

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2022

Шишонок М.Ф., Карманов Е.Ю., Уколов А.И., Земляной А.В., Ерунова Н.В., Николаев А.И., Бородавко В.К., Дулов С.А., Радиллов А.С.

Исследование токсичности продуктов горения полимерных материалов с применением хромато-масс-спектрометрии

ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация

Введение. Проведение исследований токсичности продуктов горения (H_{CL50}) полимерных материалов: эпоксидного клея марки ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД согласно ГОСТ с дополнительным применением газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Цель исследования. Экспериментальное исследование токсичности продуктов горения (H_{CL50}) полимерных материалов в различных режимах термоокислительной деструкции: эпоксидного клея марки ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД, а также проведение обзорного масс-спектрометрического анализа продуктов термоокислительной деструкции.

Материал и методы. Исследования проводились согласно ГОСТ 12.1.044-89. Оборудование: установка «Токсичность», газоанализатор «Инфракар М2.01», хромато-масс-спектрометрический приборный комплекс Focus GC с масс-спектрометром DSQ II (фирма Thermo Scientific, США), автоматический анализатор газов крови, электролитов и оксиметрии Nova Medical Stat Profile Model CCX (США). Забор крови проводили в капилляры «Stat Profile Critical Care Express Capillary Tube 230 μ L with Na Heparin» LOT 107669, CO₂ – камера.

Результаты. В ходе исследований продуктов газовой выделения полимерных материалов с использованием экспозиционной камеры и газового хроматомасс-спектрометра установлено значительное повышение токсичности (в 4,8 раза) выделяющейся из эпоксидного клея ЭК-5Т смеси химических веществ при переходе от термоокислительного разложения (тления) к пламенному горению. Показатель токсичности продуктов горения компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД в тех же условия повышается в 1,8 раза. Установлена линейная зависимость процента летальности лабораторных животных от интегрального показателя токсичности продуктов горения.

Ограничения исследования. Исследования токсичности продуктов горения были проведены на неметаллических материалах: эпоксидный клей ЭК-5Т, компаунд ЭЛПЛАСТ-180ИД. Данные материалы планируют применять в герметично-замкнутых объектах ВМФ.

Заключение. Показана целесообразность применения газовой хроматомасс-спектрометрии для оценки комбинированного действия продуктов горения.

Ключевые слова: продукты горения полимерных материалов; монооксид углерода; газовая хромато-масс-спектрометрия; эпоксидный клей; компаунд

Соблюдение этических стандартов. Этические стандарты соблюдены в соответствии с правилами надлежащей лабораторной практики.

Для цитирования: Шишонок М.Ф., Карманов Е.Ю., Уколов А.И., Земляной А.В., Ерунова Н.В., Николаев А.И., Бородавко В.К., Дулов С.А., Радиллов А.С. Исследование токсичности продуктов горения полимерных материалов с применением хромато-масс-спектрометрии. *Токсикологический вестник*. 2022; 30(3): 167-176. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-3-167-176>

Для корреспонденции: Шишонок Максим Фёдорович, младший науч. сотр. ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: 8ambulance@mail.ru

Участие авторов: Шишонок М.Ф., Карманов Е.Ю. – сбор и обработка материала, написание текста; дизайн исследования, редактирование; Николаев А.И., Ерунова Н.В., Бородавко В.К. – написание текста, редактирование; Уколов А.И. – анализ результатов, обоснование и расчёт интегральной оценки, редактирование; Дулов С.А., Радиллов А.С. – концепция работы.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила в редакцию: 20 апреля 2022 / Принята в печать: 25 мая 2022 / Опубликовано: 30 июня 2022

Shishonok M.F., Karmanov E.Y., Ukolov A.I., Zemlyanoi A.V., Yerunova N.V., Nikolaev A.I., Borodavko V.K., Dulov S.A., Radilov A.S.

Study of the toxicity of combustion products of polymer materials using chromatomass spectrometry

FSUE "Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology", FMBA of Russia, g.p. Kuzmolovskii, 188663, Leningrad region, Russian Federation

Introduction. Carrying out studies of the toxicity of combustion products (HCL₅₀) of polymer materials: epoxy glue grade EK-5T and compound ELPLAST-180ID according to GOST with the additional use of gas chromatography with mass selective detection.

Objective. Experimental study of the toxicity of combustion products (HCL₅₀) of polymer materials in various modes of thermal oxidative degradation: epoxy glue grade EK-5T and compound ELPLAST-180ID, as well as a survey mass spectrometric analysis of products of thermal oxidative degradation.

Material and methods. The studies were carried out in accordance with GOST 12.1.044-89. Equipment: "Toxicity" unit, "Infracar M2.01" gas analyzer, Focus GC chromato-mass-spectrometric instrumental complex with DSQ II mass spectrometer (Thermo Scientific, USA), Nova Medical Stat Profile automatic analyzer of blood gases, electrolytes and oximetry Model CCX (USA). Blood sampling was carried out in capillaries "Stat Profile Critical Care Express Capillary Tube 230 µL with Na Heparin" LOT 107669, CO₂ chamber.

Results. In the course of studying the products of outgassing of polymer materials using an exposure chamber and a gas chromatomass spectrometer, a significant increase in toxicity (4.8 times) of a mixture of chemicals released from epoxy glue EK-5T during the transition from thermal-oxidative decomposition (smoldering) to flame combustion was established. The toxicity index of the combustion products of the ELPLAST-180ID compound under the same conditions increases by 1.8 times. A linear dependence of the percentage of lethality of laboratory animals on the integral indicator of the toxicity of combustion products has been established.

