

## ГІГІЄНА ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ

УДК 614.841.41:667.6

### ОЦІНКА ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ГАЛОГЕНФТАЛЕВИХ АНТИПІРЕНІВ ТА ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Голіченков О.М.**ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України», м. Київ*

**Актуальність проблеми.** Серед способів зниження горючості лакофарбових (ЛФМ) та полімерних матеріалів найбільш поширеним є застосування антипіренів [1-4]. Сьогодні застосовують багато різноманітних видів антипіренів, при виборі яких виходять з вимог до матеріалу конкретного призначення. При цьому враховуються не тільки вимоги до експлуатаційних характеристик, але й до технологічних параметрів його отримання і переробки в виробі.

Існує декілька механізмів уповільнення процесів горіння за допомогою антипіренів:

- пригнічення вільнорадикальних процесів, що відбуваються при розкладі полімеру, внаслідок утворення речовин, здатних взаємодіяти з вільними радикалами з утворенням радикалів з меншою реакційною спроможністю. Цій реакції сприяють речовини, що містять галогени (хлор, бром, фтор, йод), азот, фосфор і бор. Найбільше практичне застосування знаходять бром і хлорвмісні антипірени.
- утворення захисного шару на поверхні полімеру непроникного для кисню. Таким механізмом володіють антипірени на основі силікатів і алюмосилікатів, борати металів, фосфати, їхні органічні похідні.
- виділення негорючих (інертних) газів, що перешкоджають підведенню кисню в зону горіння. Це галогеніди амонію, які при температурі вище 250<sup>0</sup>С розкладаються на амоніак та газоподібні галогенводневі кислоти.

– розклад антипіренів або взаємодія антипіренів і продуктів їхньої деструкції з іншими речовинами з поглинанням тепла, що сприяє зменшенню температури нижче точки запалення. Сюди можна віднести гідрооксид алюмінію, магнію, цинку, гідратовані карбонати металів, сечовину, дициандіамід і багато інших речовини. Механізм дії таких антипіренів зв'язаний з чисто фізичним впливом на тепловий баланс процесу горіння.

– запобігання розповсюдженню полум'я в процесі горіння внаслідок додаткових затрат теплової енергії на нагрівання мінерального наповнювача, що зменшує температуру полум'я нижче критичної точки запалення. Для цих цілей можуть застосовувати як дисперсні наповнювачі (крейда, пісок), так і волокнисті (скляні волокна, азбест).

Для полімерів та лакофарбових матеріалів широко використовують цілий ряд галогенних антипіренів. Наприклад, бромовані антипірени: тетрабромфталевий ангідрид і його похідні, який на 67% складається з бромів забезпечує високу стійкість до ультрафіолету, сприяє негорючості і термостабільності; полібромдифеніл оксид (PBDO) і його похідні, які підходять для більшості пластмас; дибромнеопентил гліколь (DBNPG) і його похідні застосовується для поліефірних лаків, містить 60% бромів, володіє високою термостабільністю і хімічною стійкістю; дибромстирол і його похідні, які рекомендовані для АБС пластиків, полістиролу, конструкційних термопластів, ненаси-

чених поліефірів і поліуретанів; гексабромциклододекан, пентабромбензилакрилат, які завдяки високій молекулярній масі не мігрують в повітря при горінні матеріалів, володіють високою термостабільністю та хімічною стійкістю. Хлорантипірени містять велику кількість хлору і діють в газовій фазі, найчастіше всього використовуються в комбінації з оксидами сурми, володіють високою світлостійкістю, але в цілому являються менш термостабільними у порівнянні з бромованими антипіренами. Переважно застосовуються три типи хлорованих антипіренів: хлоровані парафіни, хлоровані алкілфосфати та хлоровані циклоаліфатичні вуглеводні.

