

## 初期評価プロファイル (SIAP)

## 可溶性ケイ酸塩

物質名と CAS No. :

①ケイ酸ナトリウム Silicic acid, sodium salt	1344-09-8
②ケイ酸ジナトリウム Silicic acid (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ), disodium salt	6834-92-0
③ケイ酸ジナトリウム五水和物 Silicic acid (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ), disodium salt, pentahydrate	10213-79-3
ケイ酸ジナトリウム九水和物 Silicic acid (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ), disodium salt, nonahydrate	13517-24-3
④ケイ酸カリウム Silicic acid, potassium salt	1312-76-1

化学式 :  $M_2O \cdot nSiO_2$ 

(M=Na または K; n=モル比 (MR) ; M<sub>2</sub>O 1 モル当たりの SiO<sub>2</sub> のモル数。モル比 1 はメタケイ酸塩 M<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> を示す)

## SIAR の結論の要旨

## カテゴリーの理論的根拠

可溶性ケイ酸塩類は構造的に極めて類似している。基礎構造単位である酸化ケイ素四面体が Si-O-Si 結合により相互に繋がり、無数の三次元ネットワーク構造を作り出している。非共有結合酸素原子の負の電荷は、隙間に不規則に配置しているナトリウムまたはカリウムの陽イオンと平衡を保っている。平衡をつくりだすアルカリイオンが特定のケイ酸塩中に存在する程度はモル比 SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (M=Na または K) により決まる。モル比が高くなるにしたがってケイ素ネットワーク構造中に存在するナトリウムまたはカリウムイオンが少なくなり、その結果ケイ酸塩のアルカリ度が低くなる。ナトリウム塩およびカリウム塩は非結晶質の三次元構造を持つが、二ナトリウム塩 (メタケイ酸塩) は結晶質で五水和物と九水和物があり、無水物の構造とは結晶水を持つ点のみ異なる。水溶液では、全ての可溶性ケイ酸塩が同じ分子種となり、モノマーの四面体イオン、オリゴマーの鎖状または環状ケイ酸イオン、ポリケイ酸イオンの混合物を生じる。環境中の pH では可溶性ケイ酸塩は難溶性の非結晶質シリカおよびモノマーのケイ酸として存在する。可溶性ケイ酸塩の生物学的特性は主にそれらの固有のアルカリ度により支配される。入手したデータに基づくと、可溶性ケイ酸塩類に分類される物質は類似した毒性学的プロファイルを示す。

## ヒトの健康

ラット、ネコ、イヌ、モルモットに関する限定的な毒物動態学的データは全て、ケイ酸塩の摂取後に尿によるケイ素の排泄が著しく増加することを示している。排泄速度は用量とは無関係であり、このことから排泄を制限する要因は胃腸管における可溶性のまたは吸収可能なケイ素の生成速度であることが示唆される。

ラット経口 LD<sub>50</sub> はケイ酸塩のモル比に応じて 1,152~5,700 mg/kg 体重となる。言い換えるとモル比 SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O が大きくなるに連れて毒性は減少する。臨床徴候としては無気力、よろめき歩行、緊張性痙攣、呼吸異常、チアノーゼ、立毛、腹部不快感の徴候があった。

ケイ酸ナトリウムとケイ酸カリウムはモル比および濃度に応じてウサギの皮膚に対し刺激性ないし腐食性

を持つ可能性がある。ケイ酸ナトリウムとケイ酸カリウムは皮膚刺激性に関して類似した挙動を示すので、対のイオン ( $\text{Na}^+$  または  $\text{K}^+$ ) の特性は影響を及ぼさないと考えられる。皮膚に対するどのような影響もモル比の増大に連れて減少し、加えて刺激性は濃度の上昇に連れて増大する。モル比が 3.4 と 3.9 の 35% と 29% (それぞれ最高試験濃度) のケイ酸カリウムがウサギの眼に及ぼす刺激性はそれぞれ軽微と無刺激であった。妥当性が実証されていない *in vitro* 試験の結果から、眼への影響の重篤度がモル比と逆相関性であることが示され、摘出したウサギの眼の試験で、モル比 1.0 のケイ酸ジナトリウム粉末のばく露後に腐食性影響が認められた。

