Työterveyslaitos

Alustavien REACH-altistumisskenaarioiden kehittäminen metanolille

Loppuraportti

Työterveyslaitos
Helsinki 2008

Sanni Uuksulainen[1], Riitta Riala[2], Tiina Santonen[1], Pirjo Heikkilä[3], Arto Kultamaa[4], Beatrice Bäck[1], Juha Laitinen[1] ja Tapani Tuomi[1]

ALUSTAVIEN REACH-ALTISTUMISSKENAARIOIDEN KEHITTÄMINEN METANOLILLE

[1] Työterveyslaitos, Työympäristön kehittäminen -osaamiskeskus,
[2] Euroopan kemikaalivirasto
[3] Työterveyslaitos, Hyvät käytännöt ja osaaminen-osaamiskeskus
[4] Suomen Ympäristökeskus

TSR (105338) HANKKEEN LOPPURAPORTTI
12.2.2008

Hanke on toteutettu Työsuojelurahaston tuella.

ESIPUHE

REACH -altistumisskenaarioiden kehittämishanketta alettiin suunnitella vuonna 2005, kaksi vuotta ennen REACH -asetuksen lopullista hyväksymistä. Suunnitteluryhmä kokoontui 3 kertaa, ja siinä oli Työterveyslaitoksen tutkijaryhmän lisäksi aktiivinen edustus viidestä metanolia maahantuovasta ja/tai käyttävästä yrityksestä, viranomaisista (Sosiaali- ja terveysministeriö, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus, Suomen ympäristökeskus), työmarkkinajärjestöistä (Kemianteollisuus ry, Kemianliitto, Auto- ja kuljetusalan työntekijäliitto AKT ry) ja muista asiantuntijalaitoksista (VTT). Hanke sai rahoitusta Työterveyslaitokselta, Työsuojelurahastolta ja Sosiaali- ja terveysministeriöltä ja käynnistyi vuoden 2006 alussa. Hankkeen johtoryhmään kuului edellisten tahojen lisäksi Työsuojelurahaston edustajana Ilkka Tahvanainen sekä Työterveyslaitoksen asiantuntijaryhmä (Sanni Uuksulainen, Riitta Riala, Tiina Santonen, Pirjo Heikkilä, Beatrice Bäck ja Tapani Tuomi). Johtoryhmä kokoontui hankkeen aikana 9 kertaa. Johtoryhmän puheenjohtajana toimi Kemianteollisuus ry:n edustaja, aluksi Seppo Loikkanen kevääseen 2007 asti ja loppuajan Juha Pyötsiä. Hankkeen vastuuhenkilönä toiminut Riitta Riala siirtyi Työterveyslaitokselta Euroopan Kemikaaliviraston ECHA:n palvelukseen. Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskuksesta edustajana johtoryhmässä oli Jouni Räisänen, AKT:sta Pertti Sulasalmi, Kemianliitosta Kari Mäkelä, VTT:ltä Antero Laitinen ja Suomen ympäristökeskuksesta Arto Kultamaa.

Koska REACH -asetus hyväksyttiin hankkeen puolivälissä ja lopulliset toimintaohjeet ovat yhä hankkeen loppuvaiheessa kesken, hanke oli luonteeltaan menetelmäharjoitus ja pohjautui keskeneräisten ohjeiden soveltamiseen. Hankkeessa ei pyritty laatimaan koko kemikaaliturvallisuusraporttia, vaan keskityttiin opettelemaan ja kehittämään REACH:n mukaisten altistumisskenaarioiden luomiseen tarvittavia menetelmiä ja toimintatapoja. Onneksemme johtoryhmä oli hyvin asiantunteva ja johtoryhmätyöskentely oli aktiivista ja ohjaavaa, mikä hyödytti kaikkia osapuolia.

Johtoryhmätyön varsinaisten kokousten lisäksi oli yksi johtoryhmälle avoin työkokous ympäristöaltistumisen tiimoilta, jossa Arto Kultamaa Suomen Ympäristökeskuksesta selvitti ympäristöaltistumisen arviointia mallintamalla. Arto Kultamaa on osallistunut myös raportin ympäristövaaran ja altistumisen arvioinnin kirjoittamiseen.

Hankkeen toteuttamisen ja muun kirjoitustyön on tehnyt Työterveyslaitoksen asiantuntijaryhmä. Alustavia altistumisskenaarioita on kehitetty ryhmän yhteistyönä. Uusia altistumismittauksia ovat tehneet työhygieenikot Sanni Uuksulainen, Beatrice Bäck, Tuula Liukkonen, Jari Rajala ja Ari Johansson. Mittauksissa ovat avustaneet mittaushygieenikot Raimo Eronen, Reijo Liukkonen ja Ossi Virtanen. Aiempia metanolin rekisteritietoja on kerännyt erikoistutkija Pirjo Heikkilä ja Sanni Uuksulainen on muokannut niitä hyödynnettävään muotoon. Analyyseistä ovat vastanneet Beatrice Bäck ja kemisti Urve Jakobson. Altistumismalleja ovat soveltaneet Sanni Uuksulainen ja Pirjo Heikkilä. Terveysvaaran arvioinnin on kirjoittanut Riskinarviointi-tiimin tiimipäällikkö Tiina Santonen. Lääketieteellistä osaamista ovat tuoneet hankkeeseen mukaan apulaisylilääkäri Ari Kaukiainen sekä tiimipäällikkö Markku Sainio. Biomonitoroinnin osuudesta on vastannut erikoistutkija Juha Laitinen. Hankkeen päätutkijana on toiminut työhygieenikko Sanni Uuksulainen. Kemialliset tekijät -tiimin tiimipäällikkö Tapani Tuomi on toiminut syksystä 2006 lähtien hankkeen vastuuhenkilönä.

TIIVISTELMÄ

Työterveyslaitos ja 5 metanolia maahantuovaa tai käyttävää yritystä tekivät kaksivuotisen yhteistyöhankkeen, jossa laadittiin REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) -asetuksen mukaiset altistumisskenaariot eli turvallisen käytön kuvaukset usealle metanolin käyttökohteelle Suomessa. Metanoli on yksi eniten Suomessa käytetyistä kemikaaleista ja sitä tuodaan Suomeen n. 150 000 tonnia vuodessa.

Hanke toteutettiin vuosina 2006-2007, jolloin REACH -asetuksen lopulliset kemikaaliturvallisuusraporttia koskevat toimintaohjeet eivät olleet vielä valmiita, minkä vuoksi altistumisskenaarioiden kehittämisessä sovellettiin ohjeluonnoksia. Viimeisimmät hankkeessa käytetyt luonnokset olivat lokakuulta 2007. Hankkeessa ei laadittu koko kemikaaliturvallisuusraporttia, vaan sovellettiin REACH -asetuksen mukaisten altistumisskenaarioiden luomiseen tarvittavia menetelmiä ja toimintatapoja. Hankkeen altistumisskenaariot ovat luonteeltaan alustavia. Lopulliset altistumisskenaariot tekee metanolia rekisteröivien yritysten konsortio, joten raportissa esitettävät riskinhallintakeinot voivat poiketa lopullisista rekisteröijän aikanaan tekemistä altistumisskenaarioista.

Metanolin käyttökohteet selvitettiin hankkeessa olevien yritysten antamien tietojen, TTL:n mittausrekisterin, kirjallisuustietojen, internet-tietokantojen, haastattelujen sekä uusista mittauskohteista lomakkeella kerättyjen tietojen avulla. Käyttömäärätietoja saatiin KETU-rekisteristä (kemikaalirekisterin tuoterekisteri). Suomeen tuodusta metanolista suurin osa, noin 130 000 tonnia käytetään kemiallisten tuotteiden valmistukseen. Käyttökohteet jaoteltiin viiteen alustavaan altistumiskategoriaan ja viiteen alustavaan altistumisskenaarioon. Altistumiskategorioissa on mukana useampia käyttökohteita. Hankkeessa kehitettiin seuraavat kategoriat: metanolin lastaus- ja purkutyöt, metanoli lähtöaineena kemiallisten tuotteiden valmistuksessa, metanolin käyttö teollisena liuottimena uuttoprosesseissa, metanolin käyttö liuottimena teollisuudessa eri toimialoilla ja metanolin laboratoriokäyttö. Alustavia altistumisskenaarioita kehitettiin kolmelle työperäiselle käytölle: metanolin käyttö jätevedenpuhdistuksessa, metanolipitoisten lasinpesunesteiden valmistus ja metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttö ammattiliikenteessä. Lisäksi tehtiin altistumisskenaarioita kahdelle metanolin kuluttajakäyttökohteelle: metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttö ja metanolin käyttö erikoispolttonesteenä. Altistumisskenaarioille ja kategorioille määritettiin todennäköiset altistumisreitit, joiden yhteenlaskettu altistuminen otettiin huomioon riskinluonnehdinnassa.

Osana alustavien altistumisskenaarioiden laadintaa arvioitiin metanolin alustavat DNEL- ja PNEC -arvot (Derived No Effect Level eli johdettu vaikutukseton altistumistaso ja Predicted No Effect Consentration eli arvioitu vaikutukseton pitoisuus). Metanolin terveysvaaran arviointi tehtiin saatavilla olevan toksikologisen tiedon pohjalta ja tämänhetkisten vaaranarviointia koskevien REACH-asetuksen toimintaohjeluonnosten mukaisesti. Hankkeessa tehtiin suppea ympäristövaaran arviointi, jossa metanolille määritettiin alustavat haitattomat pitoisuudet vedelle, sedimentille ja maaperäeliöstölle. Hankkeessa kehitettiin alustavat DNEL-arvot työntekijöiden akuutille ja pitkäaikaiselle iho- ja hengitystiealtistumiselle sekä kuluttajien akuutille ja pitkäaikaiselle iho- ja hengitystiealtistumiselle. Työntekijöille laskettiin näiden perusteella kokonaisaltistumisen DNEL-arvot. Arvioituja altistumistasoja verrattiin skenaarioittain näihin alustaviin DNEL-arvoihin. Raportissa esitetään myös alustava metanolille ehdotettu GHS (Globally Harmonised System of classification and labelling) -luokitus ja merkintä. Varsinaisessa rekisteröinnissä REACH -asetus edellyttää kaiken olemassa

olevan tutkimustiedon kokoamista ja avaintutkimusten yksityiskohtaista arviointia, jonka lisäksi metanolia rekisteröivällä konsortiolla saattaa olla vaaraominaisuustietoja, mitä ei ole julkisesti saatavilla. Rekisteröijien laatimat DNEL- ja PNEC-arvot saattavat mm. tästä syystä poiketa tässä esitetystä.

Altistumista arvioitiin mittaamalla ja mallintamalla. Mittaaminen on RIP (REACH Implementation Project) -toiminto-ohjeluonnoksissa esitetty altistumisen arvioinnin ensisijaiseksi menetelmäksi.

Altistumisen arviointi hengitystiealtistumisen osalta perustui mittaustuloksiin kaikissa altistumis- ja käyttöskenaarioissa. Olemassa olevia mittaustuloksia oli 31 käyttökohteesta (475 näytettä). Tutkimuksen aikana mitattiin ilman metanolipitoisuuksia 184 näytteestä 14 eri pääkäyttökohteessa, mukaan lukien kaksi kuluttajakäyttökohdetta. Ihoaltistumista arvioitiin mallintamalla. Mallintamisessa kokeiltiin kolmen kemikaalialtistumismallin soveltuvuutta altistumisen arvioinnissa. Käytetyt mallit olivat EUSES (eli European Union System for the Evaluation of Substances) 2.0.3, kuluttajan altistumista kuvaava ConsExpo 4.1-malli ja EcetocTra (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Targeted Risk Assessment). Monia toiminto-ohjeluonnoksissa suositeltavia malleja (mm. Riskofderm ja EcetocTra -mallit) kehitetään parhaillaan. Ympäristön altistumista arvioitiin kahdessa altistumisskenaariossa ensin mallintamalla (EUSES 2.0.3) ja mallin antamaa tulosta varmennettiin tutkimalla vesinäytteitä.

Lisäksi hankkeessa selvitettiin biomonitoroinnin soveltuvuutta altistumisen kuvaamiseen muutamalla toimialalla. Näytteitä otettiin 28 henkilöltä. Tämän suppean aineiston perusteella biomonitoroinnista saatiin lisähyötyä metanolialtistumisen arvioinnissa lähinnä ihoaltistumisen arvioinnissa ja suojaustason varmistamisessa tilanteissa, joissa käytettiin hengityksensuojaimia. Biomonitorointia tehtiin kahdella menetelmällä (virtsan muurahaishappo ja virtsan metanoli).

Monissa käyttökohteissa työntekijöiden altistuminen ylitti jopa nykyisin käytössä olevat HTP-arvot (haitalliseksi tunnetut pitoisuudet), joten varsinkin työntekijöille ehdotetut riskinhallintatoimet ovat perusteltuja. Käyttökohteita, joissa HTP -arvot ylitettiin olivat lasinpesunesteiden valmistus, jätevesilaitosten kunnossapitotyöt ja lyhytaikaiset metanolin lastaus- ja purkutyöt. Myös muutamissa teollisissa käyttökohteissa (reaktorien lyhytaikaiset huoltotoimenpiteet, uuttoliuoskäyttö tai telojen pesuliuoskäyttö) altistuminen oli merkittävää ja ylitti osassa nykyiset HTP -arvot.

Altistumisskenaarioissa esitimme riskinhallintatoimia, joiden avulla altistuminen on mahdollista saada sen verran matalalle, että se ei todennäköisesti enää aiheuta terveysvaaraa. Riskinhallintatoimina suosittelimme henkilökohtaisten suojaimien käyttöä metanolin lastaus- ja purkutöissä. Työjärjestelyin sekä henkilökohtaisten suojaimien avulla voidaan vähentää metanolin jätevesilaitoskäytön kunnossapitotyön altistumista. Lasinpesunesteiden valmistuksessa tulisi työ tehdä tehokkaalla kohdepoistolla varustetussa hyvin ilmastoidussa tilassa ja työntekijän tulee lisäksi käyttää henkilökohtaisia suojaimia. Työjärjestelyjä, tehokasta kohdepoistoa sekä henkilökohtaisia suojaimia tarvittaisiin metanolin teollisissa uutto- ja liuotinkäytöissä sekä kemiallisten tuotteiden valmistuksen kunnossapitotöissä ja tynnyritäytöissä. Metanolin käsittely laboratorioissa tulisi arviomme mukaan tehdä aina vetokaapissa.

Työntekijäaltistumisen ja kuluttajan altistumisen käyttökohteet menivät päällekkäin metanolin lasinpesunestekäytössä taksiliikenteessä. Tällöin taksiliikenteen ja muun ammattiliikenteen käyttöön sovellettiin kuluttajakäytön raja-arvoja ja riskinhallintakeinoja. Kuluttajien altistuminen lasinpesunesteiden metanolille arvioitiin liialliseksi. Altistumista voidaan vähentää alentamalla kuluttajille

myytävien lasinpesunesteiden metanolipitoisuutta, koska kuluttajille suositetaan ensi sijassa tuotteeseen sidottuja riskinhallintatoimenpiteitä. Hankkeessa tehtiin myös vertailtavien etanoli- ja isopropanolipohjaisten lasinpesunesteiden altistumismittauksia, joiden mukaan kokonaisaltistuminen liuotinaineille vertailutuotteita käytettäessä oli useita kertaluokkia pienempää. Kuluttajien erikoispolttoainekäytön katsottiin olevan erityisempi kuluttajakäyttökohde, ammattikäytön ja kuluttajakäytön rajatapaus, jolloin altistumisskenaariossa ehdotimme suojakäsineitä turvallisen käytön turvaamiseksi.

Metanolista ei aiheudu nykyisen kaltaisissa käyttöolosuhteissa liiallisia ympäristöpäästöjä lasinpesunestekäytössä tai jätevedenpuhdistamokäytössä.

SUMMARY

Developing REACH Exposure Scenarios for Methanol

The Finnish Institute of Occupational Health (FIOH) and five companies importing or using methanol carried out a two-year collaboration project in which exposure scenarios or instructions for safe use for several applications of methanol in Finland were prepared. The exposure scenarios were prepared based on the REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) legislation. Methanol is one of the most widely used chemicals in Finland, with a volume of import of about 150 000 tons per year.

The project was conducted in 2006–2007, when the final guidance documents of the REACH regulation concerning the chemicals safety report were not yet completed, and drafts of guidance documents were therefore used in the development of exposure scenarios. The latest drafts used in the project were from October 2007. A complete chemical safety report was not prepared in the project, but the methods suggested for creating exposure scenarios that comply with the REACH legislation were applied. The exposure scenarios created in the project are preliminary in nature. Because the final exposure scenarios are prepared by the consortium of companies to register methanol, the risk management measures presented in the report may differ from the final exposure scenarios to be prepared by the registering body.

The different uses of methanol were mapped based on information given by companies involved in the project, FIOH's measurement register, literature, search engines, interviews, and information on new measurement targets collected by a questionnaire. Information on the amounts of use was sought from the national chemicals product register (KETU). The majority of the methanol imported into Finland, about 130 000 tons, is used in the manufacturing of chemical products. The applications were divided into five preliminary exposure categories and five preliminary exposure scenarios. The exposure categories include several applications. The following categories were created: loading and unloading of methanol, methanol as the original substance in the manufacturing of chemical products, use of methanol as an industrial solvent in extraction processes, use of methanol as solvent in different fields of industry, and laboratory use of methanol. Preliminary exposure scenarios were developed for three work-related uses: use of methanol in wastewater treatment, manufacturing of windshield washer fluids containing methanol, and use of windshield washer fluids containing methanol in professional traffic. In addition, exposure scenarios were prepared for two consumer applications of methanol: use of windshield washer fluids containing methanol and use of methanol as automotive fuel. Probable exposure routes were defined for the exposure scenarios and categories, and the combined exposures of these routes were accounted for in risk characterization.

As part of the preparation of preliminary exposure scenarios, preliminary DNEL and PNEC (Derived No Effect Level and Predicted No Effect Concentration) values were prepared for methanol. Assessment of the health hazards of methanol was carried out based on the available toxicological information and according to current REACH draft guidance documents on hazard assessment. The project also carried out a limited assessment of environmental hazards and defined preliminary harmless concentrations of methanol for water, sediment, and organisms in the soil. Preliminary DNEL values were determined for acute and long-term skin and inhalation exposure of workers and acute and long-term skin and inhalation exposure of consumers. Based on these, DNEL values for overall exposure were calculated for workers. The estimated exposure levels in each scenario were compared to these preliminary DNEL values. In the study report, a preliminary proposal for a GHS (Globally Harmonised System of classification and labelling) classification and labelling of methanol is also presented. In the case of actual registration, the REACH legislation requires the compilation of all existing research information and a detailed analysis of key studies. In addition, the consor-

tium registering methanol may possess information that is not publicly available. The DNEL and PNEC values determined by the registering bodies may for this reason differ from those used here.

Exposure was assessed through measuring and modelling. In the RIP (REACH Implementation Project) guidance document drafts, measuring is presented as the primary method for exposure assessment.

Exposure assessment for inhalation exposure was based on measurement results in all exposure and use scenarios. Measurement results existed for 31 applications (475 samples). Concentrations of methanol in air were measured in 184 samples in 14 different main applications, including two consumer applications. Skin exposure was assessed through modelling. In the modelling, we tested the usefulness of three chemicals exposure models in the assessment of exposure. The models used were EUSES (the European Union System for the Evaluation of Substances) 2.0.3, ConsExpo 4.1 model describing consumer exposure, and EcetocTra (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Targeted Risk Assessment). Many of the models recommended in the draft for guidance document (e.g. Riskofderm and EcetocTra models) are currently under development.

Environmental exposure was assessed in two exposure scenarios by modelling (EUSES 2.0.3), and the result gained from the model was verified by studying water samples.

In addition, the project evaluated the usability of biomonitoring for exposure assessment in different fields. Samples were taken from 28 persons. Based on this limited data, biomonitoring of methanol produced additional value mainly for the assessment of skin exposure and for the ensurance of the level of protection in situations where respiratory protection was used. Two different methods were used for biomonitoring: measurements of formic acid in urine and of methanol in urine.

In many applications, workers' exposure exceeded even the current Finnish occupational exposure levels (OELs), meaning that risk management measures for workers are warranted. Applications where the current OELs were exceeded included the manufacturing of windshield washer fluids, maintenance work in wastewater treatment plants, and the short-duration tasks of loading and unloading of methanol. In some industrial applications (short-duration maintenance procedures on reactors, use in extraction fluids, or washing of rollers), the exposure was significant and exceeded current OELs.

In the exposure scenarios, we proposed risk management measures that can reduce exposure to a level where it would not be likely to pose a health hazard. As risk management measures, we recommended the use of personal protective equipment when loading and unloading methanol. New work arrangements and use of personal protective equipment can reduce exposure to methanol in maintenance work in wastewater processing plants. In the manufacturing of windshield washer fluids, the work should be carried out in a well-ventilated space fitted with an efficient localized ventilation system, and the worker must also use personal protective equipment. Working arrangements, efficient localized ventilation system, and personal protective equipment would be necessary in industrial extraction and solvent use of methanol and in maintenance work and barrel fillings in chemical products manufacturing. According to our estimate, the processing of methanol in laboratories should always be carried out inside a fume cupboard.

The applications of worker and consumer exposure overlapped in the use of methanol in windshield washer fluids in taxis. In this case, consumer limit values and consumer risk management measures were applied in taxis and other professional traffic. Consumer exposure to methanol in windshield washer fluids was assessed as excessive. Exposure can be reduced by lowering the methanol con-

tent of windshield washer fluids sold to consumers, because the risk management measures recommended to consumers are mainly product-specific. The project also carried out comparative measurements of ethanol and isopropanol-based windshield washer fluids. Based on the measurements, the overall exposure to solvents when using the products assessed was several times smaller compared to occasions where products with methanol were used. Consumers' use of methanol-based fuels was considered to be a more specific consumer application, a borderline case between professional and consumer use, in which case we proposed the use of protective gloves to ensure safe use.

In the current circumstances of use, no excessive environmental emissions result from the use of methanol in windshield washer fluids or wastewater processing plants.

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENTEET

1 TAUSTA 14
2 TAVOITTEET 14
3 REACH -ASETUKSEN MUKAINEN TURVALLISUUDENARVIOINTI JA ALTISTUMIS-SKENAARIOIDEN TYÖSTÄMINEN 16
3.1 TYÖPERÄISEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI JA MENETELMÄT 17
3.1.1 ALTISTUMISREITIT 18
3.1.2 TARVITTAVA ALTISTUMISTIETO 18
3.1.3 MITTAUKSIIN PERUSTUVA ALTISTUMISEN ARVIOINTI 19
3.1.3.1 Hankkeessa tehdyt ilmapitoisuusmittaukset 19
3.1.3.2 Hankkeessa tehty biomonitorointi 19
3.1.4 ALTISTUMISEN ARVIOINTI MALLINTAMALLA 20
3.2 KULUTTAJAN ALTISTUMISEN ARVIOINNIN MENETELMÄT 21
3.3 YMPÄRISTÖALTISTUMISEN ARVIOINNIN MENETELMÄT 21
3.4 IHMISEN EPÄSUORA ALTISTUMINEN YMPÄRISTÖN KAUTTA 22
4 METANOLIN KÄYTTÖKOHTEET 22
4.1 METANOLIN KÄYTTÖ SUOMESSA 22
4.1.1 METANOLI FORMALDEHYDIN JÄÄMÄNÄ 27
4.1.2 TTL:N MITTAUSREKISTERI, METANOLIN KÄYTTÖ- JA ESIINTYMISKOHTEET JA PUUKAAVIO 28
4.2 ALTISTUMISSKENAARIOT ja -KATEGORIAT 34
5 VAARANARVIOINTI 37
5.1 METANOLIN LUOKITUS JA OLEMASSA OLEVAT VERTAILUARVOT SEKÄ VIITEARVOT 37
5.1.1 LUOKITUS 37
5.1.2 TYÖHYGIEENISET VERTAILUARVOT ILMAN METANOLIPITOISUUKSILLE 38
5.1.3 BIOMONITOROINNIN VIITEARVOT 39
5.2 DNEL-ARVOJEN PERUSTEET JA ASETTAMINEN 39
5.2.1 METANOLIN TOKSIKOKINETIIKASTA 42
5.2.2 METANOLIN KRIITTISET TOKSISET VAIKUTUKSET 43
5.2.3 DNEL-TASO TYÖNTEKIJÄN JA KULUTTAJAN HETKELLISELLE (0-15 MIN) ALTISTUMISELLE (HENGITYSTIET, IHO, KOKONAISALTISTUMINEN) METANOLILLE 45
5.2.4 DNEL-ARVON ASETTAMINEN TYÖPERÄISELLE PITKÄAIKAISELLE ALTISTUMISELLE (HENGITYSTIET, IHO, KOKONAISALTISTUMINEN) 46
5.2.5 DNEL-ARVON ASETTAMINEN KULUTTAJA-ALTISTUMISELLE LASINPESUNESTEKÄYTÖSSÄ 47
5.2.6 DNEL-ARVO KULUTTAJIEN YMPÄRISTÖPERÄISELLE (24 H/7VRK) ALTISTUMISELLE 48
5.3 PNEC-ARVON PERUSTEET JA ARVOJEN MÄÄRITTÄMINEN 48
5.3.1 PNEC-ARVOJEN MÄÄRITTELY 49
5.3.1.1 Arvioitu haitaton pitoisuus vesieliöstölle PNECaquatic 49
5.3.1.2 Arvioitu haitaton pitoisuus sedimenttieliöstölle PNECsediment 50
5.3.1.3 Arvioitu haitaton pitoisuus maaperäeliöstölle PNECsoil 51
5.3.1.4 PBT/vPvB –arviointi 51
6 ALTISTUMISREITIT 51
7 ALUSTAVAT ALTISTUMISSKENAARIOT 53
7.1 METANOLIN KULJETUKSEN LASTAUS- JA PURKUTYÖT 53
7.1.1 KULJETUKSEN ERI VAIHEET, TYÖNTEKIJÄN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET 53
7.1.2 YMPÄRISTÖALTISTUMISEN ARVIOINTI 53
7.1.3 RISKINLUONNEHDINTA 54
7.1.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO 54

7.2 METANOLI LÄHTÖAINEENA KEMIALLISTEN TUOTTEIDEN VALMISTUKSESSA ... 56
7.2.1 ERI TUOTTEIDEN VALMISTUS ... 56
7.2.2 TYÖPERÄISEN ALTISTUMINEN ERI VAIHEET JA RISKINHALLINTA ... 57
7.2.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 57
7.2.4 RISKINLUONNEHDINTA ... 58
7.2.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 59
7.3 METANOLIN KÄYTTÖ APUAINEENA JÄTEVEDENPUHDISTUKSESSA ... 60
7.3.1 KÄYTTÖTAPA ... 60
7.3.1.1 Prosessit ... 60
7.3.1.2 Annostustapa ja määrä ... 60
7.3.2 TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET ... 60
7.3.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 61
7.3.3.1 Mallinnus ... 61
7.3.3.2 Mittaukset ... 61
7.3.3.3 Riskinhallintakeinot ... 61
7.3.4 RISKINLUONNEHDINTA ... 61
7.3.4.1 Ympäristöriski ... 61
7.3.4.2 Terveysriski ... 62
7.3.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 63
7.4 METANOLIA LIUOTTIMENA SISÄLTÄVIEN TUOTTEIDEN VALMISTUS ... 64
7.4.1 LASINPESUNESTEIDEN VALMISTUS ... 64
7.4.1.1 Lasinpesunesteiden valmistus ja työperäinen altistuminen ... 64
7.4.1.2 Riskinhallintatoimenpiteet ... 65
7.4.1.3 Ympäristöaltistuminen ... 65
7.4.1.4 Riskinluonnehdinta ... 65
7.4.1.5 Alustava altistumisskenaario ... 67
7.4.2 MUIDEN METANOLIPITOISTEN TUOTTEIDEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ ... 67
7.5 METANOLIN KÄYTTÖ TEOLLISENA LIUOTTIMENA UUTTOPROSESSEISSA ... 68
7.5.1 ERI KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET ... 68
7.5.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 69
7.5.3 RISKINLUONNEHDINTA ... 69
7.5.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 71
7.6 METANOLIN KÄYTTÖ LIUOTTIMENA TEOLLISUUDESSA ... 72
7.6.1 ERI KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMENPITEET ... 72
7.6.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 73
7.6.3 RISKINLUONNEHDINTA ... 73
7.6.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 75
7.7 METANOLIN LABORATORIOKÄYTTÖ ... 76
7.7.1 KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTA ... 76
7.7.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 77
7.7.3 RISKINLUONNEHDINTA ... 77
7.7.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 79
7.8 METANOLIPITOISTEN TUOTTEIDEN KÄYTTÖ AMMATTILIIKENTEESSÄ ... 80
7.8.1 METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET ... 80
7.8.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN ... 80
7.8.3 RISKINLUONNEHDINTA ... 82
7.8.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO ... 83
8 KULUTTAJA-ALTISTUMISEN ARVIOINTI ... 84
8.1 KULUTTAJIEN METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ ... 84
8.1.1 METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ JA MYYNTIPAIKAT ... 84
8.1.2 KULUTTAJIEN HENGITYSTIEALTISTUMINEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTÖSSÄ 85
8.1.3 KULUTTAJIEN IHOALTISTUMISEN MALLINNUS LASINPESUNESTEIDEN KÄYTÖSSÄ ... 86
8.1.4 TERVEYSRISKIN LUONNEHDINTA ... 87

8.1.5 YMPÄRISTÖRISKINLUONNEHDINTA 88
8.1.6 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO 89
8.1.7 VERTAILU MUIDEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖÖN 89
8.2 ERIKOISPOLTTOAINEIDEN KÄYTTÖ 90
8.2.1 METANOLIPITOISTEN ERIKOISPOLTTOAINEIDEN KÄYTTÖ 90
8.2.2 KULUTTAJAN ALTISTUMINEN ERIKOISPOLTTOAINEITA KÄYTETTÄESSÄ JA RISKINHALLINTATOIMENPITEET 91
8.2.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN 91
8.2.4 TERVEYSRISKINLUONNEHDINTA 91
8.2.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO 93
9 BIOMONITOROINTI ALTISTUMISEN ARVIOINNISSA 93
10 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET 97
11 LIITTEET 99
12 VIITTEET 106

LYHENTEET

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienist
BAT	Biologische Arbeitsstoff Toleranz
BEI	Biological Exposure Indice
CalEPA	California Environmental Protection Agency
CERHR-NTP	Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction- National Toxicity Program
COSHH	Control of Substances Hazardous to Health
DECOS	Dutch Expert Committee on Occupational Standards
DNEL	Derived No Effect Level
EcetocTra	European Centre for Ecotoxicology and Tocxicology of Chemicals - Targeted Risk Assessment
EC50	Median effectice consentration (required to induce a 50 % effect)
ECHA	European Chemical Agency (Helsinki)
ES	Exposure scenario
EUSES	European Union System for the Evaluation of Substances
GHS	Globally Harminised System og Classification and Labelling of Chemicals
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
IDHL	Immediately dangerous to life and health
IPCS	International Programme on Chemical Safety
KETU	Kemikaalirekisterin tuoterekisteri
KETSU	Kemian työsuojeluneuvottelukunta
LD50	Lethal consentration (kills 50 % of test animals)
LOAEL	Lowest-observed Adverse Effect Level
MTBE	Metyylitertiääributyylieetteri
NIOSH	National Institution of Occupational Safety and Health
NOAEL	No-observed Adverse effect Level
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OEHHA	California Office of Environmental Health Hazard Assessment
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Consentration
REACH	Registration, Evaluation and authorisation of Chemicals
RIP	REACH Implementation Project
RMM	Risk Managament Measures
SEG	Stakeholder Expert Group
SIEF	Substance Information Exchange Forum
SIDS	Screening Information Data Set
STEL	Short-term exposure limit
STTV	Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus
TGD	Tecnical Quidance Document
TOL	Toimialaluokka
TLV	Treshold Limit Value
TWA	Time-weighted average
VOC	Volatile organic compounds
VTT	Valtion tekninen tutkimuskeskus
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative
WHO	Wold Health Organisation

1 TAUSTA

EU:n uusi Kemikaaliasetus REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals = kemikaalien rekisteröinti, arviointi ja lupamenettely) 1907/2006 astui voimaan 1.6.2007. Asetus muuttaa laajasti kemiallisten aineiden valvonta- ja arviointimenettelyjä. EU-alueelle tuotavat ja EU:ssa valmistettavat aineet on rekisteröitävä valmistajan tai maahantuojan toimesta. Rekisteröinnin yhteydessä toimitetaan olennaiset tiedot aineesta ja sen turvallisesta käytöstä ns. kemikaaliturvallisuusraportissa. Turvallisuusraportissa tulee arvioida aineen haitallisuus työntekijöille, kuluttajille ja ympäristölle valmistuksen, jatkokäytön ja kemikaalin koko elinkaaren aikana. Mahdollinen altistuminen tulisi arvioida kaikissa altistumis- ja käyttötilanteissa, ja käyttäjälle tulee osoittaa turvalliset riskinhallintatoimet, joilla altistuminen saadaan ehkäistyä tai alennettua turvalliselle tasolle. Altistumisarviointeja eri käyttötilanteisiin kutsutaan altistumisskenaarioiksi, joita turvallisuusraportissa vaaditaan yli 10 tonnia vuodessa valmistetuilta tai tuotavilta vaarallisilta aineilta. Altistumisen arviointi, johon sisältyy altistumisskenaarioiden laadinta ja altistumisen estimointi, ovat osa kemikaaliturvallisuusraporttia. Kemikaaliturvallisuusraportti toimitetaan Euroopan kemikaalivirastolle aineen rekisteröinnin yhteydessä. Kemikaaliturvallisuusraportin voi REACH-asetuksen mukaan laatia aineen valmistaja tai maahantuoja, EU-alueella toimivien aineen valmistajien ja maahantuojien muodostama tietojenvaihtofoorumi (SIEF) tai heidän muodostama konsortio. Raportin laadinnassa voidaan käyttää ulkopuolisia asiantuntijoita. Kaikki yli 1 t vuodessa tuotettavat tai EU-alueelle tuotavat aineet on rekisteröitävä. Jos haluaa hyödyntää ns. vaiheittain rekisteröintiä tulee aine esirekisteröidä ajalla 1.6. - 1.12.2008. Vaiheittainen rekisteröinti tehdään 11 vuoden kuluessa asetuksen voimaantulosta. Suurimmat ainemäärät rekisteröidään ensin.

REACH:in toteuttaminen edellyttää aineiden valmistajilta ja maahantuojilta laajoja selvityksiä ja arvioita aineiden ominaisuuksista, terveys- ja ympäristövaikutuksista, työntekijöiden ja kuluttajien altistumisesta, aineiden leviämisestä ympäristöön ja ihmisten altistumismahdollisuuksista ympäristön kautta sekä lisäksi arvioita riskeistä, joita altistumistilanteet voivat aiheuttaa. Asetuksessa on myös jatkokäyttäjille uusia velvoitteita.

Tässä hankkeessa altistumisskenaarioiden kehittämisessä malliaineena käytettiin metanolia. EU:ssa metanoli on luokiteltu myrkylliseksi syttyväksi kemikaaliksi. Metanolin käyttö on Suomessa laajaa, ja suuri osa siitä tuodaan maahamme EU:n ulkopuolelta Venäjältä. Koska Venäjä ei ole EU:n jäsenmaa, turvallisuusraportin laadintavelvollisuus lankeaa maahantuojille. Suomessa ei valmisteta nykyisin metanolia. Hankkeessa sekä yritykset, Työterveyslaitoksen ja muiden organisaatioiden asiantuntijat sekä viranomaiset osallistuivat altistumisskenaarioiden laatimiseen hankkeen malliaineelle metanolille.

Kemianteollisuus on Suomessa merkittävä toimiala, mutta Suomen kemianteollisuus on maailmanlaajuisesti ja myös EU:ssa pieni toimija. Hankkeen taustalla oli ajatus myös siitä, että suomalaisten kemian alan yritysten olisi hyvä toimia yhteistyössä kehitettäessä ja sovellettaessa REACH:in edellyttämiä toimenpiteitä. Kotimaisen kemian tuotannon ylläpitäminen ja kemian alan pienyritysten toiminnan jatkuminen voi vaikeutua, jos Suomessa ei varauduta uuden kemikaalilainsäädännön vaatimuksiin.

2 TAVOITTEET

Hankkeen tarkoituksena oli kehittää suomalaisten kemian yritysten, asiantuntijoiden ja viranomaisten yhteistyönä Euroopan Unionin (EU) uuden REACH-lainsäädännön edellyttämiä altistumisskenaarioita metanolin eri käyttötilanteissa Suomessa ja täten harjoitella altistumisskenaarioiden kehittämisen toimintatapoja, jotta niitä osattaisiin soveltaa myös muille aineille. Altistumisskenaarioiden

kehittäminen edellyttää monipuolista kemian, toksikologian, ekotoksikologian ja ympäristötieteiden asiantuntemusta ja kokemusta ja usein myös uuden tiedon (esim. altistumistiedon) hankintaa. Työn edetessä kävi ilmeiseksi että hankkeessa ei kehitetä lopullisia altistumisskenaarioita vaan tehdään alustavia altistumisskenaarioita. Metanolia rekisteröivien yritysten konsortio tekee sitten aikanaan lopulliset metanolin altistumisskenaariot. Hankkeessa ei myöskään ollut tarkoituksena tehdä metanolin rekisteröinnissä vaadittavaa kemikaaliturvallisuusraporttia, vaan kehittää altistumisskenaariota. Altistumisskenaariot ovat turvallisuusraportin yksi osa. Osana alustavien altistumisskenaarioiden laadintaa tehtiin myös metanolin terveysvaaran sekä ympäristövaaran arviointia, jotta metanolille saatiin alustavat DNEL- ja PNEC-arvot.

Alustavien altistumisskenaarioiden kehittämisprosessi läpikäytiin malliaineena metanoli, joka on laajasti kemian teollisuuden raaka-aineena ja liuottimena käytetty myrkyllinen liuotin. Hankkeessa haluttiin myös kerätä lisää altistumistietoa metanolista. Metanolille altistuvat työväestön lisäksi myös kuluttajat. Altistumista ja tarvittavaa riskinhallintaa arvioitiin suomalaisen jakeluketjun ja käytön tilanteissa. Alustavat altistumisskenaariot laadittiin sekä työntekijöiden altistumiselle käsiteltäessä metanolia ja metanolituotteita työpaikoilla sekä kuluttajien altistumiselle käytettäessä metanolipitoisia lasinpesunesteitä ja erikoispolttoaineita. Myös metanolin ympäristöaltistumista selvitettiin kahden alustavan altistumisskenaarion osalta.

Tässä hankkeessa oli tarkoitus perehtyä REACH:n edellyttämien altistumisskenaarioiden laadintaan, ja koska altistumisskenaarioiden laadintaohjeet eivät vielä ole valmiita, osaltaan myös kehittää altistumisskenaarioiden laadintamenetelmiä. Tämä hankkeen loppuraportti on tehty ohjeluonnosten pohjalta, koska lopulliset ohjeet eivät olleet vielä raportin kirjoitusvaiheessa valmiita. Altistuminen, riskien arviointi ja hallinta kuvattiin alustavissa altistumisskenaarioissa lokakuun 2007 REACH -ohjeluonnoksen mukaan (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007).

Altistumisen arviointia tehtiin ensinnäkin mittaamalla, mutta myös erilaisten kemikaalialtistumismallien soveltuvuutta metanolin alustavien altistumisskenaarioiden kuvaukseen kokeiltiin. Lisäksi selvitettiin biomonitoroinnin soveltuvuutta altistumisen kuvaamisessa muutamalla toimialalla, missä tehtiin myös uusia metanolin ilmapitoisuusmittauksia. Hankesuunnitelmasta poiketen biomonitorointia tehtiin kahdella menetelmällä, mutta uudemman (U-metanoli) menetelmän analyysikustannuksia ei veloitettu hankkeesta.

Hankkeessa kokeiltiin myös konsortioajatuksen toimivuutta usean suomalaisen kemikaalin maahantuojan ja käyttäjän välillä ja johtoryhmän jäsenten kesken tehtiin salassapitosopimukset.

Hankkeessa tehtiin myös hankesuunnitelmassa kuvatut vertailtavien etanoli- ja isopropanolipohjaisten lasinpesunesteiden altistumistutkimukset, joilla saatiin kattavampi kuva lasinpesunesteiden käyttöön liittyvistä haitoista. Varsinaisesti tämä osio ei liity REACH -altistumisskenaarioiden laatimiseen. Sekä metanolipohjaisten että muiden vertailtavien lasinpesunesteiden tutkimukset on raportoitu tarkemmin hankkeen väliraportissa joulukuussa 2006.

Hankesuunnitelmassa oli mukana myös oirekysely metanolille altistuville työntekijöille. Osalle näistä henkilöistä olisi tehty myös metanolin biomonitorointia. Sekä oirekysely että haastateltujen henkilöiden biomonitorointiosio jouduttiin jättämään pois, koska sopivaa kohderyhmää ei löytynyt. Kohderyhmäksi olisi käynyt metanolille, mutta ei muille kemikaaleille altistuva työntekijäryhmä.

3 REACH -ASETUKSEN MUKAINEN TURVALLISUUDENARVIOINTI JA ALTISTUMISSKENAARIOIDEN TYÖSTÄMINEN

Kemikaaliturvallisuusarviointi tehdään, mikäli valmistettavan tai maahantuodun aineen määrä ylittää 10 tonnia vuodessa. Kemikaaliturvallisuusarvioinnissa, jonka valmistaja tai maahantuoja tekee aineelle, on oltava REACH -asetuksen liitteessä 1 määritellyt osat:

1. Ihmisen terveydelle aiheutuvan vaaran arviointi
2. Aineiden fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin perustuvien ihmisten terveydelle aiheutuvien vaarojen arviointi
3. Ympäristövaarojen arviointi
4. PBT- ja vPvB varojen arviointi

Jos valmistaja tai maahantuoja katsoo 1-4 vaiheissa saatujen tulosten perusteella, että aine tai valmiste täyttää kriteerit, joiden mukaan se luokitellaan vaaralliseksi tai se on arvioitu PBT- tai vPvB -aineeksi, on kemikaaliturvallisuusarvioinnissa käsiteltävä myös seuraavia vaiheita:

5. Altistumisen arviointi
   5.1 Altistumisskenaarioiden laatiminen tai tarvittaessa asiaankuuluvien käyttö- ja altistumiskategorioiden laatiminen
   5.2 Altistumisen estimointi
6. Riskinluonnehdinta.

REACH-asetuksen liitteen 1 mukaisesti altistumisskenaario on niiden olosuhteiden yhdistelmä, jossa kuvataan, miten aine valmistetaan tai miten sitä käytetään sen elinkaaren aikana. Siinä kuvataan myös miten valmistaja tai maahanatuoja hallitsee tai miten hän suosittelee jatkokäyttäjien hallitsevan ihmisille ja ympäristölle aiheutuvia riskejä. Näissä olosuhteiden yhdistelmissä on kuvattava sekä riskinhallintatoimenpiteet että toimintaolosuhteet, jotka valmistaja tai maahantuoja on toteuttanut, tai joita hän suosittaa jatkokäyttäjille. Jos aine on saatettu markkinoille, asiaankuuluvat altistumisskenaariot (riskinhallintamenetelmät ja käyttöolosuhteet mukaan lukien) on sisällytettävä käyttöturvallisuustiedotteeseen.

REACH-asetuksen liite 1 antaa vapauksia altistumisskenaarioiden yksityiskohtaisuuden tasoon. Sisältö voi vaihdella tapauskohtaisesti riippuen aineen käytöstä, sen vaarallisista ominaisuuksista ja valmistajan tai maahantuojan käytössä olevien tietojen määrästä. Yksittäinen altistumisskenaario voi kattaa myös suuren määrä prosesseja tai käyttöjä, jolloin sitä voidaan kutsua käyttö- ja altistumiskategoriaksi.

Altistumisskenaarion kehittämistä on kuvattu mm. REACH tietojärjestelmän ohjeluonnoksessa kesäkuulta 2007 (RIP 3.2-2 A4. ES-TOOL VERSION 12 JUNE 2007). Altistumisskenaarion kehittämisen ohje on 5-vaiheinen:

1. Tunnista, tutki ja ryhmittele aineen <u>käyttötavat</u>
- yhtiön oma käyttö yritystasolla
- omat markkinat ja oman asiakkaan markkinat
- jakeluketjun jatkokäytöt (käytöt ensisijaisen asiakkaan jälkeen)
- sopiva lyhyt otsikko käytöille (RIP -ohjeiden mukaan: toimiala, käyttötarkoitus, käyttötapa ja tarvittaessa esineen käyttötarkoitus)
- tunnista merkittävimmät altistumisreitit ja vaikutukset (endpointit)
- tunnista nykyiset riskinhallintatoimet

2. Laadi yksi tai useampi <u>alustava altistumisskenaario</u> aineen käytöstä tyypillisimmissä todellisissa käyttöolosuhteissa. Kerää tietoja yhtiön sisältä, kyselemällä omilta asiakkailta tai muista lähteistä sekä jatkokäyttäjien omista ilmoituksista.

- tee lyhyt prosessikuvaus ja valitse sopiva käytön tai prosessin nimi
- listaa merkittävimmät käyttöolosuhteet ja määritä muuttujien tyypilliset arvot ensivaiheen (tier 1) altistumisen arvioinnin mallinnusohjelmia varten
- listaa käytettävät riskinhallintakeinot ja niiden oletettu tehokkuus
- perustele identifioitujen käyttöjen ryhmittely kategorioiksi
- perustele tiettyjen altistumisreittien tai vaikutusten (endpointit) poissulkeminen
- valitse sopiva altistumisen mallinnustyökalu merkittäville altistumisreiteille ensivaiheen (tier 1) arviota varten

3. Määritä altistuminen ja riski, valitse iteraatiostategia
- määritä altistumisen estimaatti ja vertaa sitä PNEC ja DNEL -arvoihin
- päätä miten menettelet, jotta riskiä saadaan alennettua alle PNEC tai DNEL -arvojen:
    - kerää lisää tietoja käytöstä tai altistumisesta tai
    - tiukenna riskinhallintatoimenpiteitä tai käyttöolosuhteita tai
    - tarkenna vaaranarviointia, tee lisätestejä tai
    - älä tue käyttökohteen käyttöä

4. Toista menettelyä kohdassa 3 kunnes lopullinen skenaario on valmis
5. Raportoi altistumisskenaario kemikaaliturvallisuusraportissa ja siirrä tiedot myös käyttöturvallisuustiedotteeseen

Altistumisskenaarion taulukkopohjana on tässä raportissa käytetty RIP 3.2-2:n lokakuun 2007 ohjeversiossa esitettyä pohjaa (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007).

