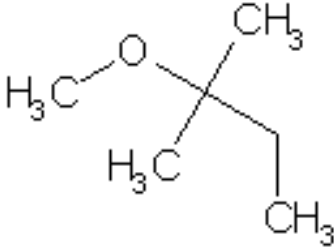


# **tert**-Amyylimetyylieetteri (TAME)

## **Ehdotus HTP-arvoksi**

### Yksilöinti ja ominaisuudet

<b>tert</b> -Amyylimetyylieetteri (TAME)	
CAS No	994-05-8
EEC No	
EINECS No	213-611-4
Kaava	
Synonyymit	TAME; metyyli- <i>tert</i> -amyylieetteri; metyyli-2-metyyli-2-butyylieetteri; <i>tert</i> -pentyylimetyylieetteri; <i>tert</i> -amyyli-metyylieetteri; metyyli-1,1-dimetyylipropyylieetteri; butaani, 2-metoksi-2-metyyli-; 2-metyyli-2-metoksibutaani (IUPAC)
Molekyylipaino	102,2
Muuntokerroin	1 mg/m <sup>3</sup> = 0,24 ppm
Tiheys	0,764
Sulamispiste	- 80 °C
Kiehumispiste	86,2 °C
Höyrynpaine	75 mmHg 25°C
Liukoisuus	12 g/l H <sub>2</sub> O 20 °C
Hajukynnys	0,05 ppm (0,21 mg/m <sup>3</sup> ); haju varoittaa hyvin terveysvaarasta
Luokitus	Ainetta ei ole luokitettu EY:ssä
TAME on herkkäliikkeinen ja erittäin helposti haihtuva neste, jolla on mieto, kamferimainen ja eetterinkaltainen haju. TAME on helposti syttyvä, palava neste, joka syttyy herkästi lämmön, kipinöiden ja liekkien vaikutuksesta. TAME:sta haihtuva höyry voi muodostaa ilman kanssa syttyvän seoksen.	

## Esiintyminen ja käyttö

Puhtaalla TAME:lla ei ole teollista käyttöä Suomessa. Sen sijaan bensiinin lisäaineena käytetään bensiinin tertiaarista C<sub>5</sub>-olefiinifraktiosta metanolin kanssa eetteröityä seosta, jossa TAME on merkittävin komponentti. TAME:a käytetään korvaamaan metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE) koska se on vähemmän haihtuvaa kuin MTBE eikä se toisaalta joudu pohjaveteen aiheuttamaan maku- ja hajuhaittoja yhtä helposti kuin MTBE.

Suomessa Fortumin Porvoon laitoksilla valmistettavan, bensiiniin lisättävän *NExTME*-tuotteen koostumus on oheisessa taulukossa.

Ainesosa	Pitoisuus paino-%
Bensiinin hiilivedyt (CAS 64741-55-5)	noin 60
<i>tert</i> -Amyylimetyylieetteri	noin 25
Muut C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub> -alkyyli-metyyli-eetterit	noin 13
Epäpuhtaudet ja sivutuotteet:	
C <sub>7</sub> - ja raskaammat alkyyli-metyyli-eetterit	1
Alkoholit	< 1

Tuotteen eetterijaetta ei esiinny sellaisenaan, vaan ainoastaan tuotteessa, joka sisältää noin 60 % samoja hiilivetyjä kuin bensiini. Koska tuote lisätään bensiiniin, nämä hiilivetyjakeen komponentit eivät muuta bensiinin koostumusta eivätkä sen luokitusta. *NExTAME*-tuotetta on sellaisenaan ainoastaan Fortumin Porvoon tuotantolaitoksilla säiliössä ennen kuin se sekoitetaan bensiiniin. Sitä kuljetetaan ainoastaan bensiiniin sekoitettuna. *NExTAME*-tuotetta lisätään bensiiniin noin 10 - 40 %, jolloin vastaavan eetterijakeen osuus on 3 - 15 % lopullisessa bensiiniseoksessa. Normaalisti eetterijakeen osuus on 9 - 10 %. *tert*-Amyyli-metyylieetterin tarkoituksena moottoribensiinissä on estää nakutusta sekä happipitoisena yhdisteenä tehostaa palamista ja vähentää näin päästöjä. Pitoisuus bensiinissä on enintään 11 %.

Yleensä Suomessa myytävässä moottoribensiinissä on happipitoisena yhdisteenä *tert*-amyylimetyylieetterin lisäksi metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE) siten, että yhteenlaskettu happipitoisuus on noin 2 %.

Suomessa arvioidaan MTBE:n ja TAME:n yhteenlasketuksi käyttömääräksi noin 2 milj. tonnia/vuosi, ja 2 500 työntekijä arvioidaan altistuvan niille polttoaineen kuljetuksessa, varastoinnissa ja valmistuksessa.