1 件のマウス局所リンパ節試験で、メタケイ酸ナトリウムは感作性を示さなかった。ヒトではケイ酸ナトリウムにより惹起された接触蕁麻疹の単一症例が報告されている。

可溶性ケイ酸塩類は多数の反復投与毒性試験で 28~180 日間のばく露により試験されている。

メタケイ酸ナトリウムのラット NOAEL (90 日間) は 227~237 mg/kg 体重/日、マウスで 260~284 mg/kg 体重/日であった (それぞれ最高試験用量)。ケイ酸ナトリウムのラット NOAEL (180 日間) は 159 mg/kg 体重/日であった (最高試験用量)。メタケイ酸ナトリウムのマウス LOAEL (90 日間) は 716~892 mg/kg 体重/日であり、有害性影響として雌マウスの下垂体重量の減少が認められた。ラット、イヌ、シチメンチョウにおける有害性影響は多飲、多尿、軟便、血漿 Ca 値および Mg 値の低下、肝臓 Zn 濃度の低下、腎臓皮質の肉眼的病変、または血漿 P の増加、血漿 Cu の減少が 1000 mg/kg 体重/日より高い用量においてであった。

*in vitro* で、可溶性ケイ酸塩類は細菌に遺伝子突然変異を誘導しなかった：ケイ酸ナトリウムは大腸菌復帰突然変異試験で陰性であり、メタケイ酸ナトリウムは枯草菌およびサルモネラ菌で変異原活性を持たなかった。OECD TG 473 に従って実施された最近の 1 件のガイドライン試験で、ケイ酸ナトリウム水溶液 (活性成分 36%) は V79 細胞において代謝活性化系の有無にかかわらず染色体異常を誘導しなかった。*in vivo* では、メタケイ酸ナトリウムは OECD TG 475 と同様に実施された一試験でマウスの骨髄細胞に染色体異常を誘導しなかった。但しこの試験では陽性対照の使用に関する情報が明らかにされていない。したがってこの試験の信頼性は完全には評価できないが、この陰性結果は化学構造的に遺伝子毒性の懸念を生じる要素が含まれていないこと、およびケイ酸ナトリウムの遺伝子毒性試験の結果が陰性であったことにより裏付けられる。したがって、ここで検討する可溶性ケイ酸塩類のグループについては遺伝子毒性の証拠は無いと結論される。

妥当な発がん性試験は入手できなかった。

入手できた生殖毒性に関するデータは限定的である。1 件の四世代試験で、79 mg/kg 体重/日の出生仔の総数が対照の 67% まで、また離乳した出生仔の数が対照の 46% まで減少した。しかし、研究には著しい限定と、対照を含めて試験中の死亡が多発したことから、この研究から何らかの確固たる結論を引き出すことが困難であった。マウスでは 200 mg/kg 体重/日までの濃度のメタケイ酸ナトリウムで同産仔数と受精成功率は影響を受けなかった。発生影響はマウスにおいて 200 mg/kg 体重/日まで認められなかった。ラット、マウス、イヌによる反復投与毒性試験で、生殖器官の肉眼検査と顕微鏡検査により投与に関連のある影響は明らかにされなかった。

## 環境

固体の結晶性ケイ酸塩類の融点はばらばらであり、結晶水の含量に応じて決まる：無水メタケイ酸ナトリウム塩は 1089°C で融解するが、ナトリウム塩の五水和物と九水和物はそれぞれ 72°C と 48°C で融解する。

ガラスとしての特性のため、個体の非結晶質ケイ酸塩類は個別の融点を持たないが流動点を持つ。ケイ酸塩水溶液の融点は水の融点よりも僅かに低いに過ぎない。ケイ酸塩溶液の比重または密度は濃度（固体の含量）、温度、ケイ素対アルカリ比に依存する。市販品ケイ酸塩溶液の密度は 20℃で約 1.2~1.7g/cm<sup>3</sup> である。3 種類の固体ケイ酸ナトリウムについて測定された蒸気圧は極めて低く、1175℃で 0.0103hPa（MR 1.0、メタケイ酸塩）、1165℃で 0.0031hPa（MR 2.0）、1172℃で 0.0016hPa（MR 3.0）である。したがって環境温度におけるそれぞれの蒸気圧は測定不能なほど低いだろう。