Limitations. Studies of the toxicity of combustion products were carried out on non-metallic materials: epoxy glue EK-5T, compound ELPLAST-180ID. These materials are planned to be used in hermetically sealed objects of the Navy.

Conclusion. The expediency of using gas chromatography-mass spectrometry for assessing the combined effect of combustion products is shown.

Keywords: combustion products of polymer materials; toxicity; carbon monoxide; GC-MS; epoxy glue

Compliance with ethical standards. Ethical standards are observed in accordance with the rules of good laboratory practice.

For citation: Shishonok M.F., Karmanov E.Y., Ukolov A.I., Zemlyanoi A.V., Yerunova N.V., Nikolaev A.I., Borodavko V.K., Dulov S.A., Radilov A.S. Study of toxicity of Combustion Products of Polymer Materials using Chromatomass Spectrometry. *Toksikologicheskiy vestnik (Toxicological Review)*. 2022; 30(3): 167-176. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-3-167-176> (in Russian)

For correspondence: Maxim F. Shishonok, junior researcher FSUE "Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology", FMBA of Russia, g.p. Kuzmolovskii, 188663, Leningrad region, Russian Federation. E-mail: 8ambulance@mail.ru

Information about authors:

Nikolaev A.I., <https://orcid.org/0000-0002-6223-8589>
Zemlyanoi A.V., <https://orcid.org/0000-0001-8055-2291>
Ukolov A.I., <https://orcid.org/0000-0002-2911-1260>
Dulov S.A., <https://orcid.org/0000-0002-6223-8589>
Radilov A.S., <https://orcid.org/0000-0002-6223-8589>

Authors contribution: Shishonok M.F., Karmanov E.Yu. – collection and processing of material, text preparation; research design, editing; Nikolaev A.I., Yerunova N.V., Borodavko V.K. – text preparation, editing; Ukolov A.I. – analysis of the results, justification and calculation of the integral assessment, editing; Dulov S.A., Radilov A.S. – the concept of work.

Conflict of interest. The authors declare that there is no conflict of interest.

Funding. The study had no sponsorship.

Received: April 20, 2022 / Accepted: May 25, 2022 / Published: June 30, 2022

Введение

Согласно заявлению министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, в 2020 г. в России зарегистрировано 439 100 пожаров, на которых погибло более 8 тыс. человек. Причиной гибели 70% людей из общего числа погибших явилось отравление продуктами горения [1].

Центр пожарной статистики Международной ассоциации пожарных и спасательных служб в течение 20 лет ежегодно обобщал статистические данные 27 стран мира. В этих странах ежегодно регистрировались 3,1–4,5 млн пожаров, при которых погибали 24–62 тыс. человек. Всего за 20 лет в этих странах жертвами 80 млн пожаров стал почти 1 млн человек.

По мнению ряда авторов, основным или одним из основных поражающих факторов, действующих на людей при пожарах, являются токсические вещества – продукты горения и термоокислительного разложения неметаллических материалов. Современные методы количественного химического анализа, выявляют в продуктах горения десятки и сотни индивидуальных химических соединений [2, 3]. Следует отметить, что в современных условиях произошло видоизменение качественно-количественного состава газовой среды пожара за счет продуктов термодеструкции [4].

На пожаре можно выделить три основные группы поражающих факторов: термический, химический и низкое парциальное давление кислорода во вдыхаемом воздухе. Наибольшее количество погибших на пожаре связано с вдыханием дыма и токсичных продуктов горения. В клинических ретроспективных исследованиях было установлено, что на пожаре 25% пострадавших погибает от термической травмы, 25% – от сочетанного термохимического фактора и 50% – от ингаляции токсичных продуктов горения. Знание механизмов токсического действия токсичных компонентов горения и закономерностей формирования иницируемого ими токсического процесса необходимо не только для современной диагностики и качественного оказания медицинской помощи пострадавшим, но и для предупреждения возможных отдаленных последствий [5].

Многие авторы, характеризуя токсичность газовой среды пожара, отмечают, что идентифицируемые современными методами химического анализа продукты горения различаются по механизму токсического действия и биологической активности. При этом токсический эффект газовой среды пожара определяется как концентра-

Таблица 1 / Table 1

Классификация материалов по величине показателя токсичности продуктов горения Classification of materials according to the value of the toxicity index of combustion products

Класс опасности	H_{CL50} , г/м ³ , при времени экспозиции, мин			
	5	15	30	60
Чрезвычайно опасные	до 25	до 17	до 13	до 10
Высокоопасные	25–70	17–50	13–40	10–30
Умеренно опасные	70–210	50–150	40–120	30–90
Малоопасные	Свыше 210	Свыше 150	Свыше 120	Свыше 90

цией различных компонентов, так и их комбинированным воздействием на жизненно важные системы и органы человека [2]. Характер воздействия может существенно различаться в зависимости от следующих факторов:

- химическая природа продуктов горения, физико-химические свойства действующих веществ и их токсичность;
- интенсивность воздействия продуктов горения, т.е. фактические значения концентраций компонентов продуктов горения;
- продолжительность воздействия продуктов горения.

Основным химическим фактором, вызывающим гибель при пожаре, является монооксид углерода (СО, угарный газ). Механизм токсического действия СО исследован достаточно подробно и детально описан в работе Л.А. Тиунова и В.В. Кустова [6]. Сопутствующие продукты горения могут оказывать комбинированное воздействие. Так, примеси, усиливающие токсическое действие СО, образующиеся при горении и отличающиеся различными механизмами токсического действия, – это оксиды азота, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, аммиак, фосген, ароматические углеводороды, сернистый ангидрид и другие. Без целенаправленных исследований по изучению качественно-количественного состава газовой среды, образующейся при горении полимерных материалов, выявлению ведущих токсикантов, невозможно прогнозировать токсичность продуктов горения.

