

19.8.2015

## Metyylisilikaatti

### HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

#### Yksilöinti ja ominaisuudet

<i>CAS No:</i>	681-84-5
<i>Indeksi No:</i>	211-656-4
<i>Kaava:</i>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si
<i>Synonyymit:</i>	Tetrametyylisilikaatti, metyyliortosilikaatti, tetrametyyliortosilikaatti, tetrametoksisilaani
<i>Molekyylipaino:</i>	152,2
<i>Sulamispiste:</i>	- 2 °C (101,3 kPa)
<i>Kiehumispiste:</i>	121 °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>	1,3 kPa (20 °C)
<i>Muuntokerroin:</i>	1 ppm = 6,3 mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,16 ppm

Metyylisilikaatti on väritön, syttyvä neste.

#### Luokitus ja merkinnät:

CLP-asetuksen (EY No 1272/2008) mukaiset vaaraluokka-, kategoria- ja vaaralausekkeet: ei yhdenmukaistettua luokitusta.

Direktiivin 67/548/ETY mukainen merkinnät: ei merkintöjä.

Varoitusmerkit: ei merkintöjä.

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

.

#### Esiintyminen, käyttö ja rajoitukset

Metyylisilikaattia on perinteisesti käytetty televisioiden kuvaputkien pinnoitteissa. Nykyään sitä käytetään erilaisissa korroosion kestävässä pinnoitteissa, sekä kemialli-

sena välituotteena silikonin valmistuksessa (ACGIH 2014). Pieniä määriä metyyli-  
silikaattia on myös hammashoitoloiden eräissä silikonijäljennösten teossa käytettävissä  
valmisteissa.

Turvallisuus- ja kemikaaliviraston kemikaalituoterekisterin mukaan metyyli-  
silikaattia sisältäviä tuotteita ei valmistettu Suomessa vuonna 2013. Maahantuontimäärä oli 0,04  
tonnia. Metyyli-  
silikaattia sisältäviä tuotteita oli rekisterissä vuonna 2013 kolme kappa-  
letta, joiden käyttötarkoituksina on ilmoitettu rakennusmateriaalit, liima- ja sideaineet  
ja prosessin säätäjät.

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

Metyyli-  
silikaatin REACH-rekisteröinnissä on työntekijöiden pitkäaikaisen altistumisen  
DNEL-arvoksi (johdettu vaikutukseton pitoisuustaso) annettu  $93 \text{ mg/m}^3$  (15 ppm). Arvo  
perustuu hengitystievaikutukseen. Työntekijöille on lisäksi annettu ihoaltistumisen  
DNEL-arvo  $0,3 \text{ mg/kg/päivä}$  sekä lyhytaikaisessa että toistuvassa altistumisessa.  
(<http://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals/registered-substances>).

## Aineenvaihdunta

Metyylisilikaatin aineenvaihduntaan liittyviä tietoja ei ole julkaistu.

## Terveysvaikutukset

### Ihmisiä koskevat tiedot

Ihmisiä koskevia tietoja metyyliisilikaatin haittavaikutuksista on varsin niukasti. Lyhytaikainen altistuminen 200–300 ppm pitoisuuksille (1260–1900 mg/m<sup>3</sup>) voi aiheuttaa lieviä silmävaurioita, kun taas 1000 ppm:lle (6300 mg/m<sup>3</sup>) altistuminen on raportoitu johtavan vakavaan sarveiskalvon vaurioon. (ACGIH 2014)

### Eläinkokeiden havainnot

#### Akuutit vaikutukset

Ilman 250 ppm:n (1575 mg/m<sup>3</sup>) metyyliisilikaattipitoisuus oli tappava altistettaessa rotia neljä tuntia. 125 ppm:n (790 mg/m<sup>3</sup>) pitoisuudessa ei esiintynyt rottien kuolemia (Smyth ym. 1951). Sen sijaan toisessa tutkimuksessa, neljän tunnin LC<sub>50</sub>-arvo rotilla oli 53 ppm (335 mg/m<sup>3</sup>). Kuolinsyynä oli keuhkojen vaurioituminen (Kolesar 1982). Marsuilla LC<sub>50</sub>-arvoiksi on määritetty 320 ppm (1 h), 100 ppm (4 h), ja 30 ppm (8 h) (Verschuuren 1969).

Kanien ihoaltistumisen seurauksena havaittiin kuolemia ja LD<sub>50</sub>-arvoksi on määritetty 17 ml/kg (noin 17,4 g/kg) (Smyth ym. 1951). Rottien suun kautta altistuttaessa oli 700 mg/kg annos tappava munuaisvaikutusten takia (Bibra 1988).

