

6.11.2014

## Etyylisilikaatti

### HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

#### Yksilöinti ja ominaisuudet

<i>CAS No:</i>	78-10-4
<i>Indeksi No:</i>	014-005-00-0
<i>EINECS No:</i>	201-083-8
<i>Kaava:</i>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si
<i>Synonyymit:</i>	Tetraetyylisilikaatti, etyyliortosilikaatti, tetraetyyliortosilikaatti, tetraetoksisilaani
<i>Molekyylipaino:</i>	208,3
<i>Sulamispiste:</i>	-77 °C (101,3 kPa)
<i>Kiehumispiste:</i>	166 °C (101,3 kPa)
<i>Muuntokerroin:</i>	1 ppm = 8,66 mg/m <sup>3</sup> (20 °C, 101 kPa) 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,115 ppm
<i>Höyrynpaine:</i>	0,143 kPa (20 °C)
<i>Hajukynnys:</i>	85 ppm

Etyylisilikaatti on väritön, voimakashajuinen, helposti syttyvä neste

#### **Luokitus ja merkinnät:**

CLP-asetuksen (EY No 1272/2008) mukaiset vaaraluokka- ja kategoriakoodit:  
Flam. Liquid 3, Eye irrit 2, Acute tox 4, STOT SE 3.  
CLP:n mukaiset vaaralausekekoodit: H226, H319, H332, H335.

Direktiivin 67/548/ETY mukaiset merkinnät:

Varoitusmerkit: Xn, Xi  
R-lauseet: R10, 20, 36/37

Valmistajien ja maahantuojien ehdottamat luokitukset löytyvät osoitteesta  
<http://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals/cl-inventory-database>.

## Esiintyminen, käyttö ja rajoitukset

Etyylisilikaattia syntyy kloorisilaanien reagoissa etanolin kanssa. Etyylisilikaattia käytetään esimerkiksi muurauslaastien valmistuksessa, kuumuutta ja kemikaaleja kestävässä maaleissa, kemiallisena väliaineena orgaanisten piiyhdisteiden valmistuksessa, silikonipolymeereissä, sekä arogeeleissa.

Turvallisuus- ja kemikaaliviraston kemikaalituoterekisterin mukaan etyylisilikaattia sisältäviä tuotteita valmistettiin Suomessa vuonna 2013 6 tonnia. Maahantuontimäärä oli 3,7 tonnia. Etyylisilikaattia sisältäviä tuotteita oli rekisterissä vuonna 2013 yhteensä 47 kappaletta. Tärkeimpiä käyttötarkoituksia olivat maalit, lakat ja vernissat (18 tuotetta; maahantuontimäärä 0,9 tonnia, valmistus 4,2 tonnia), rakennusmateriaalit (11 tuotetta; maahantuonti 0,5 tonnia), sekä liima- ja sideaineet (8 tuotetta; maahantuonti 1,75 tonnia). Muita käyttökohteita olivat muut kemikaalit (3 kpl), kyllästysaineet (3 kpl), täyteaineet (2 kpl), pintakäsittelyaineet (2 kpl), laboratoriokemikaalit (1 kpl), sekä prosessin säätäjät (1 kpl).

Työterveyslaitoksen altistumismittausrekisterin tietojen mukaan vuosina 2006–2014 ei ole tehty etyylisilikaattimärytyksiä työpaikoilta kerätyistä ilmanäytteistä. (TTL 2014).

Etyylisilikaatin REACH-rekisteröinnissä on työntekijöiden pitkäaikaisen altistumisen DNEL-arvoksi (johdettu vaikutukseton pitoisuustaso) annettu  $85 \text{ mg/m}^3$ . Arvo perustuu hengitystieärsytykseen. Työntekijöille on lisäksi annettu ihoaltistumisen DNEL  $224 \text{ mg/kg/päivä}$  toistuvassa altistumisessa. (<http://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals/registered-substances>).

## Aineenvaihdunta

Etyylisilikaatin aineenvaihduntaan liittyviä tietoja ei ole julkaistu.

## Terveysvaikutukset

### Ihmisiä koskevat tiedot

Ihmisiä koskevia terveystietoja on varsin niukasti. Vanhan julkaisun mukaan vapaaehtoisilla koehenkilöillä esiintyi silmä- ja nenä-ärsytystä altistuttaessa lyhytaikaisesti 250 ppm (2165 mg/m<sup>3</sup>) etyyliisilikaattia. (Smyth ja Seaton, 1940).

### Eläinkokeiden havainnot

#### Akuutit vaikutukset

Koe-eläimissä havaitut akuutit vaikutukset liittyvät pääasiassa munuaistoksisuuteen.

