

MUURAHAISSHAPPO

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No	64-18-6
EEC No	607-001-00-0
EINECS No	200-579-1
Kaava	HCOOH
Synonyymit	Metaanihappo
Molekyylipaino	46,03
Muuntokerroin	1 ppm = 1,91 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,52 ppm
Tiheys	1,22
Sulamispiste	8,4 °C
Kiehumispiste	101 °C
Höyrynpaine	4,7 kPa (20 °C)
Muurahaishappo on väritön, pistävän hajuinen, syövyttävä ja savuava neste, joka muodostaa sumua kosteassa ilmassa. Sen hajukynnykseksi on ilmoitettu 10-20 ppm. Se liukenee hyvin veteen ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin.	
Varoitusmerkit	C
R-lauseet	35

Esiintyminen ja käyttö

Muurahaishappoa käytetään Suomessa mm. säilörehuliuksen valmistuksessa, paperin ja tekstiilien värjäyksessä, märkälujahartsin valmistuksessa, nahan käsittelyssä ja lääkeainesynteesissä.

Muurahaishappoa valmistetaan Suomessa Kemiran Oulun tehtaalla, jonka muurahaishapon ja formamidin kokonaiskapasiteetti on 80 000 t/a.

Säilörehun siilotyössä altistusaroksi on mitattu keskimäärin 0,8 mg/m³ tai 2,2 mg/m³ säilörehuliuksesta riippuen ja uutta muurahaishappoa lisättäessä 33-99 mg/m³ (Liesivuori ja Kettunen, 1983).

Nahkateollisuudessa keskimääräinen altistuminen vv. 1980-1985 Työterveyslaitoksen mittauksissa oli 5,4 ppm (vaihteluväli 0,05-15,0 ppm), muoviteollisuudessa 0,18 ppm (0,05-0,30 ppm), puuteollisuudessa 0,98 ppm (0,003-7,0 ppm), kuitulevyjen valmistuksessa 0,18 ppm (0,1-0,3 ppm), ja AIV-liuksen teollisessa valmistuksessa 3,0 ppm (0,1-5,4 ppm ja maatalouden säilörehun valmistuksessa 3,7 ppm (0-99 ppm) (SUTKEA, 1991).

Muurahaishappo on metanolin ja formaldehydin aineenvaihduntatuote, ja sitä esiintyy elimistössä myös sisäsyntyisesti aineenvaihdunnan tuloksena.

Aineenvaihdunta

Muurahaishappo imeytyy elimistöön hyvin hengitysteitse, ihon kautta ja nieltynä.

Se erittyy pääasiassa hiilidioksidina uloshengityksen mukana ja osin virtsaan muuttu-mattomana muurahaishappona.

Kaniineilla n. 40 % erittyi 40 tunnin aikana (Liesivuori ja Savolainen, 1986).

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Muurahaishapon höyry tai sumu (15 ppm) ärsyttää voimakkaasti nenää ja kurkkua aiheuttaen yskänärsytystä ja hengenahdistusta. Höyry ärsyttää silmiä. Nesteroiskeet aiheuttavat vakavia silmävaurioita. Neste syövyttää ihoa ja aiheuttaa tuskallista ihon punoitusta, kirvelyä ja rakkuloita. Muurahaishappo imeytyy helposti ihon läpi. Kuuman muurahaishapon roiskuminen kasvoille ja kaulalle on aiheuttanut työntekijän ihon vaurioitumisen, hengitysvaikeuksia ja kuoleman kuuden tunnin kuluttua (OVA, 1992).

Pitkäaikainen tai toistuva altistuminen voi aiheuttaa ihottumaa. Ihon herkistymistä on joskus todettu henkilöillä, jotka ovat aikaisemmin herkistyneet formaldehydille. Höyryt voivat aiheuttaa kroonista silmän sidekalvon tulehdusta (OVA, 1992).

Muurahaishappoa on pidetty etikkahappoa myrkyllisempänä (Harnack, 1912).

Muurahaishapon ruiskuttaminen aiheutti kemiallisten ihon palovammojen lisäksi hengitysteihin joutuessaan ärsytysastman kaltaisen tilan, RADS: in (Yelon ja muut, 1996).

Muurahaishappo aiheuttaa kudosten hapenpuutetta (Liesivuori ja Savolainen, 1991).