Номенклатура і обсяг використання бромантипіренів є більш представницькою, ніж хлорованих. Також слід звернути увагу на такий вагомий фактор, як вторинна переробка матеріалів, що містять антипірени. Пластичні матеріали, що містять бромантипірени легко піддаються вторинній переробці.

На початку практики впровадження галогенних антипіренів в технології виробництва ПМ і ЛФМ, на основі того, що при їх спалюванні не виділяються токсичні діоксини і фурани, вони вважались безпечними для людей і довкілля. Ця концепція була схвалена Агентством захисту довкілля США, ООН, Всесвітньою організацією охорони здоров'я, Європейською організацією економічного співробітництва і розвитку.

Пізніше, поряд з пошуком і появою на світовому ринку великої кількості органічних та неорганічних сполук постало завдання оцінки їхнього негативного впливу в складі продуктів горіння на людину та об'єкти довкілля. Результатом цього стало те, що найбільш широко використовувані в якості антипіренів полі- та бромбіфенілефіри визнані глобальними екотоксикантами. Аргументовані вимоги гігієністів і екологів призвели до обмеженого застосування найбільш токсичних представників бромвмісних антипіренів (тетра-, пента- и окта- бромдіфенілефірів) в країнах ЄЕС з 2006 [5]. Однак, рівні збруднення середовища перебування людей ПБДФЕ залишаються високими [6]. Ці токсиканти в небезпечних кількостях виявляються в молоці [7,8] і представляють реальну загрозу для здоров'я дітей та дорос-

лого населення у зв'язку з нейротоксичністю та здатністю викликати порушення гормонального гомеостазу і репродуктивних функцій [9,10].

Особливо значущим з практичного боку є вивчення токсичності продуктів горіння антипіренвмісних матеріалів (полівінілхлорид, полістирол та інш.) за сумісної присутності з лакофарбовими матеріалами, оскільки, слід очікувати, що термічна деструкція полімерних матеріалів з антипіренами в присутності легкогорючих полімерефірно-вуглецевих синтетичних матеріалів буде протікати з утворенням газової суміші з більш високим вмістом летких компонентів термічного розкладу самих антипіренів за умов неповного згорання матеріалів, що призводить до зростання концентрації монооксиду вуглецю в паро-газовій суміші.

Слід також зауважити, що вміст антипіренів в полімерних будівельних матеріалах в Україні не регламентований, тому з'ясування цього питання лежить не тільки в науковій, але й в практичній площині.

Одними з найбільш поширених на сьогодні антипіренів залишаються галогенопохідні фталевого ангідриду – тетрабромфталевий (ТБФА) та тетрахлорфталевий (ТХФА).

Не дивлячись на широке використання цих сполук, як антипіренів у складі ЛФМ та ПМ матеріалів, їх токсичність при термічному розкладі залишається невивченою. По крайній мірі, за результатами нашого пошуку в спеціальній науковій літературі за останні 20 років ми не виявили публікацій з цієї проблеми.

Тому, зважаючи на актуальність цього питання, за яким стоїть життя людей в екстремальних ситуаціях при пожежах, метою нашої роботи було з'ясування характеру хімічної поведінки ТБФА та ТХФА при високих температурах та вивчення токсичності, як самих антипіренів, так і матеріалів до складу яких вони входять.

**Матеріали та методи досліджень.** В дослідженнях використано методичні підходи до вивчення полімерних та синтетичних матеріалів, закладені в нормативних документах МВ 8.8.2.4-127-2006 «Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів»,

Одеса, 2006 р. та ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ "Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения". Досліджувались зразки ТБФА та ТХФА, фарби алкідні. Експерименти по визначенню токсичності продуктів горіння проводились на білих мишах. Якісний та кількісний склад леткої суміші хімічних сполук при термічному розкладі антипіренів та фарб визначався газохроматографічним методом на хроматографі моделі "Цвет-100".

