

## ■ НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТОКСИЧНОСТИ И ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 613 : 615.9

## МЕТИЛМЕРКАПТАН (СИНОНИМЫ: МЕТАНТИОЛ, ТИОМЕТИЛАЛКОГОЛЬ, МЕРКАПТОМЕТАН, ТИОМЕТАНОЛ)

М.А. Пинигин, О.В. Бударина,  
Л.А. Федотова, А.А. Сафуллин,  
А.В. Цуканов

ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены  
окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава  
России, 119121, г. Москва, Российская  
Федерация

**В** настоящей работе представлено обоснование гармонизации максимальной разовой ПДК (ПДКм.р.) метилмеркаптана в атмосферном воздухе со значениями его стандартов, принятых в Швеции и Финляндии (0,006 мг/м<sup>3</sup>) для воздуха в районах размещения целлюлозно-бумажных комбинатов. На основании проведенных исследований установлено, что гармонизируемая ПДКм.р. метилмеркаптана (0,006 мг/м<sup>3</sup>) надежно обеспечивает как предупреждение развития резорбтивных эффектов, так и защиту населения от «навязчивого» запаха. Норматив утвержден Главным государственным санитарным врачом РФ (ГН 2.1.6.2326-08 – дополнение 4 к ГН 2.1.6.1338-03).

**Ключевые слова:** метилмеркаптан, максимальная разовая предельно допустимая концентрация, референтная концентрация, резорбтивное действие, рефлекторное действие.

Метилмеркаптан /ММК/ (CH<sub>3</sub>SH; № CAS: 74-93-1) относится к химическому классу тиоспиртов – органических соединений содержащих сульфгидрильную (меркапто) группу, связанную с углеводородным радикалом. Физико-химические свойства: молекулярная масса – 48,1; t кип. при 760 мм рт. ст. – 6,2°C; упругость пара в мм рт. ст. – >760; плотность – 0,8665 (20<sup>0</sup>/4<sup>0</sup>C); растворимость в воде при 20°C – 23,3 г/л. Агрегатное состояние вещества в атмосферном воздухе при 20<sup>0</sup> и 35<sup>0</sup>C – газ.

По параметрам токсичности (CL<sub>50</sub> для мышей 1700 и крыс – 1200-1320 мг/м<sup>3</sup>) ММК относится ко 2-му классу опасности. В хронических опытах на животных пороговая концентрация составила: в случае прерывистого действия – 10–15 мг/м<sup>3</sup> [14] и в случае непрерывного круглосуточного – 0,1 мг/м<sup>3</sup> [13].

Высокие концентрации ММК обладают сильным отвратительным запахом, оказывая рефлекторное действие на ряд вегетативных центров, что сопровождается появлением тошноты, рво-

ты, головных болей, ухудшением самочувствия и снижением трудоспособности у людей. Порог острого действия ММК по снижению умственной работоспособности человека равен 1–2 мг/м<sup>3</sup>. Неблагоприятное действие запаха на состояние и работоспособность человека является ведущим критерием вредности ММК [12, 14, 15]. Способен поражать органы дыхания и центральную нервную систему.

В Российской Федерации ПДК ММК в воздухе рабочей зоны установлена на уровне 0,8 мг/м<sup>3</sup>, что практически совпадает с аналогичным стандартом в ряде стран (США, Англия, Германия, Франция, Финляндия, Швейцария) – 1,0 мг/м<sup>3</sup>.

*В настоящей работе* представлено обоснование гармонизации максимальной разовой (20–30-минутной) ПДК (ПДКм.р.) метилмеркаптана в атмосферном воздухе со значениями его стандартов, принятых в Швеции и Финляндии (0,006 мг/м<sup>3</sup>) для воздуха в районах размещения целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК).

**Пинигин Мигмар Александрович (Pinigin Migmar Aleksandrovich)** – д.м.н., профессор, академик РАЕН, заведующий лабораторией гигиены атмосферного воздуха; ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава России, 119121, г. Москва.

**Бударина Ольга Викторовна (Budarina Olga Viktorovna)** – к.м.н., в.н.с. лаборатории гигиены атмосферного воздуха; ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава России, 119121, г. Москва. vozduch2002@mail.ru

**Федотова Лионелла Айдыновна (Fedotova Lionella Aydinovna.)** – к.м.н., с.н.с. лаборатории гигиены атмосферного воздуха; ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава России, 119121, г. Москва. fedotov2003@mail.ru

**Сафуллин Анвар Ахатович (Safulin Anvar Ahatovich.)** – к.м.н., с.н.с. лаборатории гигиены атмосферного воздуха; ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава России, 119121, г. Москва.

