

УДК 613.157 : 674.04

ОБОСНОВАНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ РАЗОВОЙ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРОИЗВОДСТВА ДСП, В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

О.В. Бударина, М.А. Пинигин,
Л.А. Федотова, З.Ф. Сабирова,
З.В. Шипулина

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» (ФГБУ «ЦСП» Минздрава России), 119121, г. Москва, Российская Федерация

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по обоснованию максимальной разовой предельно допустимой концентрации (ПДК_{м.р.}) летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП (по терпеновым углеводородам), в атмосферном воздухе населенных мест на уровне 0,05 мг/м³. Величина была установлена на основе ольфакто-одориметрии с учетом новых подходов определения порогов «навязчивого» запаха как лимитирующего критерия обоснования ПДК_{м.р.} согласно международной практике установления предельных значений на запах и опыту нормирования пахучих веществ в атмосферном воздухе в нашей стране на протяжении последних лет. Выбор приоритетных веществ для контроля разработанной величины (α -пинен, β -пинен, 3-карен, лимонен, камфен) осуществлялся по результатам анализа состава выбросов высокотемпературной обработки древесины и атмосферного воздуха в районе размещения предприятия.

Ключевые слова: максимальная разовая предельно допустимая концентрация, терпеновые углеводороды, высокотемпературная обработка древесины, «неопределенный» запах, «навязчивый» запах, ольфакто-одориметрические исследования.

Введение. Как известно, на предприятиях деревообрабатывающей промышленности в качестве основы для древесно-стружечных плит (ДСП) используются щепы и стружки из древесных хвойных и лиственных пород дерева. В процессе производства щепы и стружки (влажностью от 40 до 100%) подвергаются сушке при температуре свыше 500°C (влажность древесных частиц на выходе – 1-2%). Выделяющаяся при сушке древесины паровоздушная смесь, согласно результа-

там хромато-масс-спектрометрических исследований, может содержать свыше 100 органических соединений, обуславливающих специфический древесный запах выбросов производства. При этом наибольший удельный вес в выбросах (от 60 до 80%) приходится на группу терпеновых углеводородов (α -пинен, 3-карен, β -пинен, лимонен, камфен и др.).

При разработке проектной документации нормативов ПДВ указанных производств много-

Бударина Ольга Викторовна (Budarina Olga Viktorovna), к.м.н., руководитель лаборатории гигиены атмосферного воздуха ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 119121, г. Москва, vozduch2002@mail.ru

Пинигин Мигмар Александрович (Pinigin Migmar Aleksandrovich), д.м.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гигиены атмосферного воздуха ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 119121, г. Москва, piniginma2010@yandex.ru

Федотова Лионелла Айдыновна Федотова (Fedotova Lionella Aidinovna), к.м.н., старший научный сотрудник лаборатории гигиены атмосферного воздуха ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 119121, г. Москва, fedotov2003@mail.ru

Сабирова Зульфия Фаридовна Сабирова (Sabirova Zulfia Faridovna), д.м.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гигиены атмосферного воздуха ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 119121, г. Москва, vozduch2002@mail.ru

Шипулина Зинаида Викторовна (Shipulina Zinaida Viktorovna), с.н.с. лаборатории гигиены атмосферного воздуха ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 119121, г. Москва, vozduch2002@mail.ru.

численные терпеновые углеводороды, обнаруженные в выбросах от сушильных барабанов, первоначально было предложено объединить под названием «скипидар». Это предложение основано на том, что состав выделяющихся веществ (пинены – около 60%, карены – около 20%, прочие – около 20%) в наибольшей степени соответствует составу скипидара согласно [1].

Между тем, при обосновании ПДКм.р. скипидара (1984г.) на уровне 2 мг/м^3 [2], его определение в воздухе проводилось по неспецифическому колориметрическому методу с низкой чувствительностью (1 мг/м^3). Впоследствии, в 2006-2007гг., были разработаны гигиенические нормативы в атмосферном воздухе веществ, входящих в состав скипидара - α -пинена и 3-карена, для которых утверждены ОБУВ на уровне $0,2 \text{ мг/м}^3$ [3] (критерий нормирования – порог запаха в воде), что на порядок ниже утвержденной ранее ПДКм.р. скипидара.

Учитывая вышеизложенное, а также существующую неопределенность в вопросе соответствия состава выбросов от сушки древесины скипидару [4], присутствие многочисленных компонентов других групп химических соединений в выбросах, для летучих органических веществ, образующихся в процессе высокотемпературной обработки древесины при производстве ДСП, обоснована необходимость разработки самостоятельного норматива с учетом современных подходов к нормированию и методов определения веществ в атмосферном воздухе.