**Результати та обговорення.** Першим етапом роботи було з'ясування характеру хімічної поведінки ТБФА та ТХФА при високих температурах. За результатами проведених досліджень з'ясовано, що ці сполуки є термічно стабільними. При температурі 700<sup>0</sup>С, вони розкладаються всього на 2,6-4,4% з утворенням діоксиду вуглецю та галогеноводнів С<sub>2</sub> – С<sub>4</sub>, сублимуються і залишаються хімічно незмінними (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад газової суміші, яка утворюється при нагріванні галогенідів фталевого ангідриду (%) до температури 700<sup>0</sup>С.

Хімічний склад газової суміші	Ангідриди	
	Тетрабромфталевий	Тетрахлорфталевий
Діоксид вуглецю	1,4	1,7
Галогеноводні С <sub>2</sub> – С <sub>4</sub> .	1,2	2,7
Тетрабромфталевий ангідрид	97,4	-
Тетрахлорфталевий ангідрид	-	95,6

Проведений токсикологічний експеримент з гострого інгаляційного затруєння білих мишей продуктами розкладу дозволив встановити середньо-смертельні насиченості (НС<sub>150</sub>) на рівні 38,51±1,17 та 25,89±2,11 г/м<sup>3</sup> (2 клас небезпеки, речовини «високо небезпечні») для ТБФА та ТХФА відповідно. Картина отруєння білих мишей характеризується такими проявами як подразнення, загальмованість, тремор, бокове положення. Слід відмітити, що загибель тварин при отруєнні ТБФА відбувалась під час інгаляції на протязі 5-30 хв., в той час як, при отруєнні ТХФА основна частина тварин (60-100%) гинула в постінгаляційному періоді на протязі 1-6 діб, що являється характерним для отруєння хлорорганічними сполуками. Зовнішні прояви токсичної дії ТБФА та ТХФА, як і інших по-

лігалогенорганічних сполук можна пояснити їх ліпофільним характером дії, який призводить до їх накопичення в адипоцитах ліпідів з порушенням гомеостазу глюкози, толерантністю до інсуліну, проявами яких є загальмованість, тремор, поліурія і значне зменшення ваги тіла. [11].

За результатами аналітичних досліджень, паро-газова суміш, яка утворюється при полум'яному горінні алкідних емалей представлена монооксидом та діоксидом вуглецю, парафіновими та циклопарафіновими вуглеводнями. Із кисеньвмісних сполук в утворюваній суміші присутні акролеїн, який утворюється при термічній деструкції жирних кислот та бензойний альдегід, який можливо є продуктом термічного окислення фталевого ангідриду (табл. 2).

Таблиця 2. Питомі кількісні рівні (С) виділення летких компонентів з фарби алкідної ПФ-115.

Компоненти	С, мг/г
Монооксид вуглецю	12,7
Діоксид вуглецю	256,0
3-метил-пентан	12,1
2,3-диметилбутан	34,7
Акролеїн	10,4
Н-гексан	36,3

Компоненти	C, мг/г
Метилциклопентан	37,8
Циклогексан	54,6
3-метилгептан	55,7
3,6-диметиллоктан	53,8
Альдегід бензойний	7,3

При промисловому виробництві ЛФМ вміст фталевих галогенангідридів у складі фарб досягає 20%. Дослідження показали, що їх добавки, як антипіренів у лакофарбові матеріали не впливають на якісний склад продуктів горіння, за винятком появи у них галогенфталевих ангідридів (табл. 3,4). В той

же час, зниження температури горіння лакофарбових матеріалів, як одного з позитивних протипожежних параметрів матеріалів, супроводжується наростанням в продуктах горіння концентрації монооксиду та зниженням концентрації діоксиду вуглецю (табл. 2,3).

Таблиця 3. Питомі кількісні рівні (C) виділення летких компонентів з фарби алкідної ПФ-115 з добавкою 20% ТХФА при горінні.