В России в строительстве используются материалы, прошедшие исследования в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89. Полимерные материалы по величине показателя токсичности продуктов горения (H_{CL50}) разделены на 4 класса опасности (табл. 1) [7].

Цель исследования – экспериментальное определение показателя токсичности продуктов горения перспективных полимерных материалов – эпоксидного клея марки ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД, а также проведение обзорного масс-спектрометрического анализа газовой среды при различных плотностях теплового потока (тление, горение). Данные материалы планируется использовать в герметично замкнутых объектах.

Материал и методы

Эпоксидный клей марки ЭК-5Т представляет собой терморезистивную композицию холодного отверждения на основе эпоксидных смол и отвердителей. Применяется для склеивания полюсных шайб гидрогенераторов и других изделий из стеклопластиков, эксплуатируется при температуре от -60 до $+150$ °С, а также для склеивания металлических поверхностей (сталь-сталь, сталь-латунь, латунь-латунь) в электрических машинах.

Двухкомпонентный электроизоляционный пропиточный компаунд ЭЛПЛАСТ-180ИД представляет собой раствор ненасыщенного олигоэфиримида и аддитивов в олигоэфиракрилате. Предназначен для использования в системах электроизоляции.

Для экспериментального определения токсичности продуктов горения образцов клея марки ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД использовали белых беспородных мышей массой 19–22 г, содержащихся на стандартном пищевом рационе в условиях вивария. Ингаляционную интоксикацию экспериментальных животных осуществляли статическим способом на лабораторной установке для определения показателя токсичности [7]. Установка «Токсичность» позволяет при постоянном размере испытуемого образца получать различные токсические эффекты путем изменения внутреннего объема камеры в пределах 100 до 200 дм³ и равномерного распределения в её объеме газообразных продуктов горения. Контроль теплового воздействия на образец материала по плотности падающего теплового потока осуществляли с помощью многоканального прибора для измерения и регулирования температуры «Термодат-13КХЗ».

Термоокислительную деструкцию образцов клея марки ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД проводили при плотности теплового потока $36,8 \pm 0,8$ кВт/м² (окислительное разложение без пламени) и $45,8 \pm 0,8$ кВт/м² (окислительное разложение с воспламенением образца), время тер-

моокислительного разложения – 20 мин. Воздействие продуктов горения на подопытных животных начинали после полного термического разложения исследуемого материала, длительность экспозиции животных – 30 мин. Наблюдение за выжившими животными осуществляли в течение 14 сут.

Непрерывный анализ газовой среды, образовавшейся в результате термоокислительной деструкции материалов, осуществляли при помощи проточного газоанализатора «Инфракар М2.01». Прибор позволяет в режиме реального времени количественно измерять концентрации компонентов: СО (от 0 до 5 об.%), СО₂ (от 0 до 16 об.%), О₂ (от 0 до 21 об.%).

Для комплексной оценки химического состава летучих органических соединений после термоокислительной деструкции компаунда использовали хромато-масс-спектрометрический приборный комплекс Focus GC с масс-спектрометром DSQ II (фирма Thermo Scientific, США).

Режим газохроматографического разделения. Колонка PLOT Q, температура испарителя 150 °С, ввод пробы без деления потока, температурная программа: начальная температура колонки 50 °С (2 мин), скорость подъёма температуры 10 °С/1 мин, конечная температура 230 °С (5 мин), газ-носитель – гелий. Скорость потока через колонку 2 см³/мин. Температура интерфейса 200 °С, температура детектора 200 °С.

Масс-спектрометрический анализ. Энергия ионизации 70 эВ, режим сканирования по полному ионному току (диапазон m/z от 70 до 600). Идентификация компонентов проб осуществлялась с помощью компьютерного библиотечного поиска с помощью программы AMDIS с подключенной библиотекой масс-спектров NIST. Версия MS Search 2.4.

Для установления качественного и количественного состава продуктов горения исследуемых образцов были отобраны пробы газовой среды в режиме пламенного горения и тления эпоксидного клея и компаунда. Отбор проб осуществляли из экспозиционной камеры газоплотным шприцем. Для оценки возможности ингаляционного отравления продуктами горения (за исключением СО), была введена величина N (кратность среднесмертельной концентрации), рассчитываемая как отношение концентрации i -го компонента в экспозиционной камере (C^i , мг/м³) к среднесмертельной концентрации i -го компонента (LC^i_{50} , мг/м³).

$$N = \frac{C^i}{LC^i_{50}}, \quad (1)$$

Таблица 2 / Table 2

Токсичность продуктов окислительной термодеструкции образцов эпоксидного клея ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД при плотности падающего теплового потока 36,8 кВт/м² (тление) и 45,8 кВт/м² (пламенное горение) для белых мышей (n = 8)

Toxicity of products of oxidative thermal degradation of samples of epoxy glue EK-5T and compound ELPLAST-180ID at an incident heat flux density of 36.8 kW/m² (smoldering) and 45.8 kW/m² (flaming combustion) for white mice (n = 8)

