salamavalloissa, tyhjiöputkissa kaasujen sieppaamiseen ja metalliseoksiin. Zirkoniumsilikaatti- eli zirkonihiekkaa käytetään valimohiekkana. Zirkonia käytetään keraamisten tuotteiden valmistukseen ja valimopeitosteena. Zirkoniumoksidia käytetään keraamisten tuotteiden pigmenttinä ja kosmetiikassa. Zirkoniumtetrakloridia käytetään tekstiilien vedenhylkimiskäsittelyyn sekä nahan parkitsemiseen.

Suomalaisissa valimoissa tehdyissä mittauksissa määritettiin zirkoniumpitoisuus kolmesta näytteestä (Schimberg, 1990). Keskiarvopitoisuus ja samalla suurin pitoisuus oli 0,1 mg/m³.

Aineenvaihdunta

Tiedot zirkoniumin aineenvaihdunnasta ovat vähäiset. Zirkoniumyhdisteet ovat pääasiassa liukenemattomia ja imeytyvät sen vuoksi huonosti ruuansulatuskanavan tai hengitystien kautta. Liukenevat zirkoniumsuolat muodostavat kolloidisia komplekseja, jotka ovat liukenemattomia.

Zirkoniumia on kuitenkin todettavissa eri kudoksissa ja suurimmat pitoisuudet on havaittu maksassa, keuhkoissa ja munuaisissa. Kokonaismäärä elimistössä on arvioitu 290 mg:ksi. Yhdysvaltojen kansalaisten päivittäiseksi saanti on arviolta 4 mg.

Ihokosketuksessa ⁹⁵Zr:n biologinen puoliintumisaika rotilla oli 6 h ensimmäiselle 20 %:lle ja 10 pv lopuille 80 %:lle. Iholle laitetusta zirkoniumista 27 % oli eliminoitunut iholta ja 0,2 % sisäelinten kautta (Barsegjan et al, 1981).

Laskimoon kaniineille annetun zirkoniumhydroksyyliasetaatin verestä eliminoitumisen puoliintumisaika on noin 70 minuuttia. Muutama prosentti erittyi virtsaan ja lopusta 44 % sitoutui luustoon ja 37 % maksaan. Myös pernassa ja luuytimessä havaittiin suuret kudospitoisuudet.

Zirkoniumin normaalipitoisuus virtsassa on alle 2 mg/l (Apostoli ja Alessio, 1990).

Terveysvaikutukset

Eläinkokeiden havainnot

Eläinkokeissa zirkonium on aiheuttanut keuhkogranuloomien eli jyväskaivainten muodostumista (Nemery, 1990). Marsuilla on raportoitu yliherkkyyden kehittymistä (Ganrot, 1986).

Altistettaessa koe-eläimiä yhden tai kahden kuukauden ajan kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa hengitysilmaille, jossa oli 75 tai 11 mg/m³ zirkoniumoksidia ei tilastollisesti merkitseviä muutoksia verrattuna verrokkeihin havaittu kuolleisuudessa, painossa, veriarvoissa eikä kudostutkimuksissa (Spiegl ja muut, 1956). Sen sijaan altistuminen kahden kuukauden ajan zirkoniumkloridisumulle, jonka zirkoniumkloridipitoisuus oli 6 mg/m³, aiheutti hemoglobiinin ja punasolumäärän laskua sekä lisäsi rottien ja marsujen kuolleisuutta.

Kahdessa yhden vuoden kestäneessä tutkimuksessa selvitettiin zirkoniumoksidin ja zirkoniumtetrakloridin pitkäaikaismyrkyllisyyttä hengitysaltistuksessa (Stokinger, 1981; Hodge, 1955). Altistustaso oli molemmissa tutkimuksissa 3,5 mg/m³. Haitallisia vaikutuksia ei raportoitu.

Zirkoniumlaktaatti ja bariumzirkonaatti aiheuttavat koe-eläimille keuhkotulehdusta, kun niitä altistettiin noin 5 mg/m³ näitä yhdisteitä sisältävälle ilmaille (van Atta, 1983).

Ihmisiä koskevat tiedot

Deodoranteissa ja iholääkkeiden aineosana zirkoniumyhdisteet ovat aiheuttaneet näiden tuotteiden käyttäjille yliherkkyysreaktiona granuloomia (Shelley ja Hurley, 1971).

Kahdeksalla zirkoniumin prosessointilaitoksen työntekijällä todettiin röntgenkuvien perusteella pölykeuhkosairaus. Zirkoniumpölyn epäiltiin aiheuttaneen sairaudet (McCallum, 1967).

Linssien hiontaa 39 vuotta tehneen miehen keuhkofibroosin otaksuttiin johtuneen zirkoniumpölylle altistumisesta (Bartter ja muut, 1991). Mies oli hakeutunut hoitoon alunperin hengenahdistuksen vuoksi. Sairaus paheni vähitellen 25 vuoden ajan. Miehen keuhkokudosnäytteessä oli 60 miljoonaa zirkoniumhiukkasta kuutiosenttimetriä kohden zirkoniumoksidina, zirkoniumsilikaattina ja zirkoniumalumiinisilikaattina. Zirkoniumhiukkasia ei ihmisen keuhkoissa yleensä ole yli 1 miljoonaa kuutiosenttimetriä kohti. Näytteessä oli piidioksidia, talkkia ja alumiinisilikaattia niin vähän, ettei niitä pidetty pölykeuhkosairauden syynä (Abraham ja Burnett, 1983).

