

METAANI TIOLI

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No	74-93-1
EEC No	016-021-00-3
EINECS No	200-822-1
Kaava	CH ₃ SH
Synonyymit	Metyylimerkaptaani Tiometanoli Tiometyylialkoholi Merkaptometaani Metyylisulfydraatti
Molekyylipaino	48,11
Muuntokerroin	1 ppm = 1,996 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,501 ppm
Tiheys	0,8665
Sulamispiste	-123°C
Kiehumispiste	5,9°C
Höyrynpaine	225,5 kPa (20°C)
Varoitusmerkit	F+, T, N
R-lauseet	12-23-50/53

Metyylimerkaptaani on syttyvä väritön kaasu, jolla on hyvin epämiellyttävä haju. Sen hajukynnykseksi on ilmoitettu 0,0016 ppm. Se liukenee veteen ja hyvin alkoholiin ja eetteriin.

Esiintyminen ja käyttö

Metyylimerkaptaania on käytetty torjunta-aineiden, lääkkeiden, värien, lentobensiinin lisäaineiden ja polymeerien valmistuksessa sekä kaasujen hajuaineena. Sitä esiintyy sulfaattiselluloosateollisuuden sivutuotteena sekä jäteviemäreissä.

Selluteollisuudessa suoritetuissa mittauksissa suurimmat metyylimerkaptaanin työilmapitoisuudet mitattiin keittämöissä, joissa metyylimerkaptaania oli keskimäärin 1,13 ppm (vaihteluväli alle 0,05-15 ppm). Pesuosastoilla keskipitoisuus oli 0,30 ppm, ja haihduttamoissa 0,26 ppm. Jätevesilaitoksella mitattiin 2,4 ppm (TTL, 1991).

Kunnallisilla jätelaitoksilla mitattiin puhdistamoilla keskimäärin 0,28 ppm ja pumppaamoissa 0,05 ppm (TTL, 1991).

Työterveyslaitoksen vv. 1994–2003 suorittamista 24 työhygieenisestä mittauksesta 10 yrityksessä kolme (13%) oli 51–100% metaanitiolin HTP-arvosta ja kolme muuta (13%) ylitti sen (TTL, 2005).

Yhdentoista maan kemikaalikartoituksessa sellu- ja paperiteollisuuden metyylimerkaptaanipitoisuudet olivat voimantuotannossa keskimäärin 7,7 ppm, ja 11% mittauksista ylitti työilmaraja-arvon. Vedenkäsittelyssä metyylimerkaptaanin pitoisuus oli keskimäärin 0,12 ppm (Teschke työtovereineen, 1999).

Aineenvaihdunta

Metyylimerkaptaani imeytyy helposti hengitysteitse. Se sitoutuu proteiineihin ja punasoluihin.

Aineenvaihdunnassa se toimii metyyli-, rikki- ja metyyli- ryhmien luovuttajana aminohappojen ja proteiinien synteeseissä. Käyttämätön ja ylimääräinen tioli muuttuu hiilidioksidiksi ja epäorgaaniseksi sulfaateiksi. Osa hengitetystä metyyli-merkaptaanista uloshengitetään hiilidioksidina, dimetyylisulfidina ja metyyli-merkaptaanina. Suurin osa muuttuu sulfaateiksi ja eritetään virtsaan (Kangas1988).

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Metaanitioli ärsyttää ihoa, silmiä ja limakalvoja. Se voi aiheuttaa huimausta, pahoinvointia ja oksentelua, sekä keuhkopöhöä, ja maksa- ja munuaisvaurioita.

Krooninen päänsärky ja sairauspoissaolot olivat lisääntyneet 81 altistuneen työpaikoilla, joissa metyyli-merkaptaanin pitoisuus oli 0-15 ppm. Samanaikaisesti altistuttiin rikkivedylle ja dimetyylisulfideille (Kangas työtovereineen, 1984).

Krooninen työperäinen altistuminen voi aiheuttaa päänsärkyä, pahoinvointia, oksentelua, silmien ärsytystä, hengenahdistusta, hengityksen vinkumista, huimausta, yskää ja näköhäiriöitä (Garrettson ja Warren, 1990).

Tapausselostus äkillisestä myrkytyksestä, missä 27-vuotias työntekijä puhdisti kemikaalireaktoria, on julkaistu (Gea työtovereineen, 1986). Mies altistui noin 30 minuutin ajan metyyli-merkaptaanin höyryille ja menetti tajuntansa. Hänelle ilmaantui hengitysvajaus ja mahdollisesti myös keuhkopöhö. Hänellä todettiin lievä methemoglobinemia.