Altistettaessa henkilöitä pitoisuudelle 200 ppm metanolia tai pitoisuudelle 5 ppm sen aineenvaihduntatuotetta muurahaishappoa erittyi metanolille altistuneilla muurahaishappoa 80 mg/g kreatiniinia ja muurahaishapolle altistuneilla 90 mg/g kreatiniinia (Liesivuori ja Savolainen, 1987a).

Ammoniakin ja kalsiumin erityis muuttui 19 työntekijällä, jotka olivat altistuneet hengi-tysteitse muurahaishapolle (Liesivuori ja Savolainen, 1987b).

Kahdellatoista työssään muurahaishapolle altistuneella maanviljelijällä tutkittiin kalsiumin erityistä ja munuaisten ammoniakintuotantoa. Työntekijät olivat altistuneet keskimäärin 17 vuoden ajan muurahaishapolle työssään. Kahdeksan tunnin altistuminen pitoisuudelle 7,3 mg/m³ (3,8 ppm) oli yhteydessä lisääntyneeseen munuaisten ammoniakin tuotantoon ja virtsan kalsiumpitoisuuteen. Tutkijoiden mukaan voimassaoleva työilman raja-arvo (5 ppm) ei ehkä täysin suojaa altistuneita muurahaishapon munuaisvaikutuksilta (Liesivuori ja muut, 1992).

Muurahaishappo on nieltynä aiheuttanut lukuisia kuolemantapauksia, joissa on havaittu syöpymävammojen lisäksi shokkia, aineenvaihdunnallista asidoosia (happamuutta), hemolyysiä sekä maksa- ja munuaisvaurioita (Naik ja muut, 1980; Rajan ja muut, 1985; Verstraete ja muut, 1989; Westphal ja muut, 2001).

Eläinkokeiden havainnot

Muurahaishappo ärsyttää ja syövyttää silmiä, ihoa ja limakalvoja. Sen välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on 1100 mg/kg ja LC50 hengitysteitse rotilla 15 g/m³ viidentoista minuutin altistuksessa, mikä ns. Haberin säännön mukaan vastaa noin 990 mg/m³ neljän tunnin altistuksessa.

Altistettaessa marsuja pitoisuuksille 0,34, 1,0, 2,8, 6,6, 13,5 tai 42,5 ppm hengitysteitse yhden tunnin ajan

havaittiin annoksesta riippuen lisääntyntä keuhkovastusta (Amdur, 1959; Amdur, 1960). Hengitystaajuuden ja minuuttitilavuuden laskua tapahtui merkittävästi pitoisuudesta 13,5 ppm muurahaishappoa alkaen. Keuhkovastuksen kasvun LOAEL oli 2,8 ppm.

Altistettaessa rottia hengitysteitse pitoisuudella 20 ppm kuusi tuntia päivässä 3 päivän – 3 viikon ajan havaittiin häiriöitä maksan ja munuaisten aineenvaihduntaentsyymeissä (Zitting ja Savolainen, 1980).

Rottia altistettiin hengitysteitse kahden viikon ajan kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa pitoisuuksille 0, 31, 62,5, 125, 250 ja 500 ppm. Mikroskooppisia hengitysteiden ja hajuepiteelin muutoksia havaittiin pitoisuudesta 62,5 ppm alkaen (NTP, 1992).

Laskimoon annettuna 0,46-1,25 mg/kg muurahaishappoa aiheutti kaniineilla keskushermostolamaa, vasokonstriktiota ja diureesia (Katz ja Guest, 1994). Annos vastaa hengitysteitse pitoisuutta 1,7-4,5 ppm olettaessa 100 %:n imeytyminen keuhkoista.

HTP- arvon perusteet

Muurahaishapon HTP- arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen ärsytys- ja munuaisvaikutukset. Ihmisillä vaikutuksia on havaittu pitoisuudella 3,8 ppm ja koe-eläimillä pitoisuudella 2,8 ppm ja 1,7- 4,5 ppm. Kun metanolin ja muurahaishapon toksinen vaikutus on samankaltainen, ja kun nykyisillä raja-arvoilla muurahaishappoa erittyy enemmän virtsaan muurahaishappoa kuin metanolia hengittämällä, puoltaa tämäkin havainto muurahaishapon työilmaraaja-arvon laskemista. Kemian työsuojeluneuvottelukunta on myös esittämässä muurahaishappoa vähemmän myrkyllisen etikkahapon työilmaraaja-arvon alentamista nykyiselle muurahaishapon raja-arvon tasolle (5 ppm).