Материал	Режим термодеструкции, кВт/м ²	m/V, г/м ³	Концентрация СО, об.%	Концентрация СОHb в крови, %	Летальность, %
Эпоксидный клей ЭК-5Т	36,8	29,8	0,09	–	0,0
		51,4	0,14	54,2±2,4	12,5
		94,3	0,22	65,3±3,1	37,5
		124,5	0,22	72,0±3,3	50
		132,1	0,24	78,1±1,9	62,5
	45,8	21,1	0,21	62,2±3,4	25
		25,1	0,29	79,2±3,4	62,5
		28,4	0,33	80,7±4,1	75
		31,5	0,38	77,4±5,3	87,5
		42,5	0,45	81,1±4,1	100
Компаунд ЭЛПЛАСТ-180ИД	36,8	40,7	0,21	–	0,0
		63,5	0,26	64,6±3,1	12,5
		73,1	0,28	69,2±4,1	25,0
		82,4	0,32	75,4±3,7	37,5
		93,8	0,33	78,2±2,8	75,0
	45,8	30,0	0,10	–	0,0
		38,2	0,25	69,5±1,9	12,5
		40,5	0,30	68,9±1,9	37,5
		46,0	0,46	72,1±1,8	75,0
		54,9	0,59	78,2±3,2	100,0

Примечание. m/V – относительная масса образца полимерного материала по отношению к свободному объёму затравочной камеры.

Содержание карбоксигемоглобина в крови лабораторных животных определяли с помощью автоматического анализатора газов крови, электролитов и оксиметрии Nova Medical Stat Profile Model CCX (США). Забор крови проводили в капилляры «Stat Profile Critical Care Express Capillary Tube 230 µL with Na Heparin» LOT 107669. При содержании карбоксигемоглобина в крови подопытных животных 50% и выше считали, что токсический эффект продуктов горения обусловлен в основном действием монооксида углерода.

Результаты и обсуждение

Результаты эксперимента по определению токсичности продуктов термоокислительной деструкции образцов эпоксидного клея ЭК-5Т и компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД, образовавшихся при плотности теплового потока 36,8 кВт/м² (тление) и 45,8 кВт/м² (пламенное горение), со-

ответственно, при экспозиции 30 мин для белых мышей (n = 8) представлены в табл. 2.

При термоокислительной деструкции (тление) эпоксидного клея марки ЭК-5Т концентрация СО составила от 0,09 до 0,24 об.% в зависимости от массы образца. Зависимость летальности от относительной массы материала используют для расчета показателя токсичности H_{CL50} в г/м³ [7].

На основании данных, полученных при термоокислительной деструкции (тление) эпоксидного клея марки ЭК-5Т, установлена зависимость между летальностью (L) и относительной массой (m/V):

$$L = 0,575 \cdot (m/V) - 17,18. \quad R^2 = 0,98 \quad (2)$$

Рассчитанная из этой зависимости величина показателя токсичности продуктов термодеструкции (тление) образцов клея марки ЭК-5Т $H_{CL50} = 116,8$ г/м³.

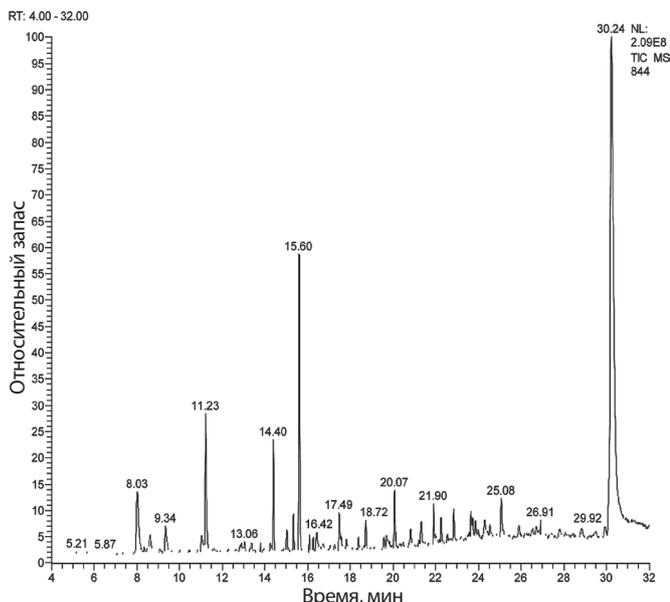


Рис. 1. Масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (тление) эпоксидного клея марки ЭК-5Т.

Fig. 1. Mass chromatogram of the gas phase of products of thermal-oxidative decomposition (smoldering) of epoxy glue grade EK-5T.

Таблица 3 / Table 3

Содержание идентифицированных соединений в газовой фазе продуктов термоокислительной деструкции (тление) образцов эпоксидного клея марки ЭК-5Т

The content of identified compounds in the gas phase of the products of thermal-oxidative destruction (smoldering) of samples of epoxy glue grade EK-5T

Время удерживания, мин	Соединение	C, мг/м ³	Класс опасности	LC ₅₀ , мг/м ³	N
8,03	Пропилен	76,30	4	86 000	9·10 ⁻⁴
11,23	Ацетальдегид	90,77	3	15 600	5,8·10 ⁻³
14,40	Ацетонитрил	48,48	3	4600	0,011
15,60	Ацетон	160,28	4	110 000	1,5·10 ⁻³
30,24	Фенол	119,98	2	177	0,677
35,85	Орто-крезол	31,36	2	179	0,175
38,45	Пара-крезол	20,64	2	179	0,115

При режиме пламенного горения эпоксидного клея марки ЭК-5Т уровень концентрации СО составил от 0,21 до 0,45 % об. Содержание НbСО в крови погибших животных составило 77,4÷81,1%. Из полученных результатов следует, что токсический эффект продуктов горения обусловлен в основном действием СО (НbСО>50 %). Зависимость между летальностью (L) и относительной массой (m/V) выражается формулой:

$$L = 5,881 \cdot (m/V) - 93,49. \quad R^2 = 0,94 \quad (3)$$

В результате расчёта для эпоксидного клея марки ЭК-5Т в режиме пламенного горения установлено значение $N_{CL50} = 24,4 \text{ г/м}^3$.

