

УДК 622: 615.9: 678.026

## ТРЕБОВАНИЯ К ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В УГОЛЬНЫХ ШАХТАХ

Теплова Т.Е., Мухин В.В., Путилина О.Н.

ГП НИИ медико-экологических проблем Донбасса и угольной промышленности (г. Донецк)

*Впервые поступила в редакцию 29.05.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта протокол № 5 от 30.06.2006 г.*

### Введение

В горнодобывающей промышленности эффективно и широко используются синтетические и полимерные материалы для укрепления неустойчивых горных пород, герметизации горных выработок (карбамидоформальдегидные, фенолформальдегидные, эпоксиуретановые составы, магнезиальные и другие вяжущие). Из этих материалов изготавливают ленты шахтных конвейеров, оболочки кабелей, патроны и ампулы водяной забойки и т.д. Их применение в подземных выработках может стать источником дополнительного вредного воздействия химических веществ на организм горнорабочих.

Опасность воздействия высокотоксичных химических факторов многократно увеличивается при попадании этих материалов в зону высоких температур при возникновении и тушении подземных пожаров, поскольку большинство угольных пластов на шахтах Украины склонно к самовозгоранию, а движение продуктов термодеструкции с вентиляционной струей зачастую происходит по пути выхода людей из шахты. Кроме того, рассеивание тепла при подземном пожаре ограничено, что способствует более длительному воздействию высоких температур на применяемые в шахтах полимерные и синтетические материалы.

Все эти факторы обуславливают остроту проблемы своевременной и надежной токсикологической оценки и контроля используемых в шахте материалов. Предназначенные для применения в шахтах синте-

тические и полимерные материалы при термическом разложении не должны образовывать и выделять каких-либо высокотоксичных продуктов в концентрациях, которые при попадании в вентиляционную струю могут создать опасную для жизни рабочих обстановку.

### Материалы и методы исследований

В институте на протяжении ряда лет проводились исследования по изучению в экспериментальных условиях токсического действия продуктов термической деструкции различных синтетических и полимерных материалов отечественного и импортного производства, применяемых в угольных шахтах: карбамидные составы, пенополистеролы, пенополиуретаны, мастики, перлитопластбетоны, фенолформальдегидный пенопласты и др., а также традиционные для угольных шахт материалы (древесина и угли) [1-3]. Для оценки токсичности летучих продуктов, возникающих при термоокислительной деструкции синтетических материалов, использовалась специальная установка, которая состояла из:

- системы, обеспечивающей подачу воздуха в реакционный сосуд;
- реакционного сосуда (трубчатая печь) для термического разложения исследуемого полимера;
- датчика (термопара), регистрирующего температуру в зоне разложения и находящегося в непосредственном контакте с изучаемым материалом;
- системы, обеспечивающей подачу образующейся в реакционном сосуде

паро-газо-воздушной смеси в затравочную камеру;

затравочные камеры.

Исследуемое вещество помещалось в реакционный сосуд, через который продувался воздух. Образующиеся при разложении продукты поступали с током воздуха в затравочную камеру с животными (белые крысы).

Токсичность продуктов горения изучали в условиях статической затравки в диапазоне температур от 300°C, 600°C, 900°C и более (температуры: начала термического разложения полимеров, максимального газовыделения и шахтных пожаров). Оценку токсичности продуктов термодеструкции синтетических материалов проводили при температуре, наиболее интенсивного выделения основных токсичных компонентов (около 600°C). В предварительных опытах устанавливали необходимую скорость подачи воздуха в трубчатую печь и затравочные камеры (от 0,5 до 2 л/мин).

Для количественной характеристики опасности продуктов термодеструкции полимеров использовали величины среднесмертельной концентрации ( $CL_{50}$ ) по отдельным компонентам смеси и среднесмертельные концентрации продуктов деструкции по веществу ( $PL_{50}$ ), т.е. среднесмертельные концентрации газовой смеси продуктов деструкции, соответствующие определенной «насыщенности» материала, при сгорании которого образующиеся вещества вызывают гибель 50 % животных.