Euroopan Unionin komissio on asettanut muurahaishapon viiteraja-arvoksi 5 ppm kahdeksan tunnin vertailuaikana.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että muurahaishapon työperäisiä haittoja voidaan vähentää asettamalla muurahaishapon HTP- arvoksi 3 ppm kahdeksan tunnin vertailuaikana ja 10 ppm viidentoista minuutin vertailuaikana.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman muurahaishappopitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2002	5	10	10	19	-	-	-
Ruotsi	2000	3	5	5	9	-	-	-
Norja	2001	5	9	-	-	-	-	-
Tanska	2002	5	9	-	-	-	-	-
Hollanti	2002	5	9	-	-	-	-	-
Saksa	1999	5	9,5	-	-	10	19	-
Englanti	2002	5	9,6	-	-	-	-	-
ACGIH	2003	5	-	10	-	-	-	-

EU	2003	5	9	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2004	3	5	10	19	-	-	-

Viitteet

- Amdur, MO (1959): The Physiological Response of Guinea Pigs to Atmospheric Pollutants, *Int J Air Poll* 1, 170-183.
- Amdur, MO (1960): The Response of Guinea Pigs to Inhalation of Formaldehyde and Formic Acid Alone and with Sodium Chloride Aerosols, *Int J Air Poll* 3, 201-220.
- Harnack, E (1912): *Deutsche med Wchnscr* 38, 358.
- Katz, GV ja Guest, D (1994): Aliphatic Carboxylic Acids, Kirjassa: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4. painos, Clayton, GD ja Clayton, FE (toim.), John Wiley & Sons, NY, 3527.
- Liesivuori, J ja Kettunen, A (1983): Farmers' Exposure to Formic Acid Vapour in Silage Making, *Ann Occup Hyg* 27, 327-329.
- Liesivuori, J, Laitinen, J ja Savolainen H (1992): Kinetics and Renal Effects of Formic Acid in Occupationally Exposed Farmers, *Arch Toxicol* 66, 522-524.
- Liesivuori, J ja Savolainen, H (1986): Urinary Excretion of Formic Acid in Rabbits, *Acta Pharmacol Toxicol* 58, 161-162.
- Liesivuori, J ja Savolainen, H (1987a): Urinary Formic Acid as an Indicator of Occupational Exposure to Formic Acid and Methanol, *AIHA J* 48, 32-34.
- Liesivuori, J ja Savolainen, H (1987b): Effect of Renal Formic Acid Excretion on Urinary Calcium and Ammonia Concentrations, *Klin Wochenschrift* 65, 860-863.
- Liesivuori, J ja Savolainen, H (1991): Methanol and Formic Acid Toxicity: Biochemical Mechanisms, *Pharmacol Toxicol* 69, 157-163.
- Naik, RB, Stephens, WP, Wilson, DJ, ja muut (1980): Ingestion of Formic Acid-Containing Agents: Report of 3 Fatal Cases, *Postgrad Med J* 56, 451-456.
- NTP (1992): Toxicity Studies on Formic Acid (CAS No: 64-18-6) Administered by Inhalation to F344/N Rats and B6C3F1 Mice, NTP, Toxicity Report Series No.19, Research Triangle Park, NC, 56 s.
- OVA (1992): Muurahaishappo. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat kemikaalit. Turvallisuusohje, Chemas Oy, Helsinki, 12 s.
- Rajan, N, Rahim, R ja Krishna Kumar, S (1985): Formic Acid Poisoning with Suicidal Intent: A Report of 53 Cases, *Postgrad Med J* 61, 35-36.
- SUTKEA (1991): Altisteet työssä 21. Orgaaniset hapot, Työterveyslaitos ja Työsuojelurahasto, Helsinki, 21 s.
- Verstraete, AG, Vogelaers, DP, van den Bogaerde, JF, ja muut (1989): Formic Acid Poisoning: Case Report and *in vitro* Study of the Hemolytic Activity, *Am J Emerg Med* 7, 286-290.
- Westphal, F, Rochholz, G, Ritz-Timme, S, ja muut (2001): Fatal Intoxication with a Decalcifying Agent Containing Formic Acid, *Int J Legal Med* 114, 181-185.
- Yelon, JA, Simpson, RL ja Gudjonsson, D (1996): Formic Acid Inhalation Injury: A Case Report, *J Burn Care Rehabil* 17, 241-242.

Zitting, A ja Savolainen H (1980): Biochemical Effects of Subacute Formic Acid Vapor Exposure, Res Commun Chem Pathol Pharmacol 27, 157-162.