

УДК 614.841.13:678

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Соколик Г.А., к.х.н., Лейнова С.Л., к.х.н., Свирщевский С.Ф., Рубинчик С.Я., Клевченя Д.И., Гулевич А.Л., д.х.н., профессор

Белорусский государственный университет
e-mail: sokolikga@mail.ru

Проведена апробация моделей, представленных в литературе и рекомендованных для оценки токсичности продуктов горения по составу газовой фазы, образующейся при термическом разложении полимерных материалов. Разработана и апробирована собственная модель для расчета показателя токсичности продуктов горения по составу газовой фазы для материалов, изготовленных на основе целлюлозы, поликарбоната, полиэтилена, полистирола, полипропилена, поливинилацетата, полиуретана, полиамида, полиамидных и эпоксидных смол.

The approbation of the models presented in the literature and recommended for assessment the toxicity of combustion products on the composition of the gas phase formed at thermal decomposition of polymeric materials has been carried out. The own model to calculate the toxicity of combustion products of gas phase composition for materials produced by cellulose, polycarbonate, polyethylene, polystyrene, polypropylene, polyvinyl acetate, polyurethane, polyamide, polyamide and epoxy resins are designed and tested.

(Поступила в редакцию 15 апреля 2010 г.)

Развитие химической отрасли, рост объема и номенклатуры новых материалов позволили значительно расширить ассортимент строительной и отделочной продукции. Решение вопроса о возможности использования полимерных материалов допустимо только после проведения контроля их качества. При этом должны быть исследованы не только физико-химические свойства выпускаемой продукции, но и оценена их безопасность для людей, в том числе, и пожарная, которая характеризуется воспламеняемостью, горючестью, дымообразованием и токсичностью продуктов горения. Оценка токсичности продуктов горения является одной из наиболее сложных как при проведении испытаний, так и при интерпретации полученных результатов.

Данные о токсичности продуктов горения необходимы при решении вопросов о возможности безопасного использования материалов в различных жилых и общественных сооружениях, на транспорте, а также при разработке технологии производства материалов, которая должна учитывать область применения готовой продукции. Однако оперативно получить такие данные, не замедляя выход товара на рынок и не останавливая производственный цикл, не всегда представляется возможным.

Существует два подхода к исследованию токсичности продуктов горения. Один из них – биологический, в котором суммарный токсический эффект продуктов горения определяется при непосредственном их воздействии на подопытных животных (крыс, мышей). К существенным недостаткам этого метода относятся массовое расходование животных и длительные сроки экспериментов (около 3 недель). Второй, активно развивающийся в различных странах, – расчетно-экспериментальный, основанный на использовании расчетных моделей для определения токсичности продуктов горения по составу газовой смеси, образующейся при горении материалов. На сегодняшний день в Республике Беларусь токсичность продуктов горения материалов определяется биологическим методом в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

Сущность биологического метода определения показателя токсичности заключается в сжигании исследуемого материала в камере сгорания при заданной плотности теплового потока и выявлении зависимости летального эффекта газообразных продуктов горения от массы материала, отнесенной к единице внутреннего объема установки.

Полученный ряд значений зависимости летальности от относительной массы материала используется для расчета показателя токсичности. Показатель токсичности продуктов горения H_{CL50} – это отношение массы материала к объему замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных (погибших во время экспозиции и в течение последующих 2 недель):

$$H_{CL50} = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где m – масса испытываемого образца, г;

V – внутренний объем установки (объем замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных), м³.

Разработка расчетно-экспериментального метода для его дальнейшего использования в нашей республике требует, в первую очередь, решения двух задач:

- накопление экспериментальных данных о составе газовой смеси, образующейся при горении материалов, и о токсичности продуктов горения этих материалов, определенной биологическим методом;
- создание моделей для определения токсичности продуктов горения по составу газовой смеси для отдельных групп материалов, отличающихся исходным составом.

Для решения этих задач была изготовлена установка, конструкция которой позволяет, наряду с определением показателя токсичности продуктов горения биологическим методом в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89, исследовать состав образующейся при горении газовой смеси. Состав смеси анализировался по разработанной нами методике, которая включает в себя три стадии – определение содержания газов инструментальными методами (традиционные газоанализаторы и Система мониторинга выбросов Opsis), стадию отбора газовой смеси и определение содержания газов химико-аналитическими методами (спектрофотометрические и потенциометрические).

Было проанализировано более 260 различных материалов, классифицированных по имеющейся информации о химическом составе веществ, являющихся у них базовыми. Для исследования были отобраны и объединены в группы материалы, основой которых являлись целлюлоза, поликарбонат, полиэтилен, полистирол, полипропилен, поливинилацетат, полиуретан, полиамид, полиамидные и эпоксидные смолы.