Kuolemantapauksia on kuvattu (Shults työtovereineen, 1970; Syntex Corporation, 1979; Takahama ja Kikuda, 1986). Metyyli-merkaptaanisäiliötä tyhjentänyt 53-vuotias työntekijä vaipui koomaan. Seurauksena oli hemolyyttinen anemia ja methemoglobinemia, sekä 28 vuorokauden jälkeen laajan keuhkoveritulpan aiheuttama kuolema (Shults työtovereineen, 1970). Toisessa tapauksessa 24-vuotias työntekijä, joka työskenteli

natriummetyylisulfhydraattia valmistavalla tuotantolaitoksella, löydettiin kuolleena.

Ruumiinavauksessa todettiin suuri määrä metyyli-merkaptaanin maksassa, munuaisissa, keuhkoissa, veressä ja virtsassa sekä henkitorven huuhtelunesteestä (Takahama ja Kikuda, 1986). Kolmannessa tapauksessa 19-vuotias työntekijä kuoli altistuttuaan mahdollisesti yli 10 000 ppm:n pitoisuudelle metyyli-merkaptaanin muutaman minuutin ajan. Kuolema seurasi hengityspysähdyksestä ja sydämen lamaantumisesta (Syntex Corporation, 1979).

Useita tunteja metyyli-merkaptaanille altistuneilla 28 opiskelijalla esiintyi päänsärkyä ja pahoinvointia. Yhdellä opiskelijasta havaittiin maksavaikutuksia. Ilmapitoisuudeksi arvioitiin noin 4 ppm (ACGIH, 2001).

Selluteollisuuden 17 metyyli-merkaptaanille altistuneella työntekijällä ei ollut vertailuryhmää enemmän subjektiivisia oireita. Sairauspoissaoloja altistuneilla oli kuitenkin enemmän.

Kuudella vähintään 10 vuotta altistuneella todettiin hemisynteetin vaikutuksia.

Työilmapitoisuudet olivat 0,07-2,0 ppm merkaptaanin, 0,05-5,2 ppm rikkivedyä ja 0,03-3,2 ppm dimetyylisulfidia (Tenhunen työtovereineen, 1983).

Toisessa sellutehtaassa esiintyi altistuneilla 29 työntekijällä enemmän hengityselinvaivoja, kuten hengityksen vinkumista ja näiden aiheuttamia sairauspoissaoloja, kuin vertailuryhmänä olleilla rautatietyöläisillä. Keskimääräinen altistustaso oli 1,4 ppm ja huippupitoisuus 15,0 ppm. Joissain työpisteissä altistuttuihin myös rikkidioksidille, jonka pitoisuus oli keskimäärin 0,5 ppm (Enarson työtovereineen, 1984).

Ympäristöaltistumisen vaikutusta asukkaiden hengitystie- ja muihin oireisiin selvitettiin paperitehtaan läheisyydessä. Saastuneimmilla alueilla ilmapitoisuus oli 0,002-0,005 mg/m³ vuosikeskiarvona, ja korkein päiväkeskiarvo 0,05 mg/m³ merkaptaanin. Rikkivedyn pitoisuus oli 0,008 mg/m³ vuosikeskiarvona ja 0,1 mg/m³ korkeimpana päiväkeskiarvona. Nenä- ja silmäoireita sekä yskää esiintyi tilastollisesti merkitsevästi enemmän vertailuryhmään nähden. Annos-vasteriippuvuus näille oireille sekä hengenahdistukselle, hengityksen vinkumiselle ja päänsärylle todettiin (Jaakkola työtovereineen, 1990).

Joulukuussa 2005 Pietarissa yli 70 ihmistä tuli lehtitietojen mukaan huonovointiseksi metyylimerkaptaanipanoksen lauetessa tavaratalossa. Seitsemänkymmentäkahdeksan ihmistä hakeutui lääkäriin hoitoon ja 66 toimitettiin sairaalaan. Kaasun kerrottiin aiheuttaneen yskimistä ja hengitysvaikeuksia (Helsingin Sanomat, 2005).

Eläinkokeiden havainnot

Metyylimerkaptaanin välitöntä myrkyllisyyttä kuvaavaksi LC50- arvoksi hengitysteitse rotilla neljän tunnin altistuksessa on ilmoitettu 675 ppm.

Rotilla noin 5000 ppm hengitysteitse viidentoista minuutin altistuksessa aiheutti kuoleman.

Metyylimerkaptaanin halvautti hengitystoiminnan ja aiheutti keuhkoärsytyksen merkinä keuhkossa pieniä verenvuotoja ja punasolujen täyttämiä keuhkorakkuloita (Ljunggren ja Norberg, 1943).

