

ГІГІЄНА ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ

МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ВИВЧЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Волощенко О.І., Ляшенко В.І., Голіченков О.М.

*Державна установа «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва
НАМН України, м. Київ*

Вступ. Полімерні та синтетичні матеріали є складними за будовою хімічними композиціями, які під час термоокислення (термодеструкції) на повітрі (горіння) виділяють в оточуюче середовище цілу гаму хімічних компонентів. Порівняно з мономерами, які входять до складу полімера, продукти горіння є набагато токсичнішими, оскільки до їх складу входять ціаніди, хлорорганічні сполуки, кислоти органічні та неорганічні, діоксиди вуглецю та сірки та багато інших хімічних сполук в залежності від виду полімерного матеріалу. Токсичність цих сполук підсилюється тим, що вони діють на організм на фоні гіпоксичних явищ, які пов'язані з вигоранням кисню при пожежі. Останні десятиріччя в історії людства пов'язані з прискоренням науково-технічного прогресу, впровадженням високо-енергонасичених технологій, збільшенням поверховості будівель та споруд, широким застосуванням у виробництві та побуті синтетичних і полімерних матеріалів, які характеризуються підвищеною пожежною небезпекою.

На кінець ХХ століття на земній кулі – щорічно реєструвалося приблизно 7 млн. пожеж, кожні 3 секунди на Землі де-небудь виникає пожежа, щогодини на пожежах гине 8 чол. і декілька десятків чоловік одержують травми. Загальна кількість загиблих на пожежах перевищує 70 тис. чол. Щорічно в незалежній Україні виникає близько 50 тис. пожеж. Як показала практика, загибель при пожежах відбувається головним чином в результаті отруєнь летючими продуктами горіння полімерів, а не від дії високої температури. Так, із статистичних даних про причи-

ни смерті жертв пожеж слідує, що 18% із них гине від високої температури, 68% – в результаті отруєння продуктами горіння. Загроза отруєнь при пожежах збільшується з ростом кількості полімерних матеріалів. Суміші летючих речовин, що виділяються при горінні, складні і різні. В їх складі знаходять хімічні речовини з різною біологічною активністю, в тому числі і надзвичайно небезпечні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогоднішній день розроблено декілька методів, які дозволяють провести порівняльну характеристику токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів [1,2,3]. Загальним для запропонованих методів є пряма експериментальна оцінка токсичності на лабораторних тваринах, критерієм якої є такий інтегральний показник, як токсичність на смертельному рівні. На основі одержаних результатів досліджень, виконаних в багатьох наукових установах колишнього СРСР, було розроблено класифікацію токсичності продуктів горіння. Інтегральний показник (H_{CL50}), визначає відношення ваги матеріалу до об'єму повітря (або вагова насиченість полімерного матеріалу в приміщенні), яка викликає 50-ти відсоткову смертність лабораторних тварин на протязі певного часу (табл. 1).

Цей показник перенесений в комунальну гігієну з військової медицини і розрахований на вкрай критичні ситуації з частковими летальними наслідками. Безумовно, що для населення різних вікових категорій він є неприйнятним.

Таблиця 1. Класифікації полімерних матеріалів по критерію токсичності продуктів горіння з врахуванням часу дії.

Клас небезпеки	H_{CL50} , г/м ³ , при часу дії, хв.			
	5	15	30	60
Надзвичайно небезпечні (Т4)	до 25	до 17	до 13	до 10
Високо небезпечні (Т3)	25-70	17-50	13-40	10-30
Помірно небезпечні (Т2)	70-210	50-150	40-120	30-90
Малонебезпечні (Т1)	більше 210	більше 150	більше 120	більше 90

В 80-х 90-х роках в Інституті Марзеева, а також іншими авторами були зроблені спроби до розробки такого показника як аварійно допустима маса полімерного матеріалу. Експериментальна розробка АДМ (аварійно допустима маса) базується на використанні деяких загальнобіологічних закономірностей. На першому її етапі, в дослідях на лабораторних тваринах різних видів знаходять залежність між концентрацією хімічної сполуки та часом її дії при певному ефекті. Такими фіксованими ефектами можуть бути LK_{50} , LK_{100} (середньо-50 та 100-відсоткова смертність), 50- відсоткове зниження рухівної активності, гальмування сумацийно-

порогового показника. Одержані таким чином залежності виражають математично в вигляді формул або графіків, що дозволяє легко знайти значення АДМ на будь-який термін дії хімічної сполуки. Цей показник передбачає експериментальне визначення часу перебування організму в умовах горіння ПМ, упродовж якого не відбуваються незворотні біологічні зміни (таблиця 2). Як показники використовували 50- відсоткове зниження рухівної активності, гальмування сумацийно-порогового показника та інше. Однак, ці показники не знайшли втілення в експериментальній практиці через слабку відтворюваність результатів.