Yamazaki ym. (1992) altisivat hiiriä etyyliisilikaatille kerta-annoksena (1670 mg/kg) injektiona intraperitoneaalisesti. Tutkimuksessa havaittiin munuaisvaurioista (akuutti tubulaarinen nekroosi) johtuvia kuolemia. Raportissa spekuloitiin mekanismista, jonka mukaan etyyliisilikaatti sitoutuisi tubulusten epiteelisolujen mikrovillukseen, vaikuttaen kalsiumkanavien toimintaan. Tästä syntyvällä kalsiumin epätasapainolla saattaa olla merkitys akuutin tubulaarisen nekroosin kehittymiseen.

Rottia suun kautta altistettaessa (max. 4 päivää, 1300–3900 mg/kg/päivä) havaittiin silikaatin kertymistä vatsan alueella. Lisäksi nähtiin akuuttia tubulaarista nekroosia, hyperplasiaa, tulehdusta ja turvotusta. Akuutit vaikutukset ovat annos- ja aikariippuvaisia. Sukupuolten välisiä eroja ei havaittu. (Okamura ym. 1992).

Rottien altistuminen etyyliisilikaatille 8 tuntia hengitysteitse (949 ppm = 8218 mg/m<sup>3</sup>) johti voimakkaaseen silmä-, nenä- ja keuhkoärsytykseen. Muutama kuolemantapaus havaittiin myös. (Rowe ym. 1948).

Nakashima ym. (1994) tutkimuksessa havaittiin kuolemia, akuuttia tubulaarista nekroosia, surkastumista pernassa, sekä hajuepiteelin nekroosia 1, 2, 4 tai 8 tuntia 1000 ppm:lle (8669 mg/m<sup>3</sup>) etyyliasettaattia altistuneissa rotissa.

#### Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset

Nakashima ym. (1994) raportissa kuvataan pidempiaikaisessa altistuksessa (200 ppm=1732 mg/m<sup>3</sup>, 6 tuntia/päivä, 5 päivää viikossa, kahden tai neljän viikon ajan) havaittua tubulaarista interstitiaalista nekroosia ja neutrofiilien kertymistä nenän limakalvolla kaikilla altistetuilla rotilla.

Omae ym. (1995) altistivat hiiriä 50 tai 100 ppm etyyliisilikaattia 6 tuntia päivässä, 5 päivää viikossa, kahden tai neljän viikon ajan. Korkeammalla annoksella havaittiin mu-

nuaisvaikutuksia, kun taas altistuminen 50 ppm:lle etyyliisilikaattia ei aiheuttanut munuaisvaurioita tai toiminnallisia muutoksia munuaisissa. Kummassakin ryhmässä nähtiin selkeitä histopatologisia muutoksia nenän limakalvolla.

Rottien inhalaatioaltistuminen 400 ppm etyyliisilikaattiannokselle 7 tuntia päivässä 30 päivän ajan johti keuhko-, maksa- ja munuaisvaurioihin, sekä muutamiin kuolemantapauksiin. 128 ppm:n annoksella vaikutukset olivat lievempiä. (Rowe ym. 1948).

Rottien, marsujen, kaniin ja hiirten altistumista 88 ppm ( $762 \text{ mg/m}^3$ ) etyyliasettaattianokselle 7 tuntia päivässä 90 päivän ajan tutkineessa hankkeessa havaittiin hiirten munuaispainojen alentumista. Muilla lajeilla tätä vaikutusta ei nähty. 50 ppm annos ei aiheuttanut vaikutuksia. (Pozzani ja Carpenter 1951)

### **Genotoksisuus, karsinogeenisuus ja lisääntymistoksisuus**

Ei ole viitteitä siitä, että etyyliisilikaatti aiheuttaisi genotoksisuutta, karsinogeenisia tai lisääntymistoksisia vaikutuksia koe-eläimissä.

## Etyylisilikaatin riskinarviointia

SCOEL (2008) suosittelee etyyliisilikaatille työhygieenistä raja-arvoa 5 ppm (44 mg/m<sup>3</sup>, 8 h) aineen munuais- ja ärsytysvaikutusten takia.

SCOEL:in muistiossa todetaan, että 50 ppm:n pitoisuudessa ei ole havaittu munuaisvaikutuksia koe-eläimissä. 50 ppm ja 100 ppm pitoisuudet ovat kuitenkin aiheuttaneet histopatologisia muutoksia hiirten nenän limakalvoilla toistuvassa altistumisessa. SCOEL korostaa muistiossaan, että vaikka hiiret ovatkin ihmisiä herkempiä tällaisille vaikutuksille, ovat 50 ppm:n annostasolla havaitut tulehdusvaikutukset sen verran selkeitä että ne on huomioitava työhygieenisiä raja-arvoja asetettaessa. Tämän takia SCOEL päätyi ehdottamaan raja-arvoa 5 ppm.