Пределом по степени опасности смертельного отравления продуктами горения по показателю  $PL_{50}$ , служили традиционно используемые в горнодобывающей промышленности материалы и природные ископаемые (уголь и древесина).

Помимо традиционных показателей ( $PL_{50}$  - по насыщенности материала и  $CL_{50}$  по отдельным ингредиентам продуктов термической деструкции) при экспериментальной оценке реальной опасности пожара для условий угольных шахт использова-

ли информацию о максимальном количестве полимерного материала в определенном объеме, при сгорании которого образующиеся продукты деструкции не вызывали бы потерю подвижности экспериментальных животных при 10-минутной экспозиции (для возможности выхода из очага пожара) и о пороговых концентрациях продуктов термодеструкции при различной экспозиции: 30, 60, 120 мин. и т.д. (для оценки опасности работы горноспасателей).

### Результаты исследований и их обсуждение

Выявлены закономерности токсического действия продуктов термоокислительной деструкции синтетических материалов, а именно выраженность симптомов и скорость развития полной картины отравления в зависимости от количества сжигаемого вещества и от концентрации продуктов термодеструкции.

Установлено, что пропорционально концентрации продуктов деструкции в затравочных камерах у животных усиливалось угнетение дыхания, потребление кислорода, снижалась температура тела, возрастал суммационно-пороговый показатель. Продукты деструкции испытанных материалов по всем применяемым тестам вызвали в организме животных однонаправленные сдвиги ( $P = 0,02\text{--}0,001$ ).

Судя по разности сдвигов, происшедших в организме животных, продукты термической деструкции древесины, угля, пенополистирола и пенополиуретана на основе полиизоцианата в большей мере угнетают потребление кислорода, чем продукты деструкции остальных материалов.

Под действием продуктов термической деструкции всех исследуемых материалов происходит значительное падение ректальной температуры ( $P < 0,001$ ). Наибольшая гипотермия развивалась при действии продуктов деструкции угля (-10,9°), наименьшая – при действии пенополистирола и карбамидного пенопласта (соответственно – 4,1 и -4,9°). Продукты деструкции остальных полимерных материалов

вызвали снижение температуры тела на 7,4-9,5°.

Наибольшие, достоверно отличающиеся от остальных ( $P < 0,01$ ), сдвиги суммационно-порогового показателя отмечены при воздействии продуктов разложения карбамидного и фенолформальдегидного пенопластов (+67,8±64 %).

Содержание карбоксигемоглобина в крови животных после двух часовой экспозиции продуктов термической деструкции всех полимерных композиций составило 30-40 % у выживших и 60-80 % у погибших животных. Установлено, что с увеличением количества сжигаемого материала и, таким образом, с увеличением концентрации окиси углерода содержание карбоксигемоглобина в крови возрастало.

Наиболее высокие показатели среднесмертельных концентраций ( $CL_{50}$ ) по окиси углерода получены в опытах с углем и древесиной (4900 и 3900 мг/м<sup>3</sup>, соответственно). При термической деструкции полимерных материалов  $CL_{50}$  по окиси углерода находились в интервале 4000±250 мг/м<sup>3</sup>. Самая низкая среднесмертельная концентрация продуктов термической деструкции по окиси углерода отмечена при исследовании карбамидного пенопласта - 240±18 мг/м<sup>3</sup>, то есть на уровне ее концентраций, не вызывающих у крыс выраженного токсического эффекта.

Показатели  $CL_{50}$  по отдельным химическим веществам, исключая карбамидный пенопласт, очень низкие. Так, при воздействии продуктов деструкции пенополиуретанов,  $CL_{50}$  цианистого водорода составляли 0,3 - 0,2 мг/м<sup>3</sup>, то есть были на уровне ниже его ПДК, по толуиленидиизоцианату - 7,0±0,6 мг/м<sup>3</sup> или 1,4 предельно допустимой. Несколько более высокие показатели условных среднесмертельных концентраций стирола и фенола для продуктов деструкции пенополистирола и фенопласта. Они превышают свои ПДК в 18 и 5 раз, соответственно.