На основании полученных величин N_{CL50} можно сделать вывод, что показатель токсичности продуктов горения образцов клея марки ЭК-5Т при испытании в режиме тления соответствует умеренно опасным материалам, но в режиме пламенного горения он относится к категории высокоопасных. Следовательно в целом продукты термоокислительной деструкции эпоксидного клея марки ЭК-5Т относятся к высокоопасным материалам.

При термоокислительной деструкции (тление) электроизоляционного компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД уровень концентрации СО, в зависимости от массы образца, составил от 0,21 до 0,33% об. На основании данных, полученных при термоокислительной деструкции (тление) материала установлена зависимость между летальностью (L) и относительной массой (m/V):

$$L = 2,02 \cdot (m/V) - 120,46. \quad R^2 = 0,94 \quad (4)$$

Рассчитанная из этой зависимости величина показателя токсичности продуктов термодеструкции (тление) образцов компаунда электроизоляционного ЭЛПЛАСТ-180ИД $N_{CL50} = 84,2 \text{ г/м}^3$ (умеренно опасный материал).

При пламенном горении уровень СО – 0,1÷0,59% об. Содержание НbСО в крови погибших животных составляло 68,9÷78,2%. Токсический эффект продуктов горения обусловлен в основном действием СО. На основании данных, полученных при термоокислительной деструкции (пламенное горение) материала, установлена зависимость между летальностью (L) и относительной массой (m/V):

$$L = 3,39 \cdot (m/V) - 107,0. \quad R^2 = 0,92 \quad (5)$$

Рассчитанная из этой зависимости величина показателя токсичности продуктов термодеструкции (пламенное горение) образцов компаунда электроизоляционного ЭЛПЛАСТ-180ИД $N_{CL50} = 46,3 \text{ г/м}^3$ – умеренно опасный материал.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что показатель токсичности продуктов горения образцов компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД при различных режимах термоокислительной деструкции (тление и пламенное горение) соответствует умеренно опасным материалам.

На рис. 1 представлена масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения эпоксидного клея марки ЭК-5Т в режиме тления, при падающем тепловом потоке 36,8 кВт/м² с соотношением $m/V = 124,5 \text{ г/м}^3$.

В табл. 3 представлены результаты качественной и количественной идентификации химических соединений в составе газовой фазы продуктов термоокислительной деструкции (тление) образцов эпоксидного клея марки ЭК-5Т.

На рис. 2 представлена масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (пламенное горение) эпоксидного клея марки ЭК-5Т при падающем тепловом потоке 45,8 кВт/м² с соотношением $m/V = 31,5$ г/м³.

В табл. 4 представлены результаты качественной и количественной идентификации химических соединений в составе газовой фазы продуктов термоокислительной деструкции (горение) образцов эпоксидного клея марки ЭК-5Т.

Сравнивая результаты, полученные при термоокислительной деструкции эпоксидного клея ЭК-5Т, можно отметить значительное увеличение токсичности продуктов термоокислительной деструкции в режиме пламенного горения, при схожем качественном составе газовой смеси как в режиме тления, так и в режиме пламенного горения. Возможно, высокая токсичность продуктов горения обусловлена комбинированным действием выделяемых веществ (фенол, крезолы и др.) с монооксидом углерода.

Для оценки вклада монооксида углерода и других компонентов на общую токсичность смеси продуктов горения был введён интегральный показатель токсичности продуктов горения (Ω), рассчитываемый как:

$$\Omega = \frac{C_{CO}}{CL_{50CO}} + \sum N, \quad (6)$$

где C_{CO} – концентрация монооксида углерода в экспозиционной камере, мг/м³; CL_{50CO} – среднесмертельная концентрация монооксида углерода, мг/м³; N – кратность среднесмертельной концентрации.

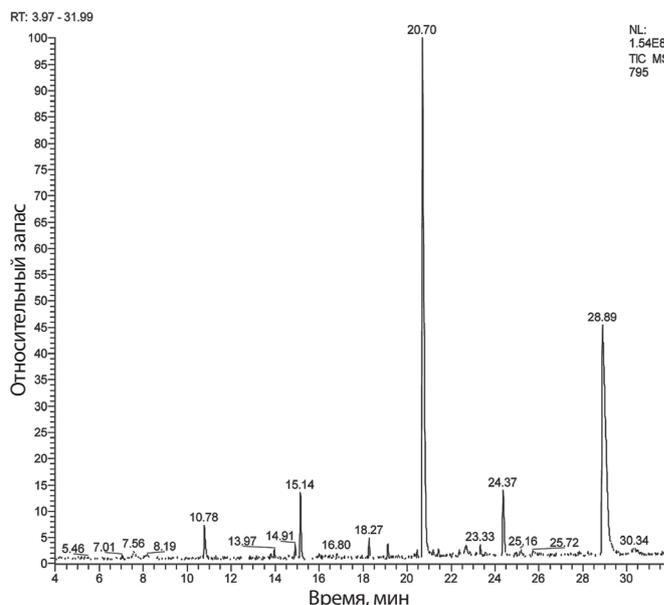


Рис. 2. Масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (пламенное горение) эпоксидного клея марки ЭК-5Т.