Таблиця 2. Класифікація токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів по рівнях АДМ (аварійно допустимої маси).

Показник	Мало небезпечні – 5-клас	Помірно небезпечні – 4-клас	Небезпечні – 3-клас	Високо-небезпечні – 2-клас	Надзвичайно небезпечні – 1-клас
АДМ, г/м ³	<20	<15	<10	<5	<1

Вибір методу оцінки токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів є одним із складних завдань. Проблема оцінки токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів є комплексною. Вона включає, по крайній мірі, три складних питання. Це – моделювання умов горіння полімерних матеріалів та одночасного при цьому інгаляційного отруєння лабораторних тварин; аналітико-хімічних досліджень з встановлення якісного та кількісного газового складу продуктів горіння та вивчення зміни біохімічних показників у отруєних дослідних тварин.

Роботи наших і зарубіжних вчених показують, що біологічний ефект продуктів термодеструкції обумовлений комбінованою дією. При цьому спостерігаються ефекти по-

тенціювання і складання. Таким чином для зниження ступеню ризику при пожежах, необхідний відбір полімерних матеріалів по гігієнічним показникам, що враховують небезпечність їх продуктів термоокиснювальної деструкції. Відсутність даних про ступінь токсичності полімерних матеріалів приводить до застосування їх в народному господарстві без перевірки, що небезпечно для життя людей в випадку загоряння в будинках та інших об'єктах [4,5].

Слід відмітити, що зараз дані літератури містять достатньо інформації про токсичну дію на організм загальновідомих токсичних сполук, що зустрічаються навколо нас, однак даних про дію цих сполук в умовах горіння і термодеструкції недостатньо.

В даний час є необхідність в одержанні наукових даних про швидкість утворення токсичних речовин при термодеструкції, швидкості розвитку біологічних ефектів, а також в розробці аварійно допустимих навантажень полімерних матеріалів [3,6].

Ціль роботи. Виходячи з вище сказаного цілями даної роботи було: розробка "сорбційного" методу санітарно-хімічної оцінки продуктів термічної деструкції полімерних матеріалів та апробаційні токсиколого-гігієнічні дослідження продуктів термічної деструкції найбільш поширених на сьогодні у будівництві матеріалів – лімінату, полівінілхлориду та деревинно-стружкових плит.

Методи і об'єкти досліджень. Хімічний аналіз продуктів термічної деструкції проводився "мікросорбційним" методом. Вивчення токсичності продуктів термічного окислення полімерних будівельних матеріалів (ПБМ) проводили на експериментальній установці згідно з ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Токсиколого-гігієнічні дослідження проводили на білих безпорідних лабораторних мишах.

Результати досліджень. Вирішення проблеми токсиколого-гігієнічної оцінки продуктів горіння полімерних матеріалів та їх безпечна регламентація в умовах перебування людини неможливе без визначення їх якісної та кількісної хімічної характеристики. В зв'язку з чим, нами розроблено та апробовано альтернативний існуючим "прямим" методам, метод "мікроконцентраційно-

го" аналітичного дослідження повітряно-газових сумішей продуктів горіння полімерних матеріалів. Принцип методу полягає в нерівноважному концентруванні летких хімічних сполук на комбінованих твердих сорбентах, їх "імпульсному" концентраційному фокусуванню в малому об'ємі газу-носія після термічної десорбції з послідуочим газохроматографічним аналізом. Розроблений та апробований метод виключає проміжні стадії аналізу, що обумовлюють втрату хімічних чинників та невідтворюваність результатів аналізу.

З наукової точки зору, головним завданням роботи було з'ясування правильності існуючих двох точок зору на механізми впливу продуктів горіння на організм – "монооксигеназного" та "токсичності ведучого компонента".