**Цуканов Андрей Владимирович (Tsukanov Andrey Viktorovich)** – н.с. лаборатории гигиены атмосферного воздуха. ФГБУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина Минздрава России, 119121, г. Москва.

В основе установления действующей до 2008 г. ПДК<sub>м.р.</sub> метилмеркаптана ( $0,001 \text{ мг/м}^3$ ) [3] лежало значение его референтной концентрации для хронического действия ( $0,001 \text{ мг/м}^3$ ), то есть концентрации, которая, согласно [10], при непрерывном воздействии в течение 30 лет не вызывает нарушений со стороны критических органов – органов дыхания и центральной нервной системы человека.

Исходя из того, что концентрация метилмеркаптана в  $0,001 \text{ мг/м}^3$  при длительном воздействии безопасна в отношении влияния на здоровье, следовало установить, что его концентрация в  $0,006 \text{ мг/м}^3$  также будет безопасной при кратковременном 20-30-минутном воздействии. К сожалению, в «Руководстве по оценке риска...» (2004) отсутствует информация о референтной концентрации для острых ингаляционных воздействий метилмеркаптана, хотя из общих положений можно утверждать, что такая концентрация ( $0,006 \text{ мг/м}^3$ ) не вызовет нарушений со стороны критических органов.

Для подтверждения были использованы данные, характеризующие острое и хроническое воздействие этилмеркаптана, который, согласно [10], является аналогом метилмеркаптана, так как его референтная концентрация для хронического воздействия совпадает с таковой метилмеркаптана ( $0,001 \text{ мг/м}^3$ ). При этом у этилмеркаптана имеется референтная концентрация для острого воздействия, равная  $0,1 \text{ мг/м}^3$  и превышающая концентрацию  $0,006 \text{ мг/м}^3$  в 16,7 раз. Следовательно, концентрация этилмеркаптана в  $0,006 \text{ мг/м}^3$  при кратковременном воздействии будет тем более безопасной для здоровья человека. Это положение можно целиком перенести и на метилмеркаптан, аналог этилмеркаптана, утверждая, что концентрация этого вещества в атмосферном воздухе  $0,006 \text{ мг/м}^3$  при кратковременном воздействии будет безопасна в отношении критических органов и влияния на здоровье.

Таким образом, есть полное основание утверждать, что рекомендуемая величина гармонизируемой 20-30-минутной ПДК<sub>м.р.</sub> метилмеркаптана в атмосферном воздухе ( $0,006 \text{ мг/м}^3$ ), являясь безопасной в отношении резорбтивного действия при кратковременном воздействии, не будет оказывать вредного влияния на здоровье человека, в том числе, на критические для этого вещества органы – органы дыхания и центральную нервную систему человека. И действительно, данные эпидемиологических исследований [6, 9] не позволили установить вредного влияния загрязнения атмосферного воздуха метилмеркаптаном на уровне  $0,006 \text{ мг/м}^3$  на состояние здоровья населения.

Однако гармонизируемая ПДК<sub>м.р.</sub> должна быть оценена не только с точки зрения ее безопасности, но и с точки зрения запаха этого вещества. Как известно, действующая до 2008 г. ПДК<sub>м.р.</sub> метилмеркаптана ( $0,001 \text{ мг/м}^3$ ) была установлена с

учетом запаха, причем вероятность его обнаружения на этом уровне составляет 30% [8].

Между тем, вероятность ощущения запаха на уровне  $0,006 \text{ мг/м}^3$  составляет 79%, и остается неизвестным, является ли такая вероятность гигиенически допустимой, хотя В.А.Рязанов еще в 50-х годах прошлого столетия придавал большое значение такой характеристике запаха, как его «навязчивость» [11]. Однако в нашей стране эта идея Рязанова не получила должного развития, в то время как за рубежом широко используется такое понятие, как «запах, вызывающий раздражение у населения», при этом для оценки запаха могут использоваться различные критерии [15, 16, 17].

С целью оценки значимости вероятности ощущения запаха в 79% были проведены ольфактометрические и одориметрические исследования согласно [5] с помощью современной ольфактометрической аппаратуры (динамического ольфактометра «ЕСОМА ТО 8»), которые позволили установить взаимосвязь между параметрами кривых, отражающих вероятность ощущения запаха разной силы в зависимости от концентрации.