Metyylisilikaatin vakavia silmiä vaurioittavia vaikutuksia on havaittu myös koe-eläimissä jo useita vuosikymmeniä sitten. Annostelemalla kanien silmiin liuosta, jonka pitoisuus vastasi 0,01 ml laimentamatonta metyyliisilikaattiliuosta ei havaittu syövyttävää vaikutusta (Health Council of the Netherlands 2004). Korkeimmat ilman metyyliisilikaattipitoisuudet, joissa silmävaikutuksia ei havaittu marsuilla olivat 135 ppm (840 mg/m<sup>3</sup>) 15 minuutin altistusajan jälkeen, 90 ppm (560 mg/m<sup>3</sup>) yhden tunnin jälkeen, 20 ppm (124 mg/m<sup>3</sup>) kahdeksan kertaa yhden tunnin altistumisjaksojen jälkeen (ACGIH 2014).

Nakashima ym. (1993) havaitsivat akuutteja munuaisvaikutuksia hiirissä, joille oli annettu 1000 mg/kg metyyliisilikaattia vatsaonteloon (intraperitoneaalinen injektio). Lisäksi tutkimuksessa nähtiin myös viitteitä pernaan kohdistuvista vaikutuksista.

#### Pitkäaikaisen altistumisen vaikutukset

Altistettaessa marsuja päivittäin 5–15 minuutin ajan 800–5400 ppm (5000–15000 mg/m<sup>3</sup>) metyyliisilikaattipitoisuuksille esiintyi kuolemantapauksia seitsemännen päivän jälkeen. Lisäksi havaittiin silmävaurioita, keuhkoödeemaa ja verenvuotoa, maksa- ja munuaisvaurioita sekä valkosolujen lisääntymistä (Badinand 1952).

Viiden päivän inhalaatioaltistumiskokeessa rottia altistettiin 5, 12 ja 20 ppm (32, 76 ja 126 mg/m<sup>3</sup>) metyyliisilikaattipitoisuuksille kuusi tuntia päivässä. 5 ja 12 ppm:lle altistuneilla rotilla havaittiin keuhkoissa pientä verenvuotoa, mutta ei muita patologisia muutoksia. Korkeimmalle pitoisuuksille altistuneilla eläimillä vaikutukset olivat kohutuulliset tai vakavat (Kolesar and Siddiqui 1985). Näiden tulosten perusteella valittiin 28 päivän inhalaatiokokeen altistuspitoisuuksiksi 1, 5 ja 10 ppm (6, 32 ja 63 mg/m<sup>3</sup>) (Kolesar ym. 1989). Rottia altistettiin näille pitoisuuksille kuusi tuntia päivässä, viitenä päivänä viikossa. Altistumisen seurauksena ei havaittu mitään haittavaikutuksia missään ryhmässä, minkä takia tutkimusta laajennettiin kolmella ryhmällä, jotka altistettiin 15, 30 ja 45 ppm:n (95, 190 ja 285 mg/m<sup>3</sup>) metyyliisilikaattipitoisuuksille kuusi tuntia päivässä, viitenä päivänä viikossa, neljän viikon ajan. 45 ppm:n altistumisryhmässä kaikki eläimet kuolivat altistumisjakson aikana, tai ne jouduttiin lopettamaan vakavien vaurioiden takia. Keskimmaisessä ryhmässä (30 ppm) ei esiintynyt kuolemantapauksia. Sen sijaan nähtiin histologisia muutoksia hengitysteissä ja silmissä sekä mm. uneliaisuutta, turkiksen karheutta, hengenahdistusta, silmien karsastusta, painon alenemaa ja vähentynyttä ruoan kulutusta. Myös seerumin kokonaisproteiinipitoisuudet ja albumiinipitoisuudet laskivat. Makroskooppisia muutoksia ei havaittu. Alimmalla, 15 ppm:n pitoisuudessa havaittiin uneliaisuutta, turkiksen karheutta, silmien karsastusta, vähentynyttä ruoan kulutusta ja kokonaisproteiinimäärän laskua. Hengitysteissä ja silmissä nähtiin vain erittäin vähäisiä ja lieviä histologisia muutoksia. Yhteenvetona voidaan siis todeta, että 10 ppm:n metyyliisilikaattipitoisuudessa ei havaittu haittavaikutuksia (vaikutukseton annostaso, NOAEL) mutta 15 ppm:ssä nähtiin lieviä vaikutuksia. (Kolesar ym. 1989).

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

Ei ole viitteitä siitä, että metyyliisilikaatti aiheuttaisi genotoksisia, karsinogeenisia tai lisääntymistoksisia vaikutuksia koe-eläimissä.