В зв'язку з тим, що різна інтенсивність горіння матеріалів по різному буде викликати зниження вмісту кисню і порізноmu буде ініціювати зростання концентрації монооксиду вуглецю в парогазовій суміші, попередньо, нами було вивчено хімічний склад продуктів горіння матеріалів, що вирізняються своєю горючістю – ламінат для підлоги, полівінілхлоридний матеріал та деревинно-стружкова плита. Експерименти з вивчення термодеструкції полімерних матеріалів проводились при температурі 650°C та експозиції 30 хв. Хімічний склад продуктів горіння цих матеріалів подано в таблицях 3-5.

Таблиця 3. Кількісний та якісний склад продуктів термічного окислення ламінату будівельного при температурі 650⁰ С (насиченість – 102,5 г/м³, експозиція – 30 хв.).

Склад продуктів горіння	Концентрація в продуктах горіння, мг/м ³
Монооксид вуглецю	207
Формальдегід	22
Ацетальдегід	21,6
Мурашкова кислота	11,3
Оцтова кислота	11,5
Олефінові вуглеводні C ₂ -C ₄	34,3
Парафінові вуглеводні C ₂ -C ₄	85.0
Діоксид вуглецю	82.3
Сухий залишок,мг	25
Сумарна концентрація, мг/м ³	4 75

Таблиця 4. Хімічний склад продуктів термічного окислення ПВХ при температурі 650⁰С (на-сиченість – 101,5 г/м³, експозиція – 30 хв.).

Склад продуктів горіння	Концентрація в продуктах горіння, мг/м ³
Монооксид вуглецю	318,0
Вінілхлористий	113,9
Хлорацетальднгід	75,6
Трихлорацетальдегід	57,4
Діхлорацетальдегід	45,4
Діхлорацетон	34,8
Діхлоргексан	112,7
Діхлорпентан	115,8
Хлоропрен	216,5
Хлороформ	78,7
Епіхлоргідрин	21,4
Хлорпропілен	125,0
Хлорацетон	17,4
Діоксид вуглецю	77,4
Сухий залишок,мг	290
Сумарна концентрація, мг/м ³	1 410

Таблиця 5. Хімічний склад продуктів термічного окислення деревинно-стружкового матеріалу (наважка 2,15 г, насиченість – 118 г/м³, експозиція – 30 хв.).

Склад продуктів горіння	Концентрація в продуктах горіння, мг/м ³
Монооксид вуглецю	576, 5
Формальдегід	80,5
Ацетальдегід	23,9
Оцтова кислота	1,4
Ацетон	123,8
Метилловий спирт	116,5
Парафінові вуглеводні С ₂ -С ₄	280
Диметилацеталь	115, 6
Пропілформіат	118,7
Толуол	71,7
Ксилоли	61,3
Фенол	12,0
Инден	22,7
2-метиліндан	77,9
2,3-диметилфенол	11, 7
Діоксид вуглецю	155,8
Сухий залишок,мг	390
Сумарна концентрація, мг/м ³	1760

Аналіз приведених в таблицях даних свідчить про те, що найбільшою кількістю газовиділень характеризується деревинно-стружковий матеріал, а найменшою – ламі-

нат для підлоги. Загальна характеристика цих матеріалів з урахуванням токсичності продуктів їх горіння наведена в таблиці 6.

Таблиця 6. Характеристика об'єктів дослідження за загальними результатами експериментального вивчення токсичності продуктів термодеструкції полімерних матеріалів (час експозиції 30 хв., температура 650°C).

Матеріал	Насиченість, г/м ³	Зольний залишок, г	Кількість газових утворень, г/м ³	Концентрація СО	% загиблих тварин
Ламінат	102,5	0,1	0,48	207	0
Профіль ПВХ	101,5	1,7	1,41	318,0	60
ДСП	102,0	2,15	1,76	576,5	80

Аналіз даних показує, що з наростанням концентрації монооксиду вуглецю в продуктах горіння, спостерігається зростання відсотку загибелі тварин. Причому, ця залежність носить лінійний характер. Але не можна впевнено говорити, що токсичність продуктів горіння залежить тільки від монооксиду вуглецю, так, як його концентрації далекі від смертельних.

Наведені в літературі багаточисельні дослідження стверджують, що при всіх токсичних процесах суттєву роль відіграє порушення метаболізму кисню, що проявляється як у зміні активності ферментів дихального ланцюга, так і в порушенні активності оксигеназних реакцій.