Сущность описанных в литературе расчетно-экспериментальных методов заключается в расчетном определении ожидаемого токсического эффекта по полученным данным о составе газовой смеси.

Показатель токсичности продуктов горения по составу газовой смеси (H_{CL50p}) рассчитывают по формуле:

$$H_{CL50p} = \frac{m}{FED \cdot V}, \quad (2)$$

где m – масса образца, г;

V – внутренний объем установки, м³;

FED – фракционная эффективная доза.

Принцип оценки FED [2, 4] в самом общем случае основан на суммировании отношений концентрации каждого из анализируемых компонентов газовой смеси к той концентрации соответствующего компонента, которая вызывает гибель 50 % подопытных животных:

$$FED = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{HCl50,i}}, \quad (3)$$

где C_i – концентрация соответствующего компонента газовой смеси в объеме замкнутого пространства, ppm;

$C_{HCl50,i}$ – концентрация соответствующего компонента газовой смеси, вызывающая 50 %-ную смертность животных, ppm.

Если значение FED равно 1, то газовая смесь, образующаяся при термическом разложении образца, вызывает гибель 50 % подопытных животных.

Фракционную эффективную дозу FED оценивают с использованием различных моделей. Модели, описанные в [1, 3, 4], представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Модели для определения токсичности продуктов горения, представленные в литературе

Модель	Расчетная формула	Компонент газовой смеси, C_i	Единица измерения, C_i
Модель 1 [4]	$FED = \sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}}$	CO, NO, NO ₂ , SO ₂ , HCN, HCl, HBr, HF, акролеин, формальдегид	ppm
Модель 2 [1]	$FED = \sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}}$	CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , SO ₂ , HCN, HCl, HBr, HF, акролеин, формальдегид	мг/м ³
Модель 3 [1]	$FED = \sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}} + \frac{21-[O_2]}{21-6,7}$	CO, CO ₂ , O ₂ , NO, NO ₂ , SO ₂ , HCN, HCl, HBr, HF, акролеин, формальдегид	мг/м ³ ; O ₂ в % об.
Модель 4 [4]	$FED = (\sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}}) \cdot V_{CO_2} + a$	CO, NO, NO ₂ , SO ₂ , HCN, HCl, HBr, HF, акролеин, формальдегид	ppm
Модель 5 [3, 4]	$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{21-[O_2]}{21-H_{CL50,O_2}} + \sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}}$	CO, CO ₂ , O ₂ , HCN, HCl, HBr	ppm; CO ₂ , O ₂ в % об.

При использовании указанных моделей 1–5 рекомендуется определять в образующейся при горении смеси и учитывать при расчетах содержание либо всех основных биологически активных и токсичных газов – CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, HCN, HCl, HBr, HF, акролеина и формальдегида, либо части из них [1, 3, 4]. Значения $H_{CL50,i}$, рекомендованные для использования в моделях, представленных в [1, 3, 4], были определены для каждого отдельного газа статистически из независимых экспериментов, в которых учитывали смертность подопытных животных, которая наступала в течение 30-минутной экспозиции соответствующим токсичным газом и в течение 14 дней после экспозиции.

При подтверждении расчетных значений показателя токсичности биологическим методом должны быть использованы именно те подопытные животные (мыши или крысы), для которых приведены значения $H_{CL50,i}$ в расчетных моделях (в моделях 1, 4 и 5 [1, 3, 4] эти значения приведены для крыс, в моделях 2, 3 [1] – для мышей).

Нормативные документы Республики Беларусь (ГОСТ 12.1.044-89) предусматривают определение токсичности продуктов горения биологическим методом с использованием белых мышей. Поэтому апробация моделей, представленных в литературных источниках, осуществлялась с использованием значений H_{CL50} , полученных для белых мышей, что позволяло сопоставлять расчетные значения показателя токсичности с результатами, полученными биологическим методом в соответствии с нормативными документами РБ.

Работа с белыми мышами не требует таких существенных экономических вложений, учитывая их содержание и кормление, как работа с крысами. Кроме того, эксперименты с крысами технически более сложные и опасные.

Анализ результатов определения показателя токсичности и группы токсичности продуктов горения, полученных биологическим методом и по моделям, описанным в литературе, показал, что расчетные значения показателя токсичности всегда были ниже, чем значения, полученные с использованием подопытных животных. Следствием этого явилось то, что группа токсичности продуктов горения испытываемых материалов во многих случаях оказывалась более высокой (т. е. продукты горения более токсичны), чем та, к которой были отнесены данные материалы при использовании результатов, полученных биологическим методом.