Компоненти	C, мг/г
Монооксид вуглецю	18,9
Діоксид вуглецю	224,0
3-метил-пентан	14,1
2,3-диметилбутан	36,8
Акролеїн	12,3
Н-гексан	38,5
Метилциклопентан	20,8
Циклогексан	35,4
3-метилгептан	25,8
3,6 диметиллоктан	14,7
Альдегід бензойний	3,2
Тетрахлорфталевий ангідрид	187,3

Таблиця 4. Питомі кількісні рівні (C) виділення летких компонентів з фарби алкідної ПФ-115 з добавкою 20% ТБФА при горінні.

Компоненти	C, мг/г
Монооксид вуглецю	20,2
Діоксид вуглецю	208,0
3-метил-пентан	13,6
2,3-диметилбутан	31,9
Акролеїн	11,6
Н-гексан	35,3
Метилциклопентан	18,9
Циклогексан	34,6
3-метилгептан	23,7
3,6-диметиллоктан	11,4
Альдегід бензойний	3,4
Тетрабромфталевий ангідрид	180,4

Оцінку токсичної дії складної паро-газової суміші продуктів горіння алкідних фарб ПФ-115 з зазначеним вмістом галоген-

фталевих ангідридів проводили за інтегральним показником –  $HC_{150}$  (табл. 5).

Таблиця 5. Інтегральні показники токсичності ( $HC_{150}$ ) алкідної фарби ПФ-115 з ангідрид галогенофталевами атипіренами.

Лакофарбові матеріали	$HC_{150}$ , г/м <sup>3</sup>	t st. P
Алкідна фарба ПФ-115	102,04±2,56	
Алкідна фарба ПФ-115 + 20% тетрабромфталевого ангідриду	87,12±1,43	5.088<0.01
Алкідна фарба ПФ-115 + 20% тетрахлорфталевого ангідриду	84,04±0,91	6.625<0.01

Результати досліджень свідчать про те, що ангідридгалогенофталеві антипірени збільшують токсичність продуктів горіння лакофарбового матеріалу, причому з високою статистичною вірогідністю. Це можна пояснити комбінованою дією наростаючої в паро-газовій суміші концентрації монооксиду вуглецю в присутності галогенофталевих ангідридів, які не руйнуються в умовах полум'яного горіння.

Отже, слід відмітити, що гігієнічна проблема використання лакофарбових матеріалів та антипіренів в середовищі перебування людини є комплексною і не обмежується тільки оцінкою їхнього впливу на санітарно-гігієнічний стан повітряного середовища при звичайних умовах експлуатації. Ця

проблема є значно глибшою і в значній мірі торкається формуванням умов безпечного перебування людини в умовах виникнення пожеж на об'єктах, де вони використовуються.

Окрім того, на сьогодні в Україні вкрай важливого значення набула проблема утилізації промислових та побутових відходів, до яких відносяться і відходи лакофарбових виробництв та будівельної індустрії. Одним з поширених методів їх утилізації є метод спалювання. У зв'язку з цим, актуальним є питання санітарно-гігієнічної оцінки продуктів їх термічної утилізації з метою попередження негативного впливу на стан довкілля та здоров'я населення.

### Висновки

1. Продукти термічного розкладу галогенфталевих антипіренів (тетрабромфталевий, тетрахлорфталевий ангідриди) відносяться до 2 класу небезпеки (речовини високо небезпечні). Вони збільшують токсичність продуктів горіння лакофарбових матеріалів, хоча формально і не підвищують клас небезпеки самого матеріалу згідно класифікації ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ "Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения".

2. Підвищення токсичності продуктів горіння лакофарбових матеріалів з добавками галогенфталевих антипіренів виникає за рахунок наявності в паро-газовій суміші галогенфталевих ангідридів та зростання концентрації монооксиду вуглецю.