Altistettaessa rottia hengitysteitse pitoisuudella 2, 17 tai 57 ppm metyylimerkaptaanin viitenä päivänä viikossa seitsemän tuntia päivässä kolmen kuukauden ajan havaittiin koe-eläimissä painonlaskua, joka oli tilastollisesti merkitsevä pitoisuudella 57 ppm. Joitain merkkejä maksavaurioista havaittiin 31:llä 124:stä koe-eläimestä kaikissa altistuneiden ryhmässä. Käyttäytymismuutoksia havaittiin jo pitoisuudella 2 ppm mahdollisesti nenä-ärsytykseen liittyen (Tansy työtovereineen, 1981).

HTP-arvon perusteet

Metyylimerkaptaanin HTP-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen hengitysteitä ärsyttävät ja keskushermostovaikutukset, joita voi esiintyä pitkäaikaisessa tai lyhyemmässäkin altistuksessa pitoisuudelle 1,4-2 ppm.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että metyylimerkaptaanin haitallisia vaikutuksia työssä voidaan vähentää säilyttämällä voimassa olevat työilmaraja-arvot 0,5 ppm kahdeksan tunnin vertailuaikana ja 1,5 ppm viidentoista minuutin vertailuaikana.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman metaanitiolipitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika		15 min		Hetkellinen		Huomaus
		8 h	ppm	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2005	0,5	1	1,5	3	-	-	-
Ruotsi	2005	1	-	-	-	-	-	-
Norja	2003	0,5	1	-	-	-	-	-
Tanska	2005	0,5	1	-	-	-	-	-
Hollanti	2006	-	-	-	-	-	-	-
Saksa	2001	0,5	1	-	-	1	2	-
Englanti	2005	0,5	1	-	-	-	-	-
ACGIH	2006	0,5	1	-	-	-	-	-
Ranska	2004	0,5	1	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2007	0,5	1	1,5	3	-	-	-

Viitteet

- ACGIH (2001): Documentation of TLVs and BEIs, Methyl Mercaptan, Seventh Edition, ACGIH; Cincinnati, OH
- Enarson, D; Maclean, L; Dybuncio, A. ja muut (1984): Respiratory Health at a Pulpmill in British Columbia, Arch environ Health 39, 325-330

- Garretson, L. ja Warren, D. (1991): Chronic Methanethiol Poisoning, *Vet Hum Toxicol* 32, 365
- Gea, J; Ferrer, A; Monforte, R. ja muut (1986): Acute Mercaptan Poisoning, *Med Clin (Barc)* 87, 348-349
- Helsingin Sanomat (2005): Kaasuiskut tyhjensivät myymälöitä Pietarissa, HS 27.12.2005, B1
- Jaakkola, J; Vilkka, V, Marttila, O. ja muut (1990): The South Karelia Air Pollution Study. The Effects of Malodorous Sulfur Compounds from Pulp Mills on Respiratory and Other Symptoms, *Am Rev Resp Dis* 142, 1344-1350
- Kangas, J. (1988): Determination of Workers' Exposure to Reduced Sulphur Gases, Publications of the University of Kuopio, Original Reports 3/1988, 19
- Kangas, J; Jäppinen, P. ja Savolainen, H. (1984): Exposure to Hydrogen Sulfide, Mercaptans and Sulfur Dioxide in Pulp Industry, *AIHA J* 45, 787-790
- Ljunggren, G. ja Norberg, B. (1943): On the Effect and Toxicity of Dimethyl Sulfide, Dimethyl Disulfide and Methyl Mercaptan, *Acta Physiol Scand* 5, 248-255
- Shults, W; Fountain, E. ja Lynch, E. (1970): Methanethiol Poisoning, *JAMA* 211, 2153-2154
- Syntex Corporation (1979): Unpublished Accident Report, TSCA Section 8E Submission, TSCATS Accession No. 12079, Fiche No. 0000032-0
- Takahama, K. ja Kikuda, Y. (1986): A Fatal Case of Acute Methylmercaptan Poisoning, *Res Pract Forensic Med* 29, 101-106
- Tansy, M; Kendall, F; Fantasia, J. ja muut (1981): Acute and Subchronic Toxicity Studies of Rats Exposed to Vapors of Methyl Mercaptan and Other Reduced-Sulfur Compounds, *J Toxicol Environ Health* 8, 71-88
- Tenhunen, R; Savolainen, H. ja Jäppinen, P. (1983): Changes in Haem Synthesis Associated with Occupational Exposure to Organic and Inorganic Sulphides, *Clin Sci* 64, 187-191
- Teschke, K; Ahrens, W; Andersen, A. ja muut (1999): Occupational Exposure to Chemical and Biological Agents in the Nonproduction Departments of Pulp, Paper, and Paper Product Mills: An International Study, *AIHA J* 60, 73-83
- TTL (1991): Altisteet työssä 11. Haihtuvat rikkiyhdisteet, Työterveyslaitos ja Työsuojelurahasto, Helsinki, 39 s
- TTL (2005): Työpaikkojen ilman epäpuhtausmittaukset 1994-2003, Työterveyslaitos, Helsinki, 106 s