Altistuminen jaetaan REACH:n mukaan ensinnäkin työperäiseen altistumiseen, kuluttajan altistumiseen ja ympäristön altistumiseen. Näiden lisäksi tulee tarkastella ihmisen epäsuoraa altistumista ympäristön kautta, mikä on tässä hankkeessa tehty keräämällä olemassa olevaa tietoa. Näiden lisäksi REACH:ssä tulee tarvittaessa tarkastella myös ravintoketjun kautta tapahtuvaa sekundääristä altistumista sekä esineistä vapautuville aineille altistumista.

3.1 TYÖPERÄISEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI JA MENETELMÄT

Työperäisen altistumisen arvioinnin ohjeluonnoksessa lokakuulta 2007 (RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct 2007) on kuvattu altistumisen arvioinnin taustaa ja menetelmiä. Ohjeluonnos määrittelee mittauksiin perustuvan altistumisen arvioinnin ensisijaiseksi menetelmäksi. Tällöin henkilökohtaisen altistumisdatan tai biomonitorointidatan tulee olla korkeatasoista eli henkilökohtaista altistumista kuvaavaa, edustavasti kerätty ja analysoitu hyväksytyillä menetelmillä ja dataan tulee olla liitetty oleelliset altistumiseen vaikuttavat muuttujat.

Jos mittaustietoja ei ole saatavilla toisena menetelmänä esitetään samantapaisten aineiden avulla tehtyjä päätelmiä, mutta tällöin johtopäätelmien teko voi olla vaikeampaa ja lisätietoja turvallisen käytön varmistamiseksi tarvitaan, etenkin jos arvioidut pitoisuustasot ovat lähellä DNEL-arvoja. Toissijaisena menetelmänä esitetään myös laadultaan keskitasoisen mittaustiedon käyttö (mm. kiinteän pisteen näytteiden käyttö henkilön altistumisen arvioinnissa).

Kolmannen tason menetelmänä on sopivia malleja käyttäen tehty altistumisarvio. Tällöin lähtötietojen pitää vastata skenaariossa esitettyjä käyttöjä. Tämän tason menetelmässä kuvataan myös heikompilaatuisen mittauksilla kerätyn datan käyttö (mm. kiinteistä mittauspisteistä kerätty ja olosuhteet puutteellisesti kuvattu) tai päättelemällä saadun keskilaatuisen datan käyttö.

Silloin kun mittaustieto ei ole edustavaa, mittaustiedon ja mallinnuksen yhdistämisellä voidaan saada tarkoitukseen sopiva arvio altistumisesta. Biologiseen monitorointiin perustuvaa altistumistietoa

voidaan käyttää altistumisen arvioinnissa yhtä hyvin kuin esim. ilmapitoisuusmittauksiin perustuvaa altistumistietoa.

3.1.1 ALTISTUMISREITIT

Työperäinen altistuminen aineelle voi tapahtua hengitysteitse, ihoaltistumisena tai suun kautta. Altistumista mitataan usein ulkoisella annoksella. Varsinaisesti elimistössä vaikuttava annos on absorboitunut annos. Altistumista voi tapahtua yksittäisenä, toistuvana tai jatkuvana altistumisena. Altistumistasojen arvioinnissa täytyy ottaa huomioon myös altistumisen kesto, toistuvuus sekä altistuvien määrä. Myös paikallisia vaikutuksia aiheuttavat aineet tulee huomioida.

Hengitystiealtistuminen ilmoitetaan aineen pitoisuutena hengitysvyöhykkeessä. Kokopäivän altistumisessa ilmoitetaan kahdeksan tunnin keskiarvopitoisuus. Myös erilaisten työvaiheiden aiheuttama altistuminen tänä aikana tulee ottaa huomioon. Jos aineella on akuutteja vaikutuksia tai jos altistumisaika on lyhyt tulee lyhytaikaisemmatkin altistumiset arvioida. Hengitystiealtistumista voi tapahtua kaasuille, höyryille ja aerosoleille (nestemäisille ja kiinteille).

Ihoaltistumista kuvataan sekä potentiaalisena (potential) että varsinaisena (actual) ihoaltistumisena. Potentiaalinen ihoaltistuminen on kokonaisarvio siitä ainemäärästä mikä on laskeutunut työvaatetukselle ja ihon eri osille. Varsinainen ihoaltistuminen on arvio iholle joutuvasta kontaminaation määrästä. Ihoaltistuminen kuvataan yleensä potentiaalisena eli ulkoisena ihoaltistumisena. Ihon läpi absorptio voi tapahtua paikallisesta kontaminaatiosta tai likaantuneesta vaatteesta tai ilman kautta, jos aineen höyrynpitoisuus on suuri. Ihoaltistumiseen vaikuttavat aineen pitoisuus, altistuneen ihon pinta-ala, altistumisen kesto ja toistuvuus. Ihoaltistumisreittejä on kolme: depositio, suora kontakti ja kontakti kontaminoituneeseen pintaan.

Pelkästään suun kautta tapahtuvaa altistumista kuvaavia hyväksyttyjä menetelmiä ei ole. Suun kautta voi tapahtua altistumista aina kun altistutaan aerosoleille. Myös kontaminoitunut suojavaatetus voi johtaa suun kautta altistumiseen. Työpaikoilla altistumista suun kautta ei oteta huomioon, koska syöminen on yleensä kielletty työtiloissa ja käsienpesu ennen syömistä on ohjeistettu. Jos suun kautta tapahtuvaa altistumista halutaan arvioida, voidaan käyttää ConsExpo -mallinnusta. Biologinen monitorointi voi olla myös avuksi, koska se kuvaa periaatteessa kaikkien altistumisreittien yhteisannosta.

3.1.2 TARVITTAVA ALTISTUMISTIETO

Työperäinen altistuminen riippuu aineen tai tuotteen ominaisuuksista, prosessista, työtavasta, olosuhteista ja käytetyistä riskinhallintatoimista. Oikean altistumisarvion tekemiseen tarvitaan ensivaiheen arvioinnissa ainakin seuraavia perustietoja:

- missä ainetta käytetään (työn, prosessin ja tuotteen kuvaus)
- seosten, valmisteiden ja tuotteiden koostumus (määrät %)
- miten ainetta tai tuotetta käytetään (altistavat vaiheet ja käyttömäärät)
- aineen määrä prosessin aineosissa ja lopputuotteessa
- aineen olomuoto käytettäessä (jauhe, pelletti, liuos ym.)
- altistuvien työntekijöiden määrä
- käyttöolosuhteet, (työnkuvaus, käyttötiheys, käytön kesto, altistumisen kesto ja tiheys)
- mitä teknisiä tai henkilökohtaisia riskinhallintatoimia on käytetty ja mitä pitäisi käyttää altistavien työvaiheiden aikana

- tieto henkilökohtaisten suojainten soveltuvuudesta ja osoitus siitä että henkilökohtaisia suojautumistoimenpiteitä sovelletaan vasta viimeisenä riskinhallintakeinona sekä suositukset henkilökohtaisen suojainten oikeaan käyttöön

Myös tietojen lähteet tulee ilmoittaa. Jatkokäyttäjälle suunnattujen riskinhallinta-keinojen tulee olla käytännölliset ja riskiin nähden oikein suhteutetut.

3.1.3 MITTAUKSIIN PERUSTUVA ALTISTUMISEN ARVIOINTI

Ihmisen altistumisen arviointi tulee perustua lokakuun 2007 ohjeluonnoksen (RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct 2007) mukaan tieteelliseen arviointiin. Skenaarioittain tulee tarkastella pahinta mahdollista tilannetta sekä tyypillistä altistumistilannetta. Onnettomuustilanteita ei oteta huomioon. Altistuminen ymmärretään ulkoisena ja ilmoitetaan ulkoisen altistumisen yksiköissä. Mittaustietoina voidaan käyttää tietokannoista kerättyä dataa, työhygieenisiä mittauksia tai tuottajan, maahantuojan, jakelijan tai järjestön keräämää aineistoa aineesta. Lopullista altistumisskenaariota tehtäessä tarvitaan usein mittaustietoja juuri skenaarion sisältämistä käytöistä. Ohjeluonnoksessa on myös yksityiskohtaisempia taustatietoja, mittaamista ja raportointia koskevia ohjeita. Näytteiden lukumääriin ehdotetaan vähimmäismäärää: ilmapitoisuusnäytteissä 12 näytettä yritystä kohti ja biologisissa näytteissä 12-20 näytettä.

3.1.3.1 Hankkeessa tehdyt ilmapitoisuusmittaukset

Tässä hankkeessa altistumisen arviointi hengitystiealtistumisen osalta kaikissa altistumis- ja käyttöskenaarioissa perustui sekä olemassa olevaan että uuteen mittausdataan. Olemassa olevaa mittausdataa oli 31 käyttökohteesta (21 toimialalta ja 56 yrityksestä) yhtensä 475 mittausta. Uusia ilman metanolimittauksia tehtiin 14 eri pääkäyttökohteessa (mukaan lukien kaksi kuluttajakäyttökohdetta) yhteensä 184.

Metanolimääritystä varten ilmanäytteet kerättiin työntekijän hengitysvyöhykkeiltä pumpun (Malli SKC 222-3) avulla silikageeliadsorptioputkiin (SKC ST 226-10-03) nopeudella 50 ml/min. Metanolipitoisten lasinpesunesteiden vertailuaineita tutkittaessa muut liuottimet kerättiin ilmasta Anasorb - hiiliadsorptioputkiin (SKC 226-83). Metanoli uutettiin adsorbentista dimetyyliformamidilla ja muut liuottimet dimetyyliformamidi-rikkihiiliseoksella (60/40). Näytteet analysoitiin kaasukromatografilla, jossa on liekki-ionisaatiodetektori. Yhdisteiden erottelu tehtiin kahdella eri kolonnilla. Näytteistä määritettiin yhdisteiden pitoisuudet puhtaiden vertailuaineiden avulla (analyysimenetelmänä TTL:n sisäinen menetelmä UUTYO-003, ja OSHA Method 91, soveltuvin osin).

3.1.3.2 Hankkeessa tehty biomonitorointi

Hankkeessa otettiin biomonitorointinäytteitä neljästä käyttökohteesta: erikois-polttoainekäyttö (kiihdytysajokäyttö ja speedwayajajat), lasinpesunesteen valmistus, lääketeollisuuden liuotin ja laboratoriokäyttö (massaspektrometrityöt, kromosomi-laboratoriotyöt, HPLC-työt). Näistä käyttökohteista otettiin myös ilmanäytteitä. Biomonitorointinäytteitä otettiin 28 henkilöltä.

Tässä tutkimuksessa työntekijöiden metanolialtistumista arvioitiin mittaamalla työntekijöiden virtsasta metanolia ja metanolin haittavaikutuksista vastuussa olevaa metanolin aineenvaihduntatuotetta muurahaishappoa. Virtsan metanolinäytteet (U-MeOH) otettiin ennen altistumista ja heti altistumisen jälkeen, koska metanoli poistuu elimistöstä nopeasti. Virtsan muurahaishappopitoisuu-

det (U-Formia) mitattiin ennen altistumista ja altistumista seuraavan päivän aamuna, koska muurahaishappo poistuu elimistöstä hitaasti ja sen suurin eritys on havaittavissa mainittuna mittausajankohtana. Virtsan metanolinäytteet analysoitiin head-space-näytteistä kaasu-kromatografisesti käyttäen massaselektiivisistä detektoria (Accorsi,Barbieri et al. 2001) Muurahaishapponäytteet analysoitiin kaasukromatografisesti elektronisieppaus-detektorilla (Liesivuori 1986).

3.1.4 ALTISTUMISEN ARVIOINTI MALLINTAMALLA

Kemikaalialtistumisen arviointiin käytettävät, useimmiten tietokonesovellutuksina esitetyt mallit, ovat paraikaa voimakkaassa kehitysvaiheessa REACH:in rekisteröintiaikojen lähestyessä. Usean mallin kehittäjät ovat ilmoittaneet, että uudistetut versiot ovat käytössä vuoden 2008 loppuun mennessä.

REACH -asetuksen toimeenpano-ohjeiston luonnos lokakuulta 2007 (RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct 2007) suosittaa työperäisen altistumisen arvioimista ECETOC TRA -mallilla ja englantilaisella COSSH-menetelmällä tai saksalaisella Easy-to-use workplace control scheme for hazardous substances- ohjelmalla, joka perustuu englantilaiseen COSHH Essentials-ohjelmaan. Ohjelmat ovat saatavilla netistä:
https://www.ecetoc-tra.org/public/login/index.asp
http://www.coshh-essentials.org.uk/
http://www.baua.de/nn_37642/sid_EEFC07D867E24D8EFD899D42BE191020/nsc_true/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/workplace-control-scheme.pdf.
Lokakuun 2007 toimeenpano-ohjeiden D-osan cTGD:n sivulla 11 (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007) on lueteltu myös malleissa tarvittavat ensivaiheen (tier 1) lähtötiedot.

ECETOC TRA (eli Targeted Risk Assessment) on ohjelma jota suositellaan etenkin hengitystiealtistumisen kuvaamiseen. Ohjelma antaa myös ihoaltistumiselle arvion, mutta sen mallintamiseen malli sopii huonommin, etenkin jos työssä käytetään kohdepoistoja. Ohjelma perustuu altistumisen vaiheittaiseen arviointiin ja sillä saadaan ohjelman sisään syötettyjen käyttöskenaarioiden oletusarvojen avulla sekä työperäisen että kuluttajan altistumisen arviot. Ohjelman laskelmat pohjautuvat EASE -malliin. Tällä hetkellä suositellaan ohjelman paperiversion käyttöä, koska nykyinen nettiversio ei ole täysin varsinaista ohjelmaa vastaava. ECETOC Tra -ohjelman nettiversiota parannellaan parhaillaan. Mallia kokeiltiin hankkeessa usean skenaarion kohdalla ja mallinnukset on esitetty raportissa kunkin alustavan altistumisskenaarion kohdalla.

Sekä COSSH ja Easy-to-use-ohjelma perustuvat kolmeen muuttujaan (aineen haihtuvuus tai pölyävyys, aineen tai käytetyn tuotteen määrä sekä käytetyt riskinhallintakeinot). Easy-to-use malli soveltuu vain hengitystiealtistumisen kuvaamiseen. Ohjelmien nettiversiot eivät vielä anna määrällisiä altistumisarvioita, joten niitä ei voi sellaisenaan käyttää REACH:n mukaisissa altistumisarvioissa.

Ihoaltistumista on tässä hankkeessa lisäksi arvioitu Riskofderm hankkeessa tehdyn ohjelman avulla: Toolkit for Assessment and Management of Risks from Occupational Dermal Exposure to Hazardous Substances (http://www.eurofins.com/research-development/occupational_hygiene/riskofderm.asp). Metanolipitoisen lasinpesunesteen sekoitusvaiheen altistumista mallinnettiin ohjelman avulla. Valituilla riskinhallintatoimilla (mm. aineen pitoisuuden vähentäminen, altistumisajan vähentäminen, mutta ei henkilösuojainten käyttö) saatiin altistumistasoksi alhainen taso. Ohjelma ehdotti metanolin korvaamista mikäli mahdollista. Riskofdermin nykyinen netissä kaikille saatavissa oleva ohjelmaversio ei anna pitoisuustasoja vaan arvion aineen käytön aiheuttamasta terveysriskistä, joten se ei ole vielä käyttökelpoinen altistumisskenaarioiden laadinnassa. Pitoisuustasot antava ohjelmaversio on parhaillaan testikäytössä.

Työterveyslaitoksella kehitettyä käyttöturvallisuustiedotteen tietoihin pohjautuvaa SK2-ohjelmaa kokeiltiin lasinpesunesteen käytön arvioinnissa, missä altistumisen vaaraa ei saatu vähennettyä siedettävälle tasolle, ellei metanolia olisi korvattu jollakin muulla aineella. Ohjelma ei huomioi käytettyä ainemäärää tai altistumisaikaa. Tämäkään ohjelma ei anna pitoisuustasoja, vaan arvioi ainoastaan käytöstä aiheutuvan terveysriskitason.

Muita lokakuun 2007 ohjeversiossa (RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct 2007) mainittuja kehitteillä olevia malleja ovat Stoffenmanager- altistumismalli, jota voidaan käyttää hengitystiealtistumisen ensivaiheen arvioinnin kuvaamiseen, uusi versio EASE- mallista ja ihoaltistumista kuvaava Riskofderm -versio, jolla päästään pitoisuustasoihin.

Pitemmällä tähtäimellä EU:ssa pyritään kehittämään mallinnusmenetelmistä alustavan altistumisarvioon yleisesti sopivaa yhtä työkalua. Lähiajan suunnitelmana tullaan parantamaan EcetocTra:ta, jota suositellaan työntekijän ja kuluttajan altistumisen arviointiin.

3.2 KULUTTAJAN ALTISTUMISEN ARVIOINNIN MENETELMÄT

Kuluttajan altistuminen tapahtuu hengitysteiden, ihon ja/tai suun kautta. Haihtuvat yhdisteet aiheuttavat pääosin hengitystiealtistumista kun taas ei-haihtuvat aineet kulkeutuvat elimistöön enemmän suun tai ihon kautta. Kuluttaja altistuu yhtäaikaisesti usean lähteen kautta ja tavanomaista onkin, että altistumista voi myös tapahtua varsinaisen tuotteen käytön jälkeenkin. Kuluttajan altistuminen voi olla yksittäisiä tilanteita tai koostua monista eri altistumistilanteista ja altistumisen tiheys voi vaihdella paljon. Jos altistuminen kestää yhtä päivää lyhyemmän ajan, se katsotaan akuutiksi kuluttaja-altistumiseksi. Kuluttajatuotteessa hyväksyttäviä riskinhallintatoimenpiteitä ovat lähinnä valmistajan tekemät tuotteen koostumukseen liittyvät toimet (mm. aineen % osuus tuotteessa, pakkauskoko).

Altistumista suositellaan lokakuun 2007 ohjeversion (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007) mukaan mallinnettavaksi EUSES-ohjelman tai ConsExpo 4.1:n avulla. Ohjeissa on lueteltu myös malleissa tarvittavat ensivaiheen (tier 1) lähtötiedot. ConsExpoa käytettäessä hengitystiealtistumisessa tulee valita välitön haihtuminen ja ilmanvaihtokerroin tulee olla nolla. Ihon kautta altistumisessa tulee ohjeen mukaan valita välitön leviäminen eli tuote levitetään yhdellä kertaa iholle tai migraatio, jolloin aine vapautuu tuotteesta välittömässä ihokontaktissa. Kuluttajan altistumista arvioitiin hankkeessa kahdessa käyttökohteessa ilmamittausten avulla. Kuluttajien lasinpesunesteen laimennusvaihetta mallinnettiin ConsExpon ja EUSES-ohjelman avulla kohdassa 8.1.

3.3 YMPÄRISTÖALTISTUMISEN ARVIOINNIN MENETELMÄT

Ympäristöaltistuminen perustuu päästönarviointiin ja jakaantumisen arviointiin. RIP 3.2-2:n mukaan arviointia tulisi tehdä EUSES ja TGD Exel-ohjelmilla. TDG Exel-ohjelma tarvitsee päästötietoja, toisin kun EUSES, joka käyttää oletusarvoja. EUSES-ohjelma on erittäin laaja ja sen käyttö vaatii hyvää perehtymistä ohjelmaan. Lokakuun 2007 toimeenpano-ohjeiden D-osan cTGD:n sivulla 12 (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007) on lueteltu myös EUSES -mallissa tarvittavat ensivaiheen (tier 1) lähtötiedot.

EUSES-malli laskee annettujen syöttötietojen pohjalta päästökemikaalin pitoisuusjakauman (PEC, Predicted environmental concentration) eri ympäristöosissa, joita ovat maa, makea vesi, merivesi, pohjavesi, sedimentti ja ilma. Näistä pitoisuusjakaumista voidaan edelleen johtaa eri ympäristöosis-

sa olevien eliöiden altistumismäärät. Tämän lisäksi malli arvioi syötettyjen toksisuustestitulosten ja arviointikertoimien perusteella kemikaalin haitattomat pitoisuudet ympäristöosissa (PNEC, Predicted No-Effect Concentration), jolloin haitallisia vaikutuksia ei siis oleteta esiintyvän. Malli vaatii syöttötietoinaan tietoa arvioitavasta kemikaalista, sen käytöstä sekä malliympäristöstä. Ohjelma sisältää paljon oletusarvoja esimerkiksi ympäristöoloista, jätevedenpuhdistamoista, alueen asukasmääristä ym. (Koskela, Seppälä et al. 2006).

Hankkeessa ympäristöaltistumisen arviointia tehtiin EUSES 2.0.3 -ohjelman avulla kahdessa skenaariossa, jotka olivat metanolin käyttö jätevedenpuhdistamon apuaineena ja lasinpesunestekäyttö.

3.4 IHMISEN EPÄSUORA ALTISTUMINEN YMPÄRISTÖN KAUTTA

Ihmisen epäsuoran altistumisen arvoina käytetään tässä hankkeessa WHO:n yhteenvetoraportin tietoja (WHO 1997). Niiden mukaan ilman taustametanolipitoisuudet ovat taajamissa ja niiden ulkopuolella välillä 3-60 µg/m^3. Ravinnosta saadaan myös metanolia. Sekä tuoreissa että purkitetuissa hedelmämehuissa on mitattu metanolia 1-140 mg/l. Oluista metanolia on mitattu 6-27 mg/l, viineistä 96-321 mg/l ja tislatusta alkoholista 10-220 mg/l. Tislatun alkoholin metanoli on lähtöisin raaka-aineen pektiinistä, jota pektiinimetylaasi -entsyymi hajottaa prosessin aikana. Metanolin ylin sallittu pitoisuus rypäleviinoissa (brändi) USA:ssa, Kanadassa ja Italiassa on 6-7 g/etanolilitra. Kuivatuista palkokasveista metanolia on analysoitu 1,5-7,9 mg/kg. Metanolia on löydetty myös useiden keitettyjen ruokien höyrystä. Aspartaami hydrolysoituu ruuansulatuskanavassa metanoliksi. Aspartaamipitoiset virvoitusjuomat sisältävät noin 555 mg aspartaamia litrassa, joka vastaa noin 56 mg metanolia litraa kohti eli noin 10 % aspartaamista muuttuu metanoliksi ruuansulatuskanavassa. Sekä metanoli että asetoni ja formaldehydi metaboloituvat elimistössä muurahaishapoksi. WHO:n mukaan muurahaishapon normaali taustapitoisuus veressä on 0,07-0,4 mM. Tupakansavututkimusten mukaan metanolia on tupakassa 180 µg/tupakka.

4 METANOLIN KÄYTTÖKOHTEET

4.1 METANOLIN KÄYTTÖ SUOMESSA

Vaarallisen aineen rekisteröijän tulisi tehdä REACH-asetuksen mukaan kuvaus kaikille rekisteröitäville käyttökohteilleen. Kemikaaliturvallisuusraportti ja altistumisskenaariot vaarallisen aineen tunnistetuille käytöille tehdään, mikäli valmistettavan tai maahantuodun aineen määrä ylittää 10 tonnia vuodessa. Rekisteröijillä on tavallisesti käsitys ainakin käyttöketjun alkupään käyttökohteista ja -määristä sekä tarvittavista riskinhallintatoimista. Tällainen tieto voidaan katsoa liikesalaisuuden piiriin kuuluvaksi. Hankkeen kohdeyrityksiltä, joissa teimme altistumismittauksia ja -arvioita, tietoa kerättiin liitteessä 2 esitetyn lomakkeen avulla. Saadun tiedon taso oli vaihteleva. Pääosin saatu tieto oli riittävä yksittäisen käytön alustavan altistumisskenaarion tekemiseksi työhygieenisen altistumisen osalta. Ympäristöpäästöjä tai ympäristöaltistumistietoja saatiin niukemmin.

Käyttökohteiden löytämisessä ja käyttömäärien suuruusluokan arvioinnissa käytettiin lisäksi yleisiä tietolähteitä, kuten tullitilaston tilastopalvelua ja STTV:n kemikaalirekisterin (KETU) tietoja ja tilastopalvelua. Suuntaa-antavat eri käyttökohteiden määrätiedot pohjautuvat tässä hankkeessa pääosin KETU-rekisterin tietoihin. Käyttökohteiden luettelo sekä mitattujen kohteiden altistumistiedot perustuvat Työterveyslaitoksen mittaus- ja lausuntorekistereihin. Käyttökohteita on lisäksi hahmoteltu Suomen kemianteollisuuden julkaiseman kirjan perusteella (Riistama, Laitinen et al. 2005).

On mahdollista, että rekisteröijällä ei ole kaikkia aineensa jatko- tai loppukäyttökohteita koskevia tietoja hallussaan. REACH-asetus onkin määritellyt jatkokäyttäjälle velvollisuuden välittää käyttönsä tiedoksi rekisteröijälle viimeistään 12 kk ennen kuin kyseisen aineen rekisteröinti päättyy, jotta se voitaisiin ottaa huomioon rekisteröinnissä (REACH-asetus, artikla 37). REACH:n periaatteiden mukaisesti tieto kulkee toimitusketjussa alaspäin rekisteröijältä jatko- ja loppukäyttäjälle sekä ylöspäin loppukäyttäjältä rekisteröijälle. Jos jatkokäyttäjän käyttö ei sisälly altistumisskenaarioihin tai aineen käyttöolosuhteet poikkeavat ehdotetuista, jatkokäyttäjä voi tehdä omasta käytöstään itse kemikaaliturvallisuusraportin, mikäli haluaa käyttää ainetta edelleen entiseen tapaan. Toimitusketjun loppupään käyttäjien kannattaa varmistaa myös valmistajalta, maahantuojalta tai jakelijalta että tieto käytöstä on tunnistettu.

Tullihallituksen tilastopalvelusta saatiin palveluna maahantuodut metanolimäärät vuosina 1990, 1995 ja 2001 - 2006 (Tullihallituksen tilastopalvelu 2006; Tullihallituksen tilastopalvelu 2007). Metanolin tuonti jakautui pääosin kahdelle nimikkeelle. Nimikkeet olivat 2905110 eli metyylialkoholi ja 38070090 eli panimopiki ja sen kaltaiset kolofoniin, hartsihappoihin tai kasvipikeen perustuvat valmisteet (puutervaöljyt, puukreosootti, raaka metanoli ja kasvipiki, paitsi puuterva). Lisäksi nimikkeellä 38159010 (eli katalyytit, jotka koostuvat etyylifosfoniumasetaatin metanoliliuoksesta) tuodaan joinakin vuosina metanolia. Taulukossa 1 on esitetty tuontitilasto kahden päänimikkeen mukaan. Päätuontimaan Venäjän osuus on esitetty erikseen.

Taulukko 1. Metanolin tuontimäärät vuosilta 1990, 1995 sekä 2001-2006 kahden päänimikkeen osalta (Tullihallituksen tilastopalvelu 2006; Tullihallituksen tilastopalvelu 2007).

vuosi	metanoli 29051100 kaikki maat, 1000 kg	metanoli 29051100 Venäjä 1000 kg	CN 38070090 kaikki maat 1000 kg	tuotu metanoli yhteensä 1000 kg
1990	83648	45545	28	83676
1995	97269	95113	133	97402
2000	127492	108916	40	127532
2001	126447	126343	108	126555
2002	204313	204282	1468	205781
2003	148027	147981	6501	154528
2004	142244	142196	6238	148482
2005	153306	153224	4137	157443
2006	478090	477961	10330	488420

Metanolin tuontimäärissä on ollut selvää nousua 2000 -luvulla. Vuosina 2004-2005 tuontimäärät ovat olleet keskimäärin 150 000 tonnia vuodessa. Vuonna 2006 metanolin tuonti lisääntyi Venäjältä. Vientitilastojen tietojen mukaan osa tästä noususta saattaisi selittyä sillä, että Suomeen tuotu metanoli olisikin ilmeisesti jatkanut matkaansa muihin EU-maihin (Tullihallituksen tilastopalvelu 2007).

Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus STTV ylläpitää kemikaalirekisterin tuoterekisteriä (KETU), joka sisältää tietoja Suomessa markkinoilla olevista kemikaaleista. Tiedot perustuvat kemikaalien valmistajien ja maahantuojien tekemiin kemikaali-ilmoituksiin. Tuoterekisterissä on tiedot yli 100 000 kemiallisesta tuotteesta. Näistä markkinoilla olevia tuotteita on tällä hetkellä lähes 30 000. KETU-rekisteriä käyttävät viranomaiset ja tutkimuslaitokset. Työterveyslaitos käyttää TietoEnatorin ePortissa olevaa tietokantaa. Yksittäisen valmisteen vuotuinen valmistus- tai maahantuontimäärä ei ole julkinen tieto, mutta sen sijaan valmisteiden määristä yhteenlasketut aineiden määrät ovat julkisia. Jos ainetta on kuitenkin vain kolmessa tai vähemmässä valmisteessa, ainemäärä ei ole julkinen (STTV 2004).

Tuoterekisterin mukaan metanoli kuuluu Suomessa tonnimääräisesti 20 eniten käytössä olevan aineen joukkoon (Top 20- aineet). Yleisimmät aineet, joiden pitoisuus valmisteessa on 90 % tai yli tonnimäärän mukaan, ovat myös suurelta osin samoja kuin Top 20 aineet (STTV 2004).

Valmistaja tai maahantuoja ilmoittaa KETU- rekisteriin vuosittain valmisteen käyttömäärät. Aineen pitoisuuden voi ilmoittaa pitoisuusalueena ja tällöinkin voi käyttää annettua jaottelua. Tarkan määrän ilmoittaa noin puolet toiminnanharjoittajista. KETU rekisterin luvut eivät siksi ole tarkkoja, vaan kuvaavat lähinnä suuruusluokkaa. Rekisteristä voidaan saada tilastopalveluna käyttötarkoituksen (taulukko 3) tai toimialakoodin (TOL) (taulukko 4) mukaan jaotellut metanolimäärät. Jos tuotteelle on ilmoitettu useampia TOL tai käyttötarkoituskoodeja laskennassa on laitettu summa kaikkien kohdalle, mikä aiheuttaa vääristymistä määrätiedoissa. Rekisteristä on kuitenkin saatavissa tarkempi kaikkia metanolia sisältäviä tuotteita koskeva määrätieto, joka on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. KETU-rekisterin määrätiedot kaikissa ilmoitetuissa metanolipitoisissa tuotteissa eri vuosina 2001 - 2006. Tuotteella tarkoitetaan sekä valmistettua että maahantuotua tuotetta (STTV 2007).

vuosi	tuotemäärä	tuote t	metanolia tuotteissa t
2001	362	4765898	539873
2002	371	417759	153370
2003	382	569313	145629
2004	402	575139	125148
2005	399	561647	116441
2006	468	614698	125819

Taulukko 3. KETU-rekisterin määrätiedot metanolipitoisista tuotteista ja metanolimääristä tuotteissa käyttötarkoituksen mukaan jaoteltuna vuonna 2006. Tuotteella tarkoitetaan sekä valmistettua että maahantuotua tuotetta (STTV 2007).

käyttötarkoitus	2006 tuotemäärä	2006 tuote t	2006 metanolia tuotteissa t	tuotteiden keskimääräinen metanolipitoisuus %
KETU rekisterin tieto v. 2006	468	614698	125819	
alla olevat tiedot yhteenlaskettuna	445+(vähint. 17)	754124	206933	
48 Liuottimet	28	82098	81669	100
55 Muut kemikaalit	71	69279	58239	84
5 Jäätymisenestoaineet	4	50011	50010	100
2 Liima- ja sideaineet	136	252180	5802	2
27 Polttoaineet	7	5096	4230	83
9 Puhdistus- ja pesuaineet	56	3780	1761	47
28 Polttoaineiden lisäaineet	7	167010	1680	1
39.1 Desinfiointiaineet ja yleiset biosidivalmisteet	10	62600	1424	2
39 Biosidivalmisteet	10	60121	1201	2
43 Prosessin säätäjät	5	1005	698	69
10 Väriaineet	8	401	153	38
34 Laboratoriokemikaalit	37	234	57	24
17 Sähköiset galvanointiaineet	5	10	5	50
39.4 Muut biosidivalmisteet	4	187	2	1
59 Maalit, lakat ja vernissat	16	30	1	3
14 Korroosionestäjät	14	62	1	2
61 Pintakäsittelyaineet	13	8	0	0
35 Voiteluaineet ja lisäaineet	7	12	0	0
39.2 Säilytysaineet	7	0	0	0
Muita käyttötarkoituksia 17 erilaista, joissa <4 tuotetta				
käyttötarkoituksia yhteensä 36				

Taulukko 4. KETU-rekisterin määrätiedot metanolipitoisista tuotteista ja metanolimääristä tuotteissa toimialakoodin mukaan jaoteltuna vuonna 2006. Tuotteella tarkoitetaan sekä valmistettua että maahantuotua tuotetta (STTV 2007).

TOL	Toimiala - ja käytettyjen tuotteiden käyttötarkoitukset	tuote- määrä	tuote t	meta- noli t
	KETU rekisterin tieto v. 2006	468	614698	125819
	alla oleva yhteenlaskettuna			173211
D	Teollisuus - lähes puolet metanolista liuotinkäytöstä	10	25	1
17	Tekstiilien valmistus -mm. polttoaineiden lisäaineita, kiinitysaineita, kyllästysaineita	10	22	10
202	Vanerin ja muiden puulevyjen valmistus -liima- ja sideaineita	51	177820	3963
203	Rakennuspuusepäntuotteiden valmistus -liima- ja sideaineita	9	2410	17
21	Massan, paperin ja paperituotteiden valmistus -muita kemikaaleja 4, loput biosidivalmisteita, säilytysaineita ja liima- ja sideaineita	10	759	8
211	Massan, paperin ja kartongin valmistus -mm. biosidejä, desinfiointiaineita ja säilytysaineita, liima- ja sideaineita, pelkistimiä	23	9300	26
212	Paperi- ja kartonkituotteiden valmistus, muut kemikaalit -liima- ja sideaineita	34	27260	1542
232	Öljytuotteiden valmistus (vuoden 2004 tieto) -polttoaineita, polttoaineiden lisäaineita ja muita kemikaaleja	4	166000	30370
24	Kemikaalien kemiallisten tuotteiden ja tekokuitujen valmistus -metanolimäärästä liuotinkäyttöä lähes kaikki	14	93815	32205
244	Lääkekemikaalien ja lääketuotteiden valmistus -desinfiointiaineita ja biosidivalmisteita, lääkkeitä ja niiden raaka-aineita, pelkistimiä ja muita kemikaaleja	6	1606	86
245	Pesuaineiden, kosmetiikka- ja toalettituotteiden valmistus -hajusteita, puhdistus- ja pesuaineita ja muita kemikaaleja	6	663	375
243	Maalien ja painovärien valmistus	5	121	75
246	Muu kemiallisten tuotteiden valmistus 1. ryhmä -liima- ja sideaineita, juoksuteaineet valussa ja liitoksissa, laboratoriokemikaalit, liuottimet, pinta-aktiiviset aineet ja muut kemikaalit	19	60730	51740
246	Muu kemiallisten tuotteiden valmistus 2. ryhmä -väriaineet, polttoaineiden lisäaineet, laboratoriokemikaalit, desinfiointiaineet ja biosidivalmisteet, valokuvauskemikaalit, stabilointiaineet, jäätymisen estoaineet, puhdistus- ja pesuaineet, liima- ja sideaineet, polttoaineet, reprograafiset aineet, liuottimet	34	112675	51768
268	Muu ei-metallisten mineraalituotteiden valmistus	5	29157	146
275	Metallien valu -metanoli pääosin liima- ja sideaineista	7	2210	15
28	Metallituotteiden valmistus	7	314	9
285	Metallien työstö ja päällystäminen -sähköiset galvanointiaineet, liima- ja sideaineet, maalit, lakat ja vernissat, pintakäsittelyaineet sekä muut kemikaalit	11	20	6
321	Elektronisten piirien ja muiden elektronisten osien -väriaineet, korroosionestäjät, sähköiset galvanointiaineet, pintakäsittelyaineet ja muut kemikaalit	8	100	15
341	Autojen valmistus -mm. korroosionestäjät, liuottimet	5	30	1
50	Moottoriajoneuvojen kauppa, huolto ja korjaus -puhdistus- ja pesuaineista suurin osa metanolista	12	232	128
502	Moottoriajoneuvojen huolto ja korjaus -suurin osa metanolista puhdistus- ja pesuaineista	36	760	375
503	Moottoriajoneuvon osien ja varusteiden kauppa -puhdistus- ja pesuaineita	5	322	114
516	Koneiden, laitteiden ja tarvikkeiden tukkukauppa -metanoli liuottimista, vähän väriaineista ja puhdistus- ja pesuaineista	8	13	6
73	Tutkimus ja tuotekehittelytoiminta -laboratoriokemikaalit	17	47	41
851	Terveydenhoitopalvelut, joissa metanoli laboratoriokemikaaleista, vähän puhdistus- ja pesuaineista tai muista kemikaaleista	13	114	14
99	Toimiala tuntematon	23	568	155
	Yllä toimialoja yhteensä 27, lisäksi muita toimialoja noin 40			

Yllä olevasta taulukosta 4 näkyvät suurimmat metanolin toimialat Suomessa. Metanoli voi olla tilastossa useaan kertaan, ensin teollisuuden käyttämänä raaka-aineena ja sitten valmiissa tuotteessa. Toisaalta KETU-rekisterin ilmoitusrajat määrätietojen ilmoittamisessa aiheuttavat poikkeamaa tullitilaston lukuihin verrattuna. TOL:n mukainen jaottelu on myös osittain harhaanjohtavaa, koska monet yritykset ilmoittavat TOL:ksi yrityksen toimialan, eikä sitä missä ilmoitettavaa tuotetta käytetään. Taulukosta voidaan kuitenkin saada suuruusluokat ja lukuja voidaan käyttää eri käyttökohteiden vertailuun. Taulukosta poimittiin seuraavia määrätietoja:
- Kemiallisten tuotteiden (TOL 246 1. ja 2.) ja öljytuotteiden (TOL 232) valmistus noin 130 000 tonnia
- Liuotinkäyttö noin 30 000 tonnia (TOL 24)
- Lääketeollisuuskäyttö noin 90 t (TOL 244)
- Laboratoriokäyttö noin 50 t (TOL 73 ja 851)

Päivittyvästä KETU-rekisteristä löydettiin ePortin kautta haettaessa (huhtikuu 2007) 522 käytössä olevaa valmistetta, jossa esiintyi metanolia. Näistä noin 100 tuotetta oli liima- tai sideaineita, 40 tuotetta biosidivalmisteita, mustesuihkuvärejä 9 ja maaleja ja maalinpoistotuotteita 28 valmistetta.

Hankkeessa kerättiin markkinoilla olevien lasinpesunesteiden käyttö-turvallisuustiedotteet. Metanolipitoisia tuulilasinpesunesteitä löytyi markkinoilta keväällä 2006 yhteensä 48 eri tuotetta. KETU-rekisteristä saatiin erillisenä palveluna näiden markkinoilla olevien lasinpesunesteiden rekisteriin ilmoitetut käyttömäärät. Rekisteristä löytyi 36 tuotteen tiedot syyskuussa 2006. Näitä metanolipitoisia lasinpesunesteitä käytettiin yhteensä 3534 tonnia, josta yhteenlaskettu metanolimäärä oli 1620 tonnia. Yllä olevassa taulukossa 4 tuulilasinpesunesteet on todennäköisesti sijoitettu eri toimialaluokkiin (mm. 50, 502) eikä kokonaismääräksi saada tämän jaottelun mukaan todellisuudessa käytössä olevaa koko määrää. Taulukon 3 mukaan vuonna 2006 pesu- ja puhdistusaineita ilmoitettiin rekisteriin 56 ja tuotteiden yhteenlaskettu käyttömäärä oli 3780 tonnia, josta metanolia oli 1761 tonnia. Huhtikuussa 2007 KETU-rekisteristä löytyi metanolipitoisia lasinpesunesteitä luultavasti jo kaikki markkinoilla olevat eli 48 tuotetta.

4.1.1 METANOLI FORMALDEHYDIN JÄÄMÄNÄ

Taulukosta 3 nähdään että vaikka liima- ja sideaineita on käytössä eniten (136 tuotetta) ja vuosittainen käyttömäärä on lähes 250 000 t, tuotteiden sisältämä metanolimäärä on vain 6000 t vuodessa. Metanoli onkin liima- ja sideaineissa (hartseissa) peräisin formaldehydistä, jota on käytetty hartsien valmistuksessa. Näitä liima- ja sideaineita on käytössä useilla ei toimialoilla. Tällaisia toimialoja ovat KETU-rekisterin mukaan mm.:
- vanerin ja puulevyjen valmistus sekä rakennuspuusepäntuotteiden valmistus
- puutavaran ja puutuotteiden valmistus sekä huonekalujen valmistus
- rakentamisen viimeistelytyöt
- massan, paperin ja kartongin valmistus
- metallien valu ja metallien työstö ja päällystäminen
- kemiallisten tuotteiden valmistus
- moottoriajoneuvojen huolto ja korjaus sekä moottoriajoneuvojen kauppa
- autojen ja perävaunujen valmistus sekä huoltamotoiminta
- muu ei-metallisten mineraalituotteiden valmistus (esim. mineraali- ja lasivillat)
- tekstiilituotteiden valmistus
- kumi- ja muovituotteiden valmistus

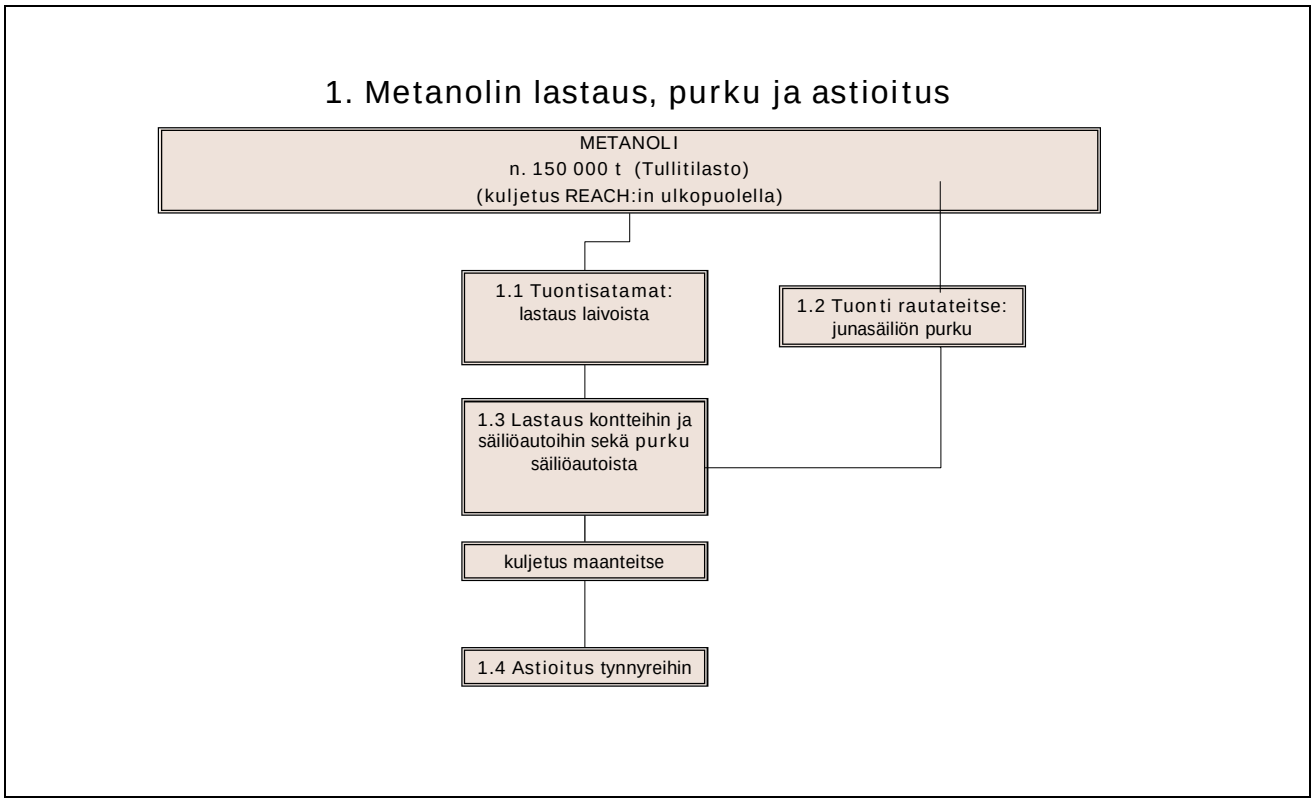
Lisäksi formaldehydiä käytetään muiden tuotteiden valmistukseen. Metanolin rekisteröinnissä tämä metanoli pitäisi ottaa huomioon, mikäli tuotteessa on valmisterajan 1 % ylittävä määrä metanolia. Mahdollisia formaldehydin käyttökohteita on hahmoteltu puukaavioon 2a (kohta 4.1.2).