メタケイ酸ナトリウムのような結晶性ケイ酸塩類は水に容易に溶ける。非結晶質のケイ酸塩ガラス類は環境温度では水に僅かしか侵襲されない。高温・高圧（約 150℃、 $\geq 5$  バール）のみで可溶化できる。溶液は水で無限に希釈できる。ケイ酸塩溶液の水分蒸発により得たケイ酸塩粉末は水に易溶である。水への溶解度は pH に依存し、可溶性ケイ酸塩が溶解すると pH が上昇する。pH11~12 より上ではモノマーとポリマーのケイ酸イオンの安定溶液が存在する。pH を 9 まで下げると溶解度が急速に減少し、非結晶質シリカの沈殿が増加する。pH9 未満ではごく一部のみが可溶性ケイ酸モノマーイオンとして存在し、大半は不溶性の非結晶質シリカゲルとして存在する。可溶性ケイ酸塩はアルコールに不溶であり、n-オクタノールにも同様であるため、log K<sub>ow</sub> の測定は実施できない。

無機物である可溶性ケイ酸塩類は光分解または生分解を受けにくい。メタケイ酸ナトリウム濃度  $\geq 100$  mg/L で活性汚泥中の微生物における呼吸阻害はいない。25 mg/L のケイ酸ナトリウムの連続投与は易分解性栄養を同時に与えた排水処理施設モデルの実施において有害性影響を及ぼさない。大量の除去は起こらず、 $>90\%$  が排水に検出される。

魚類、無脊椎動物、藻類の急性毒性試験では低レベルの毒性が示され、影響濃度は 210~1700 mg/L であった。急性試験では以下のような結果が得られた：

ゼブラフィッシュ ( <i>Danio rerio</i> )	LC <sub>50</sub> (96 時間) = 210 mg/L (Na, MR 1.0)
ゼブラフィッシュ ( <i>Danio rerio</i> )	LC <sub>50</sub> (96 時間) = 1108 mg/L (Na, MR 3.46)
ニジマス ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	LC <sub>50</sub> (96 時間) = 260~310 mg/L (Na, MR 3.1)
コイ科 ( <i>Leuciscus idus</i> )	LC <sub>50</sub> (48 時間) > 146 mg/L (K, MR 3.9~4.1)
オオミジンコ ( <i>Daphnia magna</i> )	EC <sub>50</sub> (48 時間) = 1700 mg/L (Na, MR 3.2)
オオミジンコ ( <i>Daphnia magna</i> )	EC <sub>50</sub> (24 時間) > 146 mg/L (K, MR 3.9~4.1)
藻類 ( <i>Scenedesmus subspicatus</i> )	E <sub>b</sub> C <sub>50</sub> (72 時間) = 207 mg/L
	E <sub>r</sub> C <sub>50</sub> (72 時間) > 345 mg/L (Na, MR 3.0)

魚類、無脊椎動物、藻類の長期試験は入手できなかった。

モル比が低い結果、メタケイ酸ナトリウムとその水和物 (MR 1.0) はモル比がもっと高いケイ酸塩よりも高いアルカリ度を示す。可溶性ケイ酸塩の主な有害性はそのアルカリ性にあると仮定すると、メタケイ酸ナトリウムはモル比が 3~4 のケイ酸塩よりも高い毒性を一般に示すと予想される。これは、魚類に関して入手できた毒性データにより確認される。無脊椎動物と藻類の毒性については、モル比が 3~4、もしくは不明なケイ酸塩についての研究のみを入手できた。メタケイ酸ナトリウムは高いアルカリ度のためミジンコと藻類に高い毒性を示すと予想される。この毒性が増大する程度はゼブラフィッシュで認められた魚類毒性と同様であるに違いない。その結果、メタケイ酸ナトリウムの毒性は魚類で認められた毒性と同じレベルになるだろう。