В табл. 2 показана доля совпадений значений групп токсичности, определенных по показателям токсичности, рассчитанным по различным моделям, со значениями групп токсичности, определенными биологическим методом.

Таблица 2 – Доля совпадений значений групп токсичности, определенных по расчетным и биологическим значениям показателей токсичности

Основа материала	Доля совпадений, %			
	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4
Целлюлоза	12,5	8,3	0	12,5
Поликарбонат	20,0			0
Полиэтилен	27,3		18,2	27,3
Полистирол	23,2	18,3	7,3	23,2
Полипропилен	0			
Поливинилацетат	12,5			
Полиуретан	60,0	53,3	33,3	60,0
Полиамид	14,3		0	14,3
Полиамидные и эпоксидные смолы	33,3		16,7	33,3

Как видно из данных, представленных в табл. 2, ни одна из описанных в литературе моделей не дает удовлетворительного результата по совпадению расчетных значений показателя токсичности со значениями, полученными биологическим методом. Наибольшее число совпадений при определении показателя токсичности двумя способами было получено для материалов, изготовленных на основе полиуретана (33–60 %). Для других видов исследованных материалов (изготовленных на основе поликарбоната, целлюлозы, полиамида, поливинилацетата, полистирола, полиэтилена, полиамидных и эпоксидных смол) число таких совпадений значительно меньше (0–27 %).

Вполне возможно, что такое несоответствие значений групп токсичности является следствием того, что:

– в модели 1 учитывается содержание в газовой смеси основных токсичных газов – CO, NO, NO₂, SO₂, HCN, HCl, HBr, HF, акролеина и формальдегида, однако не учитывается содержание CO₂ и O₂;

– в модели 2, помимо перечисленных газов, учитывается еще и присутствие CO₂ как отдельного компонента газовой смеси, но отсутствует учет влияния недостатка кислорода на токсический эффект;

– модель 3, как и модели 1 и 2, не учитывает влияние содержания в смеси CO₂ ни на суммарный токсический эффект, ни на токсичность CO;

– в работе [4], описывающей модель 4, отсутствуют сведения о том, как и для каких подопытных животных были получены коэффициенты, с помощью которых оценивался эффект гипервентиляции, зависящий от изменения концентрации CO₂, и прямой токсический эффект, обусловленный CO₂;

– модель 5 учитывает тот факт, что токсичность CO изменяется по мере возрастания содержания в газовой смеси концентрации CO₂, однако не учитывает вклад NO, NO₂, SO₂, HF, акролеина и формальдегида; кроме того, значения коэффициентов, отражающих изменение токсического эффекта CO в зависимости от содержания в газовой смеси CO₂, оценены для крыс.

Нами было замечено, что токсический эффект CO для мышей также увеличивается по мере возрастания в газовой смеси концентрации CO₂, т. е. наблюдается зависимость, аналогичная той, которая зарегистрирована при исследовании совместного токсического воздействия CO и CO₂ на крыс, описанная в модели 5 [3, 4]. Аналогичной зависимости между увеличением содержания CO₂ и изменением смертности животных при различном содержании в газовой смеси других токсичных газов не наблюдалось [5]. Из этого следует, что при разработке собственной модели необходимо было учитывать изменение токсического эффекта CO в зависимости от содержания в газовой смеси CO₂, как предлагается в модели 5, а не для всех газов, как предлагается в модели 4. Поскольку представленные в литературе коэффициенты, отражающие изменение токсического эффекта CO в зависимости от содержания CO₂, оценены для крыс [3, 4], то были получены аналогичные коэффициенты для белых мышей.

Обобщая изложенные сведения, можно констатировать некоторые различия в подходах к оценке токсичности продуктов горения по составу газовой смеси. Сущность одних моделей сводится к простому суммированию отношений экспериментально установленных концентраций основных компонентов смеси продуктов горения к такой их концентрации, которая обеспечивает 50 %-ную смертность животных. Для реализации других необходимы более глубокие знания токсикологических закономерностей. Предложенные модели различаются по степени сложности и требуемому уровню обеспечения исходными данными, но во всех рассмотренных моделях прослеживается общий принцип их разработки: прогнозируемый токсический эффект летучих веществ, выделяющихся при горении полимерных материалов (даже в моделях 4 и 5), основан на аддитивности воздействия основных токсичных газов [2, 4].