3. Добавки галогенфталевих антипіренів у лакофарбові матеріали суттєво не впливають на якісний склад продуктів горіння, за винятком появи в них галогенфталевих ангідридів. В той же час, зниження температури горіння лакофарбових матеріалів, як одного з позитивних протипожежних параметрів матеріалів, супроводжується наростанням в продуктах горіння концентрації монооксиду та зниженням концентрації діоксиду вуглецю, що можна пояснити неповним вигоранням в утвореній газовій фазі летких органічних компонентів.

4. З практичної точки зору вивчення токсичності продуктів горіння окремих лакофарбових матеріалів являє інтерес виключно у двох конкретних випадках – для екстремальних ситуацій, які можуть виникати на підприємствах і складах зберігання цих матеріалів та для розробки практичних еколого-гігієнічних заходів, які необхідно вирішувати при термічній утилізації їх відходів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Tsafack M.J. Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization (PIGP) / M.J. Tsafack, J. Levalois-Gretz-macher // Surface and Coatings Technology. 2006. – V.201. – P. 2599-2610.
2. Zhou W. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methylphenyl-silicone / W. Zhou, H. Yang // Thermochimica Acta. 2007. – V.452. – P. 43-48.
3. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) / Д.И. Леонова // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. – №3 (13). – С.117-128.
4. de Wit C.A. An overview of brominated flame retardants in the environment / C.A. de Wit // Chemosphere. 2002. – V.46. – P. 583-624.
5. Siddiqi M.A. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases / M.A. Siddiqi, R.H. Laessig, K.D. Reed // Clinical Medicine & Research. 2003. – V.1. – P. 281-290.
6. Costa L.G. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects / L.G. Costa, G. Giordano, S. Tagliaferri et.al. // Acta Biomed. 2008. – V.79. – P. 172-183.
7. Toms L.M. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air / L.M. Toms, L. Hearn, K. Kennedy et.al // Environ. Int. 2009. – V.35. – P. 864-869.
8. Leung A.O. Body burdens of polybrominated diphenyl ethers in childbearing-aged women at an intensive electronic-waste recycling site in China / A.O. Leung, J.K. Chan, G.H. Xing et.al // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2010. – V.17. – P. 1300-1313.
9. Talsness C.E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame-retardant additive in several consumer products / C.E. Talsness // Environ. Res. 2008. – V.108. – P. 158-167.
10. Williams A.L. The potential of selected brominated flame retardants to affect neurological development / A.L. Williams, J.M. De Sesso // J. Toxicol. Environ. Health. B. Crit Rev. 2010. – V.13. – P. 411-448.
11. Dirinck E. Obesity and persistent organic pollutants: possible obesogenic effect of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls / E. Dirinck, P.G. Jorens, A. Covaci et. al // Obesity (Silver Spring). 2011. – V.19. – P.709-714.

**ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ГАЛОГЕНФТАЛЕВЫХ АНТИПИРЕНОВ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Голиченков А.М.*

*Изучена токсичность продуктов термодеструкции галогенсодержащих антипиренов (тетрабромфталевый, тетрахлорфталевый ангидриды) и алкидных красок с антипиренами. Установлено, что тетрабромфталевый, тетрахлорфталевый ангидриды относятся ко 2 класса опасности (вещества высоко опасные) и достоверно увеличивают токсичность продуктов горения алкидных красок. Добавки антипиренов не влияют на качественный состав продуктов горения за исключением появления у них галогенфталевых ангидридов.*

**EVALUATION OF TOXICITY OF THERMAL DESTRUCTION GALOGENFTALEVIH  
FIRE RETARDANTS AND PAINTS AND VARNISHES**

*A.M. Golichenkov*

*Studied the toxicity of products is halogen-containing flame retardants (tetrabromftalevyj, tetrahlorftalevyj anhydrides) and alkyd paints with flame retardants. Found that tetrabromftalevyj,*