Fig. 2. Mass chromatogram of the gas phase of the products of thermo-oxidative decomposition (flame gorenje) of epoxy glue of the brand EK-5T.

Так, для образца клея ЭК-5Т значение величины Ω составило:

- для режима 36,8 кВт/м² при $m/V = 124,5$; $\Omega = 0,56 + 0,98 = 1,54$
- для режима 45,8 кВт/м² при $m/V = 31,5$; $\Omega = 0,96 + 2,55 = 3,51$

На рис. 3 представлена масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (тление) компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД при падающем тепловом потоке 36,8 кВт/м² с соотношением $m/V = 82,4$ г/м³.

В табл. 5 представлены результаты качественной и количественной идентификации химиче-

Таблица 4 / Table 4

Содержание идентифицированных соединений в газовой фазе продуктов термоокислительной деструкции (горение) образцов эпоксидного клея марки ЭК-5Т

The content of identified compounds in the gas phase of the products of thermal-oxidative destruction (combustion) of samples of epoxy glue grade EK-5T

Время удерживания, мин	Соединение	C, мг/м ³	Класс опасности	LC ₅₀ , мг/м ³	N
10,78	Ацетальдегид	102,41	3	15 600	$7,0 \cdot 10^{-3}$
15,14	Ацетон	147,23	4	110 000	$1,0 \cdot 10^{-3}$
20,70	1-Метоксипропанол-2	3171,86	3	6000	0,529
24,37	N,N-диметилацетамид	400,71	3	7200	0,056
28,89	Фенол	221,53	2	177	1,252
34,25	Орто-крезол	67,66	2	179	0,378
36,73	Пара-крезол	39,38	2	179	0,221

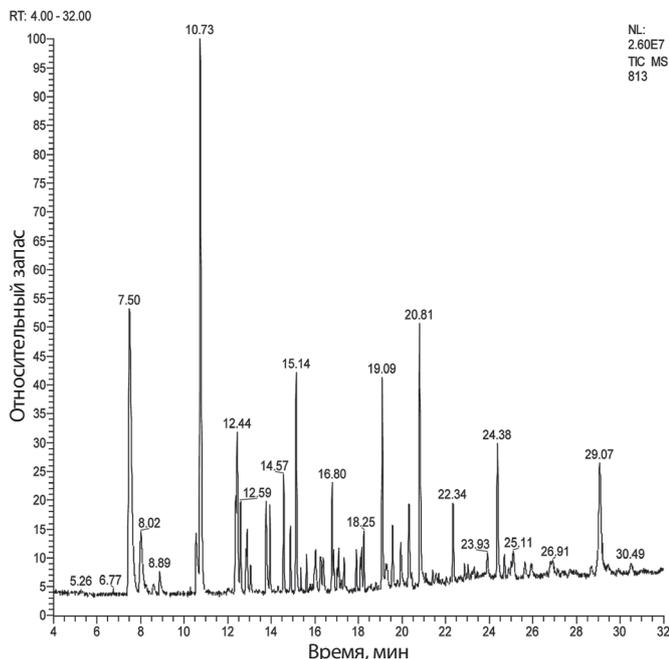


Рис. 3. Масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (тление) компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД.

Fig. 3. Mass chromatogram of the gas phase of the products of thermal-oxidative decomposition (smoldering) of the ELPLAST-180ID compound.

ских соединений в составе газовой фазы продуктов термоокислительной деструкции (тление) образцов компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД.

На рис. 4 представлена масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (горение) компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД при падающем тепловом потоке 45,8 кВт/м² с соотношением $m/V = 46,0$ г/м³.

В табл. 6 представлены результаты качественной и количественной идентификации химических соединений в составе газовой фазы продуктов термоокислительной деструкции (горение) образцов компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД.

Из результатов таблиц 5, 6 можно сделать вывод, что качественный состав продуктов термодеструкции компаунда идентичен как в режиме пламенного горения, так и при тлении. Значительные отличия имеет количественный состав. В частности в 10 раз увеличилось выделение: ацетальдегида; акролеина; N,N-диметилацетамида и фенола. Общее газовыделение в режиме тления составило 257 мг/м³, в то время как в режиме пламенного горения – 3905 мг/м³, что составляет дополнительную комбинированную нагрузку на организм лабораторных животных.

Таблица 5 / Table 5

Содержание соединений в газовой фазе продуктов термоокислительной деструкции (тление) образцов компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД

The content of compounds in the gas phase of products of thermal-oxidative destruction (smoldering) of samples of the compound ELPLAST-180ID

Время удерживания, мин	Соединение	C, мг/м ³	Класс опасности	LC ₅₀ , мг/м ³	N
7,50	Пропилен	51,83	4	86 000	6,0•10 ⁻⁴
10,73	Ацетальдегид	48,06	3	15 600	3,1•10 ⁻³
12,44	Бутен-2	18,43	3	1000	0,018
13,76	Этанол	9,82	4	39 000	2,5•10 ⁻⁴
14,57	Акролеин	6,76	2	154	0,044
15,14	Ацетон	14,22	4	110 000	1,3•10 ⁻⁴
16,80	1,3-Пентадиен	7,56	4	1100	6,9•10 ⁻³
19,09	2-Метил-1,3-диоксолан	20,54	4	10 500	1,9•10 ⁻³
19,94	Бутанол	4,99	3	18 500	2,7•10 ⁻⁴
20,32	1,4-Диоксолан	9,95	3	10 500	9,5•10 ⁻⁴
20,81	3-Пентен-2-он	33,19	2	875	0,038
21,41	Пропионовая кислота	1,31	3	–	–
22,34	Толуол	1,56	4	49 000	3,2•10 ⁻⁵
22,87	Изобутановая кислота	1,09	4	–	–
23,03	Метакриловая кислота	0,84	4	–	–
23,93	Циклогексанон	0,23	3	19 200	1,2•10 ⁻⁵
24,38	N,N-диметилацетамид	20,97	3	7200	2,9•10 ⁻³
29,07	Фенол	5,74	2	177	0,032