Julkaistut TAME-altistumismittaukset ovat kaikki suomalaisia (1-6). Tankkiautojen kuljettajien altistumistasoiksi on saatu 95-oktaanisen bensiinin tankkaamisessa ja purkamisessa keskimäärin  $0,3 \pm 0,4 \text{ mg/m}^3$  ( $0,07 \pm 0,10 \text{ ppm}$ ). Toisessa selvityksessä kuljettajien hengitysvyöhykkeeltä mitattu geometrinen keskiarvo oli  $0,98 \text{ mg/m}^3$  ( $0,24 \text{ ppm}$ ). Kuluttajien altistumistaso itsepalvelutankkauksessa 1 minuutin jaksolle laskettuna oli geometriseltä keskiarvoltaan  $1,9 \text{ mg/m}^3$  ( $0,46 \text{ ppm}$ ).

## **Aineenvaihdunta**

TAME:n aineenvaihduntaa on tutkittu toistaiseksi melko vähän.

TAME:lla on suuri veri/ilma-jakautumiskerroin mikä viittaa altisteen tehokkaaseen imeytymiseen hengitysteitse.

Eläimillä ja vapaaehtoisilla ihmisillä tehtyjen kokeiden mukaan TAME:n metaboliitteja ovat *tert*-amyylialkoholi (rotilla pääasiassa sulfatoituneena), 2-metyyli-2,3-butaanidioli ja 3-hydroksi-3-metyylibutyaatti (7). *tert*-Amyylialkoholia on käytetty TAME-altistumisen biomonitorointiin (2).

# Terveysvaikutukset

## Eläinkokeiden havainnot

Akuutin neurotoksisuuden NOAEL:in (havaittu haitaton annostaso) koirasrotalle on todettu olevan 250 ppm ja naaraille 1500 ppm. Subkrooniseksi (3 kk:n altistus) NOAEL-arvoksi koirasrotalle todettiin 250 ppm (8). Toisessa tutkimuksessa 4 viikon hengitystiealtistuksen NOAEL-arvoksi rotalle saatiin 500 ppm (9).

Lisääntymistoksisuustutkimuksissa on myös saatu NOAEL-arvoksi 250 ppm (10-12) ja lisääntymistoksisuutta havaittiin pitoisuudella 3500 ppm (sikiön painon kehityksen vähentyminen). Lisääntymistoksisuuden NOAEL-arvoksi saatiin rotalle 1 500 ppm ja hiirelle 250 ppm (10-12).

Kahden sukupolven lisääntymistoksisuus selvityksessä, jossa rottia altistettiin kymmenen viikkoa, saatiin täysikäisten systeemisen toksisuuden NOAEL-arvoksi 250 ppm sekä 1 500 ppm täysikäisten lisääntymistoksisuuden vastaavaksi rajaksi 1 500 ppm. Jälkeläisten haittavaikutusten NOEL oli 250 ppm (13).

Belpoggi ym. (14) annostelivat TAME:a oliiviöljyssä päivittäin (4 d/viikko, 78 viikkoa) suun kautta rotille 750 mg/kg, 500 mg/kg tai 0 mg/kg. Molemmilla annostasoilla havaittiin kasvainten määrän lisääntymistä kummankin sukupuolen rotissa useissa elimissä. TAME:n syöpävaarallisuuden arvioimiseen tarvitaan kuitenkin vielä lisätutkimuksia, koska käytettyjä annostasoja oli vain kaksi ja eläinten lukumäärä pienehkö (100 kumpaakin sukupuolta/annostaso). Lisäksi tarvitaan testaus myös toisessa eläinlajissa.

## Ihmisiä koskevat tiedot

Ihmisiä koskevia tiedot TAME:n terveyshaitoista on vähän.

Muiden orgaanisten liuottimien tapaan TAME- höyryt voivat ärsyttää ihoa, silmiä ja hengitysteitä. Hengitettynä aine vaikuttaa narkoottisesti suurissa pitoisuuksissa. Nesteroiskeet ärsyttävät silmiä ja ihoa. TAME:n nielemisen terveysvaikutusten otaksutaan olevan samanlaiset kuin metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE) nieltäessä. Aineen nielemisen tai oksentamisen yhteydessä sitä voi joutua keuhkoihin (aspiraatio), mikä voi aiheuttaa hengenvaarallisen kemiallisen keuhkotulehduksen. Toistuva ihokosketus voi aiheuttaa ärsytysihottumaa.