Разложение карбамидного пенопласта сопровождалось образованием значительного количества цианистого водорода,

условная  $CL_{50}$  продуктов деструкции по которому составляет 93,1±4,1 мг/м<sup>3</sup> или на уровне 310 ПДК.

Анализ основных параметров токсичности, рассчитанных на основе смертельных исходов и концентраций веществ, образующихся в процессе деструкции, подтверждает ведущую роль окиси углерода в токсическом эффекте продуктов термической деструкции полимерных и синтетических материалов.

Окись углерода является основным токсическим компонентом термоокислительного разложения как угля и древесины, так у большинства синтетических материалов, концентрация которого в зависимости от вида полимера и его количества находилась в пределах 1600-4300 мг/м<sup>3</sup>, то есть на уровне смертельной для оксида углерода в чистом виде. Присутствие в газовой смеси продуктов деструкции полимерных материалов дополнительных вредных веществ, таких как цианистый водород, фенол, формальдегид, стирол и другие, усиливало ее токсичность и вызывало снижение показателя  $CL_{50}$  по окиси углерода, в сравнении с углем и древесиной по принципу не простого суммирования, а и потенцирования.

Для оценки опасности отравления продуктами деструкции представляет интерес сравнение токсичности и широты смертельного эффекта исследуемых материалов. Первый показатель характеризует опасность развития смертельного отравления, второй – интервал между минимально и абсолютно смертельными концентрациями (таблица 1).

По этим признакам наибольшую опасность представляют продукты разложения карбамидного пенопласта, наименьшую – фенолформальдегидный пенопласт, который значительно менее токсичен, чем древесина и несколько более токсичен, чем уголь.

Токсичность продуктов термического разложения карбамидного пенопласта в 3 раза выше в сравнении с древесиной и в 15 раз в сравнении с углем, а широта его смертельного эффекта в 5 и 20 раз уже, то

есть соответственно меньше интервал между минимально и абсолютно смертельными концентрациями.

Исходя из данных расхода полимерных материалов и количества образующихся вредностей при их термической деструкции, оценивается возможность их применения в выработках с интенсивным воздухообменом (100 и более м<sup>3</sup>/мин) при использовании в случае шахтных пожаров фильтрующих или изолирующих самоспасателей и изолирующих респираторов.

Например, можно заключить, что использование мастик на эпоксидной и фенолформальдегидной основе для гидроизоляции и склеивания теплозащитных скорлуп возможно, так как их расход на 1 погонный метр не превышает 0,5 кг и, их продукты деструкции не будут представлять большей опасности, чем характерные для шахт материалы.

В случае воспламенения газоизоляционных перемычек из карбамидного, фенолформальдегидного пенопластов и пенополиуретанов, когда активный воздухообмен отсутствует и на ограниченном пространстве сконцентрированы значительные количества полимерных материалов (1—15 м<sup>3</sup>), на участке пожара и на значительном удалении от него возможно накопление продуктов термодеструкции в концентрациях, способных вызвать смертельные отравления даже при применении фильтрующих спасателей. При экспери-

ментальных исследованиях отмечено проявление токсического эффекта продуктов горения в виде раздражающего эффекта со стороны как верхних дыхательных путей (пенополиуретан, фенолформальдегидный пенопласт), так и кожных покровов (карбамидный пенопласт, пенополиуретан и др.).

Все вышеизложенное позволило сделать следующие **выводы**.

1. По результатам анализа токсиколого-гигиенической оценки различных синтетических и полимерных материалов, предназначенных для использования в угольной промышленности, и с учетом специфики труда горнорабочих были сформулированы требования, регламентирующие условия их использования, вошедшие в новую редакцию «Державних санітарних правил для підприємств вугільної промисловості» ДСП 3.3.1.095-2002, в частности, запрещается использование веществ и материалов, продукты термической деструкции которых (при температуре наибольшего газообразования – 600°С) относятся по степени опасности острого отравления к 1-му (чрезвычайно токсичные) или 2-му (высокотоксичные) классам и их среднесмертельные дозы по насыщенности материала составляют соответственно: до 15 и 15-50 г/м<sup>3</sup> (по ГОСТ 12.1.044 «ССБТ Пожаровзрывоопасность веществ и материалов, Номенклатура показателей и