4.1.2 TTL:N MITTAUSREKISTERI, METANOLIN KÄYTTÖ- JA ESIINTYMISKOHTEET JA PUUKAAVIO

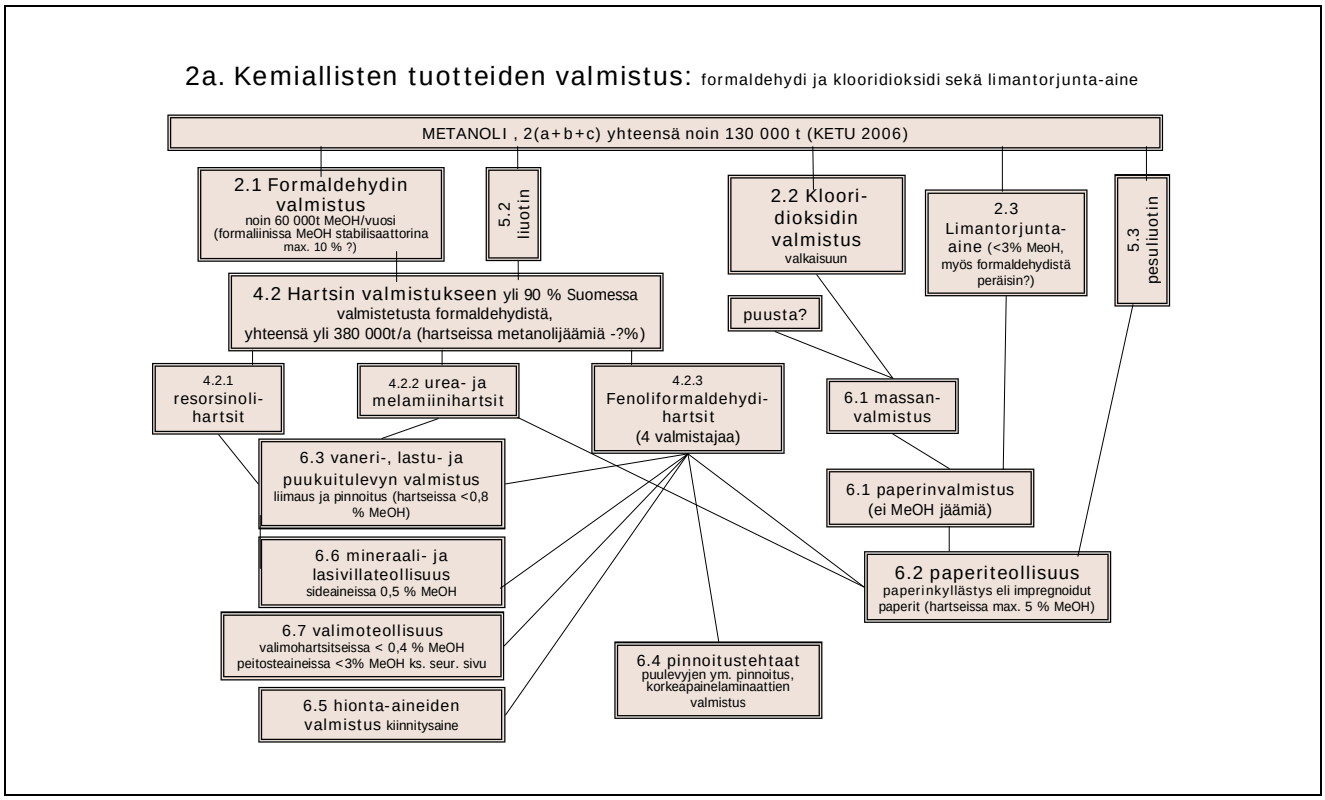
TTL:n mittausrekisterissä on ilman epäpuhtauksien tuloksia jopa 50 viimeisen vuoden ajalta. Mittausrekisterin tietoja vuosilta 1994-2003 (Heikkilä and Saalo 2005) sekä TTL:n lausuntotietokannan uudempia tietoja käytettiin apuna metanolin käyttö- ja esiintymiskohteiden kartoittamiseen sekä altistumistasojen arviointiin. Näiden tietojen sekä hankkeessa kerättyjen tietojen ja kirjallisuustietojen (Riistama, Laitinen et al. 2005) perusteella koottiin metanolin käyttö- ja esiintymiskohteet taulukkoihin (Liitteet 1a-1d). Altistumistasoja on arvioitu erikseen kussakin kategoriassa (kohta 8).

Yhteensä työperäisen metanolialtistumisen käyttö- tai esiintymiskohteita löytyi 55. TTL:n tai yritysten aiempien mittaustietojen perusteella käyttö- tai esiintymiskohteita löytyi 31. Uusia selvityksiä hankkeessa tehtiin 12 työperäisestä käytöstä ja kahdesta kuluttajakäytöstä. Kuluttajakäyttökohteita löytyi seitsemän. Lisäselvityksiä tehtiin neljässä vanhassa työperäisessä käyttökohteessa, joista oli vähän TTL:n mittausdataa. Lisäksi liitteen taulukkoihin 1a-1d otettiin mukaan 17 metanolin käyttö- tai esiintymiskohdetta, joista ei ollut altistumismittaustietoja. Kaikista käyttökohteista metanolin altistumisskenaarioihin otettiin tässä hankkeessa mukaan vain ne käytöt, joihin metanolia varsinaisesti myydään mukaan lukien metanolin lastaus- ja purkutyöt eli yhteensä 33 käyttökohdetta. Altistumisskenaariota ei tehty metanolia sisältävien tuotteiden käytölle, koska tietoa näistä käyttökohteista oli vähän. TTL:n vanhojen mittaustulosten mukaan metanolia on esiintynyt hartsin käytön yhteydessä mm. vaneri-, lastu-, kuitu- ja puulevyjen valmistuksessa sekä pinnoiteteollisuudessa ja valimoissa. Metanolin ilmapitoisuudet ovat olleet liimanlevitystyössä jopa 80 mg/m^3. Myös pinnoitetehtailla ja valimoissa on esiintynyt huomioitavia metanolitasoja. Sekä liimanlevitystyössä että pinnoitetehtaan ja valimon metanolimittauksissa voi olla mukana myös metanolin liuotinkäyttöä.

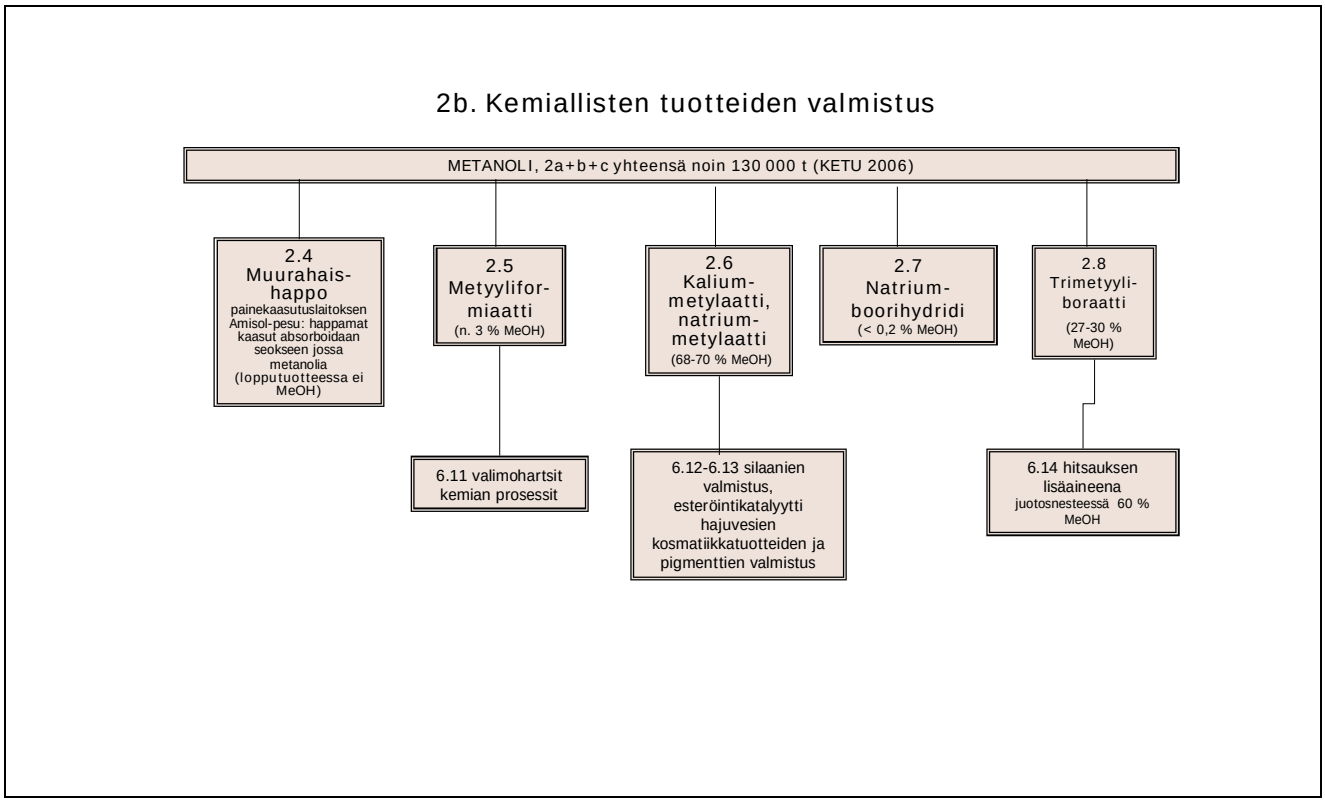
Metanolin käyttöketjua ja rekisteröintivelvollisuuksia havainnollistavat alla esitetyt puukaaviot (kuvat 1-9). Puukaavioissa on esitetty metanolin kaikki käyttöketjut kerättyjen tietojen perusteella. REACH:n mukaan rekisteröijän tulee kuvata oman tuotteensa käyttöketju, ei koko markkinatilannetta (ellei kyseessä ole kaikkien valmistajien tai maahantuojien konsortio). Kaavioissa on useita muitakin rekisteröitäviä aineita, kuten klooridioksidi, kalium- ja natriummetylaatti, trimetyyliboraatti ja MTBE. Vapautuksen rekisteröinnistä saattaa saada biodiesel, sillä nyt voimassaolevaan rekisteröinnistä vapautuksen saaneiden luetteloon (REACH-Asetuksen liite IV) sisältyvät mm. kookoksen, talin ja tyydyttämättömien rasvahappojen (C16-18 ja C18) metyyliesterit (Luhtanen 2007). Vaikka metanoli esiintyykin muiden rekisteröitävien aineiden käyttöketjussa, altistuminen metanolille pitäisi kuvata REACH-asetuksen mukaan läpi käyttöketjun nimenomaan metanolin altistumisskenaarioissa, vaikka tässä hankkeessa sitä ei olekaan tehty.



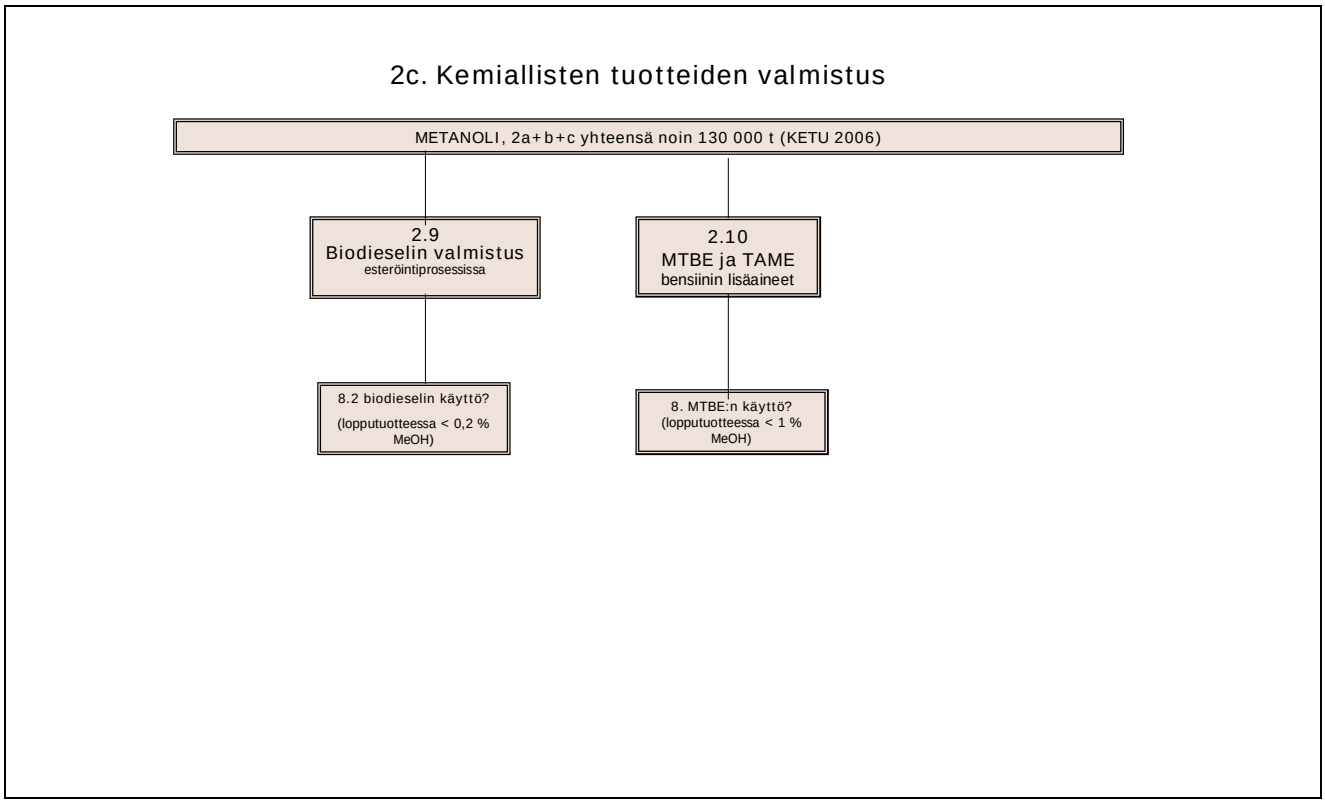
Kuva 1. Metanolin lastauksen, purun ja astioituksen käyttöketju.



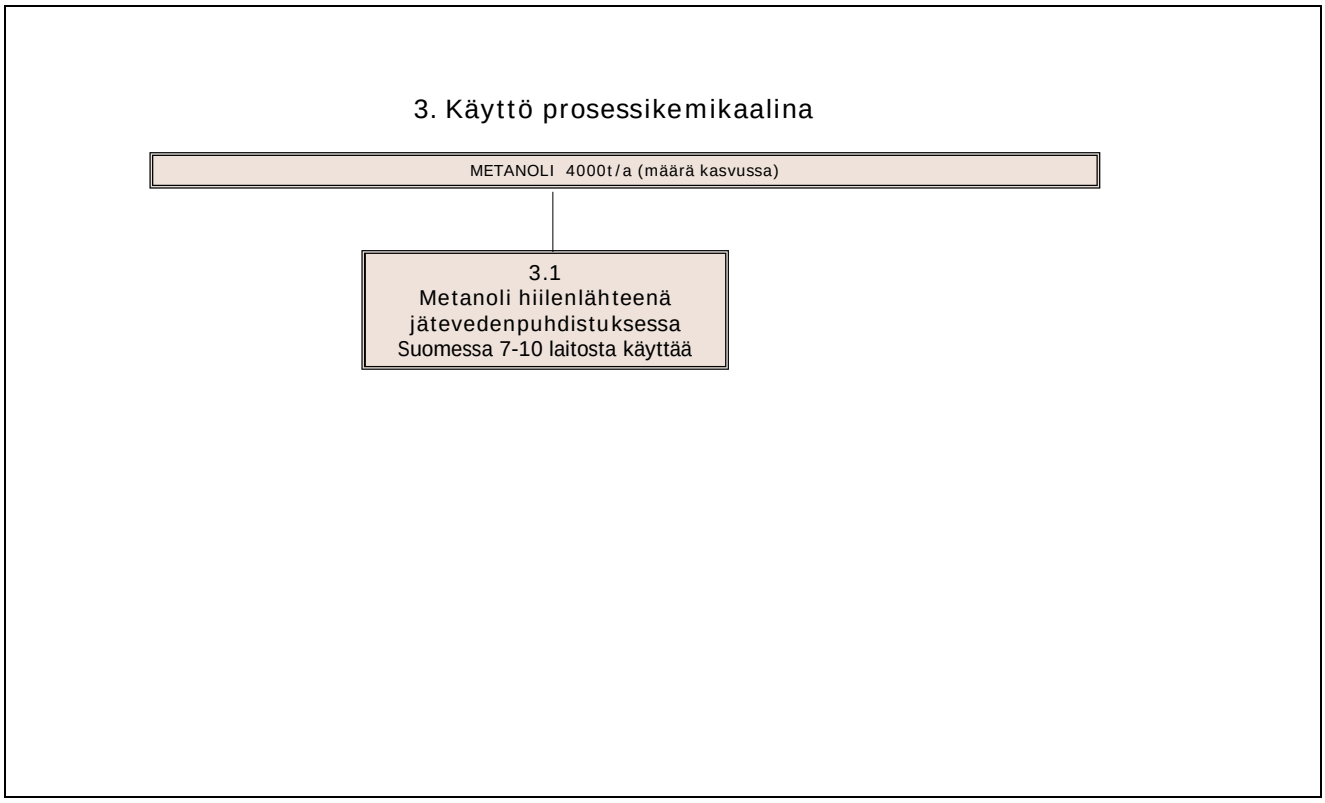
Kuva 2a. Kemiallisten tuotteiden valmistuksen käyttöketju formaldehydin, klooridioksidin ja limantorjunta-aineen valmistuksen sekä metanolin liuotinkäytön osalta näissä käyttöketjuissa.



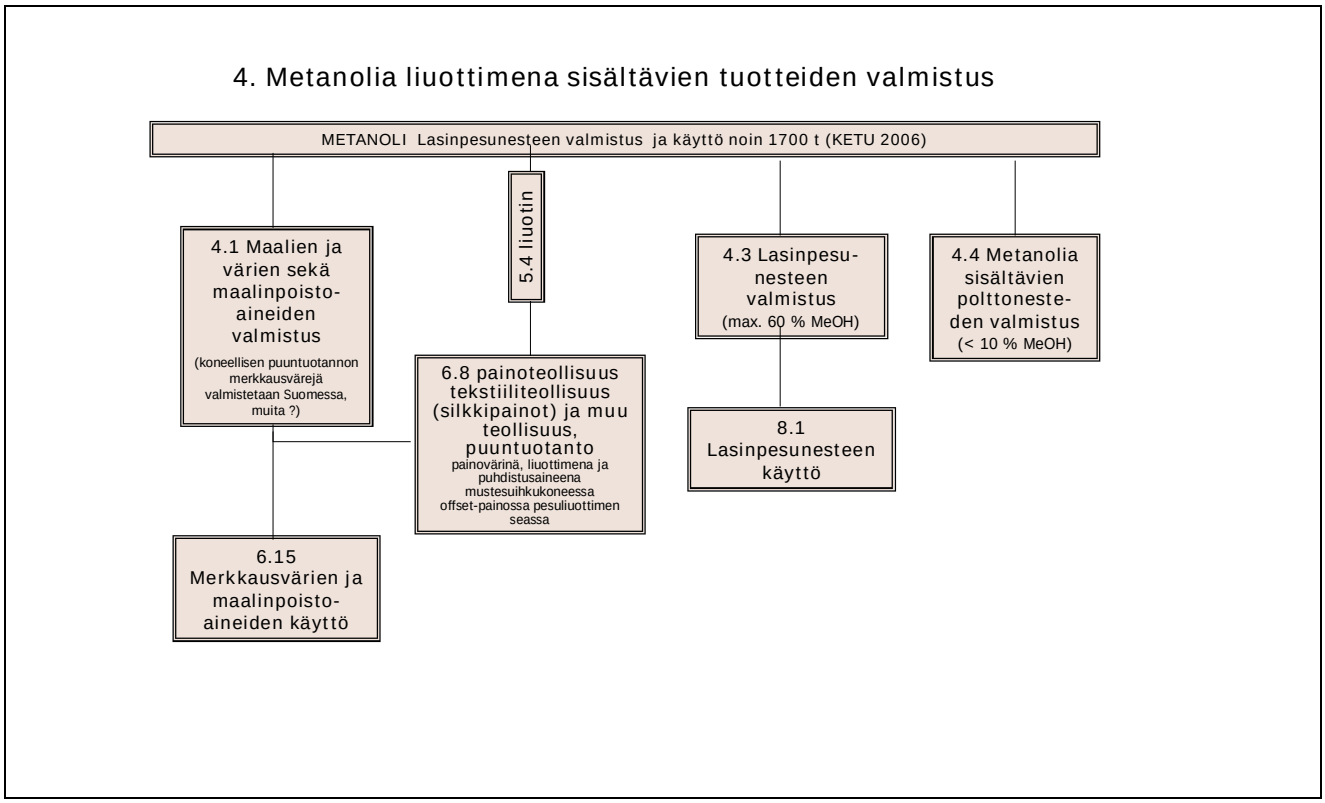
Kuva 2b. Kemiallisten tuotteiden valmistuksen käyttöketju muurahaishapon, metyyliformiaatin, kaliummetylaatin, natriummetylaatin, natriumboorihydridin ja trimetyyliboraatin valmistuksen osalta.



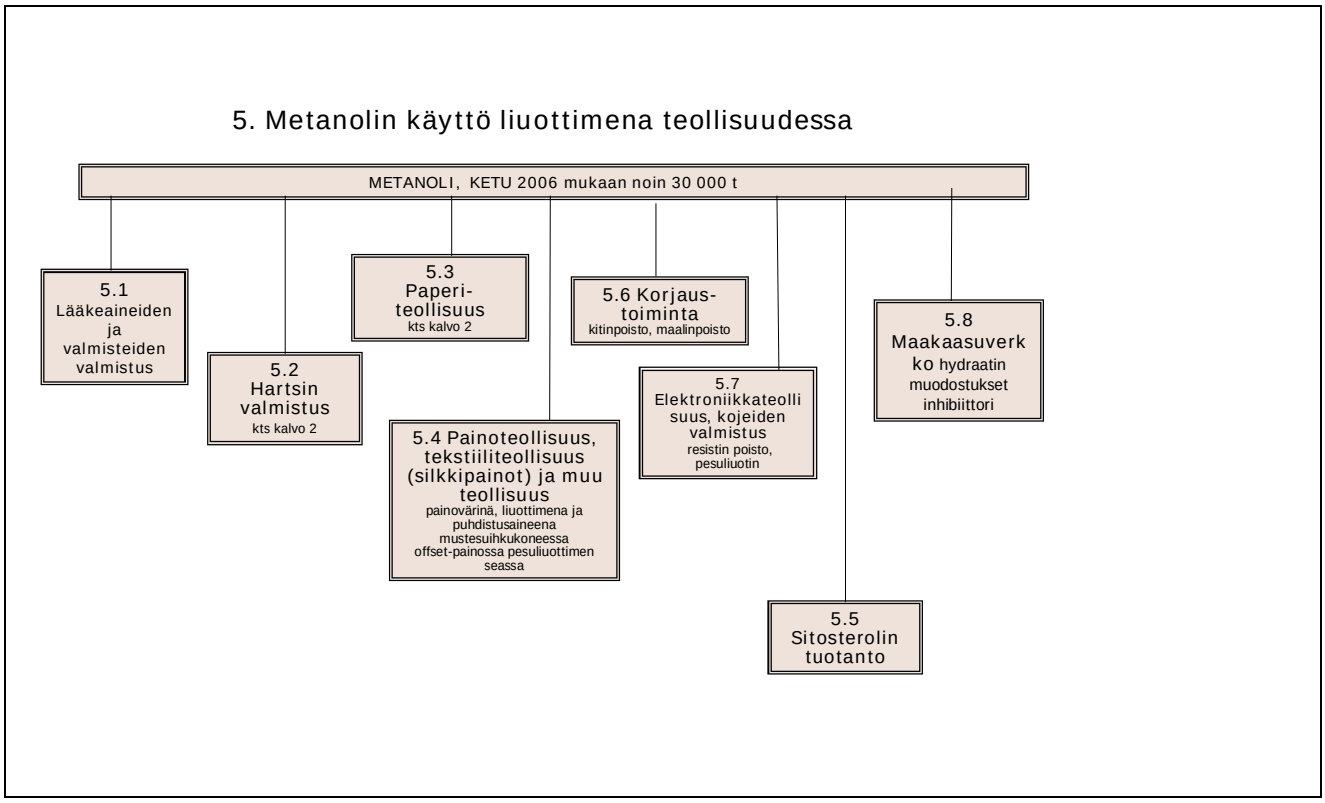
Kuva 2c. Kemiallisten tuotteiden valmistuksen käyttöketju biodieselin, MTBE:n ja TAME:n valmistuksen osalta.



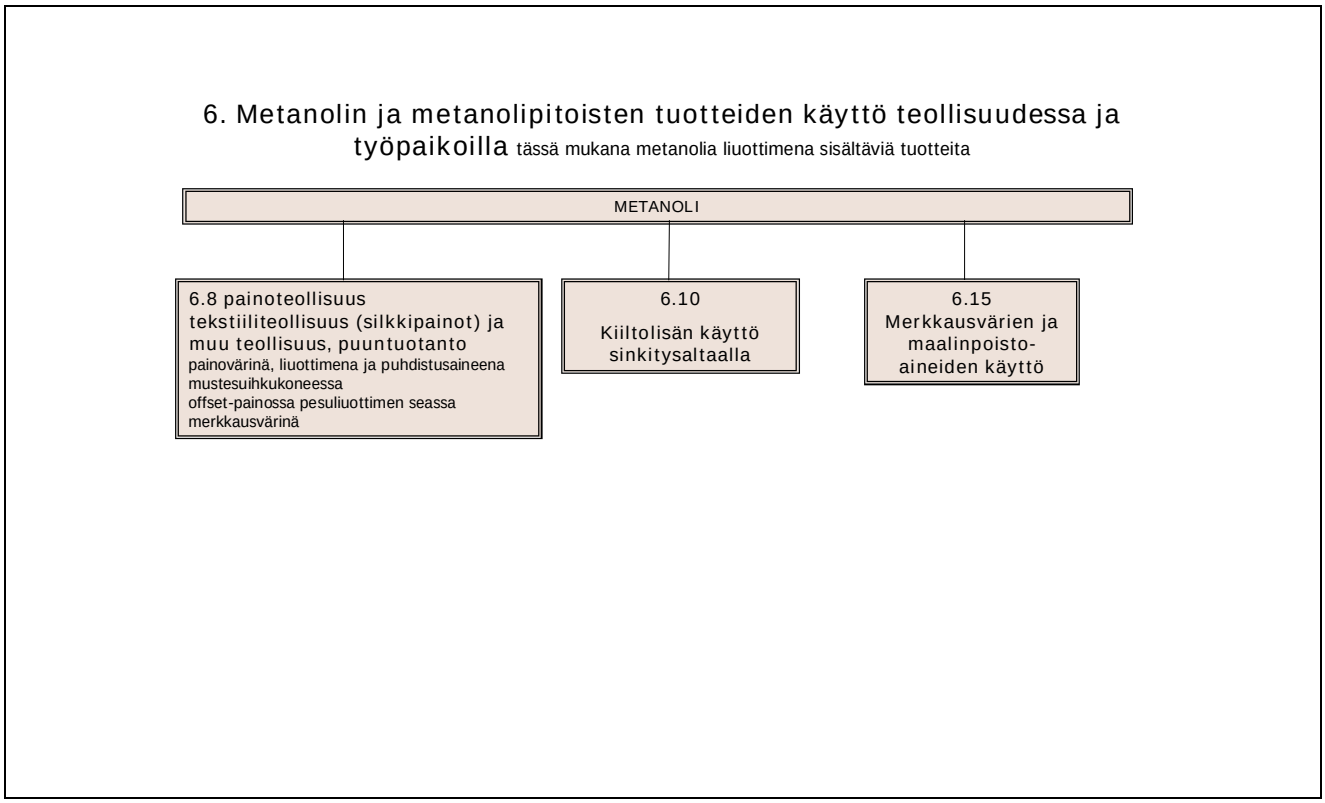
Kuva 3. Käyttöketju metanolin käytöstä prosessikemikaalina.



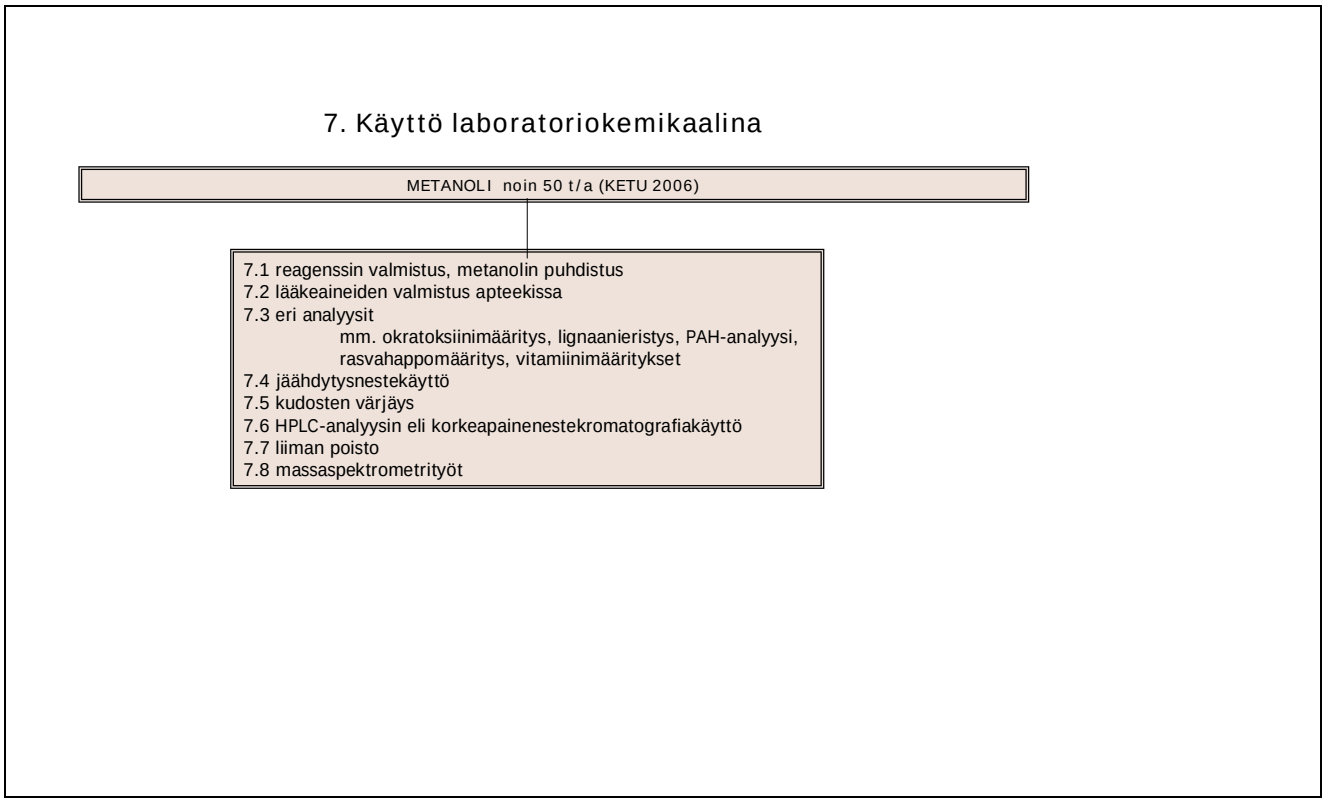
Kuva 4. Metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden (maalit, värit ja värinpoistoaineet, lasinpesunesteet ja polttonesteet) valmistuksen käyttöketju sekä metanolin liuotinkäyttö näissä käyttöketjuissa.



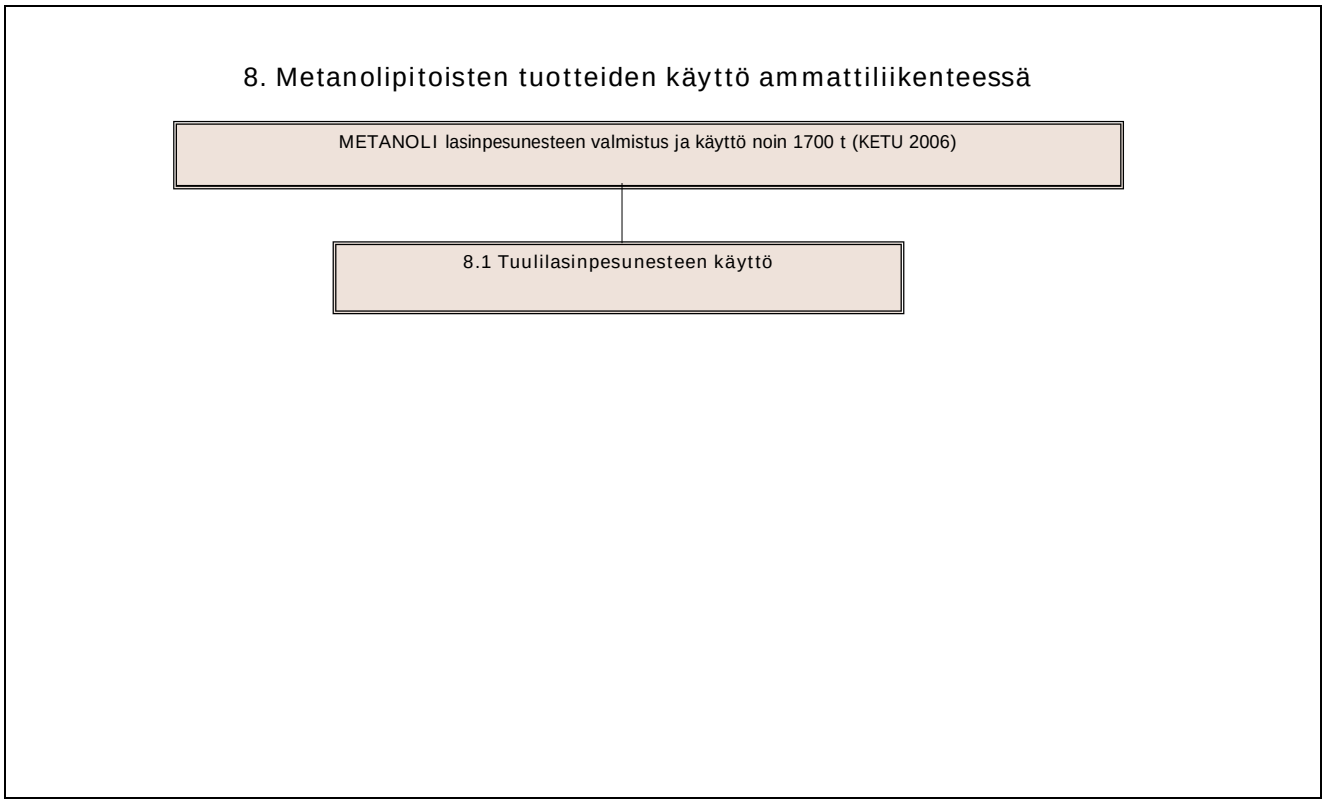
Kuva 5. Metanolin teollisen liuotinkäytön käyttöketjua.



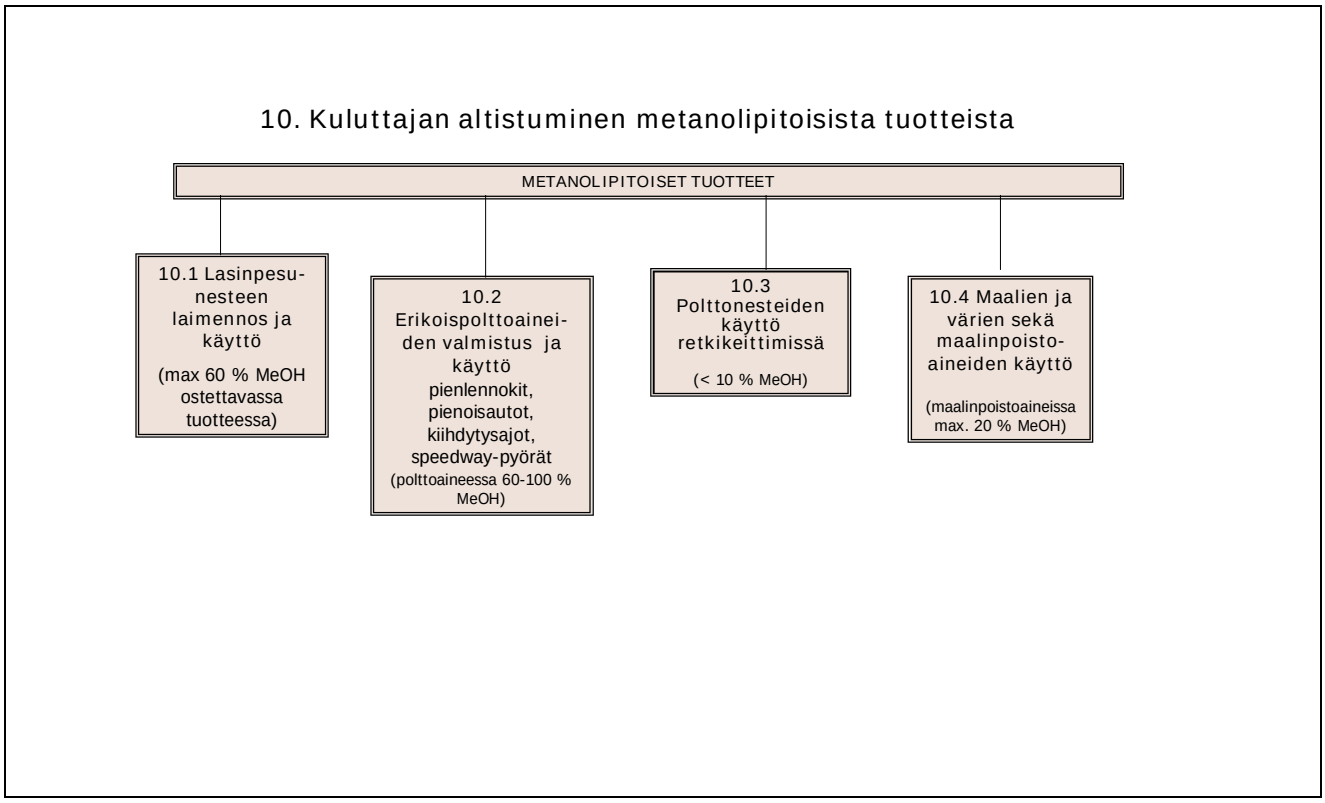
Kuva 6. Metanolipitoisten tuotteiden käyttöketjua niiden tuotteiden osalta, joissa metanoli on liuottimena (ei jäämänä) teollisuudessa ja työpaikoilla.



Kuva 7. Käyttöketju metanolin laboratoriokäytöstä.



Kuva 8. Käyttöketju metanolipitoisten tuotteiden käytöstä ammattiliikenteessä.



Kuva 9. Käyttöketju kuluttajan altistumisesta metanolipitoisille aineille.

4.2 ALTISTUMISSKENAARIOT ja -KATEGORIAT

REACH-asetuksen liitteen 1 kohtien 5.1.1. ja 5.2.2 mukaisesti altistumisskenaarioihin on sisällyttävä kaikki valmistus yhteisössä ja kaikki tunnistetut käytöt sekä tarvittaessa myös jätevaihe. REACH-asetus antaa myös mahdollisuuden yhdistää eri käyttökohteita tarkoituksenmukaisiksi käyttö- tai altistumiskategorioiksi. Tässä hankkeessa altistumisskenaarioita tehtiin yhteensä kymmenen, joista 5 oli useita käyttökohteita sisältäviä kategorioita ja loput tarkemmin yhdelle käyttökohteelle tehtyjä altistumisskenaarioita.

Kaikista käyttökohteista ei tehty altistumisskenaarioita, koska tarpeellisia tietoja ei ollut saatavilla. Tällaisia käyttöjä olivat mm. metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden valmistus (paitsi lasinpesunesteiden valmistus) ja metanolipitoisten tuotteiden käyttö teollisuudessa ja työpaikoilla. Näitä käyttökohteita on kuvattu tarkemmin liitteessä 1a kohdassa 4 ja liitteessä 1b kohdassa 6. On todennäköistä että metanolipitoiset muut aineet tuodaan Suomeen. Usein metanolia sisältävät tuotteet sisältävät myös muita rekisteröitäviä aineita. Tällaisen tuotteen valmistaja voi laatia tuotteen käyttäjille oman altistumisskenaarionsa, jossa on otettu huomioon kaikkien valmisteen sisältämien aineiden vaarat. Valmisteen altistumisskenaarion tekeminen ei kuitenkaan vapauta rekisteröijää tekemästä altistumisskenaariota kaikille käytöille. Valmisteen altistumisskenaarioon otetaan mukaan aineet, joiden luokitusrajat ylittävät REACH-asetuksen artiklassa 14 mainitut rajat. Nykyisellään metanolin alin raja määräytyy valmisterajan 1 % mukaisesti. Myös GHS asetusluonnoksen liitteissä on pitoisuusrajoina kohde-elintoksisille vaikutuksille esitetty 1 %:a. Ohjeita jatkokäyttä-jän toimista ja kemikaaliturvallisuusraportista on valmisteltu RIP 3.5-2-projektissa (RIP 3.5-2 SEG meeting 3 June 19 2007).

Kategorisoinnin perusteet täytyy REACHin mukaisesti kuvata lyhyesti. Metanolin kuljetus ei varsinaisesti kuulu REACH:iin mukaan, mutta lastaus- ja purkutyövaiheissa tapahtuu altistumista, joka olisi hyvä ottaa huomioon altistumisskenaarioita laadittaessa.

Metanolin käytöt kemiallisten tuotteiden valmistuksessa voidaan yhdistää omaksi käyttö- ja altistumiskategoriakseen, jonka alla eritellään eri valmistusprosesseissa toistuvia samanlaisia altistavia työvaiheita, jotka vaativat tarkemmin määriteltyjä riskinhallintatoimenpiteitä.

Metanolia käytetään liuottimena useissa eri kohteissa ja on tarkoituksenmukaista yhdistää tämä käyttötapa omaksi kategoriakseen. Tämän hankkeen jaottelussa on eritelty metanolin käyttö teollisena liuottimena uuttoprosesseissa omaksi kategoriakseen, koska näissä prosesseissa, etenkin lääketeollisuudessa, altistuminen on suurempaa ja tällöin tarvitaan tehokkaampia riskinhallintatoimia.

Metanolin käyttö laboratorioissa voidaan yhdistää omaksi käyttökategoriakseen, koska käyttömäärät yksittäisissä laboratorioissa ovat samaa suuruusluokkaa ja altistumisen hallintakeinot ovat samanlaisia eri laboratorioissa.

Loput työperäisen käytön kategoriat ovat tarkempia yhden käyttökohteen altistumisskenaarioita: metanoli hiilenlähteenä jätevedenpuhdistuksessa, metanoli-pitoisten lasinpesunesteiden valmistus ja metanolipitoisten tuotteiden käyttö ammatti-liikenteessä.

Kuluttajille laadittiin kaksi altistumisskenaariota tärkeimmistä metanolilähteistä: metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttö liikenteessä ja erikoispolttoaineiden käyttö.

Valmisteilla olevan altistumisskenaarioiden toimeenpano-ohjeen mukaan lokakuulta 2007 (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007) altistumisskenaarioille tulee laatia ns. lyhytotsikko, joka kuvaa lyhyesti aineen käyttöä ja toimii samalla altistumisskenaarion otsikkona. Lyhytotsikko koostuu 1) toimialan, 2) valmistetyypin ja 3) käyttö/työstötavan kuvauksesta sekä 4) aineen esiintyessä esineissä esineiden käyttötarkoituksesta. Alla olevaan taulukkoon on hahmoteltu toimeenpano-ohjeen lokakuun 2007 luonnoksen mukaisia lyhytotsikoita skenaarioille (tässä 3-portaisia, koska metanolin jatkokäytössä valmistetuissa esineissä ei esiinny metanolia). Mukaan on laitettu käyttötapakuvaukseen kuluttajakäyttö, vaikka se ei ohjeversiossa ollutkaan vielä mukana.

Taulukko 5. Hankkeessa muodostetut altistumisskenaariot (as) ja -kategoriat (ak) sekä *4 portainen kuvaus eli lyhytotsikko ohjeen (RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct 2007) mukaan (viimeisin porras, kemikaalin käyttö esineissä, on jätetty tässä tarpeettomana pois).

	Loppuraportin otsikko (ja mitä prosesseja ja käyttöjä tämä sisältää)	*Toimiala D-A.1 NACE 2007	*Valmistetyyppi D-A.2	*Käyttötapa D-A.3
1 ak	Metanolin kuljetuksen lastaus ja purkutyöt	H kuljetus ja varastointi	PC 35 pesu- ja puhdistusaineet, liuotintuotteet (raaka-aine ei sellaisenaan luettelossa)	PROC 8 Tuotteen tai valmisteen siirto/purku, isot säiliöt avotilassa. Teollisuus tai ammattikäyttö
2 ak	Metanoli lähtöaineena kemiallisten tuotteiden valmistuksessa: itse prosessi, kunnossapito, näytteenotto, astioitus ja jätteenkäsittely, metanolin regenerointi - formaldehydi, klooridioksidi - muurahaishappo, metyyliformiaatti - kalium-metylaatti, natriummetylaatti - natriumboorihydridi, trimetyyliboraatti - MTBE, TAME, biodiesel (RME ym)	20.1 Peruskemikaalien valmistus	PC 35 pesu- ja puhdistusaineet, liuotintuotteet (raaka-aine ei sellaisenaan luettelossa)	PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita. Teollisuuskäyttö
3 as	Metanoli hiilenlähteenä jätevedenpuhdistuksessa	E Vesihuolto ja jätevedenkäsittely	PC 37 vedenkäsittelykemikaali	PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita. Teollisuuskäyttö
4 as	Metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden valmistus: -lasinpesunesteiden valmistus	20.4 Puhdistus- ja kiillotustuotteiden valmistus		PROC 5 Valmisteiden tuotanto, sekoitus pienissä erissä. Teollisuuskäyttö
5 ak	Metanolin käyttö teollisena liuottimena uuttoprosesseissa	21 Lääkeaineiden ja valmisteiden valmistus sekä muita toimialoja	PC 9 maalit, päällysteet, täyttöaineet, silotteet, liuottimet	PROC 4 Käyttö pienissä erissä prosesseissa, joissa altistuminen mahdollista. Teollisuuskäyttö
6 ak	Metanolin käyttö liuottimena teollisuudessa eri toimialoilla - myös maakaasukäyttö tässä	20 Kemiallisten tuotteiden valmistus	PC 9 maalit, päällysteet, täyttöaineet, silotteet, liuottimet	PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita. Teollisuuskäyttö
7 ak	Metanolin laboratoriokäyttö - mm. ms-ajo, HPLC, kudosten värjäys, välinehuolto, rasvahappomääritykset, liimanpoisto, jäähdytyspisteen määritys, kromosomilaboratorion työt, filminkehityksen stabilointinesteenä	M Luonnontieteen ja tekniikan tutkimus	PC 21 laboratoriokemikaalit	PROC 15 Käyttö laboratorioreagenssina Ammattikäyttö
8 as	Metanolipitoisten tuotteiden käyttö ammattiliikenteessä -lasinpesunesteiden käyttö	G Moottoriajoneuvojen kauppa ja korjaus, T yksityisyrittäjien ja kotitalouksien yksityiskäyttö	PC 35 pesu- ja puhdistusaineet	PROC 11 Ruiskutusmenetelmät. Ammattikäyttö
9 as	Kuluttajien metanolipitoisten tuotteiden käyttö -lasinpesunesteiden käyttö	Z Kuluttajakäyttö	PC 35 pesu- ja puhdistusaineet	PROC 11 Ruiskutusmenetelmät. Kuluttajakäyttö
10 as	Kuluttajien metanolipitoisten tuotteiden käyttö -erikoispolttonesteiden käyttö	Z Kuluttajakäyttö	PC 13 polttoaine	PROC 16 Polttoainekäyttö, vähäinen altistuminen palamattomalle polttoaineelle. Kuluttajakäyttö

5 VAARANARVIOINTI

5.1 METANOLIN LUOKITUS JA OLEMASSA OLEVAT VERTAILUARVOT SEKÄ VIITEARVOT

5.1.1 LUOKITUS

Metanoli on tällä hetkellä EU:ssa luokiteltu ja merkitty seuraavasti:
F-helposti syttyvä, R11, (Helposti syttyvää)
T - Myrkyllinen, R23/24/25 (Myrkyllistä hengitettynä, joutuessaan iholle ja nieltynä.) ja R39/23/24/25 (Myrkyllistä: erittäin vakavien pysyvien vaurioiden vaara hengitettynä, joutuessaan iholle ja nieltynä.)