## Ehdotus HTP-arvoksi

Tiedot TAME:n toksikologiasta ja sen aiheuttamista terveyshaitoista ovat vähäisiä, koska yhdiste on ollut laajamittaisessa käytössä vain lyhyen ajan. Harvojen eläinkokeiden NOAEL-arvot ovat luokkaa 250 ppm. TAME:n sukulaisaineista metyyli-*tert*-butyylietteristä ja etyyli-*tert*-butyylietteristä on käytettävissä huomattavasti enemmän tutkimustietoa. Tähän mennessä TAME:lla saadut toksikologisten tutkimusten tulokset viittaavat KETSU:n mielestä hyvin samanlaisiin vaikutuksiin kuin näillä sukulaisereillä on havaittu. Tämän johdosta HTP-arvoksi esitetään 20 ppm (8 tunnin keskiarvotus). Ehdotettu arvo on kertaluokkaa, tai paria, suurempi kuin normaaleissa altistumistilanteissa Suomessa mitatut pitoisuudet. Mittausmenetelmät siis soveltuvat ehdotettua arvoa paljon pienempienkin pitoisuuksien määrittämiseen.

Koska merkittävä TAME-altistuminen tulevaisuudessakin näyttää liittyvän vain sen käyttöön

benziinin lisäaineena, niin riskiarvioinnissa tulee ottaa huomioon myös altistuminen benziinin muille komponenteille.

## Eri asettajien epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu

TAME:lle on voimassa seuraavanlaisia työilman epäpuhtauden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	
ACGIH	2006	20	84	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2007	20	84	-	-	-	-	-

## Viitteet

Perustelun laatimisessa on käytetty apuna oheisen luettelon viitteiden lisäksi ACGIH:n TLV-arvon perustelumistiota (2002) ja TAME:n OVA-ohjetta <http://www.ttl.fi/tt/OVA/>. (OVA = onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet)

1. Hakkola MA, Saarinen LH. Customer exposure to gasoline vapors during refueling at service stations. *Appl Occup Environ Hyg* 2000; 15(9): 677-80.
2. Saarinen L, Hakkola M, Kangas J. Comparison of tanker drivers' occupational exposures before and after the installation of a vapour recovery system. *J Environ Monit* 2000; 2(6): 662-665.
3. Saarinen L, Hakkola M, Pekari K, Lappalainen K, Aitio A. Exposure of gasoline road-tanker drivers to methyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether. *Int Arch Occup Environ Health* 1998; 71(2): 143-147.
4. Vainiotalo S, Pekari K, Aitio A. Exposure to methyl tert-butyl ether and tert-amyl methyl ether from gasoline during tank lorry loading and its measurement using biological monitoring. *Int Arch Occup Environ Health* 1998; 71(6): 391-396.
5. Vainiotalo S, Ruonakangas A. Tank truck driver exposure to vapors from oxygenated or reformulated gasolines during loading and unloading. *Am Ind Hyg Assoc J* 1999; 60(4): 518-25.
6. Vainiotalo S, Peltonen Y, Ruonakangas A, Pfaffli P. Customer exposure to MTBE, TAME, C6 alkyl methyl ethers, and benzene during gasoline refueling. *Environ Health Perspect* 1999; 107(2): 133-40.
7. Dekant W, Bernauer U, Rosner E, Amberg A. Toxicokinetics of ethers used as fuel oxygenates. *Toxicol Lett* 2001; 124(1-3): 37-45.
8. White RD, Daughtrey WC, Wells MS. Health effects of inhaled tertiary amyl methyl ether and ethyl tertiary butyl ether. *Toxicol Lett* 1995; 82-83: 719-724.
9. Mandella RC. A 13-week inhalation toxicity/neurotoxicity study of TAME in the rat and

mouse via whole body exposures with a 4-week recovery period. Washington, DC: American Petroleum Institute; 1997 Aug 22. Report No.: Study 95-6101.

10. Welsch F, Tyl RW, Marr MC, al. e. Evaluation of the developmental toxicity of inhaled tertiary amyl methyl ether in mice and rats. *Toxicologist* 1997;36 (1 Part 2):338.

11. Welsch F, Tyl RW. Developmental toxicity evaluation of inhaled TAME in Cd-1 mice. Washington, DC: American Petroleum Institute/Chemical Industry Institute of Toxicology; 1997 Feb 25. Report No.: Study 95061.

12. Welsch F, Tyl RW. Developmental toxicity evaluation of inhaled TAME in CD (Sprague-Dawley) rats. Washington, DC: American Petroleum Institute/Chemical Industry Institute of Toxicology; 1997 Feb 25. Report No.: Study 95060.

13. Welsch F, Tyl RW. Two-generation reproductive toxicity evaluation of inhaled TAME in CD (Sprague-Dawley) rats. Washington, DC: American Petroleum Institute/Chemical Industry Institute of Toxicology; 1998 March. Report No.: Study 96020.

14. Belpoggi F, Soffritti M, Minardi F, Bua L, Cattin E, Maltoni C. Results of long-term carcinogenicity bioassays on tert-amyl-methyl-ether (TAME) and di-isopropyl-ether (DIPE) in rats. *Ann N Y Acad Sci* 2002;982:70-86.