Zirkoniumsilikaatti on Suomessa yhdessä tapauksessa aiheuttanut allergisen keuhkotulehduksen, joka johti kuolemaan (Liippo ja muut, 1993).

Zirkonihiekka voi sisältää uraania ja toriumia. Uraanipitoisuus on yleensä noin 300 ppm ja toriumpitoisuus noin 150 ppm. Keraamisia tiiliä valmistavassa tehtaassa käytetty zirkonihiekka sisälsi uraania 0,1 % ja toriumia 0,1-0,3 % (Chen Xian-De, 1994). Kaksi zirkoniumoksidinäytettä sisälsi radioaktiivisuudesta laskien noin 500 ppm uraania ja 100 ppm toriumia (Lischinsky ja muut, 1991).

Keraamisia tiiliä valmistavassa tehtaassa todettiin työntekijöillä veren valkosolujen vähyyttä, mikä yhdistettiin zirkonihiekan radioaktiivisuuteen (Chen Xian-De, 1994).

HTP-arvon perusteet

Zirkoniumin HTP-arvoa asetettaessa on sen kriittinen ominaisuus radioaktiivisuus.

Zirkonipölystä, jonka hiukkasten aerodynaaminen keskiläpimitta on 5 mm, voi kehoon kertyä sisäinen säteilyannos 1 mSv työntekijälle, kun työpaikan ilman zirkonipölyn pitoisuus on

2 mg/m³. Zirkonipölyn aktiivisuuspitoisuudeksi on tässä arvioissa oletettu 4000 Bq/kg uraania ja 700 Bq/kg toriumia. Zirkonipölyn aktiivisuuspitoisuudet ovat olleet joissakin tapauksissa suurempia. Zirkonipitoisuus 2 mg/m³ on zirkoniumpitoisuutena ilmoitettuna 1 mg/m³. Tämän perusteella on zirkoniumin HTP-arvo 1 mg/m³.

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman epäpuhtauden raja-arvoja:

Asettaja	Vuosi	Keskiarvotusaika			Huomaus
		8 h mg/m ³	15 min mg/m ³	Hetkellinen mg/m ³	
Suomi	1996	5	-	-	
Ruotsi	1996	-	-	-	
Norja	1996	5	-	-	
Tanska	1996	5	-	-	
Hollanti	1996	-	-	5	
Saksa	1998	5	20	-	
Englanti	1996	5	10	-	
Yhdysvallat					
OSHA-PEL	1998	5	-	-	
NIOSH-REL					
ACGIH-TLV	1997	5	10	-	
Euroopan komissio SCOEL					
Ehdotus (Suomi)	2000	1	-	-	

Viitteet

- Abraham, JL ja Burnett, BR (1993): Quantitative analysis of inorganic particulate burden in situ in tissue sections, *Scanning Electron Microsc* **2**, 681-686.
- Apostoli, P ja Alessio, L (1990): Quali prospettive nello studio della tossicologia dei metalli? *Med Lav* **81**, 351-362.
- Bartter, T, Irwin, RS, Abraham, J L ja muut (1991): Zirconium compound-induced pulmonary fibrosis, *Arch Intern Med* **151**, 1197-1201.
- Barsegjan, LG, Klykov, OV ja Osanov, DP (1981): Penetration of ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb and ¹⁰⁶Ru into the body by skin contamination (in Russian), *Gigiena in Sanitarija* 32-34.
- Chen, X-D (1994): A high leucosytopenia prevalence rate of workers of a ceramic tile factory in Wuhan City, In "International Symposium on New Epidemics in Occupational Health, 16-19 May, Helsinki, Finland"
- Ganrot, PO (1986): (1986) Metabolism and possible health effect of aluminium, *Environ Health Persp* **65**, 363-441.
- Hadjimichael, OC ja Brubaker, RE (1981): Evaluation of an occupational exposure to a zirconium-containing dust, *J Occup Med* **23**, 543-547.
- Hodge, HC (1995): Unpublished results of an atomic energy commission project, University of Rochester, Rochester, NY.
- Liippo, KK, Anttila, SL, Taikina-aho, O ja muut (1993): Hypersensitivity pneumonitis and exposure to zirconium silicate in a young ceramic tile worker, *Am Rev Respir Dis* **148**, 1089-1092.
- Lischinsky, J, Vigliani, MA ja Allard, DJ (1991): Radioactivity in zirconium oxide powders used in industrial applications, *Health Physics* **60**, 859-862.
- McCallum, RI (1967): Detection of antimony in process worker's lungs by x-irradiation, *Trans Soc Occup Med* **17**, 134-138.
- Nemery, L (1990): Metal toxicity and respiratory tract, A review, *Eur Resp J* **3**, 202-219.
- Schimberg, R (1990): Industrial hygiene measurements in foundries in the area of Häme district in 1986-1989 (in Finnish), Tampere Regional Institute of Occupational Health, Tampere.
- Shelley, WB ja Hurley, HJ (1958): The allergic origin of zirconium deodorant granulomas, *Br J Dermatol* **70**, 75-101.
- Spiegl, CJ, Calkins, MC, DeVoldre, JJ ja muut (1956): Inhalation toxicity of zirconium compounds, I, Short-term studies, Atomic energy commission project, Report No.UR-460, University of Rochester, Rochester, NY.
- Stokinger, HE (1981): The Metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd ed, Vol 2A, Toxicology, Clayton, GD ja Clayton, FE (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 2049-2060.

- van Atta, FA (1983): Zirconium and hafnium. In : ILO Encyclopedia of Occupational Health and Safety, ILO, Geneva, 2242-2344.