Поскольку компоненты выбросов, образующихся в процессе сушки древесины, обладают органолептическим действием, для них должны быть установлены максимальные разовые ПДК (ПДКм.р.). При этом, с целью обеспечения своевременного проектирования производства, для обладающих запахом летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП, первоначально был разработан ориентировочный безопасный уровень (ОБУВ) в атмосферном воздухе - $0,03 \text{ мг/м}^3$ (2013 г.), утвержденный Постановлением главного государственного санитарного врача РФ № 84 от 10.12.2014г.

Целью нашей работы явилось обоснование максимальной разовой предельно допустимой концентрации летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП, в атмосферном воздухе населенных мест.

Материалы и методы исследований. Проведение экспериментальных исследований по обоснованию максимальной разовой предельно допустимой концентрации (ПДКм.р.) летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древеси-

ны производства ДСП, в атмосферном воздухе осуществлялось в соответствии с действующими нормативно-методическими документами [5-7] на динамическом ольфактометре ЕСОМА Т08 (производство ЕСОМА, Emissionsmefitechnik und Consult Mannebeck GmbH, Германия).

Для ольфакто-одориметрической оценки летучих органических соединений, образующихся в процессе высокотемпературной обработки древесины, были использованы пробы выбросов из воздуховода от сушильных барабанов на входе в дымовую трубу, отобранные в мешок из налофана (объемом 10 л) с помощью электроасpirатора.

В ходе эксперимента по ольфакто-одориметрической оценке испытуемым, отобранным по их чувствительности к запаху эталонного вещества согласно [7], предъявлялась серия из 10 концентраций (разведений) смеси веществ, содержащихся в выбросах, при этом с каждой подачей испытуемые оценивали наличие и интенсивность ощущаемого запаха (по 6-ти балльной шкале). Общее количество ольфакто-одориметрических определений составило 324.

Физико-химическое исследование воздушной среды мешка осуществлялось хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием метрологически аттестованного оборудования: хромато-масс-спектрометра FOCUS GC-DSQ-II в соответствии с действующими методическими указаниями [8]. Анализ выполнялся в лаборатории физико-химических исследований ФГБУ «ЦСП» Минздрава России (под руководством проф., д.б.н. А.Г.Мальшевой).

Результаты и обсуждение. Результаты хромато-масс-спектрометрических исследований пробы выбросов из воздуховода от сушильных барабанов представлены в таблице 1.

Как показали исследования, в воздушной среде мешка всего было обнаружено 39 веществ при общем их содержании $49,003 \text{ мг/м}^3$. В весовом отношении наибольший вклад в суммарную концентрацию веществ вносят терпеновые углеводороды (α -пинен, β -пинен, 3-карен, лимонен), на долю которых приходится больше половины ($28,66 \text{ мг/м}^3$ или около 58,5%) массы всех веществ.

Перед проведением ольфакто-одориметрических исследований вся группа испытуемых была ознакомлена с запахом исследуемой смеси; при этом испытуемые охарактеризовали его как древесный.

Результаты ольфакто-одориметрических исследований зависимости вероятности ощущения запаха разной силы от его концентрации, выраженной в мг/м^3 и в единицах запаха, представлены в таблице 2.

Согласно результатам исследований, с увеличением концентрации представленной смеси в воздухе возрастает как вероятность ощу-

Таблица 1

Органические соединения, обнаруженные в воздушной среде мешка с выбросами из воздуховода от сушильных барабанов