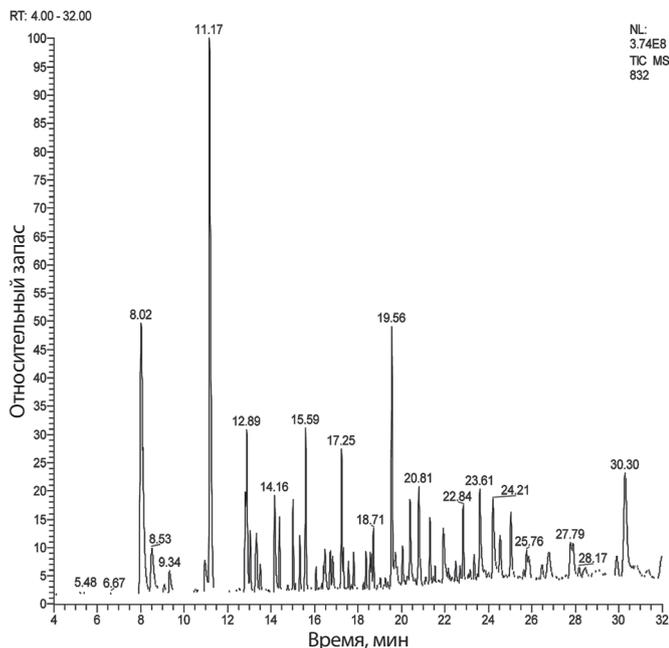


Рис. 4. Масс-хроматограмма газовой фазы продуктов термоокислительного разложения (горение) компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД.

Fig. 4. Mass chromatogram of the gas phase of the products of thermal-oxidative decomposition (combustion) of the ELPLAST-180ID compound.

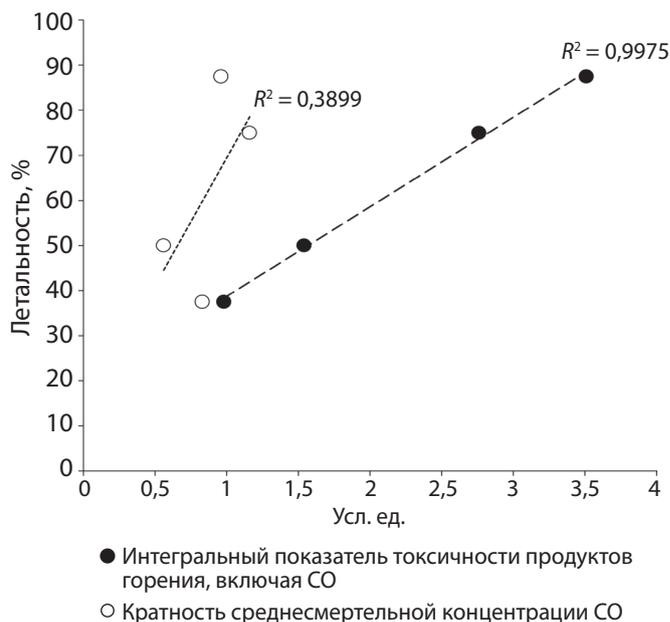


Рис. 5. Сравнение зависимости летальности продуктов горения двух полимерных материалов при различных плотностях теплового потока.

Fig. 5. Comparison of the dependence of lethality of combustion products of two polymer materials at different heat flux densities.

Таблица 6 / Table 6

Содержание соединений в газовой фазе продуктов термоокислительной деструкции (горение) образцов компаунда ЭЛПЛАСТ-180ИД

The content of compounds in the gas phase of products of thermal-oxidative degradation (combustion) of samples of the compound ELPLAST-180ID

Время удерживания, мин	Соединение	C, мг/м ³	Класс опасности	LC ₅₀ , мг/м ³	N
8,02	Пропилен	716,41	4	86 000	8,3·10 ⁻³
11,17	Ацетальдегид	799,38	3	15 600	0,051
12,89	Бутен-2	273,32	3	1000	0,273
14,16	Этанол	172,92	4	39 000	4,4·10 ⁻³
15,02	Акролеин	72,27	2	154	0,469
15,59	Ацетон	155,89	4	110 000	1,4·10 ⁻³
17,25	1,3-Пентадиен	92,74	4	1100	0,084
19,56	2-Метил-1,3-диоксолан	373,65	4	10 500	0,036
20,39	Бутанол	150,77	3	18 500	8,2·10 ⁻³
20,81	1,4-Диоксолан	221,44	3	10 500	0,021
21,32	3-Пентен-2-он	95,46	2	875	0,109
21,93	Пропионовая кислота	130,24	3	–	–
22,84	Толуол	20,52	4	49 000	4,2·10 ⁻⁴
23,61	Изобутановая кислота	193,74	4	–	–
24,21	Метакриловая кислота	185,56	4	–	–
24,54	Циклогексанон	6,97	3	19 200	3,6·10 ⁻⁴
25,04	N,N-диметилацетамид	160,91	3	7200	0,022
30,30	Фенол	82,82	2	177	0,467

Так для образца клея ЭК-5Т значение величины Ω составило:

- для режима 36,8 кВт/м² при $m/V = 82,4$;
 $\Omega = 0,83 + 0,15 = 0,98$
- для режима 45,8 кВт/м² при $m/V = 46,0$;
 $\Omega = 1,16 + 1,6 = 2,76$

Зависимость летальности лабораторных животных линейно ($r^2 > 0,99$) зависит от величины Ω , в отличие от кратности превышения среднесмертельной концентрации СО в камере (рис. 5).