SCOEL toteaa myös, että lyhytaikaista altistumista varten tarvittaisiin myös raja-arvo ärsytysvaikutusten mahdollisuuden takia, mutta käytössä olleen tiedon pohjalta arvon määrittämiselle ei ole riittäviä perusteita. Kuitenkin mahdollisen 15 minuutin raja-arvon tulisi olla korkeintaan kaksinkertainen 8 tunnin arvoon verrattuna.

SCOEL:in arvion mukaan ”iho”-huomautukselle ei ole tarvetta.

**HTP-arvon perusteet**

Etyylisilikaatin työilmaraaja-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen munuaisvaikutukset sekä limakalvojen ärsyttävyys.

Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta esittää, että etyyliisilikaatin haittoja voidaan vähentää asettamalla sen HTP-arvoksi 5 ppm (43 mg/m<sup>3</sup>). Akuutin ärsytyksen estämiseksi esitetään lyhytaikaisen (15 min) altistumisen raja-arvoksi 10 ppm (86 mg/m<sup>3</sup>).

### Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman pitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi*	Vertailuaika				Huomautus
		8 h		15 min		
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	
Suomi	2014	10	86	20	170	
Ruotsi	2012	-	-	-	-	
Norja	2013	10	85	-	-	
Tanska	2012	10	85	20	170	
Belgia	2014	10	86	-	-	
Ranska	2014	10	85	-	-	
Saksa (AGS)	2014	1,4	12	1,4	12	
Saksa (DFG)	2014	10	86	10	86	
Sveitsi	2014	10	85	10	85	
EU (SCOEL)	2008	5	44	-	-	
USA (ACGIH)	2014	10	-	-	-	
USA (OSHA)	2014	10	85	-	-	
Ehdotus, Suomi	2016	5	43	10	86	

(ACGIH 2014, IFA 2014, STM 2014)

\* Voimassa olevan raja-arvoluettelon julkaisuvuosi tai vuosi jolloin arvot tarkistettu Gestis-tietokannasta (IFA 2014).

## Viitteet

- ACGIH, The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2014): 2014 TLVs® and BEIs® with 7th Edition Documentation, CD-ROM, Publication #0113CD. Cincinnati, USA.
- EY, Euroopan yhteisö (2008): Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1278/2008 aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta. Liitteet III, VI. .
- IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherungen (2014): GESTIS-International limit values for chemical agents. Occupational exposure limits (OELs). [http://limitvalue.ifa.dguv.de/Webform\\_gw.aspx](http://limitvalue.ifa.dguv.de/Webform_gw.aspx)
- Nakashima H, Omae K, Sakai T, Yamazaki K, Sakurai H. (1994) Acute and subchronic inhalation of tetraethoxysilane (TEOS) in mice. Arch Toxicol 68: 277-283.
- Okamura T, Garland EM, Johnson LS, Cano M, Johansson SL, Cohen SM. (1992) Acute urinary tract toxicity of tetraethylortosilicate in rats. Fundam Appl Toxicol 18: 425-441.
- Omae K, Nakashima H, Takebayashi T, Uemura T, Ishizuka C, Yamazaki K, Sakurai H. (1995) No-effect level of subacute tetraethoxysilane inhalation on the mouse kidney. Sangyo Eiseigaku Zasshi (J Occup Health), 37:1-4. Siteerattu dokumentissa SCOEL 2008.
- Pozzani UC ja Carpenter CP. (1951) Response of rodents to repeated inhalation of vapors of tetraethyl ortosilicate. Arch Ind Hyg Occup Med 4:465-468. Siteerattu dokumentissa SCOEL 2008.
- Rowe VK, Spencer HC, Bass SL. (1948) Toxicological studies on certain commercial silicones and hydrolyzable silane intermediates. J Ind Hyg Toxicol 30:332-352.
- SCOEL, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (2008): Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Tetraethylsilicate. SCOEL/SUM/64 July 2008. <http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=8945&langId=en>
- Smyth HF and Seaton J. (1940) Acute response of guinea pigs and rats to inhalation of the vapors of tetraethyl ortosilicate (ethyl silicate). J Ind Hyg Toxicol 22:288-296.
- STM, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö (2014): HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Helsinki, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön julkaisuja 2014:2. [http://www.stm.fi/c/document\\_library/get\\_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf](http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf)
- TTL, Työterveyslaitos (2014): Työhygieenisten altistumismittausten rekisteri, Työterveyslaitos, Helsinki. [http://www.ttl.fi/fi/rekisterit/tyohygieenisten\\_altistumismittausten\\_rekisteri/Sivut/default.aspx](http://www.ttl.fi/fi/rekisterit/tyohygieenisten_altistumismittausten_rekisteri/Sivut/default.aspx)
- Yamazaki K, Nakashima H, Eyden BP, Sakai T, Omae K, Sakurai H. (1992) Acute renal injury by tetraethyl orthosilicate in mice: ultrastructure, histochemistry and X-ray microanalysis. J Submicrosc Cytol Pathol 24:257-268.