№№	Наименование соединения	Концентрация, мг/м ³	Гигиенические нормативы, мг/м ³		
			ПДКм.р.	ПДКс.с.	ОБУВ
Насыщенные углеводороды					
1.	Гексан	0,091	60,0	-	-
2.	Гептан и изомеры	0,016	-	-	-
Ненасыщенные углеводороды					
3.	Пентен-1	0,120	-	-	-
4.	Гексен	0,129	0,4	0,085	-
Ароматические углеводороды					
5.	Бензол	0,796	0,3	0,1	-
6.	Толуол	0,840	0,6	-	-
7.	о-Ксилол	0,098	0,3	-	-
8.	м, п-Ксилолы	0,717	0,25	-	-
9.	Стирол	0,106	0,04	0,002	-
10.	Диметилэтилбензол	0,587	-	-	-
11.	П-цимол (изопропилтолуол)	0,456	-	-	-
Полиароматические углеводороды					
12.	Нафталин	0,057	0,007	-	-
Терпеновые углеводороды					
13.	- Пинен	20,7	-	-	0,2
14.	- Пинен	2,54	-	-	-
15.	3-Карен	3,57	-	-	0,2
16.	Лимонен	1,85	-	-	-
Спирты					
17.	Этанол	0,273	5	-	-
18.	Изопропанол	0,264	-	-	-
19.	4,4-Диметил-1,3-диоксан-4-метанол	0,828	0,01	0,004	-
Альдегиды					
20.	Гексаналь	0,631	0,02	-	-
21.	Нонаналь	0,302	0,02	-	-
22.	Бензальдегид	0,544	0,04	-	-
23.	2-Метилпропаналь	0,103	0,01	-	-
24.	Бутаналь	0,170	0,015	0,0075	-
25.	Акролеин	0,523	0,03	0,01	-
26.	Метақролеин	0,495	-	-	-
27.	Камфоленаль	0,396	-	-	-
Кетоны					
28.	Ацетон	5,95	0,35	-	-

Таблица 1 (продолжение)

Органические соединения, обнаруженные в воздушной среде мешка с выбросами из воздуховода от сушильных барабанов

№№	Наименование соединения	Концентрация, мг/м ³	Гигиенические нормативы, мг/м ³		
			ПДКм.р.	ПДКс.с.	ОБУВ
Кетоны					
29.	Ацетофенон	0,722	0,01	-	-
30.	Метилвинилкетон	1,43	0,006	-	-
31.	2-Бутанон	0,280	-	-	-
32.	2-Пентанон	0,054	-	-	-
33.	Триметил-2,4-циклогептадиен-1-он	0,460	-	-	-
Простые эфиры					
34.	Диэтиловый эфир	0,174	-	-	-
Фталаты					
35.	Диизобутилфталат	1,75	-	-	-
Фураны					
36.	Метилфуран	0,418	0,015	-	-
37.	Диметилфуран	0,016	-	-	-
Азотсодержащие соединения					
38.	Нитрометан	0,143	-	-	0,1
Терпеновые кислородсодержащие соединения					
39.	3-Пинанон	0,404	-	-	-
	ВСЕГО	49,003			

щения «неопределенного» запаха (силой 1 балл), так и вероятность ощущения запаха разной силы - специфического (силой 2 балла) и «навязчивого» (силой 3 балла), что выражается на пробитной (вероятностной) сетке в виде прямых с углами наклона 39°, 30° и 30° соответственно.

Как видно из таблицы 2, запах смеси может выражаться как в концентрации веществ, так и в единицах вероятности его ощущения и в единицах запаха, принятых в Европе при установлении критериев качества воздуха и характеризующих запах в целом¹.

Согласно разработанным методическим подходам по гигиеническому обоснованию предельно-допустимого содержания веществ в атмосферном воздухе [5], гармонизированным с зарубежными рекомендациями по установлению безопасных величин с учетом сенсорных эффектов [9], предельным (нормативным) уровнем запаха в атмосфере населенных мест считается такой уровень, который вызывает «раздражение»

не более чем у 5% населения, т.е. у его наиболее чувствительной части.

В соответствии с графическим анализом, концентрация терпеновых органических соединений, соответствующая 5%-ной вероятности ощущения запаха силой 3 балла («раздражающего» или «навязчивого» запаха), составляет 0,054 мг/м³ или соответственно 6 ЕЕЗ (Европейских единиц запаха на м³). Указанная величина соответствует рекомендуемому за рубежом предельным значениям для большинства запахов, не вызывающих существенного «раздражения» населения [10, 11].

Характеристика параметров прямых зависимости вероятности ощущения запаха разной силы от концентрации терпеновых соединений и пороговые концентрации различной вероятности их обнаружения представлены в таблице 3.

Таким образом, в результате проведенных ольфакто-одориметрических исследований, в качестве максимальной разовой ПДК летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины

¹ - Европейская единица запаха или единица запаха (ЕЗ/м³) - масса вещества в 1 м³ нейтрального газа (чистого воздуха), запах которой определяется в лабораторных условиях 50% испытуемых и эквивалентна 123 мкг п-бутанола в 1м³ чистого воздуха.