REACH:n ohella on EU:ssa valmisteltu globaalisti harmonisoidun luokitus- ja merkintäjärjestelmän (GHS) käyttöönottoa. EY-komissio on tehnyt asetuksesta ehdotuksen 27.6.2007 ja suunnitelma on, että uutta luokitus- ja merkintäasetusta tulisi noudattaa 1.10.2010 aineiden osalta ja 1.6.2015 seosten osalta. Uusi asetus muuttaa aineiden varoitusmerkinnät sekä aineiden vaaraominaisuuksia ja torjuntatoimenpiteitä kuvaavat vaara- ja turvalauseet. GHS-asetusehdotuksen liitteessä VI (European parliament and of the council 27.6.2007) on metanolille ehdotettu seuraavaa GHS:n mukaista luokitusta:

Flammable Liquid, category 2, vaaralauseke no H225 (Highly flammable liquid and vapour)
Acute Toxicity, category 3, vaaralausekkeet H331, H311, H301 (Toxic if swallowed, in contact with skin and if inhaled)
Single exposure target organ toxicity, category 1 vaaralauseke H370 (Causes damage to [specify target organs])

Tämän perusteella metanoliin liittyvät vaaramerkinnät, signaalisanat ja varoituslauseet ovat seuraavanlaiset:

Danger, Highly flammable liquid and vapour

Danger, Toxic if swallowed, in contact with skin and if inhaled*

Danger, Causes damage to [ocular system and blood acid-base balance**]

Näiden signaalisanojen (Danger) ja vaaralausekkeiden suomennoksia ei ole vielä julkaistu, minkä takia nämä esitetään englanniksi.

**asetusehdotuksessa ei kerrota mitä kohde-elimiä tulisi metanolin kohdalla mainita, näkövaikutukset ja happo-emästaseen muutokset on laitettu demonstraatiomielessä kuvaamaan sitä, mitä ne voisivat metanolin kohdalla olla.

Ympäristöluokittelua ei metanolille GHS-kriteerienkään mukaan tule.

5.1.2 TYÖHYGIEENISET VERTAILUARVOT ILMAN METANOLIPITOISUUKSILLE

Alla olevaan taulukkoon on koottu työhygieenisiä vertailuarvoja. Amerikkalainen valtion työhygieenikkojen yhdistys ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist) julkaisee vuosittain ohjearvonsa eli TLV -arvot (Treshold Limit Values) ilman epäpuhtauksien pitoisuuksille ja BEI-arvot (Biological Exposure Indices) biomonitoroinille. Ilman epäpuhtauksille esitetään työajalle laskettu keskipitoisuus TWA (time-weighted average, 8 tunnille työpäivälle ja 40-päiväiselle työviikolle laskettu pitoisuus) tai lyhyelle ajalle (15 min) laskettu STEL (short-term exposure limit) -pitoisuus.

Taulukko 6. ACGIH:n yhteenvedossa 2006 (ACGIH 2006) esitettyjä OEL (occupational exposure limits eli työhygieenisiä vertailuarvoja)-arvoja sekä metanolin IDHL (immediately dangerous to life and health eli välittömästi terveyteen vaikuttava pitoisuus) -arvo. Sulkuihin on laskettu toista yksikköä vastaavat arvot.

TWA ppm	TWA mg/m^3	STEL ppm	STEL mg/m^3	Maa vuosi	organisaatiot
200	(270)	250	(330)	Kanada (Alberta) 2003, Kanada British Columbia 2003, Austraalia 2005, Belgia 2006, Suomi 2005 (sama arvo 2007), Hong Kong 2002, Irlanti 2002, Japani 2007, Malesia 2000, Meksiko 2003, Uusi-Seelanti 2002, Quebec Kanada 2004, Etelä-Afrikka 2006, Espanja 2006, Ruotsi 2005, Iso-Britannia 2005	ACGIH 2006 USA NIOSH REL
200	(270)	-	-	USA OSHA 2005	
200	(270)	800	(1060)	Saksa 2005	
200	(270)	400	(530)	Hollanti 2006	
156	(207)	-	-	Brasilia 2006 (48 tunnin viikko)	
(18)	25	(37)	50	Kiina 2002	
(180)	250	(750)	1000	Tsekki 2004	
200	260	-	-		EU 2006
(75)	100	-	-	Norja 2003	
(75)	100	(225)	300	Puola 2005	
6000 ppm eli 7960 mg/m^3 IDLH (Immediately dangerous to life and health)					USA NIOSH

Raskaana oleville työntekijöille sovelletaan Suomessa erityisäitiysvapaaseen oikeuttavaa liuotinaineiden ilmapitoisuutta 10 % HTP-arvosta (HTP_{8h} ja/tai $HTP_{15\ min}$) (Taskinen, Lindbohm et al. 2006). Tästä saadaan metanolille 8 tunnin altistumisen arvoksi on 20 ppm ja 15 minuutin altistumisen arvoksi 33 ppm.

Muita vertaluarvoja löytyy CalEPA:n ja OEHHA:n määrittelemänä sekä kirjallisuusviitteestä Vyskocil (2000) ja niitä on koottu taulukkoon 7.

Taulukko 7. Muita vertailuarvoja

arvo	pitoisuus	viite
chronic inhalation reference exposure level (sen alapuolella ei odotettavissa terveysvaikutuksia)	10 mg/m^3	California Environmental Protection Agency (CalEPA)1999 http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/methanol.html
chronic toxicity, inhalation reference exposure level	4 mg/m^3	California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) 2006 http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/67561.pdf
acute toxicity, inhalation reference exposure level	28 mg/m^3	California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) 2006 http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/pdf/67561a.pdf
Reference concentration RfC (ulkoilmapitoisuus, jonka alapuolella haittavaikutuksia ei odoteta esiintyvän) acute (1 h) inhalation exposure	104,8 mg/m^3	(Vyskocil and Viau 2000)
Reference concentration RfC, chronic inhalation exposure	0,38 mg/m^3	(Vyskocil and Viau 2000)

5.1.3 BIOMONITOROINNIN VIITEARVOT

Taulukko 8. Biomonitoroinnin viitearvot

Suure	ohjearvo	Ohjearvon antaja
Metanoli virtsassa	15 mg/l (vuoron lopussa) eli 470 µmol/l BEI (Biological Exposure Indices)	ACGIH 2005
Metanoli virtsassa	30 mg/l (vuoron lopussa) BAT (biological tolerance value)	Saksa
Metanoli virtsassa	Virtsan metanolille ei ole Suomessa viitearvoa. Ehdotettu altistumattomien viiteraja on 170 µmol/l ja raskaudenaikainen raja 200 µmol/l.	Suomi TTL
Muurahaishappo virtsassa	Altistumattomien viitearvo 70 mmol/mol kreatiniinia. Toimenpideraja 200 mmol/mol kretiniinia. Raskaudenaikainen raja muurahaishapolle on 90 mmol/kreatiinia.	Suomi TTL

Seurantamittaukset eivät ole tarpeen jos virtsan metanolipitoisuus on alle 170 µmol/l ja jos tuotannossa tai suojautumisessa ei tapahdu olennaisia muutoksia. Muurahaishapon osalta tilanne on sama jos 70 mmol/mol kreatiniinia ei ylitetä.

5.2 DNEL-ARVOJEN PERUSTEET JA ASETTAMINEN

Rekisteröinnin yhteydessä aineen rekisteröijä (esim. maahantuoja) laatii REACH-altistumisskenaariot, joissa verrataan altistumista vaikutuksettomaan altistumistasoon (DNEL eli derived no effect level) ihmisten terveydelle aiheutuvan vaaran arvioinnissa ja ympäristövaarojen arvioinnissa ennakoituun vaikutuksettomaan pitoisuuteen (PNEC eli predicted no effect concentration). Ohessa on tarkasteltu DNEL-arvon johtamista nykyisten REACH-ohjeiden mukaisesti.

DNEL-arvo tulee sanoista derived-no-effect-level ja tarkoittaa annosta millä ei enää ole odotettavissa vaikutuksia ihmisissä. Sen asettamisessa käytetään hyväksi olemassa olevaa tietoa toksisista

vaikutuksista ihmisissä ja eläinkokeissa sekä arviointikertoimia kattamaan esimerkiksi tiedon rajallisuudesta johtuvaa epävarmuutta. Koska tämä tutkimus painottuu altistumisen selvittämiseen ja altistumisskenaarioiden luomiseen metanolille, ei tässä yhteydessä tehdä kattavaa vaaraominaisuuksien kuvausta vaan keskitytään kuvaamaan olemassa olevien yhteenvetoraporttien pohjalta oleellisimmat tiedot metanolin toksisuudesta, joiden pohjalta asetetaan tässä tutkimuksessa käytettävät alustavat DNEL-arvot. Varsinainen rekisteröinnissä käytettävä DNEL metanolille asetetaan metanolin rekisteröijien (tai heidän muodostamansa konsortion) toimesta rekisteröintivaiheessa. Siinä tullaan käyttämään samoja, yleisiä riskinarvioinnin periaatteita ja REACH-ohjeistuksia kuin tässä tutkimuksessa käytettävien DNEL-arvojen asettamisessa, mutta riippuen mm. siitä, mitkä tutkimukset valitaan avaintutkimuksiksi ja millaisia arviointikertoimia rekisteröijät päätyvät käyttämään lopulliset DNEL:t saattavat poiketa tässä esitetyistä.

DNEL-arvon suuruuteen vaikuttaa suuresti se, mikä valitaan kriittiseksi tutkimukseksi jota käytetään DNEL-arvon arviointiin ja toisaalta se, millaisia arviointi- tai epävarmuuskertoimia käytetään. Haluttaessa olla varmasti turvallisella puolella käytetään suurempia arviointikertoimia, mutta monesti pienempienkin arviointi-kertoimien käyttö on täysin perusteltavissa, jolloin päädytään korkeampaan raja-arvoon. DNEL ei olekaan (kuten eivät muutkaan raja-arvot) mikään absoluuttinen raja riskin ja ei-riskin välillä vaan se on arvo, jonka alapuolella oltaessa ainakin arvioinnin tekijä on ollut suhteellisen vakuuttunut siitä, että ollaan turvallisella tasolla. Raja-arvoa asetettaessa ja arviointikertoimien suuruuksia mietittäessä otetaan huomioon paitsi tiedot aineen kriittisistä vaikutuksista ja annos-vastesuhteista, myös olemassa olevaan tietoon liittyvät epävarmuudet. Mikäli olemassa olevaan tietoon vaikutuksista ja niiden annosvastesuhteisiin liittyy merkittäviä epävarmuuksia, voidaan arviointikertoimia suurentaa kattamaan tätä epävarmuutta.

Aineesta ja sen käytöistä riippuen DNEL-arvoja joudutaan asettamaan yksi tai useampia ottaen huomioon eri altistuvat populaatiot ja eri altistumistavat. Yleensä työntekijöille ja muulle (ympäristön kautta) altistuvalle populaatiolle asetetaan omat DNEL-arvot. Lisäksi erityisesti työntekijöiden kohdalla on usein tarpeen asettaa DNEL-arvot sekä akuutille että pitkäaikaiselle altistumiselle. Samoin saattaa olla tarpeen asettaa DNEL-arvot eri altistumisreiteille (ihon kautta tapahtuva altistuminen, hengitystiealtistuminen).

Kun ajatellaan työntekijän hengitystieperäistä altistumista viimeisimpien ohjeistuksien mukaan DNEL:nä voidaan käyttää myös EU:n Neuvoston direktiivin 98/24/EC mukaisesti (Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998) asetettuja OEL-arvoja (indicative occupational exposure limits (IOELVs), ellei ole uutta tieteellistä näyttöä osoittamaan, ettei kyseinen arvo anna riittävää suojaa työntekijöille (RIP_3.2-2_SEG_5_19_COM_note_DNEL_and_OEL.doc 2007). Metanolille tällainen arvo on EU:ssa asetettu tasolle 260 mg/m^3 8 tunnin mittaiselle altistumiselle. Hetkellisen altistumisen arvoa ei EU ole asettanut.

Tässä hankkeessa alustavat DNEL-arvot on asetettu seuraaville tapauksille:

- työntekijän akuutti (hetkellinen) altistuminen (iho- ja hengitys)
- työntekijän pitkäaikainen altistuminen (iho- ja hengitys)
- kuluttajan hetkellinen altistuminen (iho- ja hengitys)
- kuluttajan pitkäaikainen altistuminen (hengitys)

Kuluttajat altistuvat metanolille epäsuorasti myös esimerkiksi ravinnon kautta, mm. hedelmämehut tai alkoholijuomat sisältävät metanolia, ja lisäksi esimerkiksi makeutusaine aspartaamista muuttuu suolistossa 10 % metanoliksi. Nämä vaikuttavat ihmisen veren taustapitoisuuksiin, mutta tämän altistumisen tarkastelu ei kuulu tässä hankkeessa kuvattuihin altistumisskenaarioihin. Muutoin metanolille suun kautta altistuminen liittyy metanolin väärinkäyttöön ja onnettomuustapauksiin, eikä

väärinkäytön tarkastelu myöskään kuulu altistumisskenaarioihin. Tästä syystä ei oraalista DNEL:iä metanolille aseteta. Yhteenveto DNEL-arvoista oheisessa taulukossa 9. Perustelut arvoille on esitetty kappaleissa 5.2.3- 5.2.6.

Taulukko 9. Tässä hankkeessa asetetut DNEL:t

Altistumistapa	Työntekijä	Kuluttaja
Hetkellinen (15 min) hengitystieperäinen altistuminen (systeemiset vaikutukset)	DNEL=270 mg/m3	DNEL=232 mg/m3
Hetkellinen ihon läpi tapahtuva altistuminen	DNEL=1,2 mg/kg (max 15 min altistuminen, yhteenlaskettu max ihoaltistuminen vuorokaudessa DNEL=9,6 mg/kg)	DNEL=1,2 mg/kg (hetkellinen max 15 min altistuminen)
Hetkellinen kokonaisaltistuminen	DNEL=1,2 mg/kg	DNEL=1,2 mg/kg
Akuutit paikalliset vaikutukset (iho/hengitystiet)	Kriittinen vaikutus aiheutuu imeytymisestä ihon läpi tai hengitysteistä verenkiertoon. Tästä syystä paikallisille vaikutuksille (iho/hengitystiet) ei aseteta DNEL-arvoa.	Kriittinen vaikutus aiheutuu imeytymisestä ihon läpi tai hengitysteistä verenkiertoon. Tästä syystä paikallisille vaikutuksille (iho/hengitystiet) ei aseteta DNEL-arvoa.
Akuutti suun kautta tapahtuva altistuminen	Ei relevantti. Liittyy metanolin väärinkäyttöön.	Ei relevantti. Liittyy metanolin väärinkäyttöön.
Pitkäaikainen hengitystieperäinen altistuminen (systeemiset vaikutukset)	DNEL= 67,5 mg/m3 (4 h/vrk)	DNEL= 27 mg/m3 4 h/vrk altistumiselle (lasinpesunestekäyttöskenaario); jatkuvalle ympäristöperäiselle altistumiselle DNEL= 4,5 mg/m3
Pitkäaikainen ihon läpi tapahtuva altistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	ei relevantti
Pitkäaikainen kokonaisaltistuminen (mg/kg/vrk)	DNEL= 9,6 mg/kg	ei määritetty, koska tälle arvolle ei nyt esitetyissä altistumisskenaarioissa ollut tarvetta
Pitkäaikainen suun kautta tapahtuva altistuminen	Ei relevantti altistumisskenaarioiden kannalta.	Ei relevantti altistumisskenaarioiden kannalta.
Pitkäaikaiset paikalliset vaikutukset	Kriittinen vaikutus aiheutuu imeytymisestä ihon läpi tai hengitysteistä verenkiertoon. Tästä syystä paikallisille vaikutuksille (iho/hengitystiet) ei aseteta DNEL-arvoa.	Kriittinen vaikutus aiheutuu imeytymisestä ihon läpi tai hengitysteistä verenkiertoon. Tästä syystä paikallisille vaikutuksille (iho/hengitystiet) ei aseteta DNEL-arvoa.

Metanolin myrkyllisyyttä ja sen annos-vastesuhteita on pohdittu mm. metanolin HTP-perustelumuistiossa (Ketsu 2006) , IPCS:n metanolia käsittelevässä Environmental Health Criteria -dokumentissa (WHO 1997) ja NTP-CERHR:n asiantuntijaryhmän raportissa (NTP-CERHR 2003), sekä hollantilaisen DECOS-asiantuntijaryhmän kannanotossa metanolin lisääntymismyrkyllisyydestä (DECOS 2006) ja OECD:n SIDS-raportissa (OECD 2004), joissa kuvattuja tietoja käytetään hyväksi asetettaessa metanolille tässä tutkimuksessa käytettävä DNEL-arvo.

5.2.1 METANOLIN TOKSIKOKINETIIKASTA

Metanoli imeytyy elimistöön täydellisesti. Metanolin toksikokinetiikassa on merkittäviä eroja ihmisten ja tavallisesti koe-eläiminä käytettävien jyrsijöiden välillä, jotka tulevat esille altistuttaessa korkeammille metanolipitoisuuksille.

Hortonin ja kumppaneiden (Horton, Higuchi et al. 1992) tutkimusten mukaan veren metanolipitoisuudet nousevat samalla tavalla lineaarisesti rotilla, apinoilla ja ihmisillä aina altistuttaessa ilman metanolipitoisuuksille jotka ovat tasoa 1200 ppm (1500 mg/m3) 6 h ajan. Tätä suuremmilla annostasoilla rotilla ja hiirillä veren metanolipitoisuudet lähtevät eksponentiaaliseen nousuun, kun taas ihmisillä nousu jatkuu lineaarisena. Täten siis jyrsijät voivat olla herkempiä saamaan itse metanolista johtuvia toksisia vaikutuksia tätä annostasoa suuremmilla annoksilla. Ihmisillä puolestaan suurilla altistumistasoilla alkaa tapahtua metanolin aineenvaihduntatuotteen, formaatin, kertymistä elimistöön, josta seuraa toisenlaiset, metanolimyrkytyksissä esille tulevat tyypilliset oireet. Formaatin kertymistä on kädellisillä havaittu tapahtuvan vasta metanoli-altistumisella > 500 mg/painokiloa kohden (OECD 2004). Hengitystiealtistumisessa Hortonin (Horton, Higuchi et al. 1992) tutkimuksessa apinoilla ei mitattavissa olevaa metanolin tai formaatin kertymistä havaittu edes altistettaessa apinoita 2000 ppm:lle 6 h/päivä, 5 päivää/vk 1-2 viikkoa. Ihmisillä tiedetään tutkimusten perusteella, ettei 200 ppm:n pitoisuuksissa formaattipitoisuuksissa tapahdu nousua (Lee, Terzo et al. 1992; Franzblau, Lee et al. 1993; D'Alessandro A and CE 1994)

Toksikokinetiikasta pienemmillä altistumistasoilla hengitysteitse on huonosti tietoa. Hortonin (Horton, Higuchi et al. 1992) tutkimuksessa ei havaittu merkittävää veren metanolipitoisuuden nousua apinoilla altistettaessa niitä 50 ppm pitoisuuksille 6 tuntia. Myös ihmisiltä tieto on vähäistä hengitystiealtistumisesta pienillä pitoisuuksilla. 260 mg/m3 (200 ppm) altistuttaessa veren metanolipitoisuudet nousivat koehenkilöillä työpäivän mittaisessa altistumisessa noin nelinkertaisiksi, 1.8-1.9 mg/l tasolta noin 8 mg/l tasolle (Lee, Terzo et al. 1992). Pienempien altistumistasojen vaikutuksesta veren metanolipitoisuuksiin ei ole tutkimuksia ihmisillä.

Altistumattomilla työntekijöiden virtsan keskimääräinen muurahaishappoeritys (U-Formia) on 55 mmol/mol kreatiniinia. Altistumattomien viiterajaksi on asetettu 70 mmol/mol kreatiniinia, joka huomioi myös altistumattomien työntekijöiden muurahaishappopitoisuuksien vaihtelut, siten että vain 5 % mitatuista tuloksista antaa väärän positiivisen tuloksen. Virtsan muurahaishapon toimenpideraja on 200 mmol/mol kreatiniinia mitattuna 16 tuntia altistumisen päätyttyä, mikä vastaa kahdeksan tunnin hengitystiealtistumista metanolin HTP-pitoisuudelle 270 mg/m^3 (200 ppm) (Liesivuori and Savolainen 1987).

Normaaliväestön veren metanolipitoisuudet vaihtelevat mm. nautitusta ravinnosta riippuen, mutta ovat yleensä tasoa 0,32-2,61 mg/l (Sedivec, Mraz et al. 1981). Metanolin saanti normaalilähteistä (ruoka, juoma) on yleensä reilusti alle <10 mg/painokiloa kohti (WHO 1997). Davoli (Davoli, Cappellini et al. 1986) tutkimuksen mukaan annettaessa koehenkilöille suun kautta yksittäinen annos aspartaamia 500 mg vastaten 50 mg metanoliannosta (< 1 mg/painokiloa kohti), nosti se veren metanolitasoa keskimäärin 1 mg/l.

Metanoli imeytyy ihon läpi. Keskimääräinen ihonläpi imeytymisvauhti on metanolilla raportoitu olevan 0,135±0,062 mg/cm2*min (Batterman and Franzblau 1997) tai 0,192 mg/cm2*min (Dutkiewicz, Konczalik et al. 1980). Dutkiewick ym., 1980 arvioi että yhden käden altistuminen metanolille 2 minuutin aiheuttaa 170 mg systeemisen metanolialtistumisen, joka vastaisi samaa kuin altistuminen 8 h 50 mg/m^3 (38 ppm) pitoisuudelle hengitysteitse. Battermanin & Franzbaun (1997) mukaan käden liottaminen 100 % metanolissa 15 min aiheuttaa samanlaisen altistumisen me-

tanolille kuin 8 tunnin 400 ppm:n metanolialtistuminen hengitysteitse, johtaen veren metanolipitoisuuksiin 11 mg/L.

5.2.2 METANOLIN KRIITTISET TOKSISET VAIKUTUKSET

Ihmisaltistumisista peräisin olevan kokemusperäisen tiedon perusteella metanolin kriittinen toksinen vaikutus on sen akuutisti myrkylliset vaikutukset ja vaikutukset keskushermostoon, jotka ovat pääasiassa epäspesifisiä palautuvia keskushermosto-oireita. Suurin osa tiedosta tulee myrkytystapauksista, joissa metanoli on nautittu suun kautta, mutta kirjallisuudessa on raportoitu myös suuriannoksisen iho/hengitystieperäisen altistumisen aiheuttamia akuutteja myrkytystapauksia (Downie, Khattab et al. 1992). Pitkäaikainen altistuminen hengitysteitse matalemmillekin pitoisuuksille kuten 800-3000 ppm voi aiheuttaa metanolimyrkytyksen (IPCS International Programme on Chemical Safety 2001). Toisaalta pitkäaikaisen altistumisen ilman akuutteja myrkytysoireita ei ole osoitettu aiheuttavan erityisiä pysyviä kohde-elinmyrkyllisiä vaikutuksia, vaikka yksittäisissä tapausselostuksissa onkin epäilty yhteyttä metanolialtistumisen ja joko parkinsonismin (Filkelstein and Vardi 2002) tai pyramidaalijärjestelmän sairauden välillä (Hageman, Hoek et al. 2003).

Eläinkokeiden perusteella on näyttöä metanolin mahdollisista sikiövaarallisista vaikutuksista.

Metanolin akuuttimyrkyllisyys (näönmenetys, metabolinen asidoosi, tajuttomuus ja kuolema) suurilla annoksilla perustuu muurahaishapon ja sen hajoamistuotteen formaatin muodostumiseen elimistössä metanolialtistumisen jälkeen. Ihminen ja muut kädelliset nisäkkäät (kuten apinat) pystyvät käsittelemään formaattia huomattavasti huonommin kuin esimerkiksi jyrsijät, mistä johtuu se, että ihmiset ovat huomattavasti herkempiä metanolin akuuttimyrkyllisille vaikutuksille kuin jyrsijät. Altistuminen metanolille johtaa formaatin kertymiseen elimistöön ja yllämainittuihin vakaviin toksisiin vaikutuksiin ihmisillä selkeästi matalammilla pitoisuuksilla kuin jyrsijöillä. Tämä ero tulee huomioida vedettäessä johtopäätöksiä metanolin myrkyllisyydestä eläinkoetietojen perusteella.

Työperäisestä altistumisesta ja koeolosuhteissa tehdyistä altistumiskokeista tiedetään, että päänsärkyä ja limakalvoärsytysoireita esiintyy työtekijöillä, jotka ovat altistuneet yli 200 ppm pitoisuuksille, jolloin todetaan myös aikaisimmat vaikutukset EEG-rekisteröinnillä (Mutray, Kurten et al. 2001; Ernstgård, Shibata et al. 2005; Ketsu 2006). Vakavat myrkytysvaikutukset, kuten näköhäiriöt, liittyvät formaatin muodostumiseen elimistössä ja tulevat esille vasta selkeästi korkeamman altistumisen seurauksena, kun formaatin kertymine elimistöön on alkanut (ks. toksikokinetiikkaosio). Metanolialtistumiseen sopivia näköhäiriöitä on työntekijöillä raportoitu kun altistuminen on ollut tasoa >1200 - 8300 ppm (Ketsu 2006) tai kun seerumin muurahaishappopitoisuudet ovat yli 200 μg/mL" (Barceloux, Bond et al. 2002).

Matalan metanolialtistumisen mahdollisia neurologisia ja neuropsykologisia vaikutuksista on tutkittu myös koeolosuhteissa terveillä koehenkilöillä (Chuwers, Osterloh et al. 1995; Muttray, Kurten et al. 2001) ja (Cook, Bergman et al. 1991).

Muttray ym.(Muttray, Kurten et al. 2001) altistivat vapaaehtoisia 20 ja 200 ppm:n pitoisuuksille metanolia 4 tuntia ja seurasivat oireita ja EEG:tä. Altistettujen ryhmien välillä ei havaittu merkittäviä eroja oireissa ja EEG-löydöksissä, mutta 200 ppm:n ryhmässä oli viitettä vähäiseen aivotoimintaa kiihdyttävään vaikutukseen. Chuwers ym. (Chuwers, Osterloh et al. 1995) altistivat vapaaehtoisia koehenkilöitä (15 työikäistä miestä ja 11 työikäistä naista) metanolipitoisuudelle 200 ppm 4 h. Altistumisen ei katsottu aiheuttavan löydöksiä visuaalisissa, neurofysiologisissa tai neuropsykologisissa tutkimuksissa, vaikka hyvin lieviä, viitteellisiä vaikutuksia havaittiin metanolialtistumisen jälkeen tehdyssä P-300 herätevastetutkimuksessa (aivojen sähköinen vaste tavanomaisesta poikkea-

valle äänelle) ja Symbol Digit-testissä, joka vaatii tarkkaavuutta, keskittymistä, tietojen käsittelykykyä ja psykomotoriikkaa. Cookin työryhmä (Cook, Bergman et al. 1991) puolestaan altisti vapaaehtoisia miehiä (n=12) 192 ppm:n metanolipitoisuudelle 75 minuuttia. Kliinisissä tutkimuksissa havaittiin veren metanolipitoisuuden nousu, mutta formaattipitoisuuteen altistuksella ei ollut vaikutusta. Laajoissa neuropsykologisissa testeissä ei altistuksella havaittu olevan merkittäviä vaikutuksia, mutta muistamisessa ja keskittymiskyvyssä sekä aivojen P-200 herätevasteessa valonvälähdyksille ja äänille oli havaittavissa heikkenemistä. Vaikutukset molemmissa näissä tutkimuksissa olivat hyvin lieviä ja viitteellisiä. Näiden tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että altistuminen n. 200 ppm:n tasoa oleville metanolipitoisuuksille aiheuttaa enintään vain hyvin lieviä vaikutuksia terveillä työikäisillä ihmisillä ja se on hyvin lähellä tasoa, joka ei aiheuta vaikutuksia terveillä työikäisillä naisilla ja miehillä (no-observed adverse effect level eli NOAEL-taso).

On myös yksi pitkäaikainen apinoilla tehty altistuskoe, jossa apinoita altistettiin inhalaatioteitse ad 29 kuukautta, päivittäin 21 h/päivä 10, 100 ja 1000 ppm:n pitoisuuksille(NEDO 1987). Tuloksena oli histopatologisia hermo-aivo-maksa-munuaislöydöksiä jo alkaen 10 ppm altistumistasoilta, 10 ppm pitoisuuksilla löydökset olivat lähinnä maksan rasvagranuloita. Tutkimuksessa ei ollut kontrolliryhmää, minkä takia löydösten relevanssia alimmilla altistumistasoilla on mahdoton arvioida. Samanlainen tutkimus tehtiin myös rotilla ja hiirillä, joilla vaikutuksia havaittiin vasta 1000 ppm:n annoksilla (rotta) tai ei havaittu ollenkaan edes maksimiannoksella (1000 ppm, hiiri)(NEDO 1987).

Toisena kriittisenä vaikutuksena voidaan pitää metanolin mahdollisia kehitysmyrkyllisiä vaikutuksia. Hollantilaisen asiantuntijaryhmän DECOSin vastikään julkaisemassa yhteenvetoraportissa (DECOS 2006) esitetään metanolin luokittelemista kehitysmyrkyllisten vaikutustensa suhteen reproduktiokategoria 2:een ja merkitsemistä vaaralausekkeella R61. Ehdotus perustuu suhteellisen vankkaan näyttöön kehitysmyrkyllisistä vaikutuksista jyrsijöillä. Avaintutkimus näiden vaikutusten osalta on Rogersin ym. 1993 tekemä tutkimus, jossa altistettiin tiineitä hiiriä metanoli-pitoisuuksille 0, 1000, 2000, 5000, 7500, 10000 ja 15000 ppm 7 h päivässä 6.- 15. tiineyspäivinä. Jälkeläisten luuston epämuodostumia havaittiin pitoisuudesta 2000 ppm lähtien. Annos, jolla vaikutuksia ei havaittu (eli NOAEL) oli 1000 ppm (Rogers, Mole et al. 1993; Rogers JM, Mole ML et al. 1993)).

Johtopäätösten tekoa metanolin kehitysmyrkyllisyydestä ihmisillä näiden tutkimusten perusteella vaikeuttaa aiemmin kuvatut erot metanolin aineenvaihdunnassa ihmisten ja jyrsijöiden välillä; jyrsijät sietävät korkeampia metanolipitoisuuksia ilman formaatin kertymisestä johtuvia myrkytysoireita. Mekanististen tutkimusten perusteella tämä jyrsijöillä havaittu kehitystoksinen vaikutus aiheutuisi itse metanolin (ei sen aineenvaihduntatuotteiden) toksisista vaikutuksista kehittyvään sikiöön. Tämä 1000 ppm:n altistuminen metanolille johtaa hiirillä noin 97 mg/L veren metanoli-pitoisuuksiin. Ihmisillä 200 ppm:n altistuminen 4-6 tunnin ajan johtaa veren metanolipitoisuuteen noin 8 mg/L (ks. yllä, toksikokinetiikka).

Burbacher ym. (Burbacher, Shen et al. 1999) altistivat makakinaaraita metanolille (0, 200, 600 ja 1800 ppm 2h/päivä, 7 päivää/viikko) ennen synnytystä, sen aikana ja raskauden aikana. Veren metanolipitoisuudet näillä makakinaarailla nousivat 2-, 5-, ja 15-kertaisiksi verrattuna lähtötasoon. Emotoksisuutta ei havaittu eikä metanoli vaikuttanut lisääntymiskykyyn. Tässä tutkimuksessa havaittuja mahdollisia metanolialtistumiseen liittyviä vaikutuksia olivat hyvin lievät poikkeamat poikasten neurologisessa kehityksessä ensimmäisten elinkuukausien aikana kahdessa yhdeksästä erilaisessa neurologista kehitystä testaavassa testissä, joista toisessa oli muutoksia nähtävissä jo 200 ppm:n annostasolla. Selvää annos-vastesuhdetta näille vaikutuksille ei kuitenkaan pystytty osoittamaan, joten tulokset jäivät lähinnä viitteellisiksi. Uudemmassa raportissaan (Burbacher, Grant et al. 2004) samasta tutkimuksesta tutkijat raportoivat tulokset, jotka osoittavat metanolialtistuneilla makakinaarailla vaikutuksia raskausajan pituuteen, eli altistuneet synnyttivät poikasensa aiemmin kuin ei-altistuneet. Mekanismi tämän vaikutuksen taustalla on epäselvä. Neljällä altistuneella makakinaaraalla oli myös raskausajan komplikaatiota (verenvuotoa kohdusta) havaittavissa, mutta liittyikö tämä altistumiseen vai oliko sattumalöydös on epäselvä. Vaikka johtopäätösten tekeminen

näistä viitteellisistä vaikutuksista on vaikeaa, herättävät ne yhdistettynä jyrsijätuloksiin huolta siitä, että sikiövaikutukset voisivat olla mahdollisia myös ihmisillä ja pienemmillä annostasoilla kuin ne tasot, jotka aiheuttavat formaatin kertymisestä johtuvia toksisia oireita ihmisillä ja apinoilla.

On huomioitava, että metanolia ei ole tällä hetkellä EU:ssa luokiteltu kehitystoksiseksi. Hollantilainen asiantuntijaryhmä DECOS (DECOS 2006) on kuitenkin vastikään tehnyt kannanoton, jossa he katsovat, että metanoli tulisi luokitella EU repr. cat 2:een kehitysmyrkyllisten vaikutustensa suhteen (T - Myrkyllinen, R61, Vaarallista sikiölle). Tämä vastaisi GHS:ssä Repr. Cat 1B:tä; Danger, May damage fertility or the unborn child, varoitusmerkki olisi sama kuin näkövaikutusten ja asidoosivaikutusten kohdalla.

Toisaalta metanolin luokittelu yhtä kategoriaa lievempään kehitystoksisuuskategoriaan on myöskin perusteltavissa. Tämä tarkoittaisi EU:n nykyisessä järjestelmässä seuraavanlaista luokittelua: Xn - Haitallinen, R63-Voi olla vaarallista sikiölle, ja GHS-järjestelmässä: Warning - Suspected of damaging fertility or the unborn child (Repr. Cat 2, sama varoitusmerkki kuin edellä).

5.2.3 DNEL-TASO TYÖNTEKIJÄN JA KULUTTAJAN HETKELLISELLE (0-15 MIN) ALTISTUMISELLE (HENGITYSTIET, IHO, KOKONAISALTISTUMINEN) METANOLILLE

Työntekijöiden hetkellinen altistuminen metanolille tulee kyseeseen skenaarioissa, joissa autoilijat joutuvat laimentamaan metanolia lasinpesunesteen käyttöliuokseksi sekä kunnostustyössä ja lääkeaineiden valmistuksessa. Sama skenaario on myös lasinpesunesteitä käyttävillä kuluttajilla, joiden kohdalla katsotaan, että tätä tekevät vain aikuiset kuluttajat, eivätkä lapset (lapsilta metanolipitoisten lasinpesunesteiden käsittely kielletty). Täten sovelletaan samaa systeemistä DNEL-annosta sekä kuluttajaan että työntekijään, mutta kuluttajan oletus-keskipainona käytetään RIP-ohjeen mukaisesti 60 kg, kun se työntekijällä on 70 kg.

Lähtökohtana DNEL:n asettamiselle käytetään Cookin ym ja Chuwersin ym tutkimuksia (Cook, Bergman et al. 1991; Chuwers, Osterloh et al. 1995), joissa hyvin lieviä, subkliinisiä keskushermostovaikutuksia havaittiin n. 200 ppm:n pitoisuuksissa 75-240 minuutin altistuksissa. Lisäksi tiedetään että >200 ppm pitoisuudet saattavat aiheuttaa päänsärkyä työntekijöillä (Ketsu 2006). Vakavia metanolimyrkytyksen oireita, kuten näköhäiriöitä on havaittu työntekijöillä työpäivän pituisessa altistumisessa >1200 ppm:n pitoisuuksille (Ketsu 2006).

Näiden tietojen perusteella katsotaan, että hetkellisessä altistumisessa (15 min) alle 200 ppm:n (=270 mg/m3) pitoisuuksille ei vaikutuksia ole odotettavissa. Käytetään tätä hetkellisen altistumisen DNEL-arvona työntekijöille.

Jos oletetaan 100 % metanolin imeytymistä keuhkoista, vastaa tämä systeemisenä annoksena n. 1,2 mg/kg metanolia (hengitetty määrä ilmaa 0,31 m^3, 70 kg painoinen hlö). Eli 15 min systeeminen metanoliannos ei tulisi ylittää 1,2 mg/kg

Taulukko 10. Akuutille työntekijän altistumiselle lasketut alustavat DNEL-arvot.

DNEL, hengitystieperäinen (kun altistuminen tulee yksinomaan hengitysteitse)	200 ppm (= 270 mg/m3)
DNEL, ihoaltistuminen (kun altistuminen yksinomaan ihon kautta tapahtuvaa)	1,2 mg/kg
DNEL, kokonaisaltistuminen (hengitystiet+iho)	1,2 mg/kg

Kuluttajille sovelletaan samaa systeemistä kokonaisaltistumista 1,2 mg/kg, mutta RIP-ohjeistuksen mukaisesti käytetään kuluttajille oletuspainona hiukan työntekijöitä pienempää ruumiinpainoa, 60 kg. 1,2 mg/kg metanolialtistumista vastaava ilma-pitoisuus 15 min altistumisessa on 232 mg/m3.

Taulukko 11. Akuutille 15 min kuluttaja-altistumiselle lasketut alustavat DNEL-arvot.

DNEL, hengitystieperäinen (kun altistuminen tulee yksinomaan hengitysteitse)	232 mg/m3
DNEL, ihoaltistuminen (kun altistuminen yksinomaan ihon kautta tapahtuvaa)	1,2 mg/kg
DNEL, kokonaisaltistuminen (hengitystiet+iho)	1,2 mg/kg

5.2.4 DNEL-ARVON ASETTAMINEN TYÖPERÄISELLE PITKÄAIKAISELLE ALTISTUMISELLE (HENGITYSTIET, IHO, KOKONAISALTISTUMINEN)

DNEL-arvon asettamisessa metanolille käytetään lähtökohtana Chuwersin (Chuwers, Osterloh et al. 1995) ja Cookin (Cook, Bergman et al. 1991) tekemiä kontrolloituja tutkimuksia matalan metanolialtistumisen neuropsykologisista vaikutuksista, joiden perusteella voidaan asettaa LOAEL-tasoksi (lowest observable adverse effect level) noin 200 ppm, joka on todennäköisesti hyvin lähellä ns. NOAEL-tasoa, joka ei aiheuta haittavaikutuksia näillä terveillä, n. 20 - 50 -vuotiailla henkilöillä.

Koska havaitut vaikutukset olivat hyvin lieviä ja subkliinisiä on todennäköisesti 200 ppm:n pitoisuus hyvin lähellä tasoa, joka ei aiheuta mitään vaikutuksia. EU:ssahan tämä taso on asetettu indikatiiviseksi raja-arvoksi 8 tunnin työperäiselle altistumiselle ja tätä samaa työhygieenistä raja-arvoa sovelletaan myös Suomessa. Toisaalta mm. Suomessa sovelletaan lisäksi ylimääräistä 10x turvamarginaalia raskauden aikana, eli raskaana olevat eivät saisi altistua yli 20 ppm:n pitoisuuksille metanolia. Mikäli puolestaan RIP-ohjeistusta seuraten lähdetään luomaan työntekijän DNEL-arvoa metanolille, tulisi sitä luotaessa tähän edellä kuvattuun LOAEL-tasoon lisätä arviointikertoimet kattamaan ekstrapolointia LOAEL-tasosta NOAEL-tasoon ja tarvittaessa vielä kattamaan työtekijöiden välistä mahdollista variaatiota. Tällä tavalla päästään helposti nykyisiä työhygieenisiä raja-arvoja selkeästi alempiin DNEL- tasoihin.

Ottaen huomioon suhteellisen tuoreet -90 luvun loppupuolen ja 2000-luvun alussa julkaistut tutkimukset toisaalta lievistä keskushermostohaitoista ihmisillä ja toisaalta makakeilla saaduista viitteellisistä vaikutuksista raskauteen/sikiönkehitykseen 200 ppm:n pitoisuuksilla, on perusteita pyrkiä asettamaan LOAEL-tasoa 200 ppm alhaisempi DNEL-arvo työperäiselle 8 h altistumiselle, jotta voidaan suuremmalla varmuudella sanoa olevamme turvallisella puolella. On huomioitava, että tämän DNEL:n tulisi suojata yhtälailla myös vaikutuksilta raskauteen/sikiönkehitykseen.

Kun DNEL-arvoa lähdetään asettamaan REACH-toimeenpano-ohjeistuksen mukaisesti tulee ensin arvioida NOAEL/LOAEL-tasot ja sen jälkeen arvioida tarve epävarmuuksien kattamiseen arviointikertoimilla. Jos lähtökohtana käytetään tasoa LOAEL 200 ppm, joka todennäköisesti on hyvin lähellä tasoa, joka ei aiheuta mitään vaikutuksia, voidaan LOAEL-NOAEL ekstrapolointiin käyttää pientä arviointikerrointa 2. Koska altistumiskokeet oli tehty työikäisiä suhteellisen hyvin edustavalla terveiden, eri ikäisten ja eri sukupuolta olevien joukolla, työntekijöiden välistä variaatiota kattamaan käytetään tavallista 5-kertaista, (RIP3.2.-2_SEG_3_01_HH_DG 2007) arviointikerrointa pienempää kerrointa 2. Lopullinen DNEL akuuteille keskushermostovaikutuksille on LOAEL jaettuna näillä arviointikertoimilla, eli työntekijöille akuutti keskushermostovaikutusten suhteen DNEL olisi siis 200 ppm/2*2=50 ppm. Koska metanolin puoliintumisaika on lyhyt ja kyse on lievistä, palautuvista vaikutuksista, voidaan tämän katsoa suojaavan vaikutuksilta koko työpäivän (<8 h) mittaisessa altistumisessa. Ei ole näyttöä siitä, että metanoli aiheuttaisi pysyviä keskushermostovaikutuksia.

Jos ajatellaan hiirillä havaittujen kehitysmyrkyllisten vaikutusten olevan relevantteja ihmisille, on hiiritutkimuksista saatu NOAEL 1000 ppm. Hiiri on todennäköisesti herkempi kuin ihminen metanolin aiheuttamille kehitystoksisille vaikutuksille toksikokinetiikka-osiossa esitetyn metaboliaeron takia. Täten olisi perusteltavissa käyttää matalampaa arviointikerrointa kuin normaalia 10-kertaista arviointikerrointa hiirestä ihmiseen ekstrapolointiin. Jos käytetään 4-kertaista arviointikerrointa ekstrapolointiin hiirestä ihmiseen ja 5-kertaista arviointikerrointa raskaana olevien naisten väliselle vaihtelulle johtaa tämä DNEL-arvoon 1000 ppm/4*5=50 ppm eli 67,5 mg/m3 koko päivän altistumiselle. Tämän tason voidaan kohtuullisella varmuudella katsoa suojaavan näiltä mahdollisilta kehitysmyrkyllisiltä vaikutuksilta. Tämä taso on 4-kertaa pienempi kuin Burbacherin (Burbacher, Shen et al. 1999; Burbacher, Grant et al. 2004) makakitutkimuksissa käytetty matalin altistustaso, jolla havaittiin siis viitteellisiä vaikutuksia, joiden relevanssi jäi epäselväksi. Vaikka veren metanolipitoisuuksien annosvastesuhteista on näillä pienillä altistumistasoilla vain vähän tietoa, voi arvioida, että tämä altistumistaso tuskin johtaa selkeästi havaittavaan veren metanolipitoisuuden nousuun normaalilla työikäisellä ihmisellä, joten tämän perusteella voidaan kohtuullisella varmuudella sanoa olevamme turvallisella puolella metanolin systeemisten vaikutusten suhteen.

Koska metanoli imeytyy lähes täydellisesti hengitysteistä, laskettaessa systeemistä annosta käytetään oletusarvona 100 % imeytymistä. Tämän perusteella voidaan laskea työpäivän aikana elimistöön imeytynyt metanoliannos, jos altistutaan 50 ppm:lle (67,5 mg/m^3) metanolia koko työpäivän ajan, käyttäen seuraavia parametreja:

- Työntekijä hengittää työpäivän aikana 10 m3 ilmaa.
- Työntekijän keskimääräinen paino on 70 kg.

Tästä saadaan systeemiseksi metanoliannokseksi 67,5 mg/m3*10 m3 / 70 kg = 9,6 mg/kg, jota käytetään kokonaismetanoliannoksena jolle altistumista ei tule ylittää. Todennäköisesti tämä on hiukan yliarvio, koska sisään hengitetystä metanolista ei aivan kaikki imeydy (osa katoaa uloshengityksen mukana pois jne), mutta tällä tavalla ollaan turvallisella puolella, koska on kuitenkin viitteitä siitä, että hyvin suuri osa sisään hengitetystä metanolista imeytyy verenkiertoon (60 - 85 %) (WHO 1997).

Mikäli altistuminen tulee kokonaisuudessaan ihon kautta, sovelletaan imeytyneelle metanoliannokselle tätä samaa DNEL-arvoa 9,6 mg/kg/vrk. Jos altistuminen tapahtuu sekä ihon että hengitysteiden kautta, kokonaisaltistuminen tulee jäädä DNEL-tason 9,6 mg/kg/vrk alle.

Taulukko 12. Pitkäaikaiselle työntekijän altistumiselle lasketut alustavat DNEL-arvot.

DNEL, hengitystieperäinen (kun altistuminen tulee yksinomaan hengitysteitse)	50 ppm (= 67,5 mg/m3)
DNEL, ihoaltistuminen (kun altistuminen yksinomaan ihon kautta tapahtuvaa)	9,6 mg/kg
DNEL, kokonaisaltistuminen (hengitystiet+iho)	9,6 mg/kg

5.2.5 DNEL-ARVON ASETTAMINEN KULUTTAJA-ALTISTUMISELLE LASINPESUNESTEKÄYTÖSSÄ

Kuluttaja-altistumiselle DNEL asetetaan samoja periaatteita noudattaen kuin työperäiselle altistumiselle, mutta koska kuluttajien keskuudessa ikä- ja terveystilan jakauma on suurempi (kuluttajat vauvasta vaariin, mukaan lukien sairaat), käytetään yleensä kuluttaja-altistumiselle suurempaa arviointikerrointa kattamaan ihmisten välinen variaatio. Täten kuluttaja-altistumisen raja-arvot yleensä ovat pienempiä kuin työntekijöiden raja-arvot.