*tetrahalorftalevyj anhydrides belong to class 2 hazards (substances highly dangerous) and significantly increase the toxicity of combustion products of alkyd paints. Additive flame retardants do not affect the quality of the combustion products except for the appearance of anhydrous galogenftalevyh.*

## **АДАПТАЦІЙНА РЕАКЦІЯ ОРГАНІЗМУ НА РІВНІ ЦИКЛУ ТРИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПРИ ІНГАЛЯЦІЙНОМУ ЗАТРУСНІ ПРОДУКТАМИ ГОРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Ляшенко В.І., Голіченков О.М., Волощенко О.І., Кучеренко О.Ю., Уманець Г.П.  
ДУ "Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України", м. Київ*

**Вступ.** Пожежі завжди були природним, антропогенним та техногенним фактором, який супроводжував людство на усьому його історичному шляху, сіючи смерть та трагедії. Особливо небезпечними вони стали наприкінці минулого і на початку нового століть у зв'язку з інтенсивним впровадженням у будівництво, техніку та побут горючих та легкозаймистих полімерних матеріалів в місцях масового скупчення людей. Саме тут принагідно згадати трагічні події в Таїланді, які відбулися в жовтні 2013 року, коли згорів крупний торговий центр «Super Cheap», забравши життя десятків людей. Аналогічні трагічні події з людськими жертвами відбулися в лютому того ж року в багатоповерховій будівлі торгового центру в індійському штаті Західна Бенгалія, торговому центрі Tutuban Mall на Філіппінах, у торговому центрі Villagio Mall, розташованому в столиці Катару Дохе (2012 році), коли поряд з дорослими загинули й діти. Ілюстрацію цих трагедій можна продовжити прикладами з України (Дніпропетровськ, Сімферополь, 2012) та Росії (крупні пожежі з людськими жертвами в Москві, Санкт-Петербурзі, Уфі).

Серед причин загибелі людей на пожежах поряд з такими небезпечними факторами, як термічні опіки та механічні травми, водночас стоять хімічні фактори, які викликають отруєння чадним газом (монооксидом вуглецю) та леткими продуктами термічної деструкції полімерних будівельних матеріалів.

З'ясування адаптивних можливостей організму до виживання у цих складних ситуаціях є актуальним і своєчасним, оскільки, поглиблене розуміння адаптаційних механі-

змів дасть можливість обґрунтування практичних клінічних заходів з метою їх застосування для поліпшення виходу організму з екстремального стану після інгальованого отруєння та з виниклої на цьому фоні гіпоксичної кризи.

В цьому адаптивному механізмі, який пов'язаний з метаболізмом кисню, тісно переплітаються процеси детоксикації хімічних чинників та циклу трикарбонних кислот (ЦТК, цикл Кребса), як головного джерела постачання окисно-відновних елементів (електронів та протонів) в ланцюг передачі електронів (ЛПЕ), який забезпечує механізм кисневого дихання організму.

Доказом того, що детоксикація екзогенних хімічних сполук в організмі супроводжується розвитком гіпоксичних процесів в організмі є наступні факти. Відомо, що молекулярний кисень в триплетному стані інертний і не здатен до взаємодії з екзогенними хімічними сполуками. Реакційно здатним він стає тільки в синглетному стані, що досягається в організмі завдяки ферментним системам його відновлення. До таких належить мікросомальна монооксигеназна система, яка локалізована в мембранах гладкого ендоплазматичного ретикулума. Вона каталізує відновлення одного атома молекули кисню з утворенням води та включенням другого атома кисню в екзогенну хімічну сполуку, що потрапляє в організм. Ця система включає два електронно-транспортні ланцюги, перший з яких складається з двох ферментів: НАДФН-Р<sub>450</sub> редуктази (НАДФ-нікотинамідаденін-динуклеотидфосфат) та цитохрома Р<sub>450</sub>, другий включає фермент НАДН-цитохром-*b*<sub>5</sub> редуктазу (НАДН-