Таблица 1

Сравнительная токсичность и широта смертельного эффекта продуктов термической деструкции полимерных материалов, угля и древесины

Название вещества	Сравнительная токсичность		Широта смертельного эффекта	
	По окиси углерода	По весу материала	Фактическая, г/м <sup>3</sup>	Относительная (к древесине)
Карбамидный пенопласт	20	3	1,6	0,2
Пенополистирол	2	1	12,7	1,5
Пенополиуретан (ТДИ)	3	0,6	12,7	1,5
Пенополиуретан (ПИЦ)	2	0,3	15,8	1,9
Мастика БИ-ЗСЗ	1,5	0,4	15,9	1,9
Перлитопластбетон	4	0,3	20,3	2,5
Фенолформальдегидный пенопласт	3,5	0,3	30,5	3,7
Древесина	1	1	8,2	1
Уголь	1	0,2	31,9	3,9

- методов их определения»).
- В связи с тем, что продукты термодеструкции синтетических и полимерных материалов могут проникать в организм через кожные покровы, необходимы дополнительные исследования кожно-повреждающего действия не только самих материалов, но и продуктов их термодеструкции для адекватной оценки степени отравления, своевременного применения необходимых способов детоксикации организма и защиты кожных покровов.
  - Для выполнения сформулированных в «Державних санітарних правилах для підприємств вугільної промисловості» (2002) гигиенических требований, необходимо подготовить нормативно-методический документ, где будут детально изложены унифицированные методические подходы к токсиколого-гигиеническим и санитарно-химическим исследованиям продуктов термоокислительной деструкции горения синтетических и полимерных материалов, предназначенных для использования в угольной промышленности. Разработка нормативно-методического документа, регламентирующего перечень и характер методов исследования синтетических и полимерных материалов для угольных шахт, повысит надежность их гигиенической экспертизы и безопасность труда, обеспечит профилактику химических отравлений у шахтеров.

#### Литература

- Суханов В.В. и др. Требования к гигиенической экспертизе синтетических и полимерных материалов, предназначенных для использования в горнодобывающей промышленности// Вестник гигиены и эпидемиологии. – 1997. – Т.1. - № 2. С. 123-128.
- Суханов В.В., Путилина О.Н. Прогнозирование загрязнения воздушной среды угольных шахт в условиях применения новых синтетических материалов/ Гигиена труда и профзаболевания. – 1998. - №8. – 16 с.
- Суханов В.В., Путилина О.Н., Петулько С.Н., Теплова Т.Е. Методические подходы к гигиенической оценке синтетических материалов зарубежного производства, предназначенных для горнодобывающей промышленности// Материали науково-практичної конф. “Актуальні проблеми екології ш токсикології”.- Киев, 28-29 травня 1998 р. – Ч.1. - С. 227-232.

#### Резюме

#### ВИМОГИ ДО ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНОЇ ОЦІНКИ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ СИНТЕТИЧНИХ І ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО ВИКОРИСТАЮТЬСЯ У ВУГІЛЬНИХ ШАХТАХ

*Теплова Т.Е., Мухін В.В., Путиліна О.Н.*

Проведені експериментальні дослідження токсичності продуктів горіння синтетичних та полімерних матеріалів, які призначені для використання в вугільних шахтах у порівнянні з природними матеріалами (вуглецем та деревиною).

Розроблені вимоги, щодо регламентування вимог їх використання у вугільних шахтах, та методичні підходи, які дозволяють повисити надійність гігієнічної експертизи.

#### Summary

#### DEMANDS TO TOXIC HYGIENIC EVALUATION OF SYNTHETIC PRODUCTS AND POLYMERIC MATERIALS USED IN COAL MINES

*Teplava T.Y., Mukhin V.V., Pytilina O.N.*

Experimental studies of burning products of synthetic and polymeric materials toxicity intended for use in coal mines in comparison with natural materials (coal and wood) have been carried out.

Demands regulated conditions of their use in coal minls and methodical approaches which allow to increase reliability of their hygienic examination.