Tavallinen REACH-ohjeistuksen (RIP 3.2-1B 28.7.2005; RIP3.2.-2_SEG_3_01_HH_DG 2007) suosittelema arviointikerroin kattamaan eri ihmisten välistä variaatiota on 10-kertainen, kun se työntekijöiden kohdalla on viisinkertainen. Jos ajatellaan akuutteja keskushermostovaikutuksia, metanolin kohdalla vaikutukset LOAEL-tasolla olivat hyvin lieviä ja kyse oli palautuvista vaikutuksista ja näitä vaikutuksia oli testattu edustavalla joukolla eri ikäisiä ja sukupuolen omaavia aikuisia ihmisiä, mistä syystä voisi tässä kohdin olla täysin perusteltua käyttää pienempää arviointikerrointa. Toisaalta on kuitenkin huomioitava, että tutkimustietoa ei ole lapsista, jotka saattavat altistua metanolille hengitysteitse ollessaan autossa, jossa on käytetty metanolia lasinpesunesteenä. Nämä huomioonottaen päädytään käyttämään 5-kertaista arviointikertointa kattamaan tätä eri ihmisten välistä variaatiota. Lisäksi käytetään 2-kertaista arviointikerrointa kattamaan ekstrapoloinnin LOAEL-arvosta NOAEL-arvoon, eli yhteensä 20-kertaista arviointikerrointa. Tämä johtaa alustavaan DNEL-tasoon 20 ppm eli 27 mg/m^3 kuluttajien toistuvalle maksimissaan 4 h mittaiselle hengitystieperäiselle altistumiselle (lasinpesunestekäyttö). Tämä taso suojaisi myös mahdollisilta kehitysmyrkyllisiltä vaikutuksilta (ks. edellä) tämän mittaisessa päivittäisessä hengitystiealtistumisessa, eikä se todennäköisesti aiheuta veren metanolipitoisuuksien nousua normaalitasoihin verrattuna.

On huomioitava, että mikäli metanoli katsottaisiin EU-tasolla kehitystoksiseksi reproduktiokategoria 2:n kehitysmyrkylliseksi aineeksi ja merkittäisiin vaara-lausekkeella R61, kuten hollantilainen DECOS (DECOS 2006) on esittänyt, tarkoittaisi se sitä, että metanolin käyttö kuluttajille myytävissä tuotteissa tultaisiin EU:ssa kieltämään kokonaan. Lisäksi se tarkoittaisi sitä, että metanoli voisi joutua REACH:ssä ns. autorisointi eli lupamenettelyyn. Tosin yhtä hyvin on perusteltavissa lievempikin luokitus (reproduktiokategoria 3, R63), kun ottaa huomioon eroavuudet metanolin toksikokinetiikassa jyrsijöiden ja ihmisten välillä.

5.2.6 DNEL-ARVO KULUTTAJIEN YMPÄRISTÖPERÄISELLE (24 H/7VRK) ALTISTUMISELLE

Ihmiset altistuvat metanolille myös ympäristöperäisesti ympäröivän yhdyskuntailman välityksellä. Metanolin mahdollisista pitkäaikaisvaikutuksista ei ole luotettavaa tietoa saatavilla ihmisiltä tai eläinkokeista. 27mg/m^3 asetettiin raja-arvoksi max 4 tunnin altistukseen liittyvässä kuluttajien lasinpesunestekäytössä. Paremman tiedon puuttuessa sovelletaan jatkuvaan altistukseen tätä arvoa jaettuna 24 tunnille eli 27 mg/m^3/6=4,5 mg/m^3. Alustava DNEL jatkuvalle ympäristöperäiselle altistumiselle on siis 4,5 mg/m^3. Tämä altistuminen ei todennäköisesti aiheuta minkäänlaista veren metanolipitoisuuden nousua endogeenisistä ja ravinnon aiheuttamista taustapitoisuuksista ja se on samaa luokkaa kuin esim. USA:ssa asetetut ympäristöilman raja-arvot.

5.3 PNEC-ARVON PERUSTEET JA ARVOJEN MÄÄRITTÄMINEN

PNEC-arvo (Predicted No Effect Concentration) tarkoittaa pitoisuutta millä ei enää ole odotettavissa vaikutuksia eliöstössä. Sen asettamisessa käytetään hyväksi olemassa olevaa tietoa vaikutuksista eliökokeissa sekä arviointikertoimia kattamaan tiedon rajallisuudesta johtuvaa epävarmuutta.

Tässä PNEC tarkastelussa käydään lyhyesti läpi PNEC määrityksen periaate käyttäen esimerkkiaineena metanolia. PNEC arvon määrittelyä varten on käyty läpi vain hyvin rajallinen määrä tietolähteitä. REACH edellyttää kaiken olemassa olevan tutkimustiedon kokoamista ja avaintutkimusten yksityiskohtaista arviointia. Tässä raportissa on esitelty vaikutustiedot, jotka on julkisesti saatavissa tieteellisestä kirjallisuudesta, eikä yksittäisten tutkimusten laatua ole evaluoitu. Näiden julkisesti saatavilla olevien tietojen lisäksi on todennäköisesti olemassa julkaisematonta yritysten omaa ekotoksikologista tietoa metanolista. Tätä tietoa ei tässä tutkimuksessa ollut mahdollista saada käyttöön. Tarkoituksena ei ole ollut luoda PNEC arvoja, joita voisi käyttää sellaisenaan REACH-

rekisteröinnissä ja metanolin kemikaaliturvallisuusarvioinnissa, vaan pikemminkin esittää lyhyt kuvaus PNEC arvojen määrittämisestä esimerkkien avulla.

Metanolin akuuttimyrkyllisyydestä vesieliöille löytyy julkisesta tieteellisestä kirjallisuudesta seuraavat tutkimukset.

Akuutit vesieliötutkimukset

Kalat: (Poirier, Knuth et al. 1986) tutkimuksessa kaloilla 96 h LC50 arvo oli tasoa 15 400 mg/l *Lepomis macrochiruksella*, 29 400 mg/l *Pimephales promelaksella* 20 100 mg/l *Oncorhynchus mykissellä*, kun taas Callin ym, 1983 (Call 1983)tutkimuksissa saatiin 96 h LC50 -arvot 20 100 mg/l (*Salmo Gairdneri*) ja 28 100 mg/l (*Pimephales Promelas*). Näiden tulosten mukaan metanoli ei ole akuutisti toksinen makeanveden kaloille.

Äyriäiset: Mitä tulee selkärangattomiin vesieliöihin Kuehn ym. (1989) (Kuehn 1989) tutkimuksessa saatiin *Daphnia magnan* 48 h EC50-arvoksi >10000 mg/l. Vaihshnavin ja Lopasin tutkimuksessa (1990) saatiin *Daphnia magnan* 48 h LC50-arvoksi 13 240 mg/l (Vaishnav and Lopas 1985). Rossini & Ronco (1996) raportoivat 48-h EC_{50} 22 200 mg/l *Daphnia obtusalle* (Rossini and Ronco 1996).Viime aikaisessa Kaviraj ym (Kaviraj, Bhunia et al. 2004) tutkimuksessa testattiin useampia äyriäislajeja akuuttitoksisuutensa suhteen ja herkin näistä näytti olevan *Moina Micrura* -laji, jolle saatiin 96 h (*huom. pitempi aika kuin standarditestissä*) LC50:ksi 4820 mg/l, muiden lajien LC50 arvot olivat >10000 mg/l. Sinisimpukalle on raportoitu 96 h LC50 arvo 15900 mg/l. Näiden mukaan metanoli ei olisi akuutisti toksinen makeanveden selkärangattomille. Lisäksi on LC50-arvoja meriveden selkärangattomilla, esim. Portmann & Wilson (1971) (Portmann and Wilson 1971) raportoivat 48-h LC_{50} 1975 mg/l äyriäiselle (*Crangon crangon*).

Viherlevä: Stratton ja Smith raportoivat viherlevälle EC50-arvon 28 440 mg/l (seuranta-aika 10-14 vrk, inkubointi sekä metanolin kanssa että ilman) (Stratton and Smith 1988). Tämän viittaisi siihen, että metanoli ei ole levillekään kovin toksinen.

Bakteerit: Thomulkan and Langen (1997) tutkimuksessa saatiin EC_{50} (24 h) 39000 ppm meribakteerille (*Vibrio harveyi*) (Thomulka and Lange 1997).

Krooniset vesieliötutkimukset

Pitkäaikaistutkimuksia vesieliöillä on huonosti saatavilla. Kaviraj ym. (2004) tekivät 90 päivän pitkäaikaistutkimuksen, jossa ulkoaltaissa luonnollisissa olosuhteissa katsottiin metanolin vaikutuksia kirjoahvenille (*Oreochromis mossambicus*)
ja planktonpopulaatioon. Kaloilla havaittiin vaikutuksia kasvuun ja lisääntymiseen annostasoilla 47,49 mg/l ja yli. NOEC-tasoksi todettiin 23,75 mg/l (Kaviraj, Bhunia et al. 2004).

5.3.1 PNEC-ARVOJEN MÄÄRITTELY

5.3.1.1 Arvioitu haitaton pitoisuus vesieliöstölle PNECaquatic

PNEC arvojen määrittely perustuu ympäristövaarojen vaaranarviointiin. Arviokertoimina käytetään 10-1000, jos käytettävissä olevia tutkimustuloksia on vähän. Jos käytössä on runsaasti tutkimustietoa (10-15 NOEC -arvoa vähintään 8 taksonomisesta ryhmästä) voidaan käyttää tilastollista arviointimenetelmää ja soveltaa alhaisempaa arviointikerrointa (1-5) (European Commission 2003).

Tässä tutkimuksessa PNEC-arvon määrittämisessä käytettiin lähtötietona kalan kroonisesta toksisuustestistä saatua NOEC-tasoa 23.75 mg/l.

Julkaistusta kirjallisuudesta saatavilla oleva tieto metanolin pitkäaikaisista haittavaikutuksista vesieliöillä on riittämätöntä, koska kroonisista vaikutuksista löytyi tietoa vain yhdeltä lajilta. Tätä tietoa saattaa kuitenkin metanolin valmistajilla olla itsellään, mutta tälläistä tietoa ei tässä tutkimuksessa ollut mahdollista lähteä hakemaan. Periaatteessa mikäli tieto on näin puutteellista, tulisi REACH:n toimeenpano-ohjeistuksen mukaan käyttää suurta arviointikerrointa PNEC:ä asetettaessa. Tässä arvioinnissa oletettiin, että metanolista olisi todellisuudessa olemassa tuotanto- tai maahantuontimäärän edellyttämät tutkimustulokset ja päädyttiin käyttämään arviointikerrointa 10 alhaisimpaan käytössä olleeseen krooniseen NOEC arvoon.

PNEC saadaan siis jakamalla NOEC 24 mg kymmenellä eli:

$PNEC_{aquatic}$ = 2,4 mg/l

Vaikutukset ilman kautta ympäristön eliöstöön jäänevät REACH:ssä usein arvioimatta, koska vaikutustietoja esimerkiksi ilman kautta kasvillisuudelle on harvoin käytössä, eikä niitä välttämättä edellytetä REACH:ssäkään. Vastuu kemikaalin vaikutuksen arvioinnista ilmakehään jää rekisteröijälle ja rekisteröijän asiantuntemuksen varaan. Jos kyseinen (haihtuva) aineryhmä tiedetään kasvillisuutta vahingoittavaksi, asia tulisi selvittää myös ko. aineen yhteydessä

5.3.1.2 Arvioitu haitaton pitoisuus sedimenttieliöstölle PNECsediment

Metanolin vaikutuksista sedimenttieliöstölle ei ole tutkimustietoa käytettävissä. Asiaa ei ole todennäköisimmin koskaan myöskään tutkittu koska aineen adsorptio sedimenttiin on vähäistä.

Heikon adsorption vuoksi PNEC sedimentti määritteleminen metanolille ei olisi välttämätöntä myöskään riskinarvioinnin kannalta. Jos riski vapaassa vedessä on hallinnassa (PEC/PNEC < 1) on oletettavaa että sedimenttieliöstö ei myöskään kärsisi aineen vaikutuksista koska aine ei erityisesti keräänny sedimenttiin.

Hyvin monilla aineilla sedimenttiin kerääntyminen on tärkeä piirre niiden ympäristökäyttäytymisessä. Tällöin voi myös olla käytettävissä tietoja vaikutuksista sedimenttieliöstöön ja mitattua tietoa aineen adsorptiokertoimista veden ja sedimentin välillä (K susp-water). Jos sekä K- arvot että vaikutustiedot sedimentissä puuttuvat, PNEC sedimentti voidaan silti määrittää aineesta olemassa olevien fysikaaliskemiallisten perustietojen sekä PNECaquatic –arvon perusteella seuraavasti käyttäeni ns. tasapainojakaantumismenetelmää (kaava 1) (European Commission 2003).

$$PNEC_{sediment} = \frac{K_{susp\text{-}water}}{RHO_{susp}} \times PNEC_{aquatic} \times 1000 \qquad \text{(kaava 1)}$$

$K_{susp\text{-}water}$ = veteen suspendoitunut aines-vesi jakaantumiskerroin (0.15 m^3/m^3),
RHO_{susp} = suspendoituneen aineksen tiheys (1150 kg/m^3)
$PNEC_{aquatic}$ = 2,4 mg/l

$PNEC_{sediment}$ = 1.96 mg/kg (wwt "märkäpainoa")

5.3.1.3 Arvioitu haitaton pitoisuus maaperäeliöstölle PNECsoil

Tutkimustuloksia metanolin vaikutuksista maaperäeliöstölle ei ollut käytettävissä. Haitaton pitoisuus maaperäeliöstölle on kuitenkin määritettävissä PNECaquatic arvon avulla käyttäen ns. tasapainojakaantumismenetelmää (vastaavasti kuin sedimentille) (kaava 2)

$PNEC_{soil} = (\underline{K_{soil\text{-}water}} / RHO_{soil}) \times PNEC_{aquatic} \times 1000$where (kaava 2)

$K_{soil\text{-}water}$ = maaperä-vesi jakaantumiskerroin (metanolille 0,25 m^3/m^3),
RHO_{soil} = maa-aineksen tiheys (1700 kg/m^3)
$PNEC_{aquatic}$ = 2.4 mg/l

$PNEC_{soil}$= 0.348 mg/kg (wwt)

5.3.1.4 PBT/vPvB –arviointi

PBT arviossa aineen ominaisuuksia pysyvyyttä (P), biokertyvyyttä (B) ja myrkyllisyyttä (T) verrataan REACH asetuksen liitteen XIII perusteisiin (kriteereihin). Liite XIII asettaa perusteet hitaasti hajoavien (pysyvien), biokertyvien ja myrkyllisten aineiden sekä erittäin hitaasti hajoavien ja erittäin voimakkaasti biokertyvien aineiden (vPvB) tunnistamiseksi.

Käytettävissä olevat tutkimustiedot ovat riittäviä sen arvioimiseksi että metanoli ei ole PBT tai vPvB aine. Tämä johtopäätös perustuu seuraavaan arvioon.
Pysyvyyden arvio:
Metanoli on helposti biologisesti hajoava aine (läpäisee OECD 301 Ready biodegradable testin). Tämän perusteella aine ei ole ympäristössä pysyvä aine eikä täytä P kriteerejä.
Biokertyvyyden arvio:
Metanolin log Kow arvo on alhainen (< 1). Tämän perusteella voidaan päätellä että aineella on vain vähäinen taipumus kertyä eliöstöön ja näin ollen B kriteeri (BCF > 2000) ei täyttyisi.
Toksisuuden arvio:
Metanolin akuutti ja krooninen myrkyllisyys vesieliöstölle osoittaa aineen olevan myrkyllisyydeltään vähäinen eikä T kriteeri (NOEC < 0.01 mg/l) täyty. Aineella ei ole myöskään CMR tai T, R48 eikä Xn, R48 luokitusta. Näiden tietojen perusteella metanoli ei täytä T kriteerejä.

6 ALTISTUMISREITIT

Hengitystiealtistuminen arvioidaan sekä työntekijöiden että kuluttajien tärkeimmäksi altistumisreitiksi tämän hankkeen altistumisskenaarioissa. Metanolin hengitystiealtistumisessa otetaan huomioon sekä lyhytaikainen että pitkäaikainen altistuminen lähes kaikissa skenaarioissa. Laboratoriokäytössä metanolin käyttömäärät ovat pieniä, jonka takia lyhytaikaista iho- tai hengitystiealtistumista ei oteta huomioon. Samoin kuluttajien erikoispolttoainekäytön metanolimäärät ovat vähäisiä, mutta lyhytaikaista ihoaltistumista saattaa tapahtua polttonesteen täyttövaiheessa.

Ihmisen altistumisen arvioinnissa ei tarvitse ottaa huomioon suun kautta tapahtuvaa altistumista. Työpaikoilla tuotteiden käytön aikana ei saa syödä. Kuluttajien suun kautta altistuminen koskee vain joko tapaturmaisesti tai tarkoituksellisesti metanolipitoisia tuotteita nauttineita ja näitä tilanteita ei tarvitse ottaa huomioon altistumisskenaarioissa.

Ympäristöaltistumista on arvioitu esimerkinomaisesti vain kahdessa skenaariossa.

Metanolin sedimenttivaikutusta ei myöskään ole otettu huomioon, koska metanoli ei erityisesti keräänny sedimenttiin. Vaikutukset ilman kautta ympäristön eliöstöön jäävät tässä hankkeessa arvioimatta, koska vaikutustietoja ilman metanolipitoisuuksista kasvillisuudelle ei ole käytössä, eikä $PNEC_{ilma}$ pitoisuutta ole voitu määrittää.

Taulukko 13. Työntekijän tai kuluttajan ja ympäristön altistumisen arvioinnissa huomioon otettavat altistumisreitit kussakin eri käyttökategoriassa. (l.a. = lyhytaikainen altistuminen ja p.a =pitkäaikainen altistuminen, o= altistumisreitti otettu huomioon tässä hankkeessa).

skenaario	Työntekijän /Kuluttajan altistumisen arviointi						Ympäristöarviointi		
	suun kautta		ihoaltistuminen		hengitystie-altistuminen		vesi	maa-perä	(ilma)
	l.a.	p.a.	l.a.	p.a.	l.a.	p.a.	p.a.	p.a.	p.a.
1. Metanolin kuljetuksen lastaus ja purkutyöt	-	-	xo	xo	xo	xo	x	x	(x)
2. Metanoli lähtöaineena kemiallisten tuotteiden valmistuksessa	-	-	xo	xo	xo	xo	x	x	(x)
3. Metanoli hiilenlähteenä jätevedenpuhdistuksessa	-	-	-	xo	-	xo	xo	xo	(x)
4. Metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden valmistus: (lasinpesunesteiden valmistus)	-	-	-	xo	-	xo	x	x	(x)
5. Metanolin käyttö lääkeaineiden ja valmisteiden valmistuksessa	-	-	xo	xo	xo	xo	x	x	(x)
6. Metanolin käyttö liuottimena teollisuudessa eri toimialoilla	-	-	xo	xo	xo	xo	x	x	(x)
7. Metanolin laboratoriokäyttö	-	-	x	x	xo	xo	x	x	(x)
8. Metanolipitoisten tuotteiden käyttö ammattiliikenteessä -lasinpesunesteiden käyttö	-	-	xo	-	xo	xo	xo	xo	(x)
9. Kuluttajien metanolipitoisten tuotteiden käyttö -lasinpesunesteiden käyttö	-	-	xo	-	xo	xo	xo	xo	(x)
10. Kuluttajien metanolipitoisten tuotteiden käyttö -erikoispolttonesteiden käyttö	-	-	xo	-	xo	xo	x	x	(x)

7 ALUSTAVAT ALTISTUMISSKENAARIOT

7.1 METANOLIN KULJETUKSEN LASTAUS- JA PURKUTYÖT

7.1.1 KULJETUKSEN ERI VAIHEET, TYÖNTEKIJÄN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET

Metanolia tuodaan Suomeen noin 150 000 tonnia vuosittain (Tullihallituksen tilastopalvelu 2006). Suomeen metanoli tuodaan joko laivoilla tai junavaunuilla. Laivoista ja junavaunuista metanoli puretaan varastosäiliöihin tai säiliöautoihin. Säiliöautot puretaan jatkokäyttäjän varastosäiliöihin. Kaikki työvaiheet tapahtuvat ulkotiloissa tai katoksen alla.

Metanolilaivan purkausvaiheesta on hankkeessa mukana yksi mittaustulos noin 10 vuoden takaa. Silloin oli mitattu suuria, yli 270 mg/m^3 olevia pitoisuuksia metanolilaivan purkausvaiheessa sekä hengitysvyöhykenäytteistä että kiinteistä mittauspisteistä. Varsien irrotuksen ja kiinnityksen aikana ylitettiin lyhyen ajan vertailuarvo $HTP_{15\ min}$ (eli 330 mg/m^3) enintään 4-kertaisesti. Laiturivahdeilta mitattiin noin 4 tunnin työssä erilaisia pitoisuuksia, joista suurimmat olivat jopa yli 1000 mg/ m^3. Työssä käytettiin hengityssuojaimia, joiden ulkopuolelta näytteet kerättiin.

Junasäiliön purun aikainen metanolialtistuminen arvioitiin hankkeessa kolmen uuden mittauksen ja yhden aiemman mittauksen perusteella. Keskimääräinen operaattoreiden altistuminen metanolia junavaunusta purettaessa on vähäistä ja koko päivän altistuminen oli enintään 19 mg/m^3. Altistavimpia työvaiheita ovat vaunujen päällä työskentely luukkuja avattaessa ja purun lopetuksessa sekä näytteenotto. Näytteenotossa lyhytaikainen mittaustenaikainen altistuminen oli enimmillään noin 290 mg/m^3.

Näytteenotossa ja kaikissa tilanteissa, joissa joudutaan oleskelemaan avonaisen luukun kohdalla tulee käyttää AX- suodattimella varustettua hengityssuojainta sekä silmiensuojainta. Luukkuja avattaessa tai suljettaessa tulee pyrkiä myös olemaan tuulen alapuolella. Lyhyitä ihonaltistumistilanteita voi tapahtua purkuputkien siirrossa ja näytteidenotoissa vaihtelevasti 2-4/työpäivä.

Hankkeessa tehtiin kolme erillistä säiliöauton lastauksen ja/tai purun aikaista ilmamittauksiin perustuvaa metanolialtistumisen arviointia säiliöauton kuljettajilta. Kuljettajien suurin koko työpäivälle laskettu altistumispitoisuus oli 24 mg/m^3. Tämä arviointi ei sisällä säiliöautojen pesuvaihetta. Purkutyössä on mahdollista altistua ihokontaktin kautta etenkin letkujen kiinnitys- ja irrotusvaiheessa sekä imuletkujen tyhjennysvaiheessa. Tällaisia työvaiheita voi työpäivä sisältää vaihtelevasti 2-4. Riskinhallintatoimina työssä tulisi käyttää butyylikumisia suojakäsineitä sekä silmiensuojaimia ja sopivaa suojavaatetusta. Avonaisen säiliöluukun kohdalla tai imuletkujen tyhjentämisen aikana on käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta.

Jos metanolin lastaus- tai purkuvaiheissa käytetään puhaltavaa hengityksensuojainta sen tulee olla EX- suojattu.

7.1.2 YMPÄRISTÖALTISTUMISEN ARVIOINTI

Kuljetuksen eri vaiheiden aiheuttamia ympäristöpäästöjä arvioitiin kyselemällä yrityksen päästöjä ilmaan tai jäteveteen. Joiltakin suuremmilta yrityksiltä tietoja oli saatavilla. Vain yhdeltä yritykseltä saatiin ilmaan johdettavien liuottimien VOC-päästötietoja. Yritysten ilmoittamat VOC-päästöt perustuivat yleensä laskennalliseen arvioon. Ilmapäästöjä aiheutuu lähinnä kuljetuksen aikana säiliöiden ollessa auki tai varastoinnin aikana välisäiliöistä. Mahdollisia päästöjä viemäriin voi aiheutua esim.

säiliöauton purun aikana imuletkujen tyhjennyksestä. Muita päästöjä aiheuttavia tilanteita ovat mahdolliset häiriötilanteet ja onnettomuudet.

7.1.3 RISKINLUONNEHDINTA

Tässä skenaariossa ei tehty ympäristöriskinluonnehdintaa, vaan ainoastaan työperäisen altistumisen riskinluonnehdinta.

Ihoaltistumista määritettiin EUSES-ohjelmalla. Lähtötietoina oletettiin että ihoaltistumista tapahtui neljästi päivässä eli altistumisaika on 4 x 15 min altistumisaikaa, käyttö rajoitettu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,042 m^2 eli puolet molempien käsien pinta-alasta ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 14. Metanolin kuljetuksen ja lastauksen ensivaiheen terveysriskinluonnehdinta

A) akuutti altistuminen 15 min (laivan, auton tai junan lastaus ja purku)	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	1. Laivapurku: 1300 mg/m^3 (mitattu heng.suojaimen ulkopuolelta) jos oletetaan suojauskertoimeksi 10, pitoisuus: 130 mg/m^3 ja annos: 0,6 mg/kg/15 min 2. Säiliöauto tai juna, mitattu: 290 mg/m^3 jos oletetaan suojauskertoimeksi 5, pitoisuus 58 mg/m^3 ja annos: 0,3 mg/kg/15 min	<1 suojainten kanssa <1 suojainten kanssa
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	1. Laivapurku: ei riittävästi tietoa mallinnukseen 2. Säiliöauto tai juna: EUSES: 3 mg/kg/vrk, josta laskettuna 15 min arvoksi: 0,75 mg/kg/15 min	? <1
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	1. Laivapurku ? 2. Säiliöauto tai juna: 1,05 mg/kg	? <1 hengityksen-suojaimen kanssa
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h (koko lastaus ja purkuvaihe)			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m3 (8 h/vrk)	1. Laivan laiturivahdit, mitattu 1000 mg/m^3 suojaimen ulkopuolella, jos 20 kertainen suojauskerroin pitoisuus laskisi 50 mg/m^3 ja annos olisi 7,1 mg/kg/vrk, 2. Säiliöauto tai juna, mitattu: 24 mg/m^3 annos: 3,4 mg/kg/vrk	<1 <1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	1. Ei riittävää tietoa työstä mallinnusta varten 2. Säiliöauto tai juna: EUSES: 3,0 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista)	? <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	1. Laivan laiturivahdit: ei riittävää tietoa työstä 2. Säiliöauto: 6,4 mg/kg/vrk	? <1 hengityksen-suojaimen kanssa

7.1.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Altistumisskenaarioon otettiin mukaan myös metanolia sisältävien tuotteiden kuljetuksen lastaus- ja purkutyöt. Altistuminen on suurinta pelkkää metanolia käsiteltäessä ja skenaariossa on esitetty riskinarviot näitä tilanteita varten.

Taulukko 15. Metanolin kuljetuksen lastaus- ja purkutyöt, alustava altistumisskenaario. Sisältää myös metanolin tai sitä sisältävien tuotteiden lastaus- ja purkutyöt. Vain työntekijän altistuminen huomioitu tässä.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: H kuljetus ja varastointi Valmistetyyppi: PC35 pesu- ja puhdistusaine, liuotintuotteet (raaka-aine) Käyttötapa: PROC 8 Tuotteen tai valmisteen siirto/purku isot säiliöt, aineen siirto säiliöstä toiseen osin avoimissa olosuhteissa, Teollisuus ja/tai ammattikäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin purku laivoista ja junasäiliöistä. Metanolin ja sitä sisältävien tuotteiden lastaus säiliöautoihin sekä purku säiliöautoista.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Laiva- ja junavaunupurun kesto koko työvuoro. Säiliöauton lastaus ja purkutyöt yrityskohtaisesti 30-120 min päivässä. Toistuvuus yrityskohtaista.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli tai alhaisempi pitoisuus
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Työpäivänä: laivapurussa (suuruusluokka ei tiedossa), junavaunupurussa useita vaunuja (noin 60 m^3/vaunu), säiliöautokuljetuksessa noin 30-55 m^3
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Ulkolämpötila, ulkotilat tai hyvin tuulettuvat katokset
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja) Näytteenotossa ja tilanteissa, joissa joudutaan oleskelemaan avonaisen metanolisäiliön luukun kohdalla tulee käyttää AX-suodattimella varustettua EX-suojattua hengityksensuojainta (laivapurku: puhaltimella toimiva suojain, suojauskerroin 20, junapurku: puhaltimella toimiva kypärä tai huppu, suojauskerroin 5) sekä silmiensuojainta. Hengityksensuojainta käytettävä myös metanolin purkuputken tyhjennyksen aikana. Kohdepoiston käyttö suositeltavaa. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä. Maadoitukset huomioitava. Suojavaatetus, silmiensuojain sekä suojakäsineiden käyttö (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) lastaus ja purkutyössä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä skenariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään tarkennetut terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 14:ssä ensivaiheen luonnehdintaa .
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.2 METANOLI LÄHTÖAINEENA KEMIALLISTEN TUOTTEIDEN VALMISTUKSESSA

7.2.1 ERI TUOTTEIDEN VALMISTUS

Suomessa käytetään metanolia noin 130 000 t vuodessa kemiallisten tuotteiden valmistamiseen (STTV 2006). Tästä suurin osa käytetään formaldehydin valmistuksen raaka-aineena ja stabilisaattorina. Suomessa formaliinin, formaldehydin vesiliuoksen tuotantokapasiteetti vastaa noin 60 000 t vuotuista metanolinkulutusta. Runsas 90 % valmistetusta formaldehydistä kuluu fenoli-, urea-, melamiini- ja resorsinoli-formaldehydihartsien valmistukseen puunjalostus- sekä lasi- ja vuorivillateollisuudelle (Riistama, Laitinen et al. 2005). Kemikaalirekisterin tuoterekisterin mukaan formaldehydissä on metanolia stabilisaattorina noin 3-10 %.

Klooridioksidia käytetään pääasiassa sellun valkaisuun. Klooridioksidi valmistetaan aina käyttöpaikalla. Selluteollisuus valmistaa klooridioksidia Suomessa useilla menetelmillä. Yhteistä niille on raaka-aineena käytetty natriumkloraatti. Muut valmistusaineet riippuvat menetelmästä. Ns. R-8 ja SVP-Lite -prosesseissa käytetään apupelkistimenä metanolia (Riistama, Laitinen et al. 2005; Vainio, Liesivuori et al. 2005).

Muurahaishappoa ja sen esteriä metyyliformiaattia, valmistetaan metyyliformiaattimenetelmällä, jossa hiilimonoksidi reagoi metanolin kanssa ensin metyyliformiaatiksi, joka sitten hydrolysoidaan vedellä muurahaishapoksi ja takaisin prosessin alkuun kiertäväksi metanoliksi (Riistama, Laitinen et al. 2005). Metyyliformiaattia käytetään yleensä valimohartseissa sekä monissa kemian prosesseissa. Kaliummetylaatti on emäs, jota käytetään mm. esteröintikatalyyttinä ja silaanien valmistuksessa. Kaliummetylaattia käytetään myös erilaisissa prosesseissa hajuvesien, kosmetiikkatuotteiden ja pigmenttien valmistuksessa. Sitä toimitetaan metanoliliuoksena, kirkkaana nesteenä.

Natriumboorihydridiä valmistetaan sekä liuoksena että kiinteässä muodossa. Valmistus perustuu natriumhydridin ja trimetyyliboraatin väliseen reaktioon. Trimetyyliboraatti valmistetaan erikseen boorihaposta ja metanolista (Riistama, Laitinen et al. 2005). Natriumboorihydridi on tehokas ja selektiivinen pelkistin, jota käytetään erityisesti hienokemikaalien ja lääkeaineiden valmistuksessa. Trimetyyliboraattia on saatavana liuoksena, jossa on noin 30 % metanolia tai puhtaana TMB-liuoksena.

Metanolia käytetään TAME (tertiääriamyylimetyylieetteri) ja MTBE (metyylitertiääributyylieetteri) valmistuksessa. Ne ovat oksygenaatteja, jotka parantavat bensiinin palamista ja vähentävät haitallisia päästöjä.

Biodieseliä voidaan valmistaa useilla menetelmillä. Metanolia käytetään kun biodieseliä valmistetaan kasviöljystä vaihtoesteröintimenetelmällä. Esteröinti on tasapainoreaktio, jossa öljyn sisältämät vaha-aineosat vaihtoesteröidään alkoholin (yleisimmin metanoli) kanssa. Öljyn rasvahapot ja metanoli muodostavat metyyliestereitä (Fatty Acid Methyl Esthers eli FAME) eli biodieseliä ja sivutuotteena syntyy glyserolia, joka erotetaan prosessista. Jos raaka-aineena käytetään rypsiöljyä syntyy rypsimetyyliesteriä (RME). Suomessa pienessä mittakaava toimivia laitteistoja on noin 20-30, joista suurin osa on kaasun talteenotolla toimivia suljettuja laitteistoja. Arvioitu metanolin käyttömäärä näillä koneilla on noin 300 t/v. Avoimia laitteistoja ei otettu mukaan tässä hankkeessa tarkasteltavaksi.

7.2.2 TYÖPERÄISEN ALTISTUMINEN ERI VAIHEET JA RISKINHALLINTA

Koska kaikki edellä mainitut kemiallisten tuotteiden valmistusmenetelmät tehdään suljettuina prosesseina voidaan niille tehdä yhteinen altistumisskenaario, jossa on eritelty prosessin eri valmistusvaiheissa toistuvat altistumisvaiheet.

Metanolialtistuminen on suurinta kunnossapitotöissä, joihin luetaan erilaiset putkistojen avaustyöt (mm. pumpun irrotus, lämmönvaihtimien korjaus, suodattimen vaihto ja vuotojen korjaus), sekä näytteenotossa, jossa metanoliputkiston tietystä kohdasta otetaan näyte laaduntarkkailua varten. Näytteenottotyöhön luetaan mukaan myös mahdolliset näyteastioiden tyhjennys- ja pesuvaiheet. Näytteenottoon liittyvät työvaiheet ovat usein lyhyitä, jolloin ilmamittausten tuloksia verrataan lyhyen ajan raja-arvoon HTP_{15min} , joka on 330 mg/m^3. Putkistojen avauksessa ja näytteenotossa mitattiin noin 10 minuutin aikana ulkotiloissa ja katoksessa 3-38 mg/m^3 mutta sisätiloissa jopa 130 mg/m^3. Riskinhallitsemiseksi tulisi putkistojen avaukseen liittyvissä töissä sekä näytteenotoissa käyttää hengityssuojainta etenkin sisätiloissa työskenneltäessä. Hengityksensuojaimeksi soveltuu AX-suodattimella varustettu hengityssuojain. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Metanolille soveltuvat suojakäsineet suojaavat ihoaltistumiselta (butyylikumi, fluorikumi, teflon tai laminoidut muovimateriaalit).

Muita altistavia työvaiheita ovat tuotteiden pakkaus ja astiointi. Tynnyritäyttöjen aikana altistuminen metanolille oli suurinta silloin kun tuotteen metanolipitoisuus oli 100 %, eikä täyttölinjalla ollut tehokasta kohdepoistoa. Koko päivälle laskettu metanolialtistuminen oli tällöin enimmillään noin 38 mg/m^3. Kun täyttölinjan kohdepoisto oli toimiva ja täyttötyö järjestetty niin, ettei avonaisen täyttökohdan yläpuolella tarvinnut työskennellä, altistuminen 30-70 % metanolia sisältävien tuotteiden täyttöjen aikana oli koko päivän altistumisena 2-5 mg/m^3. Riskinhallintatoimina täyttötyössä on ensisijaisesti altistumista vähentävä työjärjestely ja tehokas kohdepoistolaitteisto.

Prosessin valvontatyö on usein eriytetty omaan erillisesti ilmastoituun tilaansa, jolloin tuotantotilojen altistuminen on minimoitu. Metanolin regenerointi tehdään myös suljetussa prosessissa ja sen eri työvaiheet sisältyvät myös edellä mainittuihin työvaiheisiin.

Biodieselin valmistuksen aikaisia ilman metanolipitoisuuksia mitattiin pienen suljetun esteröintilaitteen käytön aikana. Raaka-aineena oli 200 l rypsiöljyä sekä 40 l metanolia ja tarvittava määrä natriumhydroksidia. Esisekoitusvaiheesta sekä esteröintiprosessin jälkeen glyserolin keräysvaiheesta metanoli irrotetaan paineen avulla ja kerätään lauhduttimien avulla takaisin uudelleenkäyttöä varten. Rypsiöljymetyyliesteri pestään lopuksi vielä vedellä puhtaaksi. Metanolipitoisuudet ilmassa olivat alle määritysrajan eli koko päivälle laskettu altistuminen oli kaikilla työntekijöillä alle 1 mg/m^3. Laitteen valmistaja ilmoitti lopputuotteen metanolipitoisuuden olevan alle 0,2 paino%.

Jätteenkäsittelyn aikaisesta metanolialtistumisesta löytyi TTL:n rekisteristä yksi mittaustieto. Ongelmajätelaitoksen laboratoriossa head-space näytteiden pullotuksen ja ajon aikaisten, hiiliputkeen kerättyjen, näytteiden metanolipitoisuudet olivat alle määritysrajan.

7.2.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Kemiallisten tuotteiden valmistuksen aikaisia ympäristöpäästöjä arvioitiin kyselemällä yrityksen päästöjä ilmaan tai jäteveteen. Joiltakin suuremmilta yrityksiltä tietoja oli saatavilla. Kunnossapitotoimenpiteiden aikana syntyy pieniä päästöjä sekä ilmaan että jäteveteen. Suurimmat päästöjä aiheuttavat tilanteet ovat mahdolliset häiriötilanteet ja onnettomuudet. Jätevesi suositellaan johdet-

tavaksi biologisella typenpoistolla varustettuun jätevedenpuhdistamoon, jossa mahdollinen metanoli tulisi hyödynnettyä mikrobien ravinnonlähteenä.

7.2.4 RISKINLUONNEHDINTA

Tässä skenaariossa ei tehty ympäristöriskinarviota, vaan ainoastaan työperäisen altistumisen riskinarvio. Mittausten avulla saatua koko päivän altistumistietoa verrattiin vaaran-arvioinnissa saatuun alustavaan DNEL- arvoon 50 ppm eli 68 mg/m^3. Mitattujen pitoisuuksien perusteella arvioitu suurin keskiarvopitoisuus koko päivän altistumiselle kemiallisten tuotteiden valmistuksen aikana oli enintään 38 mg/m^3. Tällöin annos olisi alhaisempi kuin DNEL-arvo. Kunnossapito ja näytteenottotöiden aikana mitattiin sisätiloissa lyhytaikaiseksi altistumiseksi enimmillään 130 mg/m^3.

Ihoaltistuminen on mahdollista kunnossapitotöissä ja näytteenotossa sekä mahdollisesti myös astioinnissa tai pakkauksessa. Kunnossapitotöiden ja näytteenottojen aikainen ihoaltistuminen määritettiin EUSES- ja EcetocTra ohjelmilla. Lähtötietoina käytettiin lyhytaikaisessa altistumisessa 5 x 15 min altistumisaikaa, käyttö rajattu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,130 m^2 eli molemmat kädet ja osa käsivarsista ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. Ecetoc Tra-ohjelmaa testattiin mallin paperiversion avulla ja käyttöskenaarioksi valittiin: use in batch or other process where opportunities for exposure arise. Koko päivän altistumista astioinnissa ja pakkauksessa arvioitiin EcetocTrassa käyttöskenaariolla: dis/charging the substance to/from vessels.

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 16. Ensivaiheen terveysriskinluonnehdinta metanolin käytöstä kemiallisten tuotteiden valmistuksessa

A) akuutti altistuminen 15 min (näytteenotto tai kunnostustyö)	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	Mitattu 130 mg/m^3 ja annos: 0,6 mg/kg/15 min	<1 <1
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	EUSES: 18,86 mg/kg/vrk, jaettuna 5:llä annokseksi: 3,8 mg/kg/15 min (ei huomioi suojaimia tai haihtumista) EcetocTra: 0,69 mg/kg/vrk, jaettuna 5:llä annokseksi: 0,14 mg/kg/15 min	>1 Suojaintarve <1
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	0,84 - 4,4 mg/kg/15 min	EUSES >1 EcetocTra <1
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h (astiointi ja pakkaustyö)			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m3 (8 h/vrk) annos: 9,6 mg/kg	Mitattu 38 mg/m^3 ja annos 5,4 mg/kg/vrk	<1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	EUSES: 18,86 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista) EcetocTra: 6,86 mg/kg/vrk	>1 Suojaintarve <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	12,3- 24,3 mg/kg/vrk	>1

7.2.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 17. Metanoli lähtöaineena kemiallisten tuotteiden valmistuksessa, alustava altistumisskenaario. Altistumisskenaarioon otettiin mukaan myös 100 %:n metanolin astioitus. Tässä huomioitu vain työntekijän altistuminen.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: 20.1 Peruskemikaalien valmistus Valmistetyyppi: PC 35 pesu- ja puhdistusaine, liuotintuotteet (raaka-aine) Käyttötapa: PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, jossa yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita, teollisuuskäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin käyttö kemiallisten tuotteiden raaka-aineena suljetussa jatkuvassa prosessissa. Sisältää myös 100 % metanolin astioituksen.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Yleensä jatkuvaa eli 8 tuntia päivässä ja 200 päivää vuodessa. Eri työvaiheiden toistoissa vaihtelua.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli tai alhaisempi pitoisuus
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Laitoskohtaista vaihtelua (lopullisessa altistumisskenaariossa myös käytetyt määrät). Altistavimmassa työssä eli putkistojen avauksissa ja näytteenotoissa muutamia litroja kerrallaan.
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Prosessit voivat olla ulko- tai sisätiloissa.
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Kunnossapitotöissä (putkistojen avaus) ja näytteidenotossa olisi käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityksensuojainta sekä silmiensuojainta. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Kohdepoistot suositeltavia. Tynnyröintilinjassa työjärjestely altistumista vähentäväksi sekä tarpeeksi tehokas kohdepoisto. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä. Suojavaatetus, silmiensuojain sekä suojakäsineiden käyttö (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) kaikissa tuotantotilojen työvaiheissa.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 16:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.3 METANOLIN KÄYTTÖ APUAINEENA JÄTEVEDENPUHDISTUKSESSA

7.3.1 KÄYTTÖTAPA

Metanolia käytetään biologisilla jätevedenpuhdistamoilla (aktiivilieteprosessi tai kantoaineprosessi) nopeasti hajoavan orgaanisen hiilen lähteenä typen poistossa eli ns. denitrifikaatioprosessissa. Typenpoistoprosessissa denirifikaatiobakteerit denitrifioivat eli pelkistävät nitraattitypen typpikaasuksi. Prosessi vaatii hapettomat olosuhteet ja riittävän korkean hiili-typpisuhteen.

7.3.1.1 Prosessit

Aktiivilieteprosessissa vettä puhdistavat bakteerit kasvavat vapaasti puhdistamon altaiden vedessä. Kantoaineprosessissa bakteerit ovat kiinnittyneet johonkin sopivaan kasvualustaan (muovikappaleita tai erilaisia murskeita, kuten Lecasoran tapaisia aineita). Virtaus näissä biosuotimissa on alhaalta ylös.

7.3.1.2 Annostustapa ja määrä

Aktiivilietelaitoksilla 10 %:ksi laimennettu metanoli johdetaan putkistoa pitkin jälkikäsittelyaltaan alaosaan. Metanolia käytetään alhaisen hiili-typpisuhteen korottamiseen tavallisimmin 10-50 g/m^3 jätevettä. Kantoainelaitoksilla metanolin annostusta ohjataan jatkuvatoimisten nitraattimittausten perusteella käyttäen hyväksi suodattimelle tulevan ja siltä lähtevän veden nitraattimittausta.

Suomessa on noin 7-10 aktiivilietelaitosta, joiden yhteensä käyttämä metanolimäärä on noin 3500-4000 t vuodessa. Määrän oletetaan kasvavat lähivuosina.

7.3.2 TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET

Jätevesilaitoksilla metanoli kulkee suljetuissa putkistoissa. Työperäistä altistumista mitattiin putkistojen huoltotoimenpiteiden aikana yhdellä suurikokoisella aktiivilietelaitoksella, jossa päivittäinen metanolin käyttömäärä oli 2,5 -3 tonnia. Tämän laitoksen typenpoistossa ei ollut kantoainetta mukana, vaan metanoli johdettiin suoraan jälkikäsittelyaltaan pohjaan. Pumppuhuoneen metanoliputkistojen rotametrien ja takaiskujen puhdistamista tehdään tällä laitoksella noin kerran kuussa ja työvaihe kestää tällöin koko työvuoron. Mittausten aikainen pitoisuus 58 minuutin kunnossapitotyön aikana oli 770 mg/m3. Koko päivälle laskettu metanolialtistus huoltotoimenpiteiden aikana, olettaen että varsinaista metanolityötä tulisi noin 6 tuntia, olisi noin 580 mg/m^3 ja neljän tunnin mittaisen huoltotyön aikana altistuminen olisi noin 380 mg/m^3. Työntekijä käytti suojakäsineitä työn aikana, mutta joutui työn tarkkuuden takia ottamaan käsineet usein pois.

Riskinhallintatoimina tämäntyyppisessä jätevesilaitoksessa tulisi ensinkin työn suorittaminen harvemmin, joka voisi onnistua kun prosessissa käytettäisiin metanolin laimentamiseen puhdasta vettä. Tällöin pumppujen rotametrit ja takaiskut eivät likaantuisi niin nopeasti ja huoltovälit pitenisivät. Myös itse huoltotyön suorittamisen vaiheiden muutoksilla (esim. mahdollisilla vesihuuhteluilla tai veden johtamisella putkistoon ennen töitä) voitaisiin mahdollisesti pienentää altistumista. Putkistojen avauksessa olisi käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta, silmiensuojaimia ja metanolille sopivia esim. butyylikumisia suojakäsineitä. Jos käytetään puhaltavaa hengityssuojainta sen olisi oltava ex-suojattu.