Таблица 2

Зависимость вероятности ощущения запаха разной силы от концентрации терпеновых соединений, входящих в состав выбросов, образующихся в процессе высокотемпературной обработки древесины

Концентрация терпеновых соединений		Вероятность ощущения запаха разной силы		
мг/м ³	ЕЗ/м ³	«неопределенный» 1 балл	специфический 2 балла	«навязчивый» 3 балла и выше
0,009	1	50%	4%	0,03%
0,014	1,5	70%	9%	0,1%
0,018	2	82%	16%	0,3%
0,027	3	92%	27%	1%
0,036	4	97%	38%	2%
0,045	5	98%	46%	3%
0,054	6	99,2%	55%	5%
0,063	7	99,5%	60%	7%

Таблица 3

Характеристика параметров прямых «lg концентрации – вероятность ощущения запаха разной силы» для летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП

Углы наклона прямых зависимости «концентрация – вероятность ощущения запаха»			Концентрация, соответствующая 50%-ному порогу запаха		Допустимая вероятность ощущения запаха силой 3 балла	Рекомендуемая ПДКм.р.
«неопределенного»	«специфического»	«навязчивого»	«неопределенного»	«специфического»		
39°	30°	30°	0,009 мг/м ³ (1 ЕЗ/м ³)	0,048 мг/м ³ (5 ЕЗ/м ³)	5%	0,054 мг/м ³ (6 ЕЗ/м ³)

производства ДСП, в атмосферном воздухе населенных мест может быть рекомендована величина 0,05 мг/м³ (по терпеновым углеводородам) как 98-й перцентиль², обеспечивающая защиту населения от «навязчивого» запаха.

Обобщение результатов хромато-масс-спектрометрических исследований летучих органических веществ, образующихся в процессе высокотемпературной обработки древесины, и атмосферного воздуха вблизи производства ДСП, позволило выделить для контроля в атмосферном воздухе среди широкого спектра идентифицированных соединений с учётом ряда критериев (уровни концентраций веществ, распространённость, специфичность для летучих выделений объектов растительного происхождения) 5 приоритетных терпеновых углеводородов, которые обнаружены во всех пробах в наибольших концентрациях. Вклад терпеновых углеводородов - α-пинена, β-пинена, 3-карена, камфена и лимонена -

на - в химический состав загрязняющих веществ в процессе высокотемпературной обработки древесины составил 85-90% (от всех терпеновых соединений).

Выводы: на основании исследований, проведенных в соответствии с [5-7], в качестве гигиенического норматива в атмосферном воздухе населенных мест была рекомендована:

- максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДКм.р) летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП – 0,05 мг/м³ (по терпеновым углеводородам). Лимитирующий показатель вредности – рефлекторный, класс опасности – 4.

Для контроля содержания ЛОС разработана методика измерений массовой концентрации α – пинена, β-пинена, камфена, 3-карена, лимонена и расчета их суммарной массовой концентрации при определении содержания летучих органи-

² - Значение ПДКм.р. может быть превышено не более, чем в 2% случаев (в течение суток - не более 30 минут, в течение года - не более 7,3 суток)

ческих соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП, в атмосферном воздухе методом хромато-масс-спектрометрии, которая аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» №205-31/RA.RU.311787-2016/2016 от 02.09.2016г.

Материалы по обоснованию ПДКм.р летучих органических соединений, образующихся при высокотемпературной обработке древесины производства ДСП (по терпеновым углеводородам) в атмосферном воздухе населенных мест получили положительную рецензию экспертов комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Роспотребнадзора и включены в изменения и дополнения к ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М., Сов. энциклопедия, 1995, т.4, 639 с.
2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Список №3086-84, утвержден Главным государственным санитарным врачом СССР П.Н.Бургасовым, М., МЗ СССР, 9 с.
3. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.2328-08 (дополнение 1 к ГН 2.1.6.2309-07). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 7с.
4. ГОСТ 1571-66. Скипидар (масло терпентинное). М., Изд-во стандартов, 1971. – 9с.
5. Гигиеническое обоснование предельно-допустимого содержания веществ в атмосферном воздухе с учетом их запаха. //Методические рекомендации. Утверждены Председателем научного совета Российской Федерации по экологии человека и гигиене окружающей среды академиком РАН Ю.А. Рахманиным. М.; 2011.
6. Временные методические указания по обоснованию предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, №4681-88, МЗ СССР, М.; 1989.
7. Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. European standard EN 13725. European committee for standardization; 2003.
8. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе. МУК 4.1.618-96. //Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. –М., 1997. – с.217-228.
9. Рекомендации по качеству воздуха в Европе. Второе издание. –М., 2004, 302 с.
10. Horizontal Guidance for Odour. Part 1 – Regulation and Permitting. Part 2 – Assessment and Control. Draft. IPPC H4. http://www.sinia.cl/1292/articles-55482_UKPEA_2002_IPPC_H4.pdf
11. Assessment of Community Response to Odorous Emissions. R&D Technical Report P4-095/TR, undertaken for the Environment Agency by OdourNet UK Ltd, 2002.