В останні роки висловлена гіпотеза про утворення кисню ендогенного. Згідно з нею, у високорезистентних індивідів в екстремальних умовах активується система генерації ендогенного кисню внаслідок дисмутації вільнорадикальних форм кисню в каталізній реакції та при ферментативному розкладі ліпо- і гідроперексидів. За рахунок цього високорезистентні організми мають можливість підтримувати гомеостаз при кисневій нестачі, що дає змогу вижити їм в екстремальних умовах. Враховуючи вищесказане, швидкість утворення ВФК та інтенсивність вільнорадикальних процесів безпосередньо регулюють концентрацію кисню і навпаки, при незначній зміні парціального тиску кисню в клітині порушується прооксидантно-антиоксидантна рівновага.

Отже, в екстремальних умовах активуються вільнорадикальні процеси, підвищується антиоксидантна активність, одночасно забезпечуючи утворення ендогенного кисню і використання його та інших недоокислених метаболітів в енергетичному і пластичному обміні.

При неадекватній дозі екстремального хімічного фактору, стимулююча дія яких може бути надмірно сильною, в системі "вільнорадикальні реакції – антиоксидантна активність" розвивається дисбаланс. Це проявляється в надмірному утворенні активних кисневих метаболітів, нагромадженні продуктів ПОЛ і зменшенні антиоксидантного захисту, що безпосередньо пов'язане з пригніченням окисновідновних реакцій та їх спряженням з анаболічним обміном.

Природньо, що обґрунтування показника небезпечної дії на організм продуктів горіння ПБМ повинно ґрунтуватись на знанні механізмів їх дії.

В випадку продуктів горіння має місце комбінована дія різних за хімічною природою компонентів. Конкретна патогенетична характеристика складних парогазових сумішей є надзвичайно важким завданням і, мабуть, не завжди виправдана. Вихід із цього становища, мабуть, повинен полягати в тому, що ми маємо, по крайній мірі, справу з двома загальними механізмами дії продуктів горіння.

Це, по-перше: на стресову дію хімічних факторів організм відповідає неспецифічною адаптивною реакцією, яка реалізується через систему "гіпофіз-кора надниркової залози". По-друге, превалюючим в токсичній дії продуктів горіння ПМ є гіпоксичний ефект. Стрессова відповідь організму на дію хімічних факторів та відповідь організму на гіпоксію тісно поєднані між собою, оскільки система "гіпофіз-кора надниркової залози" в першу чергу реагує на дію негативних факторів, викликаючи активацію захисних систем організму. Активність системи "гіпофіз-кора надниркової залози" залежить від особливостей старіння та віку організму.

Таким чином, питання які виникають при з'ясуванні виникнення "монооксигеназного" механізму токсичної дії продуктів горіння полімерних матеріалів на організм наступні:

- вивчення механізму формування дофамінергічних реакцій, що відповідають за адаптаційну відповідь організму на стресову дію хімічних факторів;
- вивчення комбінованої дії та кумуляційної поведінки компонентів продуктів горіння, поскільки, в випадку недовірої концентрації монооксиду вуглецю в суміші, деякі специфічні компоненти можуть нести віддалене за термін дії токсичне отруєння організму;
- вивчення вікових особливостей поведінки організму в умовах хімічного стресу.

Висновки за результатами досліджень

1. Розроблено "мікроконцентраційний" метод санітарно-хімічної оцінки продуктів термічної деструкції ПМБ, який на відміну від використовуваного раніше "прямого" методу аналізу характеризується повнотою аналітичної інформації та відтворюваністю результатів.

2. Проведена токсиколого-гігієнічна оцінка продуктів термічної деструкції поширених будівельних матеріалів: ламінату для підлоги, деревинно-стружкового матеріалу та облицювального полівінілхлоридного матеріалу. Встановлено, що при температурі 650°C концентрація монооксиду вуглецю не є лімітуючою, має місце комбінована дія різних за хімічною природою компонентів, яка потребує подальшого вивчення.