7.3.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Metanoli on helposti biologisesti hajoava aine (Ready biodegradable, pass the OECD 301 test). Metanoli on veteen täysin liukeneva aine, jonka adsorptio aktiivilietteeseen sekä haihtuminen prosessista on vähäistä (kd). Laskennallinen ainetase STP laitoksella on seuraava (EUSES 2.0.3):

	%
Hajoaa (mineralisoituu)	85.9
Ilmaan	2
Veteen	12.1
Lietteeseen	0.015

Aine annostellaan puhdistusprosessin anaerobiin osaan jolloin metanolin haihtuminen prosessista ilmaan on vielä vähäisempää kuin on laskennallisesti oletettu. Tavoitteena on että kaikki jäteveden puhdistuksen apuaineena käytetty metanolimäärä kuluu mikrobien ravinnonlähteenä, eikä ainetta esiintyisi puhdistamolta lähtevässä vedessä

7.3.3.1 Mallinnus

Jätevesilaitoskäytön ympäristöarviointia tehtiin EUSES-mallinnuksen avulla (http://ecb.jrc.it/euses/) sekä ympäristönäytteiden avulla. Mallinnuksen tuloksena laskettu PEC local_aquatic= 0.6 mg/l

7.3.3.2 Mittaukset

Yhden vuorokauden kokoomavesinäyte otettiin jätevesilaitoksen purkuputken suulta mereen menevästä vedestä kesäkuussa 2006. Näytteenottopäivänä puhdistamolla käsiteltiin jätevettä 71721 m^3 ja metanolia syötettiin 64,3 g/m^3. Syöttö tapahtui noin 10 % liuoksena ja altaan pinnan alle. Ilman lämpötila näytteenottopäivänä vaihteli 10-21 °C ja suhteellinen kosteus 42-97%. Kokoomanäytteen metanolipitoisuus oli alle määritysrajan eli < 3 mg/l. Käyttäen oletuslaimennuskertoimena 10, ja mitattuna pitoisuutena määritysrajaa, saadaan PEC local_aquatic= 0.3 mg/l.

7.3.3.3 Riskinhallintakeinot

Puhdistusprosessia on seurattava riittävällä tarkkuudella tarvittavaa aineen syöttömäärää metanolin yliannostuksen välttämiseksi (hiili/typpi taso optimaalisena). Optimaalisessa tilanteessa puhdistamolta lähtevästä vedestä kaikki metanoli on ehtinyt hajota.

7.3.4 RISKINLUONNEHDINTA

7.3.4.1 Ympäristöriski

Mittauksilla saatu vesiympäristön metanolitulos oli alle määritysrajan eli alle 3 mg/l, josta määritetty PEC local_aquatic= 0.3 mg/l on alle PNEC-pitoisuuden.

7.3.4.2 Terveysriski

Mittauksilla saatua työntekijöiden hengitystiealtistumistietoa verrattiin vaaran-arvioinnissa saatuun pitkäaikaisen altistumisen alustavaan DNEL-arvoon 68 mg/m^3. Koska mittaustiedot olivat koko päivän altistumiselle (noin 6 tunnin työ) noin 580 mg/m^3, putkistojen kunnossapitotöihin esitetään riskinhallintatoimenpiteitä, joita noudattamalla altistuminen voitaneen hallita.

Ihoaltistuminen on mahdollista kunnossapitotöissä. Kunnossapitotöiden ja aikainen ihoaltistuminen määritettiin EUSES-ohjelmalla. Lähtötietoina käytettiin kuuden tunnin altistumisaikaa, käyttö rajattu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,130 m^2 eli molemmat kädet ja osa käsivarsista ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. Ecetoc Tra -mallissa käyttöskenaarioksi valittiin: dis/charging the substance to/from vessels.
(EUSES ei vaikuta ottavan huomioon ihoaltistumisessa altistumisaikaa.)

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 18. Ensivaiheen terveysriskinluonnehdinta metanolin käytöstä jätevedenkäsittelylaitoksen apuaineena

A) akuutti altistuminen 15 min	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h (kunnossapitoa 6 h)			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m^3 (8 h/vrk) annos: 9,6 mg/kg	Mitattu 580 mg/m^3 ja annos: 82,9 mg/kg/vrk jos oletetaan suojaimen suojauskertoimeksi 10, pitoisuus: 58 mg/m^3 ja annos: 8,3 mg/kg	>1 työn organisointi ja suojaintarve <1 kun hengityksensuojain
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	EUSES: 18,86 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista) EcetocTra: 6,86 mg/kg/vrk	>1 Suojaintarve <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	89-102 mg/kg/vrk	>1 Suojaintarve!

7.3.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 19. Metanolin käyttö apuaineena jätevedenpuhdistuksessa, alustava altistumis-skenaario

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: E Vesihuolto ja jätevedenkäsittely Valmistetyyppi: PC 37 vedenkäsittelykemikaali Käyttötapa: PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, jossa yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita, teollisuuskäyttö.
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Aktiivilietelaitosten typenpoiston bakteereiden apuaine (lisäravinne). Aine annostellaan suoraan veteen avoimien puhdistamoaltaiden pohjalle.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Metanolin käyttö putkistossa yleensä jatkuvaa eli 8 tuntia päivässä ja 200 päivää vuodessa. Pahimmin altistavaa työtä eli pumppuhuoneen päivän kestävää kunnostustyötä 1-12 kertaa vuodessa.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	Metanoli laimennetaan 10 %:ksi ennen johtamista altaisiin.
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Käyttömäärä riippuu jäteveden hiilipitoisuudesta, yleisesti 10-50 g/l. Pumppuhuoneen kunnostustyössä putkistoista valuva määrä vaihtelee, yleensä muutamia litroja kerrallaan.
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet 1. Työntekijäaltistuminen 2. Ympäristöaltistuminen	1. Kunnossapitotyöt tehdään yleensä pumppuhuoneessa suhteellisen pienessä sisätilassa. 2. Jätevesilaitoksen altaat voivat sijaita sisä- tai ulkotiloissa. Kaikki ainemäärä johdetaan prosessiin. Laskennallinen metanolin ainetase biologisella puhdistuslaitoksella on seuraava (EUSES 2.0.3): % Hajoaa (mineralisoituu) 85.9 Ilmaan 2 Veteen 12.1 Lietteeseen 0.015 Aine annostellaan puhdistusprosessin anaerobiin osaan jolloin metanolin haihtuminen prosessista ilmaan on vielä vähäisempää kuin on laskennallisesti oletettu. Tavoitteena on että kaikki jäteveden puhdistuksen apuaineena käytetty metanolimäärä kuluu mikrobien ravinnonlähteenä, eikä ainetta esiintyisi puhdistamolta lähtevässä vedessä.
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Metanolin laimentamiseen tulee käyttää puhdasta vettä, jotta pumppujen huoltoväli pitenee. Ennen huoltotöitä pumpuissa oleva metanoli huuhdellaan vedellä viemäriin. Putkistojen avauksessa on käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta (suojauskerroin vähintään 10), silmiensuojaimia ja butyylikumisia suojakäsineitä tai muita soveltuvia materiaaleja (fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) sisältäviä. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään toimien tehokkuudesta tietoja).Prosessin säätö: Puhdistusprosessia on seurattava riittävällä tarkkuudella tarvittavaa aineen syöttömäärää metanolin yliannostuksen välttämiseksi (hiili/typpi taso optimaalisena). Optimaalisessa tilanteessa puhdistamolta lähtevästä vedestä kaikki metanoli on ehtinyt hajota. Alle 2 % käytetystä ainemäärästä haihtuu puhdistuslaitoksen ilmaan.
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin. Jätevesilietteeseen adsorboitunut metanoli hajoaa normaalin, riittävän pitkäaikaisen mädätyksen ja varastoinnin aikana mikrobiologisesti ennen lietteen jatkokäyttöä (mm. lietemullan käyttö viherrakentamisessa ja pelloilla).

Taulukko 19 jatkoa. Metanolin käyttö apuaineena jätevedenpuhdistuksessa, alustava altistumisskenaario

Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Terveysriski Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 18:ssä ensivaiheen luonnehdintaa. Vesiympäristö: Yhdyskuntajätevedenpuhdistuslaitoksen purkuputken suulta mereen menevästä vedestä kokoomanäytteen metanolipitoisuus oli alle määritysrajan eli <3 mg/l (mittaustieto). Näytteenottopäivänä puhdistamolla käsiteltiin jätevettä 71721 m^3 ja metanolia syötettiin 64,3 g/m^3. Syöttö tapahtui noin 10 % liuoksena altaan pinnan alle. Metanolin syöttö voidaan optimoida laitoksen puhdistusprosessista saatavien tietojen perusteella. Ilma: Puhdistusprosessista aiheutuva laskennallinen metanolin keskimääräinen taustapitoisuus laitoksen läheisyydessä (100m etäisyydellä) on 0.7 µg/m^3 (metanolin käyttömäärän ollessa n. 60 g/m^3 jätevettä)(EUSES 2.0.3 mallinnus).
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.4 METANOLIA LIUOTTIMENA SISÄLTÄVIEN TUOTTEIDEN VALMISTUS

7.4.1 LASINPESUNESTEIDEN VALMISTUS

7.4.1.1 Lasinpesunesteiden valmistus ja työperäinen altistuminen

Hankkeessa kartoitettiin markkinoilla olevat metanolipitoiset tuulilasinpesunesteet. Suomessa metanolipitoisten tuulilasinpesunesteiden valmistajia, maahantuojia tai valmistuttajia on noin 22 ja tuotemäärä on noin 48. Suomalaisia valmistajia on ainakin 7 ja vähintään 4 valmistuttajaa teetti tuotteensa Virossa. Tuotteissa oli 27 eri tuotemerkkiä, jotka sisälsivät metanolia 27 - 50 paino%. Yli 50 % metanolia oli 14 tuottessa ja alle 5 % metanolia oli 7 tuotteessa. Suurin ilmoitettu tuotteen metanolipitoisuus oli 60 % ja se löytyi kolmesta tuotteesta. KETU-tiedoston mukaan 36 tuotteen käyttömäärä vuonna 2004 oli 3534 tonnia, josta laskettu metanolin käyttömäärä oli 1620 tonnia (KETU 2004). Vuonna 2006 pesu- ja puhdistusaineita käytettiin rekisterin mukaan 1761 t.

Metanolipitoista lasinpesunestettä valmistetaan laimentamalla metanolia vesi-tensidiseokseen. Laimennus sekoitetaan esim. paineilmalaiteen avulla tai liuos sekoitetaan erillisessä sekoitusastiassa. Jos käytetään erillistä sekoitusastiaa, liuos pumpataan siitä vielä konttiin, josta se johdetaan erikokoisiin vähittäismyyntipakkauksiin. Hankkeessa tutkittiin kahden lasinpesunestettä valmistavan yrityksen ilman metanolipitoisuuksia sekoituksen ja astioituksen aikana, kun valmistettiin noin 60 % metanolia sisältävää tuulilasinpesunestettä. Yrityksessä, jossa ei ollut käytössä kohdepoistoja tai työntekijällä ei ollut hengityssuojainta, työntekijän keskimääräinen koko päivän altistuminen oli 310-600 mg/m^3 ja altistavin työvaihe oli astioitus, joka tehtiin käsitäyttönä. Biomonitorointinäytteen (virtsan muurahaishappopitoisuus alle altistumattomien viiterajan 70 mmol/mol) mukaan altistuminen metanolille olisi vähäistä. Toisessa yrityksessä työ tehtiin pienessä tilassa, joka oli varustettu tehokkaalla kohdepoistolla ja jossa työntekijä käytti työn aikana puhaltimella varustettu AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta. Työntekijän suurin keskimääräinen koko päivän altistumistaso oli tällöin hengityssuojaimen ulkopuolelta mitattuna 46 mg/m^3. Biomonitorointinäytteen (virtsan muurahais-happopitoisuus 38 % toimenpiderajasta 200 mmol/mol) mukaan altistuminen metanolille olisi lievää.

7.4.1.2 Riskinhallintatoimenpiteet

Lasinpesunesteen laimennus- ja sekoitusvaiheen astioiden tulisi olla kannellisia ja kansien kohdalla tulisi olla tehokkaat kohdepoistot. Astioitusvaiheessa mitattiin korkeita pitoisuuksia kun käytössä oli 60 % metanoliliuos. Jos metanolipitoisuutta tuotteessa alennettaisiin esim. 10 %:iin, myös työntekijän altistuminen tässä työvaiheessa vähenisi, mutta tarkka altistuminen tulisi varmentaa mittauksin. Työntekijän olisikin käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta ja metanolin käsittelyyn soveltuvia suojakäsineitä (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) kaikissa työvaiheissa. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu.

7.4.1.3 Ympäristöaltistuminen

Tietoja päästöistä ilmaan tai veteen ei ollut yrityksissä saatavilla. Ympäristöaltistumisen kannalta merkittävin reitti on metanolin haihtuminen ilmaan koko valmistusprosessin aikana. Häiriö- ja onnettomuustilanteiden aikana voi tapahtua myös metanolin pääsyä maaperään tai viemäriin.

Lasinpesunesteen käytön aikaista ympäristöaltistumista on arvioitu laskennallisesti, mallintamalla ja mittaamalla kohdassa 7.8.

7.4.1.4 Riskinluonnehdinta

Mittauksilla saatua työntekijöiden hengitystiealtistumistietoa verrattiin vaaran-arvioinnissa saatuun pitkäaikaisen altistumisen alustavaan DNEL-arvoon 68 mg/m^3. Pitoisuus ylitettiin lasinpesunesteen valmistuksen aikana tilassa, jossa ei ollut kyllin tehokasta ilmanvaihtoa tai kohdepoistoa. Toisessa yrityksessä, jossa lasinpesunesteen sekoitus- ja astiointityö tehtiin kohdepoistolla varustetussa tilassa koko päivän altistuminen jäi alle pitkäaikaisen hengitystiealtistumisen DNEL-arvon.

Ihoaltistuminen on mahdollista lasinpesunesteiden valmistuksen useassa vaiheessa. Ihoaltistuminen määritettiin EUSES-ohjelmalla ja EcetocTra -mallilla. EUSES- lähtötietoina käytettiin kuuden tunnin altistumisaikaa, käyttö rajattu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,042 m^2 eli puolet molempien käsien pinta-alasta ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. EcetocTra mallissa käyttöskenaarioksi valittiin: dis/charging the substance to/from vessels. (EUSES ei vaikuta ottavan huomioon ihoaltistumisessa altistumisaikaa.)

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättämyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 20. Terveysriskinluonnehdinta metanolin käytöstä lasinpesunesteiden valmistuksessa

A) akuutti altistuminen 15 min	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	ei relevantti	-
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m^3 (8 h/vrk) annos: 9,6 mg/kg	Suurin mitattu pitoisuus 600 mg/m^3 ja annos: 85,7 mg/kg/vrk Kun kohdepoisto ja ax-suodattimella varustettu hengityssuojain käytössä: mitattu pitoisuus 46 mg/m^3 ja annos 6,6 mg/kg/vrk	>1 kohdepoistotarve ja suojaintarve! <1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	EUSES: 6 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista) EcetocTra: 6,86 mg/kg/vrk	<1 <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	13,5- 92,6 mg/kg/vrk	>1 Kohdepoiston ja hengityssuojaimen lisäksi suojakäsineet

7.4.1.5 Alustava altistumisskenaario

Taulukko 21. Lasinpesunesteiden valmistus, alustava altistumisskenaario. Tässä huomioitu vain työntekijän altistuminen.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: 20.4 Puhdistus- ja kiillotustuotteiden valmistus Valmistetyyppi: PC 37 pesu- ja puhdistusaine Käyttötapa: PROC 5 Valmisteiden tuotanto, sekoitus pienissä erissä. Teollisuuskäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin laimentaminen veteen, sekoitus ja astioitus kohdepoistolla varustetussa tilassa.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Sesonkiaikana päivittäistä valmistusta ja tällöin työ jatkuvaa esim. 6-8 h. Toistuvuudessa yrityskohtaista vaihtelua.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli laimennetaan veteen ja tensideihin. Metanolin pitoisuus lopputuotteessa enintään noin 60%.
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Käyttömäärässä yrityskohtaista vaihtelua. Suomessa vuosittainen lasinpesunesteissä käytetty metanolimäärä on noin 1700 t.
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Sisätiloissa työ on tehtävä tehokkaalla kohdepoistolla varustetussa hyvin ilmastoidussa tilassa ja työntekijän tulee käyttää AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta, silmiensuojaimia jasuojakäsineiden tulee olla butyylikumisia tai muita soveltuvia materiaaleja (fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) sisältäviä. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenaariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 20:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.4.2 MUIDEN METANOLIPITOISTEN TUOTTEIDEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ

Muiden metanolipitoisten tuotteiden valmistuksesta ei hankkeessa kerätty erikseen tietoa. Hankkeessa kertyi tietoja vain muutaman muun tuotteen suomalaisesta valmistuksesta.

Koneellisen puuntuotannon merkintävärejä valmistetaan Suomessa. Värit saattavat sisältää jopa 40-60 % metanolia. Puuntuotannossa hakkuukoneissa merkintäväri ruiskutetaan ohjaamosta käsin hakkuupään ketjusahan terän laipan kautta ja sitä kuluu varsin pieniä määriä kerrallaan. Työntekijä saattaa kuitenkin altistua väriaineliuoksille täyttäessään väriainesäiliötä ja huoltaessaan laitteistoa.

Kuopion aluetyöterveyslaitoksen arvion mukaan hakkuukoneenkuljettajat altistuvat värimerkkausaineille kuitenkin vähän (Kallunki, Kangas et al. 2002).

Retkikeittimessä käytettävää metanolia sisältävää polttonesteettä valmistetaan Suomessa. Tuotteessa on metanolia < 10%. Käytön aikaisesta metanolialtistumisesta ei ole saatavilla altistumistietoja, mutta koska tuote on tarkoitettu käytettäväksi ulkotiloissa ja käyttömäärät ovat hyvin pieniä, altistuminen on todennäköisesti vähäistä. Ihoaltistumisen mahdollisuus on kuitenkin olemassa kaadettaessa polttonesteettä polttimeen.

Kiiltolisän käyttöä sinkitysaltaalla on TTL:n mittausrekisterin mukaan mitattu 2000-luvulla yhdessä käyttökohteessa, missä metanolipitoisuus jäi alle määritysrajan. KETU:n mukaan Suomessa on nykyisin käytössä yksi tuote, jonka metanolipitoisuus on 3-5 %.

Todennäköisesti suuri osa metanolipitoisista muista tuotteista tuodaan maahan. Suomessa käytetään metanolipitoisia tuotteita mm. painoteollisuudessa (musteissa ja väreissä, väriliuottimissa ja pesuliuoksissa) sekä maalinpoistotuotteissa. KETUsta löytyi 5 tuotua tai valmistettua mustesuihkuväriä, ja liuotinta, joiden metanolipitoisuus oli 20-50 % ja noin 15 maalinpoistoainetta, joista viidessä tuotteessa oli metanolia 10-30 %. Tuotteet sisälsivät usein myös muita metanolia vaarallisempiakin liuottimia. TTL:n lausuntorekisteristä löytyi silkki- ja offset -painossa tehtyjä liuotinaineselvityksiä, joissa metanolin osuus on ollut koko liuotinaineltistumisesta muutamia prosentteja. Kaikkien esiintyvien liuotinaineiden yhteispitoisuus on ollut kuitenkin jopa 33 % HTP-arvosta.

KETU-rekisterissä on useita muitakin metanolipitoisia valmisteita ja näistä osassa metanoli on peräisin formaldehydin jäämistä. Silloin kun metanoli lisätään tuotteeseen, käytetään sitä tuotteessa liuottimena. Neljässä silaanipitoisessa kemianteollisuuden apuaineessa on KETU-rekisterin mukaan metanolia jopa 65 %. Silikoniöljyssä metanolia ilmoitetaan olevan jopa 66 % ja polymerisaatioinhibiittorissa jopa 75 %. Tiivisteaineissa metanolia on ilmoitettu olevan 5-40 %. Autoteollisuuden ja -korjauksen pohjustusaineissa, maaleissa ja pintakäsittelyaineissa metanolia on < 3%. Lian ja sakkautumien poistoon kaasuttimesta käytettävässä aineessa metanolia ilmoitetaan olevan 2,5-10 %. Lisäksi metanolia on alle 2 % mm. silikonivalmisteissa, hammastyössä käytettävässä nesteessä ja kiihdyttimissä.

7.5 METANOLIN KÄYTTÖ TEOLLISENA LIUOTTIMENA UUTTOPROSESSEISSA

7.5.1 ERI KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET

Tämän altistumiskategorian altistumistiedot perustuvat lääketeollisuuskäyttöön, mutta vastaavia uuttoprosesseja voidaan tehdä muillakin teollisuudenaloilla, kuten esimerkiksi kosmetiikka- ja elintarviketeollisuudessa tarvittavien raaka-aineiden valmistuksessa. Kirjallisuustietojen (Riistama, Laitinen et al. 2005) mukaan metanolia käytetään sitosterolin uutossa suljetussa prosessissa. Tästä käyttökohteesta ei hankkeessa saatu käyttö- tai altistumistietoja.

Metanolia käytetään lääkeaineiden tai -valmisteiden valmistuksessa sekä liuottimena että uuttoaineena. KETU-rekisterin mukaan metanolia käytetään lääketeollisuudessa noin 90 t vuodessa (STTV 2007), mutta käytännössä tämä luku on ainakin kymmenkertainen. Tämä ero voi johtua siitä, että metanolin lääketeollisuuskäyttö saatetaan ilmoittaa rekisteriin liuotinkäyttönä, eikä lääketeollisuuskäyttönä.

TTL:n rekistereissä on aiempia metanolin altistumistietoja, joita on täydennetty hankkeen aikana tehdyillä mittauksilla. HTP arvon (270 mg/m^3) ylittäviä pitoisuuksia on mitattu lääkeaineiden raaka-aineen puristus- ja uuttoprosesseissa sekä jälkikäsittelytiloissa. Näissä työvaiheissa riskinhallintatoimenpiteinä on otettu käyttöön paineilmalla toimivat raitisilmahuput. Jos käytetään moottorilla varustettua hengityksensuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Biomonitorointinäytteiden perusteella altistuminen näitä riskinhallintatoimenpiteitä käyttäen on saatu alennettua hyväksyttävälle tasolle (U-Formia pitoisuus alle altistumattomien viiterajan, joka on 70 mmol/mol).

Lääkevalmisteiden valmistuksessa metanolin liuotinkäyttö on pääosin suljettua, mutta reaktoreiden pesun aikana metanolialtistuminen saattaa kuitenkin nousta yli 15 minuutille asetetun HTP-arvon (330 mg/m^3). Näytteenoton, reaktoreiden pesujen sekä linkojen puhdistuksien aikana suositellaankin hengityssuojaimen käyttöönottoa sekä työntekijöille että lähistöllä oleskeleville. Jos käytetään moottorilla varustettua hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Biomonitorointinäytteiden perusteella pitkäaikainen koko työvuoron aikainen kokonaisaltistuminen jäisi alle viiterajan (U-Formia alle 70 mmol/mol).

7.5.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Metanolin käytössä lääkeaineiden- tai valmisteiden valmistuksessa päästöjä aiheutuu sekä ilmaan että veteen. Määrät ovat laitoskohtaisia. Metanoli sisältyy yritysten VOC-päästöihin, jotka perustuivat laskennalliseen arvioon. Hankkeessa tietoja saatiin vain muutamalta laitokselta. Ympäristöpäästöjen aiheuttaman altistumisen arviointi tulisi tehdä laitoskohtaisesti EUSES-mallinnusohjelman avulla.

7.5.3 RISKINLUONNEHDINTA

Mittauksilla saatua työntekijöiden hengitystiealtistumistietoa verrattiin vaaranarvioinnissa saatuun pitkäaikaisen altistumisen alustavaan DNEL-arvoon 67,5 mg/m^3 sekä lyhytaikaisen altistumisen alustavaan DNEL -arvoon 270mg/m^3. Jotta koko päivän altistuminen saataisiin alle DNEL-arvon, on lääkeaineiden raaka-aineen puristus- ja uuttoprosesseissa sekä jälkikäsittelytiloissa tiloissa noudatettava ehdotettuja riskinhallintatoimia. Lyhytaikainen altistuminen ylittyi lääkevalmisteiden valmistuksessa reaktoreiden pesun aikana, jolloin myös pitää noudattaa ehdotettuja riskinhallintatoimenpiteitä.

Ihoaltistuminen määritettiin EUSES-ohjelmalla ja EcetocTra -mallilla. EUSES-lähtötietoina käytettiin akuutissa altistumisessa 15 min altistumisaikaa, käyttö rajattu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,13 m^2 eli kädet ja osa käsivarsien pinta-alasta ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. Ecetoc Tra-ohjelman paperiversion avulla ja käyttöskenaarioksi valittiin: use in batch or other process where opportunities for exposure arise. EUSES ei vaikuta ottavan huomioon ihoaltistumisessa altistumisaikaa.

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättämyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 22. Terveysriskinluonnehdinta metanolin käytöstä teollisena liuottimena uutto-prosesseissa, esimerkkinä lääketeollisuuskäyttö.

A) akuutti altistuminen 15 min	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	korkein mitattu taso: 300 mg/m^3 jos suojauskerroin 10 pitoisuus 30 mg/m^3 ja annos: 0,13 mg/kg/15 min	>1 <1 hengityksensuojaimen kanssa
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	EcetocTra: 0,69 mg/kg/vrk (tehdään kerran päivässä) eli annos 0,69 mg/kg/15 min	<1
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	1,99 mg/kg/15 min	>1
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m^3 (8 h/vrk) annos: 9,6 mg/kg	Suurin mitattu pitoisuus 335 mg/m^3 , paineilmahuppu käytössä, sen suojauskerroin voisi olla 20, jolloin pitoisuudet olisivat tasolla 17 mg/m^3 ja annos: 2,4 mg/kg/vrk	>1 työn organisointi ja suojaintarve ! <1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	EUSES: 1,86-18,6 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista tai altistumisaikaa?) EcetocTra: 0,69 mg/kg/vrk	>1 <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	3,1-21mg/kg/vrk	EUSES >1 Ecetoc <1

7.5.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 23. Metanolin käyttö teollisena liuottimena uuttoprosesseissa, alustava altistumisskenaario. Tässä huomioitu vain työntekijän altistuminen.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: mm. 21 Lääkeaineiden ja valmisteiden valmistus Valmistetyyppi: PC 9 maalit, päällysteet, täyttöaineet, liuottimet Käyttötapa: PROC 4 Käyttö pienissä erissä prosesseissa, joissa altistuminen mahdollista. Teollisuuskäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin käyttö teollisena liuottimena uuttoprosesseissa (mm. lääketeollisuudessa) suljetuissa prosesseissa. Käyttö avoimissa uuttoprosesseissa sekä tuotteen valmistuksessa puristamalla. Sisältää näytteenotto- ja huoltotoimenpiteet.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Yleensä jatkuvaa (eli 8h ja 200 pv/vuosi).
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Laitoskohtaista vaihtelua
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Avoimissa uuttoprosesseissa työntekijän on käytettävä paineilmalla varustettua raitisilmahuppua (suojauskerroin vähintään 20), täydellistä suojavaatetusta ja käsiensuojaimia. Reaktoreiden huoltotoimenpiteiden aikana, näytteidenotossa sekä lingon puhdistuksessa olisi käytettävä AX-suodattimella varustettua hengityssuojainta (suojauskerroin vähintään 10) sekä silmiensuojainta. Jos käytetään puhaltavaa hengityksesuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Suojakäsineiden käyttö (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) kaikissa töissä, joissa ihokontakti mahdollista. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenaariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 22:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.6 METANOLIN KÄYTTÖ LIUOTTIMENA TEOLLISUUDESSA

7.6.1 ERI KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMENPITEET

Metanolia käytetään liuottimena useissa teollisissa prosesseissa. Hankkeessa kerättiin aiempiin työterveyslaitoksen palvelututkimuksiin perustuen altistumistietoa metanolin liuotinkäytöstä paperiteollisuudessa, painoteollisuudessa, korjaustoiminnassa ja elektroniikkateollisuudessa. Metanolia käytetään liuottimena joissain erityistapauksissa myös formaldehydipohjaisten hartsien valmistuksessa.

Paperiteollisuudessa metanolia käytetään telojen pesuissa. Pitoisuudet ovat pesun aikana suuria, mutta pesuvaiheet kestävät vain noin 15-30 min. Telat pestään laadun vaihdon yhteydessä sekä häiriötilanteissa, eikä kaikkiin työvuoroihin satu pesua lainkaan. Telojen pesujen aikaisia metanolipitoisuuksia on mitattu 1990 -luvulla ja tällöin suurimmat mitatut pitoisuudet olivat jopa noin 4700 mg/m^3 eli noin 14 kertaisia 15 minuutin HTP-arvoon verrattuna. Teloissa on kohdepoistot, joten metanolia ei kovin paljon joudu ympäristöön, mutta työntekijä joutuu pesuvaiheessa käymään huuvan sisäpuolella. Metanolia käytetään paperiteollisuudessa edelleen telojen pesussa. Pesu tehdään ruiskututtamalla metanoli letkulla telaan, joten työssä tarvitaan hengityssuojainten lisäksi suojakäsineet, kasvosuojaimet, suojaesiliina ja saappaat, koska roiskevaara on ilmeinen.

Ureaformaldehydi- tai fenoliformaldehydihartsin valmistusprosessi on suljettu prosessi ja työntekijöiden metanolialtistumisesta tuotteen valmistuksen aikana on useita mittaustuloksia, joiden mukaan koko päivän altistumistaso olisi tehdashallissa enimmillään 4 % HTP_{8h} eli noin 10 mg/m^3.

Painoteollisuudessa tehtyjä mittauksia on esitetty kappaleessa 7.4.2.

Korjaustoiminnassa on mitattu kunnossapitotoimintojen sekä kitin- tai maalinpoiston aikaisia pieniä alle 5 mg/m^3 metanolipitoisuuksia. Tällöinkin käytössä on ollut muita liuotinaineita, jolloin liuotinaineiden aiheuttama yhteisaltistuminen on ollut merkittävämpää kuin yksittäisten aineiden aiheuttama altistuminen.
Elektroniikkateollisuudessa on mitattu metanolia resistin poistossa ja liuotinkäytössä. Mittauksenaikaiset pitoisuudet jäivät kaikki alle 10 mg/m^3.

Altistumistietoja ei ole myöskään saatavilla metanolin käytöstä maakaasuverkostossa. Käyttötietoja saatiin maakaasun toimittajalta. Maakaasuverkostossa käytetään 100 % metanolia hydraatin muodostuksen inhibiittorina talvisaikaan ja vain tarvittaessa. Hydraatti muodostuu hiilivedystä veden läsnä ollessa, kun putkistossa on tietty paine ja lämpötila. Hydraatti ei liukene veteen ja se on valkoista, kiteistä ja kovaa ainetta, joka voi jopa tukkia putken. Maakaasuputkistossa käytetään metanolia ensinnäkin maahantuotavan metanolin vastaanottoasemalla, jos Suomeen tuleva maakaasu on liian kosteaa. Metanolin käyttömäärät vaihtelevat ja esimerkiksi talvella 2006 metanolia ei käytetty lainkaan. Suurimmillaan käyttö oli 90-luvulla, jolloin metanolia saattoi kulua satoja litroja päivässä ja pumppaamista saatettiin jatkaa muutama vuorokausi yhtäjaksoisesti. Vastaanottoasemalla mahdollista metanolille altistumista saattaa tapahtua vain korjaus- tai kunnossapitotöiden aikana, koska metanolin toimittaja siirtää metanolin suljettuun käyttösäiliöön, josta se johdetaan automaattisesti putkistoon. Toisena metanolin käyttökohteena ovat maakaasun kompressoriasemat, joissa käytetään metanolia jatkuvasti toimilaitekaasun kuivatukseen. Asemakohtaisessa järjestelmässä on 60 -litran käyttösäiliö, josta metanolia johdetaan automaattisesti. Käyttösäiliön käsin täyttöä tekee vuorotellen 5 eri työntekijää. Metanolia käsiteltäessä käytetään henkilökohtaisia suojaimia (ainakin suojavaatetusta ja käsineitä).

Koska metanolin käsin täytössä käsitellään avoimia tynnyreitä, tulisi tässä työvaiheessa käyttää hengityssuojaimia, jotta riskinhallintatoimenpiteet olisivat riittäviä. Jos käytetään moottorilla varustettua hengityksensuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu.

7.6.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Metanolin liuotinainekäytöstä päästöjä aiheutuu sekä ilmaan että veteen. Määrät ovat laitoskohtaisia. Metanoli sisältyy yritysten VOC-päästöihin, jotka perustuivat laskennalliseen arvioon. Hankkeessa tietoja saatiin vain muutamalta laitokselta. Ympäristöpäästöjen aiheuttaman altistumisen arviointi tulisi tehdä laitoskohtaisesti EUSES-mallinnusohjelman avulla.

7.6.3 RISKINLUONNEHDINTA

Mittauksilla saatua työntekijöiden hengitystiealtistumistietoa verrattiin vaaranarvioinnissa saatuun pitkäaikaisen altistumisen alustavaan DNEL-arvoon 68 mg/m3 sekä lyhyen ajan alustavaan altistumisen arvoon 270 mg/kg/m3. Jotta koko päivän altistuminen saataisiin alle DNEL-arvon, on liuotinaineiden lyhyissä avoimissa käsittelyissä (paperiteollisuuden telanpesuvaiheet) noudatettava ehdotettuja riskinhallintatoimia.

Ihoaltistuminen määritettiin EUSES-ohjelmalla ja EcetocTra- mallilla. EUSES-lähtötietoina käytettiin akuutissa altistumisessa 15 min altistumisaikaa, käyttö rajattu (non-dispersive), suora kosketus (direct handling), ihokontaktin oletettiin olevan jaksoittainen (intermittent), altistuva pinta-ala 0,13 m^2 eli kädet ja osa käsivarsien pinta-alasta ja aineen kerrospaksuus iholla 0,01 cm. (EUSES ei vaikuta ottavan huomioon ihoaltistumisessa altistumisaikaa.)

Ecetoc Tra-mallin paperiversiossa käyttöskenaarioksi valittiin telanpesuun (akuutti altistuminen): use for coating/treatment of articles etc. by dipping or pouring. Muun työn aikana (pitkäaikainen altistuminen): use in batch or other process where opportunities for exposure arise.

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Taulukko 24. Terveysriskinluonnehdinta metanolin käytöstä liuottimena teollisuudessa

A) akuutti altistuminen 15 min	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	Korkein mitattu taso: 4700 mg/m^3 tarvittava suojauskerroin ainakin 30 kertainen (esim. paineilmaverkkoon kytketty laite), jolloin annos olisi 157 mg/m^3 annos: 0,69 mg/kg/15 min	<1
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	EcetocTra: 6,86 mg/kg/vrk (tehdään kerran päivässä) eli annos 6,86 mg/kg/15 min	>1 käsien, kasvojen ym. suojainten tarve
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	7,6 mg/kg/15 min	>1
B) pitkäaikainen altistuminen 8 h			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m^3 (8 h/vrk) annos: 9,6 mg/kg	Mittauksia eri käyttökohteissa, enintään keskimäärin 10 mg/m^3 jolloin annos: 1,5 mg/kg/vrk	<1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	EUSES: 1,86-18,6 mg/kg/vrk (ei huomioi suojaimia tai haihtumista) EcetocTra: 0,69 mg/kg/vrk mg/kg/vrk	>1 <1
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg	2,2 - 20,1 mg/kg/vrk	EUSES >1 EcetocTra <1

7.6.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 25. Metanolin käyttö liuottimena teollisuudessa, alustava altistumisskenaario. Tässä huomioitu vain työntekijän altistuminen.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: 20 Kemiallisten tuotteiden valmistus Valmistetyyppi: PC 9 maalit, päällysteet, täyttöaineet, liuottimet Käyttötapa: PROC 2 Suljettu jatkuva prosessi, yksittäisiä valvottuja altistumistilanteita. Teollisuuskäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin käyttö liuottimena teollisuuden eri toimialoilla (mm. paperiteollisuus, hartsin valmistus, painoteollisuus, korjaustoiminta, elektroniikkateollisuus). Metanolin käyttö hydraatin muodostuksen estäjänä maakaasuputkistossa.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Yleensä jatkuvaa (eli 8h/pv ja 200 pv/vuosi). Voi olla myös jaksottaista ja eri työvaiheiden toistossa voi olla vaihtelua.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Telanpesussa ehkä noin 30-50 litraa/käyttökerta.
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Lyhytaikaisen avoimen käsittelyn aikana, etenkin paperiteollisuudessa telojen pesu metanolilla, käytettävä hengityssuojainta, jolla suojauskerroin 30 (esim. paineilmaverkkoon kytketty laite) sekä silmiensuojainta, suojakäsineitä, suojaesiliinaa ja saappaita, koska roiskevaara metanolin levityksessä letkun avulla on ilmeinen. Jos käytetään moottorilla varustettua hengityssuojainta, sen tulisi olla EX-suojattu. Suojakäsineiden käyttö (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) kaikissa töissä, joissa ihokontakti mahdollista. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäte-veteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenaariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Mahdolliset roiskeet ohjataan viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 24:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.7 METANOLIN LABORATORIOKÄYTTÖ

7.7.1 KÄYTTÖKOHTEIDEN KUVAUS, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTA

Metanolin laboratoriokäyttö on laajaa. TTL:n mittausrekisteristä löytyi kahdeksan metanolin laboratoriokäyttökohdetta: metanolin puhdistus, lääkeaineiden valmistus apteekissa, eri analyysit, jäähdytysnestekäyttö, kudosten värjäys, HPLC-analyysin eli korkeapainenestekromatografian aikainen käyttö, liiman puhdistusainekäyttö ja massaspektrometrityöt. Lisäksi metanolipitoisuuksia oli tutkittu välinehuollossa ja kemikaalivarastossa. Yhteistä laboratoriokäytöille on käsityön suuri osuus sekä pienet toistuvat käyttömäärät. KETU-rekisterin mukaan metanolin laboratoriokäyttö on noin 50 t vuodessa (STTV 2007). Laboratoriotyössä metanolille altistuvia voi Suomessa olla tuhansia tai jopa kymmeniä tuhansia, sillä Tilastokeskuksen ammattiluokituksen mukaan maassa on laborantteja yli 10 000 ja laboratorionhoitajia noin 4500 (Tilastokeskus 2006).

Metanolin puhdistustyössä, reagenssin valmistuksen aikana, mitattiin eri työvaiheiden aikana metanolia ilmasta enimmillään noin 18 mg/m^3, joka oli 9 % kahdeksalle tunnille määritetystä HTP_{8h}-arvosta. Lääkeaineen valmistuksen aikana apteekissa sekä eri laboratorioiden eri analyysien suorittamisen aikana (mm. okratoksiinimääritys, lignaanieristys, PAH-analyysi, rasvahappomääritys, vitamiinimääritykset) metanolia oli ilmassa enimmillään 25 mg/m^3. Laboratorion jätteiden käsittelyssä metanolin ilmapitoisuudet eivät myöskään kohonneet yli 27 mg/m^3.

Massaspektrometrinäytteiden ajossa ja laadunvalvontatyössä koko päivälle laskettu metanolialtistuminen oli ilmamittausten perusteella alle 1 mg/m^3, kun työ tehtiin vetokaapissa ja suojavarustuksena oli työasun lisäksi suojakäsineet ja -lasit.

Metanoli on käytössä HPLC:n eli korkeapainenestekromatografin ajoliuoksena. HPLC liuosten suodatusvaiheessa on mitattu koko päivän altistumisena enintään 12 mg/m^3, kun työtä ei tehty vetokaapissa.

Metanolia käytetään myös kylmälaitteen jäädytysnesteenä. Kudosten värjäyksessä käytetään metanolia etanolin, propanolin, ksyleenien ja formaldehydin lisäksi. Synteesilaboratorioissa metanolia käytetään pylväspuhdistuksessa ajoliuoksen yhtenä ainesosana. Kaikissa edellä mainituissa metanolin käyttökohteissa ilman metanolipitoisuudet ovat olleet mittausaikana vähäisiä alle 2 mg/m^3. Myös kemikaalivaraston ilmasta on mitattu metanolia vähän, alle 2 mg/m^3.

MGG -soluvärjäys tehdään usein automaattisesti ja värjäyksessä käytettävän nesteen pääliuotin on metanoli. Värjäysliuosten vaihdon aikana on mitattu lyhyistä 7 min näytteistä metanolia 60 mg/m^3. Koko päivän metanolialtistuminen värjäysautomaatilla työskennellessä jää kuitenkin tätä pienemmäksi.

Sairaalaympäristössä on käytetty metanolia EKG-johtojen liimanpoistossa, jolloin lyhytaikaiset ilmapitoisuudet olivat 552 mg/m^3 eli ylittivät 1,7 kertaisesti 15 minuutin HTP-arvon 330 mg/m^3. Myös tämä työ kuten kaikki laboratorioiden metanolityö tulisi tehdä vetokaapissa altistumisen vähentämiseksi. Vetokaapin otsapintanopeuden tulee olla riittävä.
Laboratoriotyön metanolialtistumista ei voida arvioida pelkästään ilmapitoisuuksien perusteella, sillä työssä on usein mahdollista altistua ihon kautta. Biomonitorointitulosten perusteella metanolin altistuminen on joillakin henkilöillä joissakin metanolitöissä ollut lievää (U-Formia yli altistumattomien viiterajan, mutta selvästi alle toimenpiderajan), vaikka metanolipitoisuus ilmassa olisi ollut hyvin pieni. Monissa töissä työntekijät arvioivat ihoaltistumisen tai roiskeiden joutumisen iholle lähes päi-

vittäiseksi. Soveltuvien suojakäsineiden valinta on oleellinen osa riskinhallintaa. Myös silmäsuojainten käyttö metanolitöissä on tarkoituksenmukaista.

Metanoli on kuitenkin vain yksi monista laboratorioissa käytettävistä liuottimista, eikä ainoastaan sen pitoisuuksien seuraaminen anna oikeaa kuvaa laboratoriotyön aiheuttamasta kemikaalialtistumisesta. Etenkin jäteliuottimen käsittelyssä on mitattu liuotinaineiden yhteisvaikutuksia, jotka ovat ylittäneet HTP_{8h}- tasoja.

7.7.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Metanolin laboratoriokäytössä päästöjä aiheutuu sekä ilmaan että veteen. Määrät ovat käyttökohdekohtaisia , mutta oletettavasti määrät ovat pieniä, koska käyttömäärätkin laboratoriota kohti ovat pieniä.

7.7.3 RISKINLUONNEHDINTA

Mitattujen pitoisuuksien perusteella arvioidut keskiarvopitoisuudet koko päivän altistumiselle olivat liimanpoistotyötä lukuun ottamatta keskimäärin alle 27 mg/m^3. Liimanpoistotyössä pitoisuudet olivat 15 minuutin aikana 550 mg/m^3 . Liimanpoistotyö tulisi tehdä hyvin toimivassa vetokaapissa. Tällöin koko päivän metanoliannos saataisiin todennäköisesti alle alustavan DNEL-arvon. Soluvärjäystyön liuosten vaihdon aikana lyhytaikaiset 15 minuutin mitatut pitoisuudet olivat noin 60 mg/m^3.

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

EcetocTra -mallissa laboratoriotyön ihoaltistumisen arvioidaan olevan niin pientä ettei sitä tarvitse huomioida. Laboratoriotyö on kuitenkin käsityötä, jolloin oikeampi altistumisarvio saataisiin ottamalla huomioon myös mahdollinen ihoaltistuminen.

Ympäristöriskinluonnehdintaa ei tehty tässä skenaariossa. Alla olevassa taulukossa on esitetty terveysriskinluonnehdinta.

Taulukko 26. Metanolin laboratoriokäytön terveysriskinluonnehdinta

	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
A) akuutti altistuminen 15 min			
hengitystieperäinen altistuminen	270 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min	mitattu: 553 mg/m^3 jos oletetaan että vetokaappi (tehokkuus 80%) vähentää pitoisuuden tasoon 100 mg/m^3 annos: 0,4 mg/kg	<1
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	EcetocTra:n mukaan ihoaltistumista laboratoriotöissä ei tarvitse huomioida. Ei ole välttämättä oikea arvio.	
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	0,4 mg/kg/15 min	<1
B) pitkäaikainen (8h)			
hengitystieperäinen altistuminen	DNEL= 67,5 mg/m3 (8 h/vrk)	mitattu: <27 mg/m^3 annos: 3,9 mg/kg/vrk	<1
ihoaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg/vrk	EcetocTra:n mukaan ihoaltistumista laboratoriotöissä ei tarvitse huomioida. Ei ole välttämättä oikea arvio.	
kokonaisaltistuminen	DNEL= 9,6 mg/kg/vrk	3,9 mg/kg/vrk	<1

7.7.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 27. Metanolin laboratoriokäytön alustava altistumisskenaario. Tässä huomioitu vain työntekijän altistuminen.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: M Luonnontieteen ja tekniikan tutkimus Valmistetyyppi: PC 21 laboratoriokemikalit Käyttötapa: PROC 15 Käyttö laboratorioreagenssina. Ammattikäyttö.
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Metanolin käyttö laboratorioissa: mm. reagenssin valmistuksessa (metanolin puhdistus), lääkeaineiden valmistus apteekissa, eri analyysit, jäähdytysnestekäyttö, kudosten värjäys, HPLC-analyysin eli korkeapainenestekromatografian aikainen käyttö, liiman puhdistusainekäyttö ja massaspektrometrityöt. Välinehuolto ja jätteidenkäsittely laboratoriossa.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Yleensä jatkuvaa (eli 8h/pv ja 200 pv/vuosi). Voi olla myös jaksottaista ja eri työvaiheiden toistossa voi olla vaihtelua.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	100 % metanoli
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	Laitoskohtaista vaihtelua
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Metanolin käsittely laboratoriossa tulisi tehdä aina vetokaapissa. Vetokaapin otsapintanopeuden tulee olla riittävä. Suojakäsineiden käyttö (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) kaikissa töissä, joissa ihokontakti mahdollista. Suojalasien käyttö kaikissa metanolitöissä. Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenaariossa
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Työntekijän altistuminen yhden mittauskohteen jätteiden käsittelyn aikana, jossa mukana useita liuottimia: metanolin pitoisuus oli alle 27 mg/m^3. (Kaikkien liuotinaineiden yhteenlaskettu altistuminen oli kuitenkin yli HTP-arvojen).
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 26:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

7.8 METANOLIPITOISTEN TUOTTEIDEN KÄYTTÖ AMMATTILIIKENTEESSÄ

7.8.1 METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ, TYÖPERÄINEN ALTISTUMINEN JA RISKINHALLINTATOIMET

Vuonna 2006 Suomessa oli markkinoilla noin 48 metanolipitoista tuulilasinpesunestettä ja näistä 41 tuotetta sisälsi 23-60 % metanolia. KETU-rekisterin erillisestä tilastopalvelusta saadun tiedon mukaan 36 tuotteen käyttömäärä vuonna 2004 oli 3534 tonnia, josta yhteenlaskettu metanolimäärä oli 1620 tonnia (KETU 2004). Vuonna 2006 pesu- ja puhdistusaineita käytettiin rekisterin mukaan 3780 tonnia, josta metanolin osuus oli 1761 t. Metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttäjämäärä ei ole tiedossa. Suomen automäärä oli syksyllä 2006 ajoneuvorekisterin mukaan noin 2,9 miljoonaa ja ammattimaisia moottoriajoneuvonkuljettajia oli Tilastokeskuksen ammattiluokituksen mukaan v. 2006 noin 68 000 (Tilastokeskus 2006). Kuorma-autokalustoa on v. 2006 ollut 86 700 autoa, joista luvanvaraisessa liikenteessä 33 600 autoa. Takseja Suomessa on liikenteessä noin 9000.