## **Metyylisilikaatin riskinarviointia**

Health Council of the Netherlands (2004) on suositellut metyyliisilikaatille työhygieenistä, terveysperusteista kahdeksan tunnin raja-arvoa 0,3 ppm ( $2 \text{ mg/m}^3$ , 8 h) sen aiheuttamien hengitystie- ja silmävaikutusten takia. Ehdotettu arvo on laskettu 28 päivän inhalaatiokokeen tulosten pohjalta, jolloin rotissa ei havaittu haittavaikutuksia 10 ppm:n ( $63 \text{ mg/m}^3$ ) altistumistasolla. Raja-arvoon 0,3 ppm päädyttiin käyttämällä epävarmuuskerrointa 18 kattamaan ihmisten ja eläinten välisiä eroja, henkilöiden välisiä eroja, sekä erot altistumisajassa (neljän viikon altistuminen versus päivittäinen altistuminen koko työuran ajan). Tämän suosituksen pohjalta Saksassa asetettiin vuonna 2006 työhygieeniseksi raja-arvoksi metyyliisilikaatille  $0,3 \text{ mg/m}^3$  (BAuA 2006).

ACGIH on vuodesta 1981 asti suositellut metyyliisilikaatille pitoisuutta 1 ppm ( $6 \text{ mg/m}^3$ ) työperäiseksi raja-arvoksi kahdeksan tunnin altistumisessa. Arvion mukaan silmävaurioiden riskiä voidaan pitää minimaalisina tässä pitoisuudessa (ACGIH 2014).

**HTP-arvon perusteet**

Metyylisilikaatin työilmaraaja-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen silmä- ja hengitystievaikutukset.

Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta esittää, että metyyliilikaatin haittoja voidaan vähentää asettamalla sen HTP-arvoksi 0,3 ppm (2 mg/m<sup>3</sup>). Akuutin ärsytyksen estämiseksi esitetään lyhytaikaisen (15 min) altistumisen raja-arvoksi 1 ppm (6 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	5	32	10	63	
Ruotsi	2012	-	-	-	-	
Norja	2013	1	6	-	-	
Tanska	2012	1	6	1	6	
Belgia	2015	1	6	-	-	
Ranska	2015	1	6	-	-	
Saksa (AGS)	2015	0,3	2	0,3	2	
Sveitsi	2015	1	6	-	-	
EU		-	-	-	-	
USA (ACGIH)	2014	1	6	-	-	
USA (NIOSH)	2015	1	6	-	-	
Ehdotus, Suomi	2016	0,3	2	1	6	

(ACGIH 2014, IFA 2015, STM 2014)

\* Voimassa olevan raja-arvoluettelon julkaisuvuosi tai vuosi jolloin arvot tarkistettu Gestis-tietokannasta (IFA 2015).

## Viitteet

- ACGIH, The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2014): 2014 TLVs® and BEIs® with 7th Edition Documentation, CD-ROM, Publication #0113CD. Cincinnati, USA.
- Badinand MA (1952). Étude toxicologique de quelques dérivés organiques du silicium (silicates, siloxanes, silicones). Bull Soc Pharm Bordeaux 90:298-306. Referoitu: Health Council of the Netherlands (2004).
- BAuA (2006). Begründung zu Tetramethylorthosilikat in TRGS 900. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=19](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=19)
- BIBRA International (1988). Toxicity profile of methyl silicate. Referoitu: Health Council of the Netherlands (2004).
- Health Council of the Netherlands (2004): Committee on Updating of Occupational Exposure Limits. Tetramethyl orthosilicate; Health-based Reassessment of Administrative Exposure Limits. 2000/15OSH/132. Haag, Alankomaat. <http://www.gr.nl/en/publications/>
- IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherungen (2015): 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)
- Kolesar GB (1982). The acute vapor inhalation toxicity and comparison of trimethoxysilane and tetramethoxysilane in rats. Dow Corning Corporation. Referoitu: Health Council of the Netherlands (2004).
- Kolesar GB, Siddiqui WH (1985). The range finding study of the subchronic toxicity of inhaled tetramethoxysilane in the rat. Dow Corning Corporation. Referoitu: Health Council of the Netherlands (2004).
- Kolesar GB, Siddiqui WH, Geil RG ym. (1989). Subchronic inhalation toxicity of tetramethoxysilane in rats. Fund Appl Toxicol 13:285-295.
- Nakashima H, Omae K, Yamazaki K ym. (1993) Toxicity of intraperitoneally administered silicon tetraalkoxides in male ICR mice. Keio J Med 42:122-124.
- Smyth HF Jr, Carpenter CP, Weil CS (1951). Range finding toxicity data: list IV. Arch Ind Hyg Occup Med 4:119-122.
- STM, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö (2014): HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Helsinki, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön julkaisu 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)
- Verschuuren HG (1969). Toxicologisch onderzoek van methylsilicaat bij caviae. verslagen en mededelingen betreffende de volksgezondheid. 19:1-10. Referoitu: Health Council of the Netherlands (2004).