REFERENCES:

1. Himicheskaya ehnciklopediya. M., Sov. ehnciklopediya, 1995, t.4, 639 s. (in Russian)
2. Predel'no dopustimyye koncentracii vrednykh veshchestv v atmosfere vozduha naselennykh mest. Spisok №3086-84, utverzhen Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom SSSR P.N.Burgasovym, M., MZ SSSR, 9 s. (in Russian)
3. Orientirovochnyye bezopasnyye urovni vozdeystviya (OBUV) zagryaznyayushchih veshchestv v atmosfere vozduha naselennykh mest. GN 2.1.6.2328-08 (dopolnenie 1 k GN 2.1.6.2309-07). M.: Federal'nyy centr gijeny i ehpidemiologii Rospotrebнадзора, 2008. – 7s. (in Russian)
4. GOST 1571-66. Skipidar (maslo terpentinnoe). M., Izd-vo standartov, 1971. – 9s. (in Russian)
5. Gijenicheskoye obosnovaniye predel'no-dopustimogo soderzhaniya veshchestv v atmosfere vozduha s uchetoм ih zapaha. //Metodicheskie rekomendacii. Utverzhdeny Predsedatelem nauchnogo soveta Rossijskoj Federacii po ehkologii cheloveka i gijene okruzhayushchej sredy akademikom RAMN YU.A. Rahmaninym. M.; 2011. (in Russian)
6. Vremennyye metodicheskiye ukazaniya po obosnovaniyu predel'no dopustimyykh koncentracij (PDK) zagryaznyayushchih veshchestv v atmosfere vozduha naselennykh mest, №4681-88, MZ SSSR, M.; 1989. (in Russian)
7. Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. European standard EN 13725. European committee for standardization; 2003.
8. Metodicheskiye ukazaniya po hromato-mass-spekrometricheskomyu opredeleniyu letuchih organicheskikh veshchestv v atmosfere vozduhu. MUK 4.1.618-96. //Opredeleniye koncentracij zagryaznyayushchih veshchestv v atmosfere vozduhu. Sbornik metodicheskikh ukazanii. –M., 1997. – s.217-228. (in Russian)
9. Rekomendacii po kachestvu vozduha v Evrope. Vtoroye izdaniye. –M., 2004, 302 s. (in Russian)
10. Horizontal Guidance for Odour. Part 1 – Regulation and Permitting. Part 2 – Assessment and Control. Draft. IPPC H4. http://www.sinia.cl/1292/articles-55482_UKPEA_2002_IPPC_H4.pdf
11. Assessment of Community Response to Odorous Emissions. R&D Technical Report P4-095/TR, undertaken for the Environment Agency by OdourNet UK Ltd, 2002.

O.V. Budarina, M.A. Pinigin, L.A. Fedotova, Z.F. Sabirova, Z.V. Shipulina

JUSTIFICATION OF MAXIMUM (ONE-TIME) ALLOWABLE CONCENTRATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, EMERGING DURING THE HIGH TEMPERATURE TREATMENT OF WOOD IN CHIPBOARD PRODUCTION, IN THE AMBIENT AIR

Center for strategic planning and management of biomedical health risks, Ministry of Health of the Russian Federation, 119121, Moscow, Russian Federation

Results of experimental studies are reported on the substantiation of the maximum single permissible concentration (MAC maximum single) of volatile organic compounds, formed during a high temperature processing of wood in chipboard production (based on terpene hydrocarbons), in the atmospheric air of residential areas at the level of 0.05 mg/m³. The magnitude was established on the basis of olfacto-odorimetry taking into account new approaches to the determination of «obsessive» odor thresholds as a limiting criterion for the MAC maximum single justification in accordance with the international practice of setting odor limits and our home experience gained in the standardization of odorous substances in the ambient air. The selection of priority substances for the control of the designed value (α -pinene, β -pinene, 3-carene, limonene, camphene) was based on the analysis results of the composition of releases from a high temperature processing of wood and atmospheric air in the enterprise location area.

Keywords: maximal (one-time) allowable concentration, terpene hydrocarbons, high temperature treatment of wood, «undefined» odour, «obsessive» odour, olfacto-odorimetry.

Материал поступил в редакцию 3.11.2017 г.