В результате проведенных исследований установлено, что вероятность ощущения «неопределенного» запаха в 79%, соответствующая концентрации метилмеркаптана на уровне  $0,006 \text{ мг/м}^3$ :

1) соответствует  $2,7 \text{ ЕЗ/м}^3$  (единиц запаха в  $\text{м}^3$ ), что значительно ниже уровня запаха, считающегося за рубежом критическим в отношении возникновения значительного «раздражения» населения ( $5 \text{ ЕЗ/м}^3$ ), а также величин, рекомендуемых в Нидерландах и других европейских странах для новых и уже существующих свиноферм (3 и  $6 \text{ ЕЗ/м}^3$  соответственно) [15];

2) соответствует вероятности ощущения запаха силой 2 балла («определенного») – 14%, силой 3 балла («раздражающего») – менее 1% (около 0,7%), что также не превышает нормативных значений, установленных за рубежом для запаха подобной силы [15, 17].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что гармонизируемую ПДК<sub>м.р.</sub> метилмеркаптана ( $0,006 \text{ мг/м}^3$ ) с учетом ее запаха, определяемого с вероятностью 79%, с полным основанием можно признать допустимой, так как она находится на уровне значительно ниже, чем рекомендуемые в зарубежных странах по способности вызывать «раздражение» величины запаха.

Концентрация метилмеркаптана в атмосферном воздухе на уровне  $0,006 \text{ мг/м}^3$  может быть рекомендована в качестве ПДК<sub>м.р.</sub> как 98-й перцентиль и может быть превышена в 2% случаев [1], что соответствует и рекомендациям, принятым за рубежом [15, 17].

В связи с вышеизложенным можно сделать следующие **выводы**:

1. Гармонизируемая ПДК<sub>м.р.</sub> метилмеркаптана ( $0,006 \text{ мг/м}^3$ ), являясь 98-м перцентилем, надежно

обеспечивает предупреждение развития резорбтивных эффектов, в частности при воздействии метилмеркаптана на критические для него органы – органы дыхания и ЦНС человека;

2. Эта концентрация, оставаясь ниже уровней, вызывающих, согласно [15], значительное раздражение, обеспечивает защиту населения от «навязчивого» запаха.