Työterveyslaitoksella on tutkittu aiemmin palvelutyönä metanolipitoisuuksia kuljettamon ilmatilasta poliisien partioajojen aikana. Ilmapitoisuuksissa oli automerkkikohtaisia eroja, mutta enimmillään mittaustenaikaiset pitoisuudet ylittivät jopa HTP-tason, eli 270 mg/m^3. Keväällä 2006 tutkittiin vastaavia pitoisuuksia rekka-autoista lyhyen- ja pitkänmatkan ajon aikana, linja-autoista kaupunki- ja pikavuoroliikenteen aikana, pakettiautoista pakettien jakelun aikana ja takseilta asiakasajojen aikana. Kuljettajanäytteitä otettiin yhteensä 34. Käytössä oli eri vahvuisia käyttöliuoksia, jotka vastasivat pakkasenkestoltaan -14 ja -25 °C. Rekka-, paketti- ja linja-autonkuljettajilla metanolialtistuminen oli koko työpäivälle arvioituna keskiarvopitoisuutena alle 27 mg/m^3. Rekka-autoissa pitkien yhdensuuntaisten matkojen aikana kuljettajan altistuminen koko työpäivälle arvioituna oli keskimäärin 29 mg/m^3. Taksiliikenteen koko työpäivälle arvioitu keskiarvopitoisuus on enimmillään 57 mg/m^3, mikäli altistuminen on jatkuvaa. Lisäksi voi tapahtua ihoaltistumista, esimerkiksi lisättäessä nestettä säiliöön tai laimennettaessa jopa 60 % metanolia sisältävää tuotetta sopivaksi käyttöliuokseksi.

Koska kuluttajille määritelty alustava DNEL on pienempi kuin ammattiautoilijoille sovellettava alustava DNEL, tulisi kuluttajien altistumista vähentää. Takseissa on mukana kuluttajia, joten takseihin ja taksiautoilijoille (sekä muille tämän skenaarioin kuljettajaryhmille) tulisi soveltaa alhaisempaa DNEL-arvoa. Kuluttaja-altistumisen riskinhallintatoimia on esitetty kohdassa 8.1. Riskinhallintaan eivät sovellu hengityksensuojaimet, eikä kaikkiin autoihin voida helposti asentaa ilmansuodattimia, joten riskinhallintatoimena metanolipitoisen lasinpesunesteen käytössä tulee ensisijaisesti metanolipitoisuuden alentaminen lasinpesunesteessä, jolloin käyttöliuoksen metanolipitoisuudelle asetettaisiin ehdotettaisiin enimmäispitoisuus. Kuluttajien henkilöautoissa ja myös takseissa käyttöliuoksen metanolipitoisuus tulisi olla enintään 10 %, jos kuluttajien DNEL -arvona käytetään 27 mg/m^3. Tämän lisäksi ihoaltistumista tulisi ehkäistä käyttämällä laimennuksen sekä säiliöiden täytön aikana metanolille soveltuvia suojakäsineitä.

7.8.2 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Lasinpesunesteen käytön aikaista ympäristöaltistumista on arvioitu laskennallisesti, mallintamalla ja mittaamalla. Metanolille määritettiin paikallinen pitoisuus (pahin tilanne, worst case) vesiympäristössä $PEClocal_{water}$ lasinpesunestekäytössä (Kultamaa/SYKE)

Pitoisuus on ensin laskettu käsin, koska soveltuvia malleja ei löydy. Koska laskemalla pitoisuudeksi saatiin pitoisuus, joka ylitti PNEC:in (2,24 mg/l) otettiin risteysalueelta (Vihdintie, Mannerheimintien ja Hakamäentien risteys Ruskeasuolla) vesinäytteitä, joista määritettiin metanolin pitoisuus.

Laskennallinen PEC_{local}

Metanolipitoisten lasinpesutuotteiden käyttöliuokset vaihtelivat metanolipitoisuuden osalta välillä 12-30%. Mittauksissa pesunesteen kulutus henkilöauton kokoisissa takseissa oli keskimäärin 0,4 l/t (=litraa tunnissa) ja busseissa 0,9 l/t, paketti-autoissa 0,7 l/t ja kuorma-autoissa 1,6 l/t. Kuluttajien henkilöautoissa metanolipitoisen tuotteen kulutus vaihteli 0,5-2,1 l/t keskiarvon ollessa noin 1,5 l/t. Ketu-rekisterin mukaan käyttömäärä metanolipitoisille lasinpesunesteille oli vuonna 2004 3534 tonnia ja metanolin käyttömäärä 1620 tonnia.

Realistinen korkein paikallinen ympäristön altistuminen metanolille lasinpesukäytössä oletetaan tapahtuvan vilkkaasti liikennöidyillä valo-ohjatuilla risteysalueilla. Tällöin osa ajoneuvoista on koko ajan odottamassa valojen vaihtumista tai ajamassa risteysalueen yli. Lasinpesureita oletetaan käytettävän risteysalueella yhtä usein kuin liikkeellä ollessakin (pesunesteen kulutus 0,3 l/tunti). Liikennetiheys vilkkaasti liikennöidyssä risteyksessä voi olla yli 100 000 ajoneuvoa vuorokaudessa (> 4000 /t) ja puolet niistä joutuu keskimäärin pysähtymään valoihin. Oletetaan risteyksen alaksi 100x100 m, josta valumavedet laskevat ojaan tai puroon, jossa laimeneminen on vähintäänkin 10 kertainen.

Jos oletetaan, että risteyksessä on käytännössä koko ajan odottamassa vihreätä valoa 25 ajoneuvoa (= 25 ajoneuvotuntia), voidaan olettaa, että tällöin risteyksen alueella pesunesteen kulutus on kokonaisuudessaan 7.5 litraa tunnissa (0.3 litraa/ajoneuvo/tunti). Jos vain puolet autoista käyttää metanolipohjaista nestettä ja keskimääräinen metanolipitoisuus on 25 % on metanolipäästö alueelle 0,94 litraa metanolia tunnissa (22.5 l metanolia/vrk = 17.8 kg metanolia/vrk). Pesunesteen oletetaan laimenevan vesimäärään, joka on keskimääräinen vuorokausisadanta Suomessa hehtaarin alueella 16400 litraa (600 mm/365 vrk = 1.64 mm). Tällöin metanolin vuorokautinen keskipitoisuus puroon laskevassa vedessä on 17 800 g/16500 l = 1079 mg/l. Käytetään purossa laimenemiskerrointa 10 ja samalla haihtumisen oletetaan olevan pahimmassa tapauksessa eli tietyissä säätilanteissa 0. Tästä saadaan PEC_{local} = 108 mg/l.

PEC/PNEC = 108 mg/l/2.24 mg/l = 48

PEC_{local} vesinäytteen perusteella

Neljä vesinäytettä otettiin Vihdintien, Mannerheimintien ja Hakamäentien risteyksestä 22.3.07 puolen päivän aikoihin. Ilmatieteen laitoksen mukaan Kaisaniemen mittausasemalla oli tällöin lämpöasteita +5,1 C ja ilman suhteellinen kosteus oli 91 % sekä tuulen nopeus oli 2,9 m/s ja ilmanpaine oli 1015,1 hPa. Sää oli vaihtelevan pilvistä, mutta ei satanut. Edellisenä päivänä tai yönä oli satanut, koska tienpinta oli märkä ja tietyömaalla oli näkyvissä muutamia lätäköitä. Näytteet otettiin Mätäojan purosta ennen risteystä ja risteyksen jälkeen sekä risteysalueella olevasta kaivosta ja kaivon vierestä tietyömaan montusta, jonne oletettavasti valuu myös tieltä pintavesiä. Kaikkien näytteiden metanolipitoisuudet olivat alle määritysrajan eli alle 1 mg/l.

$PEC_{regional}$ eri ympäristöissä EUSES-mallin avulla laskettuna

Tehty EUSES2.0.3- –mallinnuksen avulla Arto Kultamaan (SYKE) opastuksella. Syöttötietojen lähteenä käytetään metanolin OVA-ohjetta. Mallissa molekyylipaino asetettu mallin sallimaan minimiin (40 g/mol). Metanoli on luokiteltavissa biologisesti nopeasti hajoavaksi yhdisteeksi (readily biodegradable) ja aineen hajoavuus ylittää nopean biohajoavuuden standarditestin vaatimukset. Ohjelmaan lisätään muut tiedot taulukosta x kohdasta 5.4. Näitä tietoja käyttäen ohjelma arvioi $PEC_{regional}$ -arvoksi vedelle 0,003 mg/l, 2.45E-06 mg/kwwt maaperälle, sedimentille 1.64E-03 mg/kwwt.

7.8.3 RISKINLUONNEHDINTA

Koska taksiliikenteessä täytyy ottaa huomioon kuluttajille ehdotettu alustava DNEL-arvo 27 mg/m^3, myös työntekijäkäytössä tulee noudattaa esitettyä metanolin enimmäispitoisuutta 10%. Terveysriskinluonnehdinta käyttäen nykyisiä tuotteita on esitetty kohdassa 8.1.4 .

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.
Kohdassa 7.8.2 on esitetty EUSES 2.0.3:lla tehtyä ympäristöaltistumisen arviointia lasinpesunesteiden käytölle. Mallinnettu metanolin paikallinen pitoisuus ylitti PNEC-arvon, minkä takia ympäristönäytteellä varmistettiin ympäristön vesinäytteen pitoisuus. Ympäristönäytteen perusteella pitoisuudet olivat alle PNEC arvon 2,24 mg/l.

7.8.4 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 28. Metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttö ammattiliikenteessä, alustava altistumisskenaario.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: Z Kuluttajakäyttö Valmistetyyppi: PC 35 pesu- ja puhdistusaineet Käyttötapa: PROC 11 Ruiskutusmenetelmät. Ammattikäyttö.
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Kuluttajien (matkustajat linja-autoissa ja henkilöautoissa ja henkilöauton kuljettajien) altistuminen metanolia sisältäville lasinpesunesteille. Eri altistumistilanteet: matkustaminen metanolia käyttävässä autossa (tuulilasin ja ajovalojen pesu ajon aikana) ja auton säiliöiden täyttö.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Käytetään talvisäällä, märällä tai lumisella kelillä. Ajoneuvoissa (linja-autot ja henkilöautot) normaali auton ilmavaihto puhaltimella varustettuna. Käytön toistuvuus vaihtelee sääolosuhteiden ja kuljettajan mieltymysten mukaan. Kaupunkiliikenteen matkustaja yleensä enintään 3 tuntia päivässä. Pikavuoroliikenteessä jopa 8 tuntia päivässä. Henkilöautoliikenteessä käyttö vaihtelee.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	Metanolin pitoisuus sekä valmisteessa että kuluttajien henkilöautojen käyttöliuoksessa alennettu esimerkiksi 10 %:iin.
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	(Tätä ei voida asettaa kuluttajille)
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Kuluttajien henkilöautoissa käyttöliuoksen metanolipitoisuutta alennettava, esimerkiksi enintään 10 %. Myynnissä ja säilytyksessä on otettava huomioon tuotteen mahdollinen syttyvyys ja myrkyllisyys. Turvallinen myynti- ja säilytystila. On noudatettava myynnistä annettuja määräyksiä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Mitattujen ympäristön vesinäytteiden perusteella metanolin kulkeutyminen veteen on alle 1 mg/l (määritysraja), eikä ympäristöriskin alentamiseksi tarvita toimenpiteitä.
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Metanolipitoiset jätevedet tulee johtaa viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot sellaisen tuotteen käytöstä, jossa esimerkiksi 10 % metanolia. Nyt taulukko 30:ssä ensivaiheen luonnehdintaa nykytilanteesta. Käytettäessä esimerkiksi 10 % metanoliliuosta laimennusvaihe jäisi pois eli akuuttia altistumista ei olisi. Hengitystiealtistuminen arvioitu mitattujen pitoisuuksien avulla, koska tässä käyttökohteessa mallit eivät anna luotettavaa arviota.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen. Alennettu tuotteen pitoisuustaso arvioitu mitattujen pitoisuuksien avulla, oletettu lineaarinen vaste (käyttömäärä/pitoisuus).

8 KULUTTAJA-ALTISTUMISEN ARVIOINTI

Kuluttajan metanolialtistumisen taustapitoisuuslähteitä on koottu osiossa 3.4. Metanolialtistumiseen vaikuttavia suomalaisia käyttökohteita lähteitä löytyi 7, joista kaksi käyttötapa ovat pienen metanolipitoisuuden takia (tuotteissa <1% ja <0,2% metanolia) epäolennaisia. Metanolia sisältävien liimojen kuluttajakäytöstä ei ole altistumis- tai mittaustietoja. Metanolia käytetään kuluttajakäytössä lasinpesu-nesteissä noin 1700 t vuodessa ja eri harrasteryhmien erikoispolttoaineissa noin 40-50 t vuodessa. Muita käyttökohteita ovat polttonesteiden käyttö retkipolttimissa, joissa käytettävät nesteet sisältävät alle 19 % metanolia sekä maalinpoistoaineiden käyttö, joissa osassa on metanolia KETU-rekisterin mukaan 10-30%. Retkikeittimien käytöstä tai maalinpoistoaineiden käytöstä ei ole altistumis- tai mittaustietoja saatavilla. Retkikeittimien polttoaineet on tarkoitettu käytettäväksi ulkotiloissa ja käyttömäärät ovat hyvin pieniä, joten tämän altistumisen arvioidaan olevan vähäistä. Ihoaltistumisen mahdollisuus on kuitenkin olemassa kaadettaessa polttonestettä polttimeen. Maalinpoistoaineet sisältävät metanolin ohella myös muita vaarallisempiakin liuottimia, joiden yhteysvaikutus tulisi ottaa huomioon altistusta arvioitaessa.

8.1 KULUTTAJIEN METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ

8.1.1 METANOLIPITOISTEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖ JA MYYNTIPAIKAT

Vuonna 2006 Suomessa oli markkinoilla noin 48 metanolipitoista tuulilasinpesunestettä ja näistä 41 tuotetta sisälsi 23-60 % metanolia. KETU-rekisterin erillisestä tilasto-palvelusta saadun tiedon mukaan 36 tuotteen käyttömäärä vuonna 2004 oli 3534 tonnia, josta yhteenlaskettu metanolimäärä oli 1620 tonnia (KETU 2004). Vuonna 2006 pesu- ja puhdistusaineita käytettiin rekisterin mukaan 1761 t. Metanolipitoisten lasinpesunesteiden käyttäjämäärä ei ole tiedossa. Suomen automäärä oli syksyllä 2006 ajoneuvorekisterin mukaan noin 2,9 miljoonaa.

Kuluttajan altistumisen selvittämiseen otettiin mukaan myös myyntipaikkojen kartoitus. STTV:n ohjeiden mukaan metanolipitoiset lasinpesunesteet tulisi myydä lukitussa tilassa tai muutoin sellaisessa tilassa, että asiaankuulumattomat eivät saa niitä käsiinsä. Ohjeiden mukaan pelkästään myymälän kassalla tapahtuva valvonta ei riitä ja tuulikaapissa tai ulkotiloissa säilyttäminen on ehdottomasti kielletty ja myrkyllistä kemikaalia saa luovuttaa vain 18 vuotta täyttäneille, lukuun ottamatta polttoainetta, jota saa luovuttaa iästä riippumatta. Metanolipitoista moottori-polttoainetta saa kuitenkin luovuttaa alle 18-vuotiaalle henkilölle vain holhoojan kirjallisella suostumuksella (STTV 2000). Pääkaupunkiseudun 13 vähittäismyymälöissä alkutalvesta 2006 tehdyssä kartoituksessa havaittiin, että metanolipitoisia lasinpesunesteitä myytiin avoimessa tilassa, joko muun tavaran joukossa tai lähellä kassaa. Tuotteita oli myynnissä rautakaupoissa, varaosaliikkeissä ja sekatavara-kaupoissa. Huoltoasemaketjut eivät myy pääkaupunkiseudulla metanolipitoisia tuotteita. Vain yhden myymälän myytävän tuotteen kohdalla muistutettiin myynnin olevan kielletty alle 18-vuotiaille. Eräässä sekatavaramyymälässä oli metanolipitoisen lasinpesunesteen myyntipaikalla selkeitä roiskeita lattialla. Tuotteiden etiketit olivat määräysten mukaisia, mutta metanolia sisältäviä tuotteita mainostettiin etiketeissä usein sanalla hajuton, mikä antaa harhaanjohtavan käsityksen tuotteen turvallisuudesta. Kartoitettujen tuotteiden (30) käyttöliuoksien hinnoiksi muodostui tammikuun 2006 hinnoilla metanolituotteille 0,3-1,0 €/l ja vertailutuotteille 0,7-1,2 €/l (Uuksulainen, Riala et al. 2006).

8.1.2 KULUTTAJIEN HENGITYSTIEALTISTUMINEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTÖSSÄ

Kuluttajan metanolialtistumista tutkittiin vuonna 2006 linja-automatkustajilta ja henkilöautojen kuljettajilta. Metanolin ilmapitoisuuksia kerättiin neljältä eri linja-automatkalta (10 näytettä) ja viidestä eri henkilöautosta (11 näytteettä). Käytössä oli eri vahvuisia käyttöliuoksia. Linja-autoissa käytössä oli pakkasenkestoa -24 °C vastaava käyttöliuos ja henkilöautoissa oli liuoksia, jotka vastasivat pakkasenkestoltaan -8, -14 ja -20 °C. REACH-ohjeiston altistumisen arvioinnissa sovelletaan ns. pahinta mahdollista tilannetta (reasonable worst case). Pahimmassa mahdollisessa altistumistilanteessa linja-automatkustajalla 1-3 tunnin matkustus-aikana kaupunkiliikenteessä altistuminen metanolille oli suurimmillaan noin 3 mg/m^3. Pikavuoroliikenteessä matkustavan altistumisajoiksi arvioitiin 1-8 tuntia, jolloin koko päivän altistuminen olisi enintään noin 8 mg/m^3. Henkilöautonkuljettajilla liuotinainealtistuminen nousi selkeästi käyttömäärien noustessa (0,4 - 3,0 l/h). Joillakin automerkeillä lasinpesunesteen kulutus oli suurempaa, koska nestettä meni samanaikaisesti automaattisesti ajovalojen pesuun, jolloin myös altistumisen havaittiin olevan suurempaa. Henkilöautoissa jo kahden tunnin aikainen runsas metanolituotteen (pakkasenkesto -20 °C) käyttö nosti metanolipitoisuuksia ilmassa yli 27 mg/m^3 (eli 13 % HTP_{8h}-arvosta). Kun käytettiin pakkasenkestoltaan -14 °C metanoliliuosta, DNEL eli 27 mg/m^3 ylittyi 4 tunnin käytön aikana. Suurin altistuminen ja pahin mahdollinen tilanne saatiin pakkasenkestoltaan -20 °C metanoliliuoksen runsaan käytön aikana, jolloin 4 tunnin käytön aikainen metanolialtistuminen olisi noin 70 mg/m^3 (eli 26 % HTP_{8h}-arvosta). Tuloksista voidaan päätellä että käytettäessä 10 % metanoliliuosta oltaisiin todennäköisesti pitoisuuden 27 mg/m^3 (= 10 % HTP_{8h}) alapuolella, kun päivittäiseksi käytöksi arvioidaan neljä tuntia, eikä käyttömäärää ole rajattu.

Taulukko 29. Linja-automatkustajien ja henkilöautolla liikkuvien kuluttajien keskimääräinen altistuminen liuotinaineille metanolipitoisen ja vertailtavien lasinpesunesteiden eri pituisen käytön (matkustus/ajoaika) aikana.

Ajoneuvoryhmä näytemäärä automäärä	liuottimen-pitoisuus pesunes-teessä %	pakka-sen-kesto °C	pesunes-teen kulu-tus l/h kes-kiarvo (vaihteluväli)	arvio mat-kustus/ ajo-ajasta 8 tunnin ai-kana	arvioitu metanoli altistumi-nen 8 h päivänä (mg/m^3)	arvioitu altistumi-nen 8 h päivänä (% HTP)
Linja-automatkustajat						
kaupunki-liikenne 2 autoa 4 näytettä	MeOH 30 %	-24 °C	0,8 (0,4-1,2)	3 h 2 h 1 h	3 <3 <3	1 <1 <1
pikavuoro-liikenne 2 autoa 6 näytettä	MeOH 30 %	-24 °C	1,0 (0,7-1,2)	8 h 6 h 4 h 2 h	8 6 6 3	3 2 2 1
Henkilöautot (oletettu maksimi altistumisaika 4 h)						
3 näytettä 3 autoa	MeOH 24 %	-20°C	2,1 (1,2-3,0)	4 h 2 h	70 35	26 13
6 näytettä 3 autoa	MeOH 19 %	-14°C	1,9 (0,5-2,7)	4 h 2 h	38 19	14 7
2 näytettä 2 autoa	MeOH 12 %	-8°C	0,5 (0,2-0,7)	4 h 2 h	16 8	6 3
4 näytettä 3 autoa	EtOH 25 % IPA 8 %	-20°C	1,9 (0,6-4,0)	4 h 2 h		4 2
2 näytettä 1 auto	EtOH 55 % MEK 2 %	-40°C	3,5 (2,4-4,5)	4 h 2 h		8 4
1 näyte 1 auto	EtOH 22 % MEK 1 %	-15°C	0,6	4 h 2 h		1 0,5

MeOH=metanoli, IPA = isopropyylialkoholi, MEK = metyylietyyliketoni

8.1.3 KULUTTAJIEN IHOALTISTUMISEN MALLINNUS LASINPESUNESTEIDEN KÄYTÖSSÄ

Lasinpesunesteen laimennusvaiheen altistumista arvioitiin ConsExpo4.1:n sekä EUSES-ohjelman avulla. RIP 3.2-2 ohjeen 2007 mukaan (RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct 2007) ConsExpo4.1:llä mallinnettaessa hengitystiealtistumiseen on valittava välitön vapautuminen (instantaneous release) ja ilmanvaihtokertoimeksi 0 l/hr. Lähtötietoina käytettiin lisäksi seuraavia: 10 käyttökertaa/vuosi, ruumiinpaino 60 kg (kuluttaja), metanolin pitoisuus 0,2 kg/l (eli weight fraction compound 20 %), 5 min altistumisaika, huoneentilavuus 48 m^3, käytetyksi määräksi valittiin 1 dl (tämän oletettiin olevan määrä joka laimennettavasta noin 3 l nesteestä pääsee haihtumaan), imeytymiskerroin (uptaken fraction) 100 %, hengitetty määrä kuluttajalle 20 m^3/päivä (ConcExpon perusoletus), ihoaltistumisen pinta-ala 420 cm^2 (yksi käsi), käsille joutuva määrä 0,5 dl ja altistumisaika 5 minuuttia.

ConsExpo laskee sisäisiä eli elimistöön imeytynyttä annosta (internal dose). REACH:ssä kuluttajan altistuminen arvioidaan ulkoisena annoksena (external dose), lukuun ottamatta erityistapauksia (lävistyksiä, tatuoinnit, lääkkeiden annostus), jolloin käytetään sisäisiä annoksia. Sisäisen annoksen laskemisessa ConsExpo-malli käyttää ihon läpäisevyysvakioita ja malli antaa 5 erilaiseen laskukaavaan perustuvaa arvoa (metanolille 0,000328 -0,023 cm/hr).

ConcExpo -malli antoi 5 min laimennusvaiheen hengitystiealtistumiseksi 417 mg/m^3, josta laskettu päiväannos oli 1,45 mg/m^3 ja vuosiannos 0,0396 mg/m^3. ConsExpo antaa sisäiseksi annokseksi 0,0132 mg/kg/vrk, joka on sama kuin ulkoinen annos, koska imeytymiskertoimeksi on valittu 100 %.

Ihoaltistumista metanolille laimennusvaiheessa tulisi 23,8 mg/cm^2 (laskettu: 50 cm^3 x 200g/cm^3/420 cm^2) ja laimennuksen aikana iholle pääsevä metanoli määrä kiloa kohti (laskettu: 50 cm^3 x 200 mg/cm^3/60kg) 167 mg/kg. Tästä käsin laskettu ulkoinen ihoaltistumisen keskiarvoannos päivää kohti on 167 mg/kg x 10 /365 = 4,6 mg/kg/vrk.

EUSES 2.0.3 mallin kuluttajaosio edellyttää vähemmän lähtötietoja kuin ConsExpo4.1 -malli (mm. ilmanvaihtokerrointa ei kysytä). EUSES-malli laskee iholle pääsevän ainemäärän altistuvan ihon pinta-alan ja aineen kerrospaksuuden (oletusarvo) mukaan, eikä käytä iholle pääsevää ainemäärää arvioissaan kuten ConsExpo. Kun lähtötietoina käytettiin samoja ConsExpo4.1:ssä käytettyjä lähtötietoja, saatiin hengitystiealtistumiseksi myös 417 mg/m^3. Siitä laskettu hengitystieannos oli 0,0138 mg/kg/vrk. Ihoaltistumiselle saatiin EUSES-ohjelmalla annokseksi 0,4 mg/kg/vrk, josta käsin laskemalla lyhytaikaiselle kerta-altistumiselle annos olisi 0,4 mg/kg/vrk x 365/10 = 14,6 mg/kg. Tämä on 10 kertaa pienempi annos kuin ConsExpon laskema annos.

Ohjelmien periaate on erilainen laskettaessa ulkoista annosta. EUSES-mallin periaate, jossa iholle pääsevän ainemäärän arvio perustuu aineen kanssa kosketuksissa olevaan ihon pinta-alaan ja aineen kerrospaksuuteen iholla vaikuttaa paremmalta, kuin pelkkä ainemäärään perustuva arvio (ConsExpo-malli).

Mallien antamia tuloksia on esitetty alla olevassa riskinluonnehdintataulukossa 30.

8.1.4 TERVEYSRISKIN LUONNEHDINTA

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Riskinluonnehdinta on tehty altistumismittauksissa käytettyjen tuotteiden käytöille. Henkilöautoissa suurin altistuminen ja pahin mahdollinen tilanne, oletettaessa että maksimialtistumisaika olisi 4 tunta, saatiin pakkasenkestoltaan -20 °C metanoli-liuoksen runsaan käytön aikana, jolloin metanolialtistuminen olisi noin 70 mg/m^3. Linja-automatkustajilla altistuminen oli laskettu kahdeksalle tunnille ja tällöin altistuminen olisi alle 8 mg/m^3 .

Taulukko 30. Metanolipitoisen lasinpesunesteiden kuluttajakäytön terveysriskinluonnehdinta (24% metanolia sisältävä tuote).

	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
A) akuutti altistuminen 15 min (pesunesteen laimennus 5 min)			
hengitystieperäinen altistuminen	232 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min (kuluttaja = 60 kg)	(417 mg/m^3 (EUSES)x5 min)/15 min = 139 mg/m^3 annos: 0,72 mg/kg/15min	<1
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	0,4 mg/kg/vrk (EUSES), josta lasket-tuna akuutti annos: 14,6 mg/kg/laimennus	>1 Suojakäsi-neet!
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	15,32 mg/kg/15 min	>1
B) pitkäaikainen altistuminen 24 h (lasinpesunesteen ajonaikainen käyttö, oletettu ajoaika 4h koko päivänä)			
hengitystieperäinen altistuminen	27 mg/m^3 (4h) (kulutta-ja) 4,5 mg/m^3 (24 h) annos: 1,5 mg/kg/vrk	mitattu: ka_{4h}= 70 mg/m^3 (henkilöauto) ka_{24h}= 12 mg/m^3 annos: 4 mg/kg/vrk	>1 metanolipi-toi-suutta laskettava!
ihoaltistuminen	ei tarvita tässä	ei ihoaltistumista ajon aikana	-
kokonaisaltistuminen	ei määritetty	ei määritetty	-

Koska riskinluonnehdinnassa ylitettiin alustavia DNEL-tasoja sekä pitkäaikaisen että lyhytaikaisen altistumisen osalta, altistumista vähennetään muuttamalla tuotteen koostumista, koska kuluttajille ei voi suositella muita riskinhallintatoimenpiteitä. Kuluttajille ei voi myöskään asettaa enimmäiskäyttömäärää. Lasinpesunesteenä myytävien tuotteiden metanolipitoisuutta esitetään alennettavaksi, esimerkiksi 10 %:iin. Tällöin laimennusvaihetta ei tulisi, jolloin akuuttia altistumista ei tarvitsisi huomioida ja kuluttajien hengitystiealtistuminen neljän tunnin käytön aikana jäisi todennäköisesti alle 27 mg/m^3. Tämä perustuu omien mittaustietojen (kts taulukko 29) extrapolointiin, eikä tätä voi malleilla varmistaa, koska lasinpesunesteen käyttötilanne on erityistilanne (käyttö auton ulkopuolella ja kuljettajan altistuminen tuloilman kautta), jota mallit eivät osaa ottaa huomioon.

8.1.5 YMPÄRISTÖRISKINLUONNEHDINTA

Kohdassa 6.8 on esitetty EUSES 2.0.3:lla tehtyä ympäristöaltistumisen arviointia lasinpesunesteiden käytölle. Mallinnettu metanolin paikallinen pitoisuus ylitti PNEC-arvon, minkä takia ympäristönäytteellä varmistettiin ympäristön vesinäytteen pitoisuus. Ympäristönäytteen perusteella pitoisuudet olivat alle PNEC arvon 2,24 mg/l.

8.1.6 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 31. Metanolin käyttö kuluttajien lasinpesunesteissä, alustava altistumisskenaario.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: Z Kuluttajakäyttö Valmistetyyppi: PC 35 pesu- ja puhdistusaineet Käyttötapa: PROC 11 Ruiskutusmenetelmät. Kuluttajakäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Kuluttajien (matkustajat linja-autoissa ja henkilöautoissa ja henkilöauton kuljettajien) altistuminen metanolia sisältäville lasinpesunesteille. Eri altistumistilanteet: matkustaminen metanolia käyttävässä autossa (tuulilasin ja ajovalojen pesu ajon aikana) ja auton säiliöiden täyttö.
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	Käytetään talvisäällä, märällä tai lumisella kelillä. Ajoneuvoissa (linja-autot ja henkilöautot) normaali auton ilmavaihto puhaltimella varustettuna. Käytön toistuvuus vaihtelee sääolosuhteiden ja kuljettajan mieltymysten mukaan. Kaupunkiliikenteen matkustaja yleensä enintään 3 tuntia päivässä. Pikavuoroliikenteessä jopa 8 tuntia päivässä. Henkilöautoliikenteessä käyttö vaihtelee.
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	Metanolin pitoisuus sekä valmisteessa että kuluttajien henkilöautojen käyttöliuoksessa alennettu esimerkiksi 10 %:iin.
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	(Tätä ei voida asettaa kuluttajille)
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Sisälämpötila (noin 20 C).
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Työntekijän altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Kuluttajien henkilöautoissa käyttöliuoksen metanolipitoisuutta alennettava, esimerkiksi enintään 10 %. Myynnissä ja säilytyksessä on otettava huomioon tuotteen mahdollinen syttyvyys ja myrkyllisyys. Turvallinen myynti- ja säilytystila. On noudatettava myynnistä annettuja määräyksiä.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Mitattujen ympäristön vesinäytteiden perusteella metanolin kulkeutyminen veteen on alle 1 mg/l (määritysraja), eikä ympäristöriskin alentamiseksi tarvita toimenpiteitä.
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Metanolipitoiset jätevedet tulee johtaa viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot sellaisen tuotteen käytöstä, jossa esimerkiksi 10 % metanolia. Nyt taulukko 30:ssä ensivaiheen luonnehdintaa nykytilanteesta. Käytettäessä esimerkiksi 10 % metanoliliuosta laimennusvaihe jäisi pois eli akuuttia altistumista ei olisi. Hengitystiealtistuminen arvioitu mitattujen pitoisuuksien avulla, koska tässä käyttökohteessa mallit eivät anna luotettavaa arviota.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen. Alennettu tuotteen pitoisuustaso arvioitu mitattujen pitoisuuksien avulla, oletettu lineaarinen vaste (käyttömäärä/pitoisuus).

8.1.7 VERTAILU MUIDEN LASINPESUNESTEIDEN KÄYTTÖÖN

Taulukossa 29 on esitetty myös vertailtavien lasinpesunesteiden altistumismittausten tulokset. Kuluttajien 5 autossa autoissa tutkittiin vertailutuotteina etanolipohjaisia lasinpesunesteitä, joissa toisessa oli mukana isopropanolia ja toisessa pieni määrä metyylietyyliketonia. Näytteitä oli 7 ja käy-

tössä oli pakkasenkestoa -15, -20 ja -40°C vastaavia käyttöliuoksia. Pakkasenkestoltaan -20 °C etanolia ja isopropanolia sisältävän tuotteen käytön aikaiset liuotinaineiden yhteispitoisuudet olisivat neljän tunnin käytön aikana enimmillään 4 % HTP-arvosta. Etanolia ja vähän metyyli-etyyliketonia sisältävän tuotteen käytön aikaiset ilman liuotinaineiden yhteispitoisuudet olisivat runsaan käytön aikana ja laimentamatonta liuosta (pakkasenkesto -40 °C) käytettäessä neljän käyttötunnin aikana enimmillään noin 8 % HTP-arvosta. Laimentamatonta liuosta ei kuitenkaan yleensä käytetä, vaan käyttöliuos on yleensä laimennettu siten, että pakkasenkestoksi saadaan -20 °C. Pienemmän käytön aikana ja laimennettua pakkasenkestoltaan noin -15 °C vastaavaa etanoli ja metyyli-etyyliketoniliuosta käytettäessä pitoisuudet olivat neljän tunnin käytössä noin 1 % HTP:stä. Tulosten mukaan vertailutuotteiden käytön aikaiset liuotinaineiden yhteispitoisuudet olisivat selkeästi useita kertaluokkia pienempiä kuin metanoli-tuotteita käytettäessä (Uuksulainen, Riala et al. 2006). Koska etanolin HTP-arvo (haitalliseksi tunnettu pitoisuus) on 7 kertaa ja isopropanolin HTP-arvo noin 2 kertaa suurempi kuin metanolin, on oletettavaa että tulevat DNEL-arvotkin ovat näille aineille suuremmat kuin metanolille, eikä näiden aineiden käyttö lasinpesunesteissä aiheuttane arviomme mukaan kuluttajille terveysriskiä.

8.2 ERIKOISPOLTTOAINEIDEN KÄYTTÖ

8.2.1 METANOLIPITOISTEN ERIKOISPOLTTOAINEIDEN KÄYTTÖ

Metanolipitoisten polttoaineiden käyttöä kartoitettiin etsimällä käyttökohteita ensin internetin hakukoneiden avulla ja tiedustelemalla käyttöä erilaisten polttomoottorien harrastajaryhmiltä ja yksittäisiltä harrastajilta. Metanolipitoisten erikoispolttoaineiden käyttöä koskeva tutkimus on raportoitu hankkeen väliraportissa (Uuksulainen, Riala et al. 2006).

Metanoli on käytössä 100 % polttoaineena speedwayn 500 kuutioisten moottoripyörien kolmessa luokassa (speedway, jääspeedway ja maarata), autojen kiihdytysajojen kolmessa luokassa (Pro Modified, Top Methanol Dragster, Top Methanol Funny Car) sekä traktorivetoajojen 5 luokassa. Lisäksi yhdessä kiihdytysmoottoripyöräluokassa (Super Twin Top Fuel) on polttoaineen seassa 10 % metanolia. Metanolia käytetään myös pienoisautojen kahdessa luokassa (TP-10 ja M-8), joissa metanolia on polttoaineen seassa 60 - 80 %. Viidessä eri lennokkiluokassa on metanolia polttoaineessa 70 - 75 %. Arvioitu harrastajamäärä metanolin kaikissa polttomoottori-käytöissä on yhteensä noin 1100 - 1300 ja vuosittainen metanolin kulutus 30-49 tonnia. Alle 18-vuotiaita harrastajia on ainakin speedway-ajajissa ja lennokkien lennättäjissä. Pienoisautojen harrastajien ikäjakauma alkaa 7 vuotiaista.

Speedway-ajajia on noin 130-300 ja he käyttävät metanolia vuosittain harjoitus-määristä riippuen 9300-31800 litraa eli noin 7-25 tonnia. Metanolia hankitaan mm. kisoissa kiertäviltä välittäjiltä. Kiihdytysautoja on Suomessa tällä hetkellä 6 ja traktorivetoautoja 12. Koska tiimissä on ajajan lisäksi useita mekaanikkoja, harrastajia on yhteensä noin 80 ja he käyttävät kisoissa vuosittain noin 6000 litraa metanolia eli noin 5 tonnia. Polttoaine hankitaan erikoisautotarvikeliikkeistä.

Polttomoottoreilla käyvissä pienoisautoissa vuosittaiset metanolin käyttömäärät jäävät 2500 - 3000 litraan eli 2-3 tonniin. Harrastajia on noin 80 - 120 ja he ostavat poltto-aineensa suurelta osin nettikaupoista. Nettikaupoissa välitettävät pienoisautojen polttoaineet tuodaan pääosin USA:sta tai Saksasta. Internetistä löytyi syyskuussa 2006 10 välittäjää, joilla oli yhteensä 51 tuotetta myytävänä. KETU-rekisteristä (STTV:n kemikaalirekisterin tuoterekisteri) löytyi tämän lisäksi 4 muuta tuotetta. Vain yhden nettikauppiaan tuotteista löytyi ilmoitus kemikaalirekisteristä syyskuussa 2006.

Lennokkien lennättäjien käyttämät metanolimäärät perustuvat Suomen Ilmailuliitto r.y:n ympäristökatselmukseen vuodelta 2002 (Borg 2002), joka taas perustuu vuoden 1998 arvioihin lennokkien lennättäjien lukumääristä. Harrastajia on tämän mukaan 800 ja harrastuskertoja tulee noin 25 kertaa vuodessa ja kulutus on noin litran metanolia kunakin harrastuskertana. Tästä päädytään metanolin vuosittaiseen kulutusmäärään 20 000 litraa eli 16 t metanolia. Polttoaine hankitaan pääosin netti-kaupoista. Syyskuussa 2006 löytyi kaksi nettikauppaa, jotka välittivät 9 eri tuotetta. Näitä tuotteita ei löytynyt tuolloin KETU-rekisteristä.

8.2.2 KULUTTAJAN ALTISTUMINEN ERIKOISPOLTTOAINEITA KÄYTETTÄESSÄ JA RISKINHALLINTA-TOIMENPITEET

Metanolipitoisten polttonesteiden käyttöä tutkittiin speedway-ajoissa, kiihdytysajoissa, pienoisautoilussa ja lennokkien lennätyksessä. Ilmanäytteitä hengitysvyöhykkeiltä kerättiin yhteensä 11. Biomonitorointinäytteitä kerättiin kahdelta speedway-ajajalta sekä viideltä kiihdytysautoharrastajalta yhteensä 7.

Polttomoottorikäytöistä suurin ilman kautta tuleva altistus aiheutui kiihdytys-ajokäytössä, missä metanolia käytetään 40 litraa 4 tunnin aikana. Koko päivälle arvioidut pitoisuudet olisivat kiihdytysajokäytössä kuitenkin vain noin 6 mg/m^3. Speedway-ajoissa käytettiin metanolia noin 6 litraa pyörää kohti. Koko päivälle arvioidut pitoisuudet olisivat speedway-ajoissa vain alle 1 mg/m^3. Pienoisautoilussa ja lennokkien lennätyksessä päivittäiset käyttömäärät olivat litran tai sen alle ja käytöstä aiheutuvat metanolin ilmapitoisuudet alle määritysrajojen.

Biomonitorointinäytteissä keskimääräinen virtsan muurahaishappopitoisuus kiihdytys-ajon tai speedwayn harrastajilla oli alle altistumattomien viiterajan ja vain yksi näyte ylitti altistumattomien viiterajan. Tämän näytteen pitoisuus oli 26 % toimenpide-rajasta. Nykyisen tulkinnan mukaan tulos osoittaa altistumisten metanolille tai muurahaishapolle olleen vähäistä.

Ihoaltistumista ei voi pois sulkea ja koska polttoainekäytössä on käytössä lähes puhdas metanoli tulisi tankkien täyttövaiheessa käyttää soveltuvia suojakäsineitä. Suoja-käsineiden käyttö on myös perusteltua, koska tämän kuluttajakäyttökohteen voidaan katsoa olevan ammattikäytön ja kuluttajakäytön rajatapaus.

8.2.3 YMPÄRISTÖALTISTUMINEN

Ympäristöaltistuminen erikoispolttoaineiden käytössä on todennäköisesti erittäin vähäistä suhteellisesti pienten käyttömäärien takia. Todennäköistä on myös, että kaikki ympäristöpäästöt ovat ilmapäästöjä metanolin hyvän haihtuvuuden takia. Ympäristöaltistumisen tarkempaa mallintamista hankkeessa ei tehty.

8.2.4 TERVEYSRISKINLUONNEHDINTA

Tässä esitetyt mallinnuksiin perustuvat altistumisarviot ja niiden perusteella tehdyt riskisuhteet ovat karkeita arvioita ja saattavat olla yliarvioita johtuen mallien kehittymättömyydestä. Lopulliseen altistumisskenaarioon tulee käyttää mallien kehittyneempiä versioita tai muita malleja. Mittauksiin perustuva altistumisen arviointi on lähempänä todellista altistumista.

Mittausten avulla saatua altistumistietoa verrattiin vaaran-arvioinnissa saatuun kuluttajien pitkäaikaisen, neljän tunnin altistumisen mukaan määritettyyn, hengitys-tiealtistumisen alustavaan DNEL-arvoon 27 mg/m^3. Kaikki mitatut pitoisuudet olivat tämän tason alapuolella.

Ihoaltistumista arvioitiin EUSES -mallin kuluttajaosion avulla. Lähtötietoina käytettiin seuraavia: 10 käyttökertaa/vuosi, ruumiinpaino 60 kg (kuluttaja), metanolin pitoisuus 0,79 kg/l, 5 min altistumisaika, huoneentilavuus 500 m3 (asetettiin maksimiin), käytetyksi määräksi valittiin 1 dl (tämän oletettiin olevan määrä joka käytetystä nesteestä pääsee haihtumaan), imeytymiskerroin (uptaken fraction) 100 %, hengitetty määrä kuluttajalle 20 m^3/päivä, ihoaltistumisen pinta-ala 420 cm^2 (yksi käsi), käsille joutuva määrä 0,1 dl ja altistumisaika 5 minuuttia.

Ihoaltistumista mallinnettaessa oletetaan että metanolia pääsee valumaan iholle yhden käden pinta-alan verran. Tämä on oletettu pahin tilanne ihoaltistumisen osalta. Ottaen huomioon metanolin ominaisuudet, käsineiden käyttö täytettäessä käsin metanolitankkeja on perusteltua.

Taulukko 32. Metanolipitoisten erikoispolttoaineiden kuluttajakäytön terveysriskinluonnehdinta

	B) alustava DNEL	C) altistumistaso	D) Vertailu, C/B oltava < 1
A) akuutti altistuminen 15 min (tankin täyttö 5 min)			
hengitystieperäinen altistuminen	232 mg/m^3 annos: 1,2 mg/kg/15 min (kuluttaja = 60 kg)	(200 mg/m^3 (EUSES)x5 min)/15 min = 67 mg/m^3 annos: 0,35 mg/kg/15min	<1
ihoaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	1,58 mg/kg/vrk (EUSES), josta laskettuna akuutti annos (x 365/10)= 57,7 mg/kg/täyttö	>1 Suojakäsineet!
kokonaisaltistuminen	1,2 mg/kg/15 min	58 mg/kg	>1
B) pitkäaikainen altistuminen 24 h (erikoispolttoaineen käyttö, enintään 4h koko päivänä)			
hengitystieperäinen altistuminen	27 mg/m^3 (4h) (kuluttaja) 4,5 mg/m^3 (24 h) annos: 1,5 mg/kg/vrk	mitattu: ka_{4h}= 6 mg/m^3 (kiihdytysajokäyttö) ka_{24h}= 1 mg/m^3 annos: 0,33 mg/kg/vrk	<1
ihoaltistuminen	ei tarvita tässä	ei ihoaltistumista käytön aikana	-
kokonaisaltistuminen	ei määritetty	ei määritetty	-

8.2.5 ALUSTAVA ALTISTUMISSKENAARIO

Taulukko 33. Metanolipitoisten erikoispolttoaineiden kuluttajakäyttö, alustava altistumisskenaario. Ei sisällä ympäristöarviointia.

1. Lyhyt otsikko	Toimiala: Z Kuluttajakäyttö Valmistetyyppi: PC 13 polttoaine Käyttötapa: PC 16 polttoainekäyttö, vähäinen altistuminen palamattomalle polttoaineelle. Kuluttajakäyttö
2. Kuvaus käytöstä/prosessista	Moottoriurheilun (speedway, kiihdytysajot) harrastekäyttö, pienoisautoilu ja lennokkien lennätys, joissa metanoli polttoaineena
Käyttöolosuhteet	
3. Käytön kesto ja toistuvuus	1-4 tuntia päivässä, 5-40 kertaa/v harrastuksesta riippuen
4.1 Aineen olomuoto	Nestemäinen liuotin, palava, nopeasti haihtuva
4.2 Pitoisuus tuotteessa (% ainetta seoksessa)	Metanolin pitoisuus käytettävässä polttonesteessä 60-100 %, muut aineet mm. nitrometaani .
4.3 Maksimi käyttömäärä (jossakin ajassa tai käyttötilanteessa)	0,5-20 litraa/käyttökerta riippuen harrastuksesta. Suurin käyttömäärä kiihdytysajokäytössä.
5. Muut käyttöolosuhteet Lämpötila, paine, vastaanottavan ympäristön /tilan tilavuus (huoneen koko x ilmanvaihdon tehokkuus), käytetyn teknologian mukaiset päästökertoimet	Ulkolämpötila, ulkotilat tai hyvin tuulettuvat katokset.
Riskinhallintakeinot (=Risk Management Measures = RMM), jotka yhdessä käyttöolosuhteiden kanssa takaavat turvallisen käytön	
6.1 Kuluttajan altistumisen riskinhallintakeinot (tehokkuus kuvattava, eriteltävä vaikutus eri altistumisreiteillä eli suun, ihon ja hengityksen kautta tulevassa altistumisessa)	(Lopulliseen skenaarioon otetaan RMM kirjastosta lauseet ja lisätään suojainten tehokkuudesta tietoja). Syttymisvaara. Tupakointi kielletty polttonesteen käsittelypaikan lähellä. Suojakäsineiden (butyylikumi, fluorikumi, teflon, laminoidut muovimateriaalit) käyttö polttonesteen käsittelyssä. Myynnissä ja säilytyksessä otettava huomioon tuotteen syttyvyys ja myrkyllisyys. Turvallinen myynti- ja säilytystila. Noudatettava STTV:n ohjeita.
6.2 Ympäristöaltistumisen riskinhallintakeinot (jäteveteen, ilmaan, maaperään)	Ei tehty tässä altistumisskenaariossa.
7. Jätteiden käsittely ja riskinhallintakeinot	Metanolipitoiset jätevedet tulee johtaa viemäriin.
Altistumisen arviointi ja jatkokäyttäjän keinot arvioida että toimii altistumisskenaarion käyttöolosuhteiden mukaisesti	
8. Altistumistason arviointi (esim. mg/l tai mg/m^3) ja viite arvioinnin lähteeseen (mallit ja mittaukset)	Lopullisessa altistumisskenaariossa tähän kohtaan siirretään terveysriskinluonnehdinnan tarkennetut tiedot, nyt taulukko 32:ssä ensivaiheen luonnehdintaa.
9. Ohjeita jatkokäyttäjille altistumisen ja olosuhteiden arvioimiseksi.	Lopullisessa skenaariossa tässä ohjeita esim. käyttömäärän ja altistumisajan suhteesta altistumiseen.