## ばく露

世界生産量は年間約 300~400 万メトリックトンである。2000 年には約 770,000 メトリックトンのケイ

酸ナトリウムとメタケイ酸ジナトリウムが欧州で製造され、合計 890,000 メトリックトンが消費された。ケイ酸カリウムは約 22,000 メトリックトン製造された。ケイ酸ナトリウムはシリカやゼオライトのような工業用製品の原料として (51%)、洗剤とクリーナー中に (21%)、パルプと紙の製造に (15%)、土壌安定化、TiO<sub>2</sub> の製造、耐火材、セラミック結合剤、水処理などのようなその他の多数の用途 (13%) に使用される。ケイ酸カリウムの用途は建築業 (45%)、溶接棒 (19%)、洗剤 (16%)、分子ふるい (9%)、その他の用途 (11%) がある。

ケイ酸ナトリウムとケイ酸カリウムを合計した生産量の約 50% (SiO<sub>2</sub> として 460 キロトン/年) が更に誘導体に加工される。製造と加工の際に環境への放出が起こる可能性があるが、量的な情報は入手できなかった。別の 10% (SiO<sub>2</sub> として約 80~90 キロトン/年) は直接使用され、母材 (耐火材、TiO<sub>2</sub>、セラミック結合材、溶接棒、建築業) の中にまたは表面に含まれる。製造、加工、使用の際に水圏または陸圏に放出される可能性があるが、放出データは入手できなかった。残りの可溶性ケイ酸塩 (約 40% すなわち SiO<sub>2</sub> として 360 キロトン/年) は水圏および/または地球圏への放出を伴うと思われる用途 (たとえば洗剤、パルプ・製紙、水/廃水処理、土壌安定化) に使用される。洗剤 (SiO<sub>2</sub> として 188 キロトン/年) とパルプ・製紙 (SiO<sub>2</sub> として 136 キロトン/年) は最も重要な水関連用途であり、合わせるとこれらの領域に使用される可溶性ケイ酸塩の約 90% を占める。

一旦水圏に到達すると、急速に希釈および解重合されて、天然に溶解しているシリカ (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> または SiO<sub>2</sub>[aq.]) と区別できない分子種を生じる。作業員や職業的使用者は液体または粉末製品にばく露される可能性がある。ケイ酸塩の主な有害性はアルカリ性であることなので、衣服、皮膚、とくに眼の接触を回避するための注意を守らなければならない。作業員は防具 (安全手袋とめがね、粉末を扱うときには防塵マスク) を着用するよう勧告する。粉塵ばく露は 2 mg/m<sub>3</sub> (苛性ソーダ (NaOH) とカリ (KOH) に予想される限界濃度) までに制限しなくてはならない。

消費者ばく露は主に洗濯用洗剤または食器洗浄機用洗剤との接触により、および飲料水の摂取により起こる可能性がある。ケイ素と酸素の化合物は地球の大陸の主成分であり、さらにバイオマス中の重要な化合物であるので、環境を介した背景ばく露が予想できる。ケイ素は食品のありふれた成分である。

## 勧告

本カテゴリーに入る物質は現在のところ追加作業の優先度が低い。

## 勧告の根拠および勧告された追加作業の性質

### ヒトの健康 :

可溶性ケイ酸塩はヒトの健康に対する有害性を示唆する特性 (刺激性/腐食性) を有する。スポンサー国では適切なリスク削減策が実施されている (分類と表示)。追加作業は勧告されない。そうではない場合にはリスクアセスメントと、必要ならばリスク削減策が勧告される。

## 環境

可溶性ケイ酸塩は有害性プロファイルが低いことから現在のところ追加作業の優先度が低い。

### [著作権および免責事項について]

#### [著作権]

本資料の著作権は弊センターに帰属します。引用、転載、要約、複写 (電子媒体への複写を含む) は著作権の侵害となりますので御注意下さい。

## [免責事項]

本資料に掲載されている情報については、万全を期しておりますが、利用者が本情報を用いて行う一切の行為について、弊センターは何ら責任を負うものではありません。また、いかなる場合でも弊センターは、利用者が本情報を利用して被った被害、損失について、何ら責任を負いません。