3. На основании проведенных исследований величина в 0,006 мг/м<sup>3</sup> была рекомендована в качестве максимальной разовой ПДК для метилмеркаптана (метантиола) (класс опасности – 4, лимитирующий показатель вредности – рефлекторное действие). Норматив утвержден Главным государственным санитарным врачом РФ (ГН 2.1.6.2326-08 – дополнение 4 к ГН 2.1.6.1338-03).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Временные методические указания по обоснованию предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, №4681-88, МЗ СССР, М.; 1989.
2. ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». - МЗ РФ. - М., 2003.
3. ГН 2.1.6.1983-05 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Дополнение №2 к ГН 2.1.6.1338-03. - МЗ РФ. - М.; 2005.
4. ГН 2.1.6.2326-08 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Дополнение №4 к ГН 2.1.6.1338-03. - МЗ РФ. - М.; 2008.
5. Европейский стандарт «СЕН (2003). Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. EN 13725:2003», European committee for standardisation.
6. Ефимова Н.В. и соавт. Влияние аэрозольных выбросов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности на заболеваемость населения. Гигиена и санитария. 1992; 3: 65-6.
7. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Л.: Госхимиздат. 1963; ч.1.
8. Материалы по гигиеническому обоснованию максимальной разовой предельно-допустимой концентрации метилмеркаптана в атмосферном воздухе. М., ГУ НИИ ЭЧиГОС им. А.Н.Сысина РАМН; 2005.
9. Обоснование корректировки санитарно-защитной зоны Котласского ЦБК в г.Коряжма Архангельской области. М., ГУ НИИ ЭЧиГОС им. А.Н.Сысина РАМН; 2007.
10. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. М.; 2004.
11. Рязанов В.А. Основные принципы гигиенического нормирования атмосферных загрязнений. Гигиена и санитария.1949; 5: 3 - 9.
12. Селюжницкий Г.В. Основные вопросы охраны внешней среды при производстве сульфатной целлюлозы. Дисс. Л.; 1972.
13. Тимофеев В.П. Санитарно-гигиеническая и токсикологическая характеристика метилмеркаптана и диметилсульфида. Автореф. дисс. Л.; 1968.
14. Шугаев Б.В. Токсичность и гигиеническое нормирование метилмеркаптана. В кн.: Под общ. ред. Г.Д.Гальперина и др. Органические соединения серы. 1976; т.1: 416-8.
15. Assessment of Community Response to Odorous Emissions. R&D Technical Report P4-095/TR. Environment Agency, 2002.
16. Winneke G. The Assessment of the Impact of Environmental Odours in the Community. Environmental Odour Management, International Conference, Cologne, 17 - 19 November 2004; 5 - 7.
17. Determination and assessment of odour in ambient air (Guideline on odour in ambient air / GOAA), dated 13 May, 1998, with background information and interpretation to the GOAA issued 7 May, 1999.
1. Temporary guidance on justification of maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of residential areas, № 4681-88, MZ SSSR, M.; - 1989. (in Russian)
2. GN 2.1.6.1338-03 "Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of residential areas." - MZ RF. - M.; 2003. (in Russian)
3. GN 2.1.6.1983-05 "Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of residential areas." Addition number 2 to the GN 2.1.6.1338-03. - MZ RF. - M.; 2005. (in Russian)
4. GN 2.1.6.2326-08 "Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of residential areas." Addition number 4 to the GN 2.1.6.1338-03. - MZ RF. - M.; 2008. (in Russian)
5. European standard «СЕН (2003). Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. EN 13725:2003», European committee for standardisation.
6. Efimova N.V. et al. Effect of emissions enterprises of pulp and paper industry on public health. Gigena i sanitariya. 1992. 3. 65-6. (in Russian)
7. Lazarev N.V. The harmful substances in industry. L.: Goskhimizdat. 1963; ch.1.
8. Materials Hygienic justification maximum single maximum permissible concentration of methyl mercaptan in the air. M., GU NII EChiGOS im. A.N.Sysina RAMN; 2005. (in Russian)
9. Justification of corrections sanitary protection zone Kotlas PPM Koryazhma in the Arkhangelsk region. M., GU NII EChiGOS im. A.N.Sysina RAMN; 2007. (in Russian)
10. Human health risk assessment from environmental chemicals. P 2.1.10.1920-04. Federal'naya sluzhba po nadzoru v sfere zashchity prav potrebiteley i blagopoluchiya cheloveka. M.; 2004. (in Russian)
11. Ryzanov V.A. Basic principles of hygienic regulation of air pollution. Gigena i sanitariya. 1949; 5: 3-9. (in Russian)
12. Selyuzhitsky G.V. The main issues of the external environment in the production of sulphate pulp. Diss. L.; 1972. (in Russian)
13. Timofeev V.P. Sanitary-hygienic and toxicological characteristics of methyl mercaptan and dimethyl sulfide. Avtoref. diss. L.; 1968. (in Russian)
14. Shugaev B.V. Toxicity and hygienic standards of methyl mercaptan. V kn.: Pod obshch. red. G.D.Gal'perina i dr. Organicheskie soedineniya sery. 1976; t.1: 416-8. (in Russian)
15. Assessment of Community Response to Odorous Emissions. R&D Technical Report P4-095/TR. Environment Agency, 2002.
16. Winneke G. The Assessment of the Impact of Environmental Odours in the Community // Environmental Odour Management, International Conference, Cologne, 17 - 19 November 2004; 5 - 7.
17. Determination and assessment of odour in ambient air (Guideline on odour in ambient air / GOAA), dated 13th May, 1998, with background information and interpretation to the GOAA issued 7th May, 1999.

## REFERENCES:

M.A. Pnigin, O.V. Budarina, L.A. Fedotova, A.A. Safiulin, A.V. Tsukanov

## METHYL MERCAPTAN

A.N. Sysin Research Institute of Human Ecology and Environmental Health Ministry of Health, 119992, Moscow, Russian Federation

The present work presents the rationale harmonization of maximum permissible concentration (MPC) of methyl mercaptan in the air with its standard values adopted in Sweden and Finland (0.006 mg/m<sup>3</sup>) in the air of areas with pulp and paper production. Based on these studies, it was found that harmonized MPC of methyl mercaptan (0.006 mg/m<sup>3</sup>) reliably provides preventing of development of resorptive effects as well as protection of the population from “obsessive” odour. The normative was approved by the Chief State Sanitary Physician of the Russian Federation (GN 2.1.6.2326-08 - Attachment 4 to GN 2.1.6.1338-03).

**Keywords:** methyl mercaptan, maximum single limit permissible concentration, the reference concentration, resorptive effect, reflex action

Материал поступил в редакцию 20.09.2012 г.