9 BIOMONITOROINTI ALTISTUMISEN ARVIOINNISSA

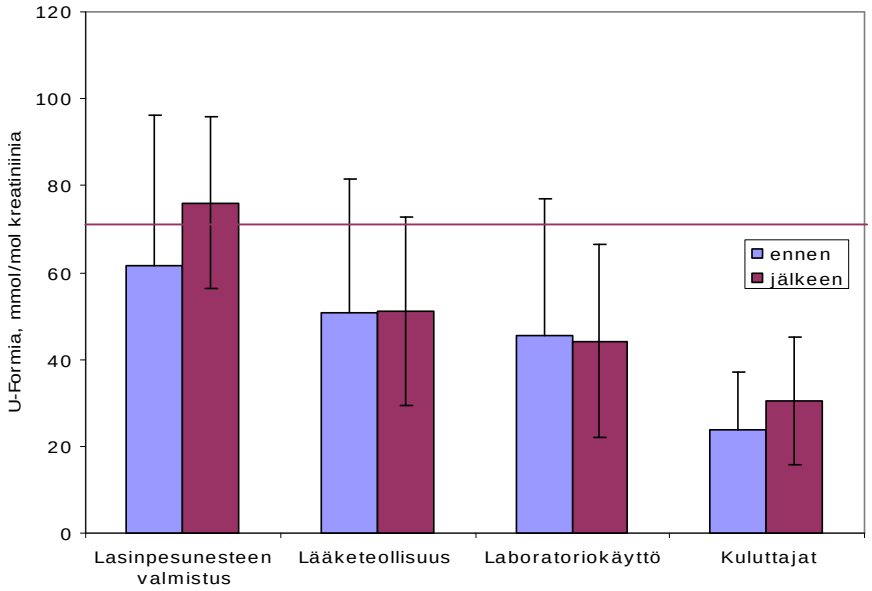
Taulukossa 34 on koottu hankkeen metanolialtistumismittauksia ilma- ja biomonitorointinäytteissä. Aineisto on suhteellisen pieni ja biomonitorointitulosten vertailu suoraan ilmasta mitattuihin tuloksiin on tässä tapauksessa ongelmallista, koska toisissa työpaikoissa käytettiin suojaimia ja toisissa ei. Lisäksi altistuminen painottui eri työpaikoilla työpäivän eri osiin ja altistumisten ajallinen vaihtelu oli suurta. Suurimmat mitatut ilman metanolipitoisuudet olivat lasinpesunesteen valmistuksessa ja toiseksi suurimmat lääketeollisuudessa. Näissä kohteissa mittaustulosten pohjalta arvioitu koko päivän tai lyhyemmän ajan (eli 15 minuutin) altistuminen ylitti tässä hankkeessa asetetut alustavat

DNEL- arvot. Laboratoriotyössä sekä kuluttajakäytöissä metanolin ilmapitoisuudet olivat tämän alapuolella. Laboratorioissa työt tehtiin vetokaapeissa. Kuluttajat taas toimivat ulkotiloissa, jossa pitoisuudet laimenivat tehokkaasti.

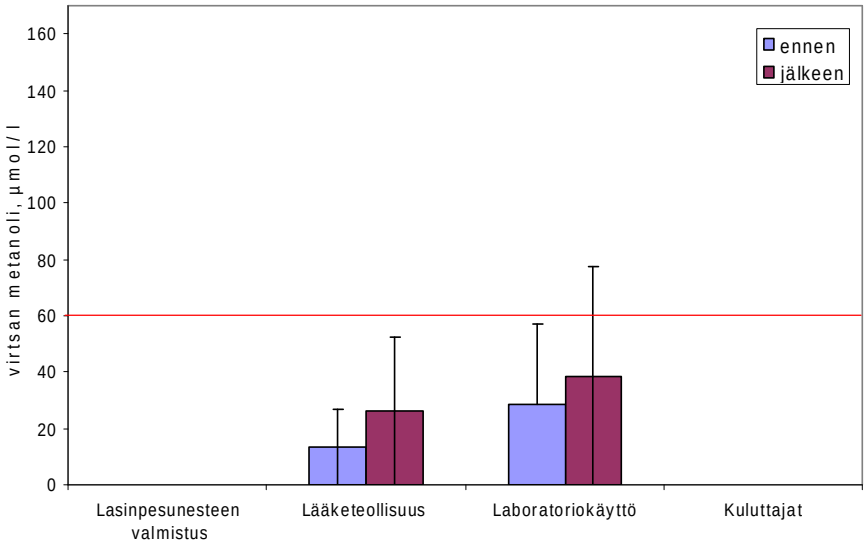
Taulukko 34. Metanolialtistuminen ilmanäytteiden ja biomonitorointinäytteiden perusteella. p.a.= pitkäaikainen, l.a.= lyhytaikainen, heng.= hengitystieperäinen altistuminen(* kreatiniinia)

	kohde ja työ	tehtävä	altistumis-aika h tai min/pv	koko päivälle laskettu altistuminen mg/m^3	U-Formia (ennen työtä-seur. aamuna)	U-MeOH (ennen työtä-työn jälkeen)	Huomioita
					mmol/mol *	µmol/l	
				$DNEL_{p.a.heng}$ = 67,5 $DNEL_{l.a.,heng}$ = 270*	altistumat-tomat 70 toimenpide-raja 200	ehdotus altistu-mat-tomat 170	
1	Kuluttaja 1. Kiihdytysajon harrastajat	speedwayajaja speedwayajaja	enintään 1h/pv	0,3 0,3	50-27 <20-34	-	Pitoisuus laimenee ja haihtuu nopeasti ulkotilassa tai katoksessa
2	Kuluttaja 2. Speedway-ajon harras-tajat	tankkaaja /mekaanikko avustaja ajaja avustaja mekaanikko	enintään 4h/pv	5 5 5 2 4	<9-23 <17-21 30-62 <23-20 18-26	-	Pitoisuus laimenee ja haihtuu nopeasti ulkotilassa tai katoksessa
3	Lasinpesu-nesteen val-mistus	kontin täyttö ja sekoitus astioitus ja muu työskentely koko päivän altist.	0,5 -1 h 2-3 h 0.5-1h 2-3 h	111-219 170-420 313-600	37-62[1]	-	Tilassa vain yleisilman-vaihto, [1] annettu liian myö-hään klo 13?
4	Lasinpesu-nesteen val-mistus	astioitus valmistushuoneen ulkopuolella enintään koko päivän altist.	1-2 h 5-7	22-43 3 25-46	90-86	tulosta ei saatu	Käytössä puhaltava hengitys-suojain AX, kohdepoisto
5	Lääketeolli-suuden liuo-tin	näytteenotto reakto-rista reaktorin huuhtelu reaktorin tyhjennys näytteenotto tislaa-mosta	5 min 5 min 34 min 6 min	13* 300* <3 4*	38-35 38-35	7-10 32-4	Kaikki työ-vaiheet lyhyitä.
6	Lääketeoll-isuuden liuo-tin	uuttoliuoskäyttö	päivittäin, max. 6 h /päivä	127-502	50-55 42-50 49-30	14-75 7-29 9-19	Paineilma-visiiri
7	Laboratorio-käyttö (MS ajot)	metanoliliuoksen pipetointi ja liuosten valmis-tus	1-3 h/pv	<3	22-11 19-39 67-64 30-23 49-56	60-12 4-9 7-140 11-50 19-15	Työ veto-kaapissa
8	Laboratorio-käyttö	laboratoriokäyttö pyöröhaihdutus	max. 1-2 h/vk	<3	21-60 117-93	5-6 19-40	Työ veto-kaapissa
9	Laboratorio-käyttö	HPLC laboratorio kromosomilaborato-rio	1-2 h/vk 0,5-1 h/vk joka toi-nen kk	12 < 3	18-20 21-20 21-38 29-36 76-18 85-105 110-100	13-31 130-88 36-54 6-14 30-33 8-8 17-9	Yleisilman-vaihto Työ veto-kaapissa
	näytteitä yhteensä			48	56 (28 eri henkilöä)	38 (19 eri henkilöä)	

Alla olevissa kuvissa on esitetty keskimääräiset muurahaishappoeritykset (kuva 10) ja metanolieritykset (kuva 11) jaoteltuna neljään altistumisryhmään. Tässä on havaittavissa muurahaishappopitoisuuksien olevan suurinta lasinpesunesteiden valmistuksessa ja pienintä kuluttajakäytössä. Tässä aineistossa keskimääräiset muurahaishappoeritykset olivat kaikki toimenpiderajan alapuolella ja altistumattomien viiteraja ylittyi vain lasinpesunesteen valmistuksessa ja muutamassa laboratoriokäyttökohteeessa, vaikka keskimääräiset pitoisuudet laboratoriokäytössä olivat alle altistumattomien viiterajan.



Kuva 10. Keskimääräiset U-Formiaeritykset eri toimialoilla



Kuva 11. Keskimääräiset metanolieritykset eri toimialoilla

Virtsan metanolista saatu aineisto oli varsin rajallinen ja koski ainoastaan lääke-teollisuutta ja laboratoriokäyttöä. Mitatut pitoisuudet osoittivat taustapitoisuuksien nousevan enemmän lääketeollisuudessa kuin laboratoriokäytössä. Keskimääräiset metanolieritykset olivat kuitenkin kaikki alle altistumattomien viiterajan.

Biomonitorointia voidaan käyttää altistumisen arvioinnin apuna etenkin silloin kun altistumista on muuten vaikea mitata. Käsien kautta tulevan altistumisen arviointi on edelleen vaikeaa, mutta biomonitorointi voi tarjota mahdollisuuden testata suojakäsineiden riittävyyttä. Toisaalta tilanteissa (uuttoliuoskäyttö), joissa ilman suuren metanolipitoisuuden takia käytettiin myös hengityssuojaimia, saatiin biomonitoroinnilla varmistettua kokonaisriskinhallinnan riittävyys.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Hankkeessa onnistuttiin selvittämään metanolin suomalaiset pääkäyttökohteet. Käyttökohde- ja altistumistiedon kerääminen oli aikaa vaativaa ja tieto kerättiin monesta eri lähteestä. Hankkeessa ei tehty REACH-asetuksessa ehdotettuja kyselyjä jatkokäyttäjille aineen käytön, käyttökohteiden ja altistumisen selvittämiseksi kuin hankkeen uusien mittauskohteiden osalta. Todellisessa rekisteröintiprosessissa tarvittavien käyttökohdetietojen ja jatkokäyttäjän muiden tietojen keräämiseen kannattaa varata riittävästi aikaa. Kukin rekisteröijä tekee tällöin altistumisskenaarion vain niistä käyttökohteista mihin hänen EU -alueelle tuomaansa tai EU -alueella valmistamaansa metanolia käytetään. Käyttökohteet ryhmiteltiin 10 eri altistumis-skenaarioon tai altistumiskategoriaan. Koska REACH -asetus antaa vapauksia käyttökohteiden ryhmittelyyn, metanolin käyttökohteet voitaisiin ryhmitellä myös muulla tavalla kuin tässä hankkeessa on esitetty. Yhtenä mahdollisuutena voisi olla altistavimpien työvaiheiden erittely omaan altistumisskenaarioonsa. Tällaisia voisivat olla mm. eri toimialojen kunnossapitotöiden tai teollisuuden avoimen metanolinkäytön ryhmittely omaksi kategoriakseen.

Mallinnusohjelmat antoivat suuremmat altistumistasoarviot hengitystiealtistumiselle kuin mittaustulokset. Altistumistasot mitattiin pahimmasta mahdollisesta altistumis-tilanteesta (reasonable worst case). Koska metanolin ihoaltistumisen mittaaminen on vaikeaa, ihoaltistumisen arviointi hankkeessa tehtiin mallintamalla. Mallien antamat tulokset ovat todennäköisesti osin riskin yli- ja osin aliarviointeja. Malleja kehitellään parhaillaan ja alustavien altistumistasojen arviointeja tullaan jatkossa tekemään mallintamalla. Lopullista altistumisskenaariota laadittaessa jouduttaneen kuitenkin usein käyttämään myös altistumisen mittaamista, minkä RIP -ohjeisto määritteleekin ensisijaiseksi menetelmäksi altistumisen arvioinnissa. Biomonitoroinnin käyttöä altistumisen arvioinnissa tutkittiin muutamassa käyttökohteessa. Tämän hankkeen rajallisen aineiston perusteella päättelemme, että biomonitoroinnista oli hyötyä tässä metanolia tutkivassa hankkeessa suojaustason riittävyyden varmistamisessa ja ihoaltistumisen arvioinnissa.

Metanolin vaaranarvioinnissa asetettiin alustavat DNEL- ja PNEC-arvot REACH-asetuksen ohjeet huomioiden. On huomattavaa, että varsinaisessa rekisteröinnissä REACH- asetus edellyttää kaiken olemassa olevan tutkimustiedon kokoamista ja avaintutkimusten yksityiskohtaista arviointia. Metanolia rekisteröivien yritysten tietojenvaihtofoorumeilla, SIEF:llä (Substance Information Exchange Forum) saattaa olla vaaraominaisuustietoja, mitä ei ole julkisesti saatavilla ja lopullinen DNEL (tai PNEC) -arviointi saattaa siitäkin syystä poiketa tässä esitetystä.

Hankkeen tavoitteena oli harjoitella altistumisskenaarioiden laatimista ja raportissa esitettävät riskinhallintakeinot voivat poiketa lopullisista rekisteröijän aikanaan tekemistä altistumisskenaarioista. Metanolia rekisteröitäessä voidaan kuitenkin monissa käyttökohteissa tulla esittämään samansuuntaisia riskinhallintatoimia, riippuen siitä, millaisiin raja-arvoihin (DNEL/PNEC) ja skenaariokohtaisiin altistumis-tasoihin on rekisteröijän laatimassa arvioinnissa päädytty. Monissa käyttökohteissa työntekijöiden altistuminen ylitti nykyisin käytössä olevat HTP-arvot (haitalliseksi tunnetut pitoisuudet), joten varsinkin työntekijöille ehdotetut riskinhallintatoimet ovat perusteltuja. Käyttökohteita, joissa HTP-arvot ylitettiin olivat lasinpesunesteiden valmistus, jätevesilaitosten kunnossapitotyöt ja lyhytaikaiset metanolin lastaus- ja purkutyöt. Myös muutamissa teollisissa käyttökohteissa (reaktorien lyhytaikaiset huoltotoimenpiteet, uuttoliuoskäyttö tai telojen pesuliuoskäyttö) altistuminen oli merkittävää ja ylitti osassa nykyiset HTP-arvot.

Altistumisskenaarioissa esitimme riskinhallintatoimia, joiden avulla altistuminen on mahdollista saada sen verran matalalle, että se ei todennäköisesti enää aiheuta terveysvaaraa. Riskinhallintatoimina suosittelimme henkilökohtaisten suojaimien käyttöä metanolin lastaus- ja purkutöissä. Työjär-

jestelyin sekä henkilökohtaisten suojaimien avulla voidaan vähentää metanolin jätevesilaitoskäytön kunnossapitotyön altistumista. Lasinpesunesteiden valmistuksessa tulisi työ tehdä tehokkaalla kohdepoistolla varustetussa hyvin ilmastoidussa tilassa ja työntekijän tulee lisäksi käyttää henkilökohtaisia suojaimia. Työjärjestelyjä, tehokasta kohdepoistoa sekä henkilökohtaisia suojaimia tarvittaisiin metanolin teollisissa uutto- ja liuotinkäytöissä sekä kemiallisten tuotteiden valmistuksen kunnossapitotöissä ja tynnyritäytöissä. Metanolin käsittely laboratorioissa tulisi arviomme mukaan tehdä aina vetokaapissa.

Skenaarioissa on otettava huomioon eri skenaarioiden mahdollinen päällekkäisyys. Työntekijäaltistumisen ja kuluttajan altistumisen käyttökohteet menivät päällekkäin metanolin lasinpesunestekäytössä taksiliikenteessä. Tällöin taksiliikenteen ja muun ammattiliikenteen käyttöön sovellettiin kuluttajakäytön raja-arvoja ja riskinhallinta-keinoja. Kuluttajien altistuminen lasinpesunesteiden metanolille arvioitiin liialliseksi. Altistumista voidaan vähentää alentamalla kuluttajille myytävien lasinpesunesteiden metanolipitoisuutta, koska kuluttajille suositetaan ensi sijassa tuotteeseen sidottuja riskinhallintatoimenpiteitä. Kuluttajien erikoispolttoainekäytön katsottiin olevan erityisempi kuluttajakäyttökohde, ammattikäytön ja kuluttajakäytön raja-tapaus, jolloin altistumisskenaariossa ehdotimme suojakäsineitä turvallisen käytön turvaamiseksi.

Kaikista käyttökohteista ei tehty altistumisskenaarioita, koska tarpeellisia tietoja ei ollut saatavilla. Tällaisia käyttöjä olivat mm. metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden valmistus (paitsi lasinpesunesteiden valmistus) ja metanolipitoisten tuotteiden käyttö teollisuudessa ja työpaikoilla. Usein metanolia sisältävät tuotteet sisältävät myös muita rekisteröitäviä aineita. Tällaisen tuotteen valmistaja voi laatia tuotteen käyttäjille oman altistumisskenaarionsa, jossa on otettu huomioon kaikkien valmisteen sisältämien aineiden vaarat.

Altistumisskenaarioiden kehittämisessä tarvitaan eri asiantuntijoiden työpanosta. Työterveyslaitoksella oli käytettävissä toksikologeja ja työlääketieteen ja hermostosairauksien asiantuntijalääkäreitä vaaranarviointiin, työhygieenikoita, kemistejä ja mittaushygieenikoita altistumistiedon keräämiseen ja arviointiin. Ympäristövaaran arvioinnissa saimme hankkeessa apua Suomen Ympäristökeskukselta. Lopullisen altistumisskenaarion laadinnassa tarvitaan myös työturvallisuus- ja suojalaiteasiantuntemusta, jotta riskinhallintatoimet osataan kohdentaa riskien suuruuteen nähden kohtuullisiksi ja riittäviksi.

Hankkeen toteuttaminen oli haasteellista, koska REACH-asetuksen toimintaohjeita valmisteltiin koko hankkeen ajan, ja hankkeessa yritettiin soveltaa aina viimeisiä saatavilla olevia RIP (=Reach Implementation Project) -toimintaohjeprojektin luonnoksia. Vielä hankkeen loppuessa toimintaohjeet ovat viimeistelemättä.

Periaatteessa REACH käsittelee yksittäisiä aineita, eikä ota huomioon eri altisteiden yhteisvaikutuksia. Valmisteille voidaan kuitenkin tehdä oma altistumisskenaarionsa, jolloin ainakin nykyisten luonnosten mukaan haittojen additiivisuus tulisi ottaa huomioon. Sen sijaan, jos käyttökohteen kokonaisaltistuminen koostuu useasta eri valmisteesta aiheutuvasta altistumisesta, tätä ei voida ottaa REACH:ssä huomioon. Esimerkiksi laboratoriotyön jäteliuottimien käsittelyvaiheessa yksittäisten aineiden aiheuttama altistuminen voi olla pientä, mutta liuotinaineiden kokonaisaltistuminen merkittävää. Tällöin sovelletaan jo olemassa olevaa lainsäädäntöä (VNaA 715/2001 Kemiallisista tekijöistä ja STMa 795/2007 Haitalliseksi tunnetuista pitoisuuksista), jotka kattavat kaikki valmisteet ja aineet. Siten REACH tulee täydentämään jo olemassa olevaa lainsäädäntöä.

11 LIITTEET

LIITE 1a. Metanolin käyttö- ja esiintymiskohteet työperäisessä altistumisessa. Tehty TTL:n mittausrekisterin ja hankkeessa kerättyjen tietojen perusteella. Käyttö- tai esiintymiskohteita löytyi työperäiseen altistumiseen yhteensä 55, joista 33 on otettu mukaan tämän hankkeen altistumisskenarioihin (=M).

	koh-de	toimiala	käyttötarkoitus/ metanolin lähde	metanolin käyttö-määrät t, arvio altistuvista
1.	Metanolin lastaus, purku ja astioitus (skenaariossa mukana (=M) 4 käyttökohdetta)			maahantuotu v. 2002-5 noin 150 000 t /v, satoja altistuvia
1.1 M	v	tuontisatamat:lastaus laivoista		
1.3 M	u	lastaus säiliöautoihin sekä purku 3u		
1.2 M	v+u	tuonti rautateitse: junasäiliön purku 1v+2u		
1.4 M	u	metanolin astioitus tynnyreihin		
2.	Kemiallisten tuotteiden valmistus (skenaariossa mukana (=M) 10 käyttökohdetta)			noin 130 000 t (KETU 2006), satoja altistuvia
2.1 M	v	formaldehydin valmistus	raaka-aine reaktiossa ja stabilointiaineena	60 000 t (Riistama, Laitinen et al. 2005)
2.2 M	v	klooridioksidin valmistus (tehdään aina käyttöpaikalla, kts. paperiteollisuus massanvalmistus)	raaka-aine	
2.3 M	e	limantorjunta-aineen (biosidit) valmistus	raaka-aine ja/tai metanoli formaldehydistä	
2.4 M	u	Muurahaishapon valmistus	raaka-aine	
2.5 M	e	metyyliformiaatin valmistus	raaka-aine	
2.6 M	u	kaliummetylaatin ja natriummetylaatin valmistus	raaka-aine	
2.7 M	u	natriumboorihydridin valmistus	raaka-aine	
2.8 M	u	trimetyyliboraatin valmistus	raaka-aine	
2.9 M	u	biodieselin valmistus u	esteröintiprosessin raaka-aine	n. 300 t/ vuosi , 20-40 altistuvaa
2.10 M	+u	bensiinin lisäaineiden valmistus: MTBE, TAME	raaka-aine	
2.11	v	lannoitevalmistus	metanoli formaliinista	
2.12	u	jäteveden käsittelykemikaalin valmistus	metanoli formaliinistä	
3.	Metanolin käyttö prosessikemikaalina (skenaariossa mukana 1 (=M) käyttökohde)			3500-4000 t /a, kymmeniä altistuvia
3.1 M	u	jäteveden puhdistamot	hiilentuottajana, mikrobien ravinteena	
4.	Metanolia liuottimena sisältävien tuotteiden valmistus (skenaariossa mukana (=M) 1 käyttökohde)			lasinpesunesteiden valmistus noin 1700 t
4.1	e	maalien ja värien sekä maalinpoistoaineidenvalmistus	liuotin	
4.2	v	liimojen valmistus 4.2.1 resorsinoli 4.2.3 urea- ja melamiinihartsit 4.2.3 fenoliformaldehydihartsit	metanoli formaldehydistä	
4.3 M	u	lasinpesunesteiden valmistus	liuotin	1700 t (KETU 2006), kymmeniä altistuvia
4.4	e	metanolia sisältävien polttonesteiden valmistus	polttoaineena	

u = hankkeessa tehty uusi käyttökohteen tutkimus, v = vanhoja käyttökohteita TTL:n rekisteristä tai yrityksiltä

e = ei altistumistietoja

LIITE 1b. Metanolin käyttö- ja esiintymiskohteet työperäisessä altistumisessa. Tehty TTL:n mittausrekisterin ja hankkeessa kerättyjen tietojen perusteella. Käyttö- tai esiintymiskohteita löytyi työperäiseen altistumiseen 55, joista 33 on otettu mukaan (=M) tämän hankkeen altistumiskenaarioihin.

	koh-de	toimiala	käyttötarkoitus/ metanolin lähde	metanolin käyttö-määrät t, arvio altistuvista
5.	Metanolin käyttö liuottimena teollisuudessa (ei sisällä laboratoriotyötä) (skenaariossa mukana (=M) 8 käyttökohdetta)			30 000 t (KETU 2006) satoja altistuvia?
5.1 M	v+u	lääketeollisuus: lääkeaineiden tai valmisteiden valmistus	liuottimena, uutossa	tuhansia tonneja?
5.2 M	v	hartsin valmistus	liuottimena	
5.3 M	v	paperiteollisuus: paperin impregnointi useita v	telan pesut	
5.4 M	v	painoteollisuus: tekstiilien valmistus (silkkipainot) muu painoteollisuus	painoväreissä liottimena	
5.5 M	e	sitosterolin tuotanto	uuttoliuottimena	
5.6 M	v	korjaustoiminta	kitinpoisto maalinpoisto	
5.7 M	v	elektroniikkateollisuus, kojeiden valmistus	resistin poisto, liuotimena geelissä	
5.8 M	e	maakaasuverkko	hydraatin muodostuksen inhibiittori	
6.	Metanolipitoisten tuotteiden käyttö teollisuudessa ja työpaikoilla (näille käytöille ei ole tehty skanaariota)			
6.1	v	paperiteollisuus ja massanvalmistus	metanoli klooridioksidista tai limantorjunta-aineesta	
6.2	v	paperin impregnointi	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.3	v	vaneri, lastu- kuitulevyn ym. puulevyjen valmistus	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.4	v	pinnoitetehdas	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.5	v	hiontatuotteiden valmistus	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.6	v	mineraali ja lasivillateollisuus	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.7	v	valimot	metanoli hartsin formaldehydistä	
6.8	v	tekstiiliteollisuus: silkkipainot ja muu painoteollisuus	painoväreissä ja liuottimissa metanolia	
6.9	v	telojen valmistus	liiman metanoli formaldehydista	
6.10	v	kiiltolisän käyttö sinkitysaltaalla	kiiltolisässä metanolia KETUssa yksi tuote 3-5 % MeOH	
6.11	e	valimohartsien käyttö	metanoli metyyliformiaatista	
6.12	e	silaanien valmistus	metanoli kalium tai natriummetylaatista	
6.13	e	hajuvesien kosmetiikkatuotteiden pigmenttien valmistus	metanoli kalium- tai natriummetylaatista	
6.14	e	hitsauksen apuaineena	metanoli trimetyyliboraatista	
6.15	e	merkkausvärien ja maalinpoistoaineiden käyttö	merkkausväreissä ja maalinpoistoaineissa metanolia	

u = hankkeessa tehty uusi käyttökohteen tutkimus, v = vanhoja käyttökohteita TTL:n rekisteristä tai yrityksiltä

e = ei altistumistietoja

LIITE 1c. Metanolin käyttö- ja esiintymiskohteet työperäisessä altistumisessa. Tehty TTL:n mittausrekisterin ja hankkeessa kerättyjen tietojen perusteella. Metanolin käyttö- tai esiintymiskohteita löytyi työperäiseen altistumiseen 55, joista 33 on otettu mukaan tämän hankkeen altistumisskenarioihin (=M).

	koh-de	toimiala	käyttötarkoitus/ metanolin lähde	metanolin käyt-tö- määrät t, arvio altistuvista
7.	Laboratoriotyö 8 eri käyttökohdetta (skenaariossa mukana (=M) 8 käyttökohdet-ta)			noin 50 t (KETU 2006) tuhansia altistuvia?
7.1 M	v	reagenssin valmistus, metanolin puhdistus	raaka-aine	
7.2 M	v	lääkeaineiden valmistus apteekissa	liuotin	
7.3 M	v	eri analyysit: mm. okratoksiini-määritys, lignaanieristys, PAH-analyysi, rasvahappomääritys, vitamiinimääritykset	liuotin	
7.4 M	v	jäähdytysnestekäyttö	liuotin, jäähtymisenes-to	
7.5 M	v+u	kudosten värjäys	liuotin	
7.6 M	v	HPLC-analyysin eli korkeapai-nenestekromatografiakäyttö	liuotin	
7.7.M	v	liiman puhdistusainekäyttö	liuotin	
7.8 M	u	massaspektrometrityöt	liuotin	
8.	Metanolipitoisten tuotteiden käyttö liikenteessä (skenaariossa mukana (=M) 1 käyttökohde)			koko lasinpesunes-te-käyttö 1700 t (KETU 2006), altistuvat kymme-nissä tuhansissa
8.1 M	v+u	lasinpesunesteiden käyttö	tuulilasin pesunesteessä	
8.2	e	biodieselin käyttö	< 0,2 % MeOH,	
9.	Metanolipitoisten jätteiden käsittely (huomioitava eri skenaa-rioissa)			
9.1	v	head-space näytteen pullotus ja ajo	liuottimen hävitys	

u = hankkeessa tehty uusi käyttökohteen tutkimus, v = vanhoja käyttökohteita TTL:n rekisteristä tai yrityksiltä

e = ei altistumistietoja

LIITE 1d. Metanolin käyttö- ja esiintymiskohteet kuluttajan altistumisessa. Tehty TTL:n mittausrekisterin ja hankkeessa kerättyjen tietojen perusteella. Kuluttajan altistumisen aiheuttavia käyttökohteita löytyi 7, joista 2 on otettu huomioon kuuluu metanolin altistumisskenaarioissa (=M).

	koh-de	toimiala	käyttötarkoitus/ metanolin lähde	metanolin käyttö-määrät t
10.	Kuluttajien altistuminen metanolille (metanolin rekisteröintiin 4 käyttökohdetta)			
10.1 M	u	lasinpesunesteiden laimennus ja käyttö u	liuottimena pesunesteissä, ostettavassa tuotteessa max. 60 paino%, laimennetussa yleensä < 25 % MeOH	koko lasin-pesuneste-käyttö 1700 t (KETU 2006) , altistuvat sa-doissa tuhansis-sa ?
10.2 M	u	erikoispolttoaineiden valmistus (Suomessa vain harrastuskäy-tössä yksittäisiä omaan käyt-töön sekoittavia) ja käyttö eri harrastuksissa u	polttoaineessa 60-100% (speedway, autojen kiihdy-tysajo, pienoisautoilu, pien-lennokkien lennätys)	39-49 t, altistuvia 1100-1300
10.3	e	polttonesteiden käyttö (retki-käyttöpolttimet)	polttonesteessä < 10 % MeOH	
10.4	e	maalinpoistoaineiden käyttö	tuotteissa max. 20 % MeOH	
10.5	e	metanolia sisältävien liimojen käyttö	metanoli formaldehydistä	
10.6	e	metanoli polttoaineen MTBE:stä	MTBEssä < 1 % MeOH	
10.7	e	biodieselin käyttö	< 0,2 % MeOH,	

u = hankkeessa tehty uusi käyttökohteen tutkimus, v = vanhoja käyttökohteita TTL:n rekisteristä tai yrityksiltä

e = ei altistumistietoja

LIITE 2

KEMIKAALIEN KÄYTTÖ- JA ALTISTUMISKUVAUS ALTISTUMISSKENAARIOITA VARTEN

Kemikaalin nimi:	
Kohdeyrityksen yhteystiedot:	Yhteyshenkilö ja yhteystiedot Lomakkeen täyttäjä

Työn ja/tai prosessin kuvaus

Arvioinnin kohteena olevat osastot, prosessivaiheet, työvaiheet

Selvitettävän kemikaalin käyttö yrityksen eri kohteissa

Tuote	kemik. % tuotteessa	muut hait. aine-osat	kemikaalin käyttö/v	käyttö-taajuus	Käyttötapa:	Huom! (ke-mik. lämpöti-la ym.)
					☐ suljettu prosessi ☐ osin avoin proses-si ☐ altaat ☐ ruiskutus ☐ manuaalinen ☐ muu:	

Työtilat, työntekijämäärä ja ilmanvaihto

Missä arvioitava työ tehdään ja tilojen laajuus	Koneet ja laitteet joita käytetään	Työntekijämäärä koko yrityksessä

Työntekijänimikkeet ja henkilömäärä kohteissa	Työtehtävät ja niiden kesto/pv	Suojaintarve ☐ hengityssuojain ☐ suojakäsineet ☐ silmiensuojaimet ☐ suojavaatteet ☐ muu:	Ilmanvaihto kohteessa: ☐ yleisilmanvaihto ☐ kohdepoistot ☐ kotelointi/ osastointi ☐ muu:
Työntekijänimikkeet ja henkilömäärä kohteissa	Työtehtävät ja niiden kesto/pv	Suojaintarve ☐ hengityssuojain ☐ suojakäsineet ☐ silmiensuojain ☐ suojavaatteet ☐ muu:	Ilmanvaihto kohteessa: ☐ yleisilmanvaihto ☐ kohdepoistot ☐ kotelointi/ osastointi ☐ muu:
Työntekijänimikkeet ja henkilömäärä kohteissa	Työtehtävät ja niiden kesto/pv	Suojaintarve ☐ hengityssuojain ☐ suojakäsineet ☐ silmiensuojain ☐ suojavaatteet ☐ muu:	Ilmanvaihto kohteessa: ☐ yleisilmanvaihto ☐ kohdepoistot ☐ kotelointi/ osastointi ☐ muu:

Aiemmat vaaranarvioinnit kohteessa (kohde, pvm, keskeiset tulokset)
Aiemmat työhygieeniset tutkimukset kohteessa (kohde, pvm, keskeiset tulokset)
Havaitut tai tiedossa olevat terveyshaitat (ammattitaudit, ihottumat, ärsytysoireet ym)

LIITE 2 jatkuu

Muut kemialliset ja työympäristön vaaratekijät

Esiintyykö seuraavia vaaratekijöitä?	vaara esiintyy	ei esiinny	ei tietoa	lisätietoja
liuottimet	☐	☐	☐	
muut vaaralliset kemikaalit	☐	☐	☐	
pölyt	☐	☐	☐	
kuidut	☐	☐	☐	
kaasut	☐	☐	☐	
höyryt, huurut ja savut	☐	☐	☐	
muut:	☐	☐	☐	
Melu	☐	☐	☐	

Käytettyjen tuotteiden tuotenimet

Käyttöturvallisuustiedotteet ja pakkausmerkinnät

	kyllä	ei	lisätietoja
Käyttöturvallisuustiedotteet työkohteessa (tai intrassa)	☐	☐	
Kemikaaliluettelot	☐	☐	
Pakkausmerkinnät kunnossa	☐	☐	

Suojainten käyttö työssä?	käytetään	ei tarvetta	ei tietoa tarpeesta	lisätietoja suojainten tyypistä
hengityksensuojain	☐	☐	☐	
käsiensuojaimet	☐	☐	☐	
silmiensuojain	☐	☐	☐	
erillinen työasu	☐	☐	☐	
turvajalkineet	☐	☐	☐	
kuulonsuojain	☐	☐	☐	
muu:				

ATEX-direktiivin vaatimukset työtiloissa (lisätietoja http://www.ttl.fi/Atex)

Selvitettävän kemikaalin päästöt osasto	luvan mukaiset t/v	arvio todellisesta määrästä t/v	mitattu t/v
Ilmaan			
Jäteveteen			
Jätteet			
Ongelmajätteet			

Ympäristöpäästöjen hallinta

Jätevedet: määrä m3/vrk, puhdistamon tyyppi ja koko (keskim. virtaama ja kapasit.)	
Päästöt ilmaan: emissiokohteiden lkm, pitoisuus emissiossa, puhdistus	

Lomake pyydetään palauttamaan huolellisesti täytettynä osoitteella

Työterveyslaitos
Työympäristön kehittäminen
Kemialliset tekijät
Arinatie 3 A, 00370 HELSINKI

sposti: etunimi.sukunimi@ttl.fi
faksi: 09 5061087
puh: 030 4741

12 VIITTEET

Accorsi, A., A. Barbieri, et al. (2001). "Biomonitoring of exposure to nitrous oxide, sevoflurane, isoflurane and halotane by automated GC/MS headspace urinalysis." Int Arch Occup Environ Health 74(8): 541-548.

ACGIH (2006). "Methanol. TLV Chemical Substances 7th Edition Documnetation." Americal Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Barceloux, D. G., G. R. Bond, et al. (2002). "American Academy of Clinical Toxicology practice guidelines on the treatment of methanol poisoning." J Toxicol Clin Toxicol 40: 415-446.

Batterman, S. and A. Franzblau (1997). "Time-resolved cutaneous absorption and permeation rates of methanol in human volunteers." Int Arch Occup Environ Health 70(5): 341-51.

Burbacher, T., D. Shen, et al. (1999). "Reproductive and off-spring developmental effects following maternal inhalation exposure to methanol in nonhuman primates." Res Rep Health Eff Inst 89: 1-117, 119-133.

Burbacher, T. M., K. S. Grant, et al. (2004). "Chronic maternal methanol inhalation in nonhuman primates (Macaca fascicularis): reproductive performance and birth outcome." Neurotoxicol Teratol 26(5): 639-50.

Call, D. J. e. a. (1983). Toxicity and metabolism studies with EPA priority pollutants and related chemicals in freshwater organisms. EPA-600/3-83-095, PB83-263665

Chuwers, P., J. Osterloh, et al. (1995). "Neurobehavioral effects of low-lewel methanol vapour exposure in healthy human volunteers." Environ Res 71(2): 141-150.

Cook, M., F. Bergman, et al. (1991). "Effects of methanol vapour on human neurobehavioral measures." Res Rep Health Eff Inst 42: 1-45.

D'Alessandro A, O. J., Chuwers P, Quinlan PJ, Kelly TJ, & Becker and CE (1994). "Formate in serum and urine after controlled methanol exposure at the threshold limit value. ." Environ Health Perspect 102: 178-181.

Davoli, E., L. Cappellini, et al. (1986). "Serum methanol concentrations in rats and in men after a single dose of aspartame.." Food Chem Toxicol 24(187-189).

DECOS (2006). Methanol; evaluation of the effects on reproduction, recommendation for classification. 13.6. http://www.gr.nl/adviezen.php?Jaar=2006.

Downie, A., T. M. Khattab, et al. (1992). "A case of percutaneous industrial methanol toxicity." Occup. Med.(42): 47-49.

Dutkiewicz, B., J. Konczalik, et al. (1980). "Skin absorption and per os administration of methanol in men." Int Arch Occup Environ Health 47(81-88).

Ernstgård, L., E. Shibata, et al. (2005). "Uptake and Disposition of Inhaled Methanol Vapour In Humans." Toxocological Sciences 88(1): 30-38.

European Commission (2003). "Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II."

European parliament and of the council (27.6.2007). Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, and amending Directive 67/548/EEC and Regulation (EC) No 1907/2006.

Filkelstein, Y. and J. Vardi (2002). "Progressive Parkinsonism in a Young experimental Physicist Following Long-Term Exposure to Methanol." NeuroToxicology 23(4-5): 521-525.

Franzblau, A., E. Lee, et al. (1993). " Absence of formic acid accumulation in urine following five days of methanol exposure. ." Appl Occup Environ Hyg 8: 883-888.

Hageman, G., J. A. v. d. Hoek, et al. (2003). "Spastic paraparesis without optic atrophy after occupational methanol exposure." Journal of neurology 250(7): 876-878.

Heikkilä, P. and A. Saalo (2005). "Työpaikkojen ilman epäpuhtausmittaukset 1994-2003." Työympäristötutkimuksen raporttisarja 12: 106.

Horton, V., M. Higuchi, et al. (1992). "Physiologically based pharmacokinetic model for methanol in rats, monkeys and humans." Toxicol Appl Pharmacol 117: 26-36.

IPCS International Programme on Chemical Safety (2001). METHANOL HEALTH AND SAFETY GUIDE No. 105
IPCS Poisons Information Monograph 335. ICPS.

Kallunki, H., J. Kangas, et al. (2002). Hakkuukonetyön kemialliset ja biologiset altisteet. Työterveyslaitos. Helsinki: 51.

Kaviraj, A., F. Bhunia, et al. (2004). "Toxicity of Methanol to Fish, Crustacean, Oligochaete Worm, and Aquatic Ecosystem." International Journal of Toxicology 23: 55-63.

Ketsu (2006). Metanoli. HTP-arvon perustelumuistio. www.ketsu.net.

Koskela, S., J. Seppälä, et al. (2006). Kemikaalin häiriöpäästön ympäristöriskinarviointi EUSES-mallilla, www.ymparisto.fi/julkaisut. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja: 31.

Kuehn, R. e. a. (1989). Water Research 23(4): 495-499.

Lee, E., T. Terzo, et al. (1992). "Lack of blood formate accumulation in humans following exposure to methanol vapors at the current permissible exposure limit of 200 ppm." Am Ind Hyg Assoc J 53: 99-104.

Liesivuori, J. (1986). "Slow urinary elimination of formic acid in occupationally exposed farmers." Ann. occup. Hyg. 30(3): 329-333.

Liesivuori, J. and H. Savolainen (1987). "Urinary formic acid as an indicator of Occupational Exposure
to formic acid and methanol." Am Ind Hyg Assoc J 48(1): 32-34.

Luhtanen, R., Ed. (2007). REACH-Asetus ja siirtymäajat. Työsuhdekirjasto. Helsinki, Edita Publishing Oy.

Mutray, A., R. Kurten, et al. (2001). "Acute effects on the human EEG after an external exposure to 200 ppm methanol." Int Arch Occup Environ Health 74(1): 43-48.

Muttray, A., R. Kurten, et al. (2001). "Acute effects on the human EEG after an external exposure to 200 ppm methanol." Int Arch Occup Environ Health 74(1): 43-48.

NEDO (1987). Toxicological Research of Methanol as a Fuel for Power Station, Summary Report on Tests with Monkeys, Rats and Mice. . Tokyo, New Energy Development Organization.

NTP-CERHR, Ed. (2003). NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Methanol. NIH Publication No. 03-4478. http://cerhr.niehs.nih.gov/chemicals/methanol/Methanol_Monograph.pdf.

OECD (2004). "SIDS Initial Assessment Report on Methanol." http://www.oecd.org/document/63/0,3343,en_2649_201185_1897983_1_1_1_1,00.html.

Poirier, S., M. Knuth, et al. (1986). "Comparative toxicity of methanol and N,N-dimethylformamide to freshwater fish and invertebrates. ." Bull Environ Contam Toxicol, _ 37: 615-621.

Portmann, J. and R. Wilson (1971). The toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals. . Shellfish Information Leaflet No.22. Ministry of Agriculture Fisheries and Food. London.

Riistama, K., J. Laitinen, et al., Eds. (2005). Suomen kemianteollisuus. Helsinki, Chemas Oy.

RIP3.2.-2_SEG_3_01_HH_DG (2007). "RIP 3.2.-2 Reference Preliminary Technical Guidance Documeny. Chapter 3, Human healt hazard assessment."

RIP 3.2-1B 28.7.2005 "Preliminary Technical Guidance Document."

RIP 3.2-2 SEG 5 06 cTGD-Part D Oct (2007). Part D, concise TGD.

RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct (2007). "Part D: Consumer Exposure Assessment."

RIP 3.2-2 SEG 5 09a rTGD-Part D-Occupational Oct (2007). Part D: Occupational Exposure Assessment.

RIP 3.2-2 A4. ES-TOOL VERSION 12 JUNE (2007). IT Tools for exposure scenarios.

RIP 3.5-2 SEG meeting 3 June 19 (2007). Draft guidance document for discussion at SEG meeting 3. Guidance Document on Downstream users reguirements. Version of June19, 2007.

RIP_3.2-2_SEG_5_19_COM_note_DNEL_and_OEL.doc (2007).

Rogers, J., M. Mole, et al. (1993). "The developmental toxocity of inhaled methanol in the CD-1 mouse, with quantitative dose-response modelling for estimation of benchmark doses." Teratology 47(3): 175-188.

Rogers JM, Mole ML, et al. (1993). "The developmental toxocity of inhaled methanol in the CD-1 mouse, with quantitative dose-response modelling for estimation of benchmark doses." Teratology 47(3): 175-188.

Rossini, G. and A. Ronco (1996). "Acute toxicity bioassay using *Daphnia obtusa* as a test organism." Environ Toxicol Water Qual 11(3): 255-258.

Sedivec, V., M. Mraz, et al. (1981). "Biological monitoring of persons exposed to methanol vapors. " Int Arch Occup Environ Health 48: 257-271.

Stratton, G. and T. Smith (1988). "Interaction of organic solvents with the green alga Chlorella pyrenoidosa. ." Bull Environ Contam Toxicol 40: 736-742.

STTV (2004). Suomessa markkinoilla ja käytössä olevat kemikaalit tuoterekisterin mukaan 13.12.2004. Helsinki, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontekeskus
57 s.

STTV (2006). Kemikaalirekisterin (KETU) tilastoajoa vuodelta 2004. Tampere, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus, Tuoterekisteriyksikkö.

STTV (2007). Kemikaalirekisterin (KETU) tilastoajoa vuodelta 2006. Tampere, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskuksen tuoterekisteriyksikkö.

Taskinen, H., M.-L. Lindbohm, et al. (2006). Ohjeet vaaran arvioimisesta erityisäitiysvapaan tarvetta harkittaessa. Helsinki, Työterveyslaitos.

Thomulka, K. and J. Lange (1997). "A Soil and Water Interface Study Evaluating Toxicity of Different Hazardous Chemicals Using *Vibrio harvey* in an Aquatic Toxocity Test." Intern. J. Environmental Studies 52: 269-295.

Tilastokeskus (2006). Työlliset ammatin ja sukupuolen mukaan. Kk-työvoimatutkimus 2006.

Tullihallituksen tilastopalvelu (2006).

Tullihallituksen tilastopalvelu (2007).

Uuksulainen, S., R. Riala, et al. (2006). Kuluttajien ja ammattikuljettajien altistuminen metanolille lasinpesunestekäytössä sekä harrastajien altistuminen metanolin polttomoottorikäytössä. Raportti STM:lle metanolin kuluttaja-altistumisesta sekä TSR hankkeen105338 väliraportti., Työterveyslaitos: 47 s.

Vainio, H., J. Liesivuori, et al. (2005). Kemikaalit ja työ. Selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä. Helsinki, Työterveyslaitos: 318.

Vaishnav, D. and D. Lopas (1985). "Relationship between lipophilicity and biodegradation inhibition of selected industrial chemicals. ." Dev Ind Microbiol 26: 557-565.

WHO (1997). Environmental Health Criteria 196, Methanol. International Programme on Chemical Safety. www.inchem.org. Geneva: 180.

Vyskocil, A. and C. Viau (2000). "Proposal for reference concentrations (RfC) for inhalation exposure to methanol." Environmental Toxicology and Pharmacology 9: 9-18.

Työterveyslaitos

www.ttl.fi

Työterveyslaitos
Helsinki 2008