К определению концентраций СО и О₂ в газовой смеси экспозиционной камеры считаем необходимым дополнительно провести газохроматографическое исследование компонентов газовой смеси.

Выводы

1. При определении показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов, наряду с определением СО, СО₂, и О₂, необходимо проводить идентификацию летучих химических соединений, находящихся в составе газовой фазы с применением хромато-масс-спектрометрического анализа.

2. Установлена линейная зависимость летальности лабораторных животных от величины Ω (интегрального показателя токсичности продуктов горения) и отсутствие зависимости летальности от кратности превышения среднесмертельной концентрации СО, что подтверждает целесообразность газохроматографического исследования компонентов газовой фазы продуктов горения в дополнение к измерению концентраций СО, СО₂ и О₂ в экспозиционной камере.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.mchs.gov.ru/deyatelnost/press-centr/novosti/4359846>
2. Иличкин В.С. Токсичность продуктов горения полимерных материалов: Принципы и методы определения. СПб.: Химия; СПб. отд-ние, 1993.
3. Гребенюк А.Н., Быков В.Н., Оксид углерода: современные подходы к лечению острых отравлений. *Токсикологический вестник*. 2021; 5: 17-24.
4. Гахнапетян А.П. Судебно-медицинские аспекты отравлений продуктами горения полимерных материалов. Автореф. дис. канд. мед. наук. 1997.
5. Гладких В.Д., Иванов М.Б. Токсикология продуктов горения. Клинико-экспериментальные аспекты. ФГУП НПЦ «Фармзащита» ФМБА России. М.: 2020.

6. Тиунов Л.А., Кустов В.В. Токсикология окиси углерода. М.: Медицина; 1980.
7. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Дата введения 01.01.1991.
8. Иличкин В.С., Смирнов Н.В., Елисеев Ю.Н., Белоусов Ю.Ю., Зайцев А.А., Комова М.А. Определение показателя токсичности продуктов горения материалов экспериментально-расчетным методом. Пожаровзрывобезопасность. 2005.
9. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Дата введения 01.01.1977. 4 с.

REFERENCES

1. <https://www.mchs.gov.ru/deyatelnost/press-centr/novosti/4359846>
2. Ilichkin V.S. Toxicity of combustion products of polymeric materials: Principles and methods of determination [Toksichnost' produktov goreniya polimernykh materialov: Principy i metody opredeleniya]. St. Petersburg: Khimiya; St. Petersburg Publishing House, 1993. (in Russian)
3. Grebenyuk A.N., Bykov V.N., Carbon monoxide: modern approaches to the treatment of acute poisoning. *Toksikologicheskii vestnik*. 2021; 5: 17–24. (in Russian)
4. Gakhnapetyan A.P. Forensic aspects of poisoning by combustion products of polymer materials [Sudebno-medicinskie aspekty otravlenij produktami goreniya polimernykh materialov]. Abstract of the dissertation of the Candidate of Medical Sciences. 1997. (in Russian)
5. Gladkikh V.D., Ivanov M.B. Combustion products toxicology. Clinical and experimental aspects [Toksikologiya produktov goreniya. Kliniko-e'ksperimental'ny'e aspekty. FSUE SPC "Farmzashchita" FMBA of Russia. Moscow: 2020. (in Russian)

6. Tiunov L.A., Kustov V.V. Toxicology of carbon monoxide [Toksikologiya okisi ugleroda]. Moscow: Medicine; 1980. (in Russian)
7. GOST 12.1.044-89. The system of occupational safety standards. Fire and explosion hazard of substances and materials. Date of introduction 01.01.1991. (in Russian)
8. Ilichkin V.S., Smirnov N.V., Eliseev Yu.N., Belousov Yu.Y., Zaitsev A.A., Komova M.A. Determination of the toxicity index of combustion products of materials by experimental calculation method [Opredelenie pokazatelya toksichnosti produktov goreniya materialov e'ksperimental'no-raschetny'm metodom]. *Pozharovzry'vobezopasnost*. 2005. (in Russian)
9. GOST 12.1.007-76 System of occupational safety standards. Harmful substances. Classification and general safety requirements. Date of introduction 01.01.1977. (in Russian)

ОБ АВТОРАХ:

Радиллов Андрей Станиславович (Radilov Andrey Stanislavovich), и.о. директора ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: radilov@gpetch.ru

Дулов Сергей Анатольевич (Dulov Sergey Anatolyevich), заместитель директора по научной работе ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: dulov@gpetch.ru

Уколов Антон Игоревич (Ukolov Anton Igorevich), заместитель заведующего отделом токсикологии, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: ukolov.ai@gpetch.ru

Земляной Александр Васильевич (Zemlyanoi Alexander Vasilyevich), заведующий лабораторией общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: zemlianoi@gpetch.ru

Ерунова Наталья Викторовна (Erunova Nataliya Viktorovna), ведущий научный сотрудник лаборатории общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: nat-erunova@mail.ru

Николаев Анатолий Иванович (Nikolaev Anatolii Ivanovich), старший научный сотрудник лаборатории общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: ainikolaev1956