3. Розглянуто механізми кисневого метаболізму та подальші питання, які потребують вирішення при з'ясуванні механізму дії продуктів горіння полімерних матеріалів на організм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васильев Г.А., Иличкин В.С. Об оценке токсичности продуктов горения полимерных материалов // Гиг. и сан. - 1979. - №5. - С.83-87.
2. Оценка воздействия факторов пожара в токсикологическом эксперименте. И.В. Гусев, В.С. Иличкин, С.Ю. Кисельников и др. // Пожарная профилактика: Сб. научн. тр. ВНИИПО. - Л., 1986. - С. 129-136.
3. Штеренгарц Р.Я., Боярчук И.Ф., Сиряченко С.С. Об оценке опасности для человека летучих продуктов термоокислительной деструкции и горения полимерных материалов // Гиг. и сан. - 1984. - №4. - С.74-75.
4. И.В. Гусев, В.С. Иличкин, С.Ю. Кисельников и др. Оценка воздействия факторов пожара в токсикологическом эксперименте // Пожарная профилактика: Сб. научн. тр. ВНИИПО. - Л., 1986. - С. 129-136.
5. В.С. Иличкин. Токсичность продуктов горения полимерных материалов: Принципы и методы определения. / СПб. Химия Санкт-Петербург. отделение 1993. - 131 с.
6. Саноцкий И.В. Методы определения токсичности и опасности химических веществ. - М.: Медицина, 1970. - 140 с.
7. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Волощенко О.И., Ляшенко В.И., Голиченков А.М.

Изучен состав и токсичность продуктов термической деструкции распространенных строительных материалов: ламината для пола, ДСП и облицовочного поливинилхлоридного материала. Установлено, что при температуре 650°C концентрация монооксида углерода не является лимитирующей, имеет место комбинированное действие разных за хими-

ческой природой компонентов, которое требует дальнейшего изучения. Рассмотрены механизмы кислородного метаболизма и последующие вопросы, которые нуждаются в решении при выяснении механизма действия продуктов горения полимерных материалов на организм. Разработан "микрoконцентрационный" метод санитарно-химической оценки продуктов термической деструкции ПСМ, который в отличие от используемого ранее "прямого" метода анализа характеризуется полнотой аналитической информации и воспроизводимостью результатов.

METHODICAL APPROACHES TO THE STUDY OF TOXIC OF PRODUCTS OF BURNING OF POLYMERIC MATERIALS

O.I. Voloshchenko, V.I. Lyashenko, A.M. Golichenkov

Composition and toxic of products of thermal destruction of widespread building materials is studied: laminate for a floor, ASM and facing PVC material. It is set that at a temperature a 650⁰C concentration of monooxide of carbon is not limiting, the combined action of components different after chemical nature, which requires the further study, takes place. The mechanisms of oxygen metabolism and subsequent questions which need the decision at finding out of mechanism of action of products of burning of polymeric materials on an organism are considered. The "microconcentration" method of sanitary-chemical estimation of products of the thermal destruction PBM, which unlike the used before "direct" method of analysis is characterized by plenitude of analytical information and reproduced of results, is developed.

УДК: 615.9(64+ 665.58): 687.552.2: 616-072.7

ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ МЕТОДОМ ТЕВАМЕТРІЇ

Волощенко О.І., Расцька О.В., Яловенко О.І.

Державна установа "Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва Національної академії медичних наук України", м. Київ

В останній час косметична індустрія розвивається шаленими темпами. На базі науково-дослідних центрів провідних корпорацій розробляються складні косметичні препарати і системи косметичних препаратів, здатні активно впливати на фізіологічні процеси шкіри і значно поліпшувати її зовнішній вигляд [1-7]. В ЄС на законодавчому рівні обґрунтовується необхідність підтвердження ефективності косметичних засобів і більш жорсткіше встановлюється юридична відповідальність виробників за недоброякісну рекламу споживчих властивостей таких засобів [8-9]. Виникає необхідність розробки та впровадження адекватних сучасним вимогам методів оцінки ефективності, які могли б однозначно кількісно оцінити виявлений ефект. Тому нові інструментальні біофізичні

методи дослідження почали широко використовуватись та удосконалюватись для досягання повноцінної оцінки змін функціонального стану шкіри під впливом косметичного засобу [10]. Одним з таких методів є теваметрія. Цей метод був використаний в роботі за запропонованою нами процедурою виконання експерименту для підтвердження ефективності косметичного засобу.

Мета роботи: провести дослідження ефективності засобів косметичних для догляду за шкірою методом теваметрії для виявлення можливості його застосування в гігієнічній практиці.

Матеріали і методи досліджень: у роботі досліджено 12 косметичних засобів для догляду за шкірою: йогуртовий крем для тіла, пом'якшуючий натуральний крем для