На основании результатов, полученных при апробации моделей, описанных в литературе, нами была разработана собственная модель (модель 6) для определения показателя токсичности продуктов горения расчетно-экспериментальным методом, в которой учитывается содержание CO, CO₂, HCN, NO_x, SO₂, HCl, HBr, HF, формальдегида и акролеина, а также концентрация O₂, и тот факт, что токсичность CO изменяется по мере возрастания содержания в газовой смеси CO₂.

Предлагаемая нами модель оценки токсичности продуктов горения полимерных веществ и материалов по количественному составу газовой смеси – модель 6 – имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 FED = & \frac{a_m[\text{CO}]}{[\text{CO}_2] - b_m} + \frac{21 - [\text{O}_2]}{21 - H_{CL50, \text{O}_2}} + \frac{[\text{HCN}]}{H_{CL50, \text{HCN}}} + \frac{[\text{HCl}]}{H_{CL50, \text{HCl}}} + \\
 & + \frac{[\text{HBr}]}{H_{CL50, \text{HBr}}} + \frac{[\text{HF}]}{H_{CL50, \text{HF}}} + \frac{[\text{SO}_2]}{H_{CL50, \text{SO}_2}} + \frac{[\text{N}_x\text{O}_y]}{H_{CL50, \text{N}_x\text{O}_y}} + \frac{[\Phi]}{H_{CL50, \Phi}} + \frac{[\text{A}]}{H_{CL50, \text{A}}},
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

где [CO], [HCN], [HCl], [HBr], [HF], [SO₂], [N_xO_y], [Φ] (формальдегид), [A] (акролеин) – концентрации соответствующих компонентов газовой смеси в объеме замкнутого пространства, ppm;

$H_{CL50,i}$ – концентрация соответствующего компонента газовой смеси, вызывающая 50 %-ную смертность животных, ppm (или % об.);

$[CO_2]$, $[O_2]$ – концентрации соответствующих компонентов газовой смеси в объеме замкнутого пространства, % об.;

a_m , b_m – коэффициенты, отражающие изменение токсического эффекта CO, в зависимости от концентрации CO₂ в газовой смеси (при использовании в качестве подопытных животных мышей $a_m = -21,05$; $b_m = 134\ 864$).

В табл. 3 показана доля совпадений значений групп токсичности, определенных по показателям токсичности, рассчитанным по модели 6, со значениями групп токсичности, определенными по биологическим показателям.

Таблица 3 – Доля совпадений значений групп токсичности, определенных по расчетным и биологическим значениям показателей токсичности

Основа материала	Доля совпадений, %
Целлюлоза	66,7
Поликарбонат	100,0
Полиэтилен	54,5
Полистирол	90,2
Полипропилен	75,0
Поливинилацетат	87,5
Полиуретан	86,7
Полиамид	100,0
Полиамидные и эпоксидные смолы	

Использование для расчетов модели 6 во многих случаях приводит к получению либо таких же значений показателей токсичности, какие были получены биологическим методом, либо более низких, как и при использовании других моделей. При этом доля несовпадений значений групп токсичности, определенных по расчетным значениям показателя токсичности с использованием модели 6, и биологическим значениям показателей токсичности, значительно меньше. Для некоторых видов материалов (изготовленных на основе поликарбоната, полиамида, полиамидных и эпоксидных смол) наблюдалось стопроцентное совпадение значений групп токсичности. Таким образом, можно утверждать, что определение токсичности продуктов горения по составу газовой смеси с помощью расчетных моделей обеспечивает более жесткий контроль токсичности продуктов горения, чем биологический метод.

Несовпадения групп токсичности, полученных по модели 6 и биологическим методом, как правило, имеют место либо при испытаниях сложных, многокомпонентных материалов (как, например, материалов, изготовленных на основе целлюлозы), либо в том случае, когда значение показателя токсичности, полученного биологическим методом, находится на границе двух групп (как, например, для материалов, изготовленных на основе полиэтилена).

Таким образом, при сложном и многокомпонентном составе материалов, использование расчетных моделей в некоторых случаях может приводить к получению искаженных результатов, и поэтому полный отказ от работы с подопытными животными не представляется возможным. Исходя из этого, создаваемый нами метод, основанный на разработанной модели, должен учитывать возможность подтверждения результатов, полученных расчетно-экспериментальным методом, результатами, полученными в испытаниях на животных.

Согласно [4] значения FED при применении расчетных моделей должны быть в пределах 0,5–1,5. При одних и тех же условиях проведения опытов, обеспечивающих 50 %-ную смертность подопытных животных в биологическом эксперименте, при апробации моделей 1–3 полученные величины FED для большинства исследованных материалов превышали значение, равное 1,5. Значения FED для модели 4 также были выше 1,5, несмотря на наличие

поправочных коэффициентов, учитывающих эффект гипервентиляции, зависящий от изменения концентрации CO_2 . Такие высокие значения FED , вероятно, обусловлены тем, что данные модели не учитывают того факта, что токсический эффект CO изменяется в зависимости от концентрации в газовой смеси CO_2 (для других основных токсичных газов такая зависимость не была замечена).

Учет в нашей модели 6 содержания в газовой смеси основных токсичных газов (CO , NO , NO_2 , SO_2 , HCN , HCl , HBr , HF , акролеин и формальдегид), недостатка кислорода и того факта, что токсический эффект CO зависит от содержания в газовой смеси CO_2 , обеспечивает наилучшую сходимость результатов, полученных при использовании этой модели, с результатами, полученными биологическим методом. Значения FED , полученные по данной модели, были в пределах 0,8–1,3.

Ранее в [2, 6, 7] высказывались опасения, связанные с тем, что использование расчетно-экспериментального метода будет приводить к получению более высоких значений показателя токсичности, чем использование биологического метода, в результате чего по токсичности продуктов горения материалы будут отнесены к менее опасным. Проведенная нами работа по сопоставлению значений, полученных биологическим методом, и апробации различных моделей с использованием данных о составе газовой смеси, при которой проводилась экспозиция подопытных животных, впервые показала, что такие опасения необоснованны.

Таким образом, при необходимости быстрого принятия решения о возможности использования того или иного материала применение расчетных моделей для определения их пожарной или экологической опасности является допустимым и надежным способом оценки. Однако определение такой опасности с помощью моделей, описанных в литературе, может привести к не всегда оправданному ограничению области применения некоторой готовой продукции, снижению потребительского спроса на нее и однообразию выпускаемых изделий. Созданная нами модель для определения показателя токсичности продуктов горения по составу газовой смеси обеспечивает получение результатов, которые наиболее близки к результатам, полученным биологическим методом, и ее использование не приводит к снижению контролируемых критериев опасности. Тем не менее, нельзя не согласиться с утверждениями, выдвинутыми в работе [2], где указывается, что расчетное значение показателя токсичности продуктов горения должно обязательно подтверждаться в биологическом эксперименте.

Разработанная модель будет положена в основу создания отвечающего международным требованиям расчетно-экспериментального метода определения токсичности продуктов горения различной продукции, как выпускаемой в республике, так и ввозимой на ее территорию, а также для контроля токсичности продуктов горения отходов производства действующих предприятий. Для практического использования данного метода необходимо разработать методики определения токсичности продуктов горения по составу газовой смеси для материалов, изготовленных на различной основе, применение которых позволит существенно сократить сроки испытаний, минимизировать использование подопытных животных, проводить испытания материалов различного состава на современном научно-техническом уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иличкин, В.С. Определение показателя токсичности продуктов горения материалов экспериментально-расчетным методом / В.С. Иличкин [и др.] // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов – 2005. – № 3. – С. 29–34.
2. Иличкин, В.С. Токсичность продуктов горения полимерных материалов. Принципы и методы определения / В.С. Иличкин. – СПб. : Химия, 1993. – 133 с.
3. Determination of the lethal toxic potency of fire effluents: ISO/TR 9122-5:1993 (E). Toxicity testing of fire effluents. – Part 5 : Prediction of toxic effects of fire effluents. – Switzerland : International Organization for Standardization, 1993. – 16 с.
4. Determination of the lethal toxic potency of fire effluents : ISO 13344:1996. – Switzerland : International Organization for Standardization, 1996. – 12 с.

5. Соколик, Г.А. Состав и токсичность газовой фазы, образующейся при термическом разложении материалов, изготовленных на различной основе / Г.А. Соколик [и др.] // Чрезвычайн. ситуации : предупреждение и ликвидация. – 2009. – №2 (26). – С. 49–57.
6. Шафран, Л.М. Гармонизация методов оценки токсичности продуктов горения полимеров с международными требованиями / Л.М. Шафран, И.А. Харченко // Сучасні проблеми токсикології. – 2003. – № 3. – С. 1–10.
7. Смирнов, Н.В. Оценка токсичности продуктов горения строительных материалов / Н.В. Смирнов, А.А. Зайцев // Чрезвычайн. ситуации : предупреждение и ликвидация : сб. тезисов докл. II Междунар. науч.-практ. конференции, Минск, 23–25 июля 2003 г. : в 2 ч. / НИИ пожар. безопасн. и проблем чрезвычай. Ситуаций ; редкол. : А.Н. Кудряшов [и др.]. – Ч. 1. – Минск : Изд. центр БГУ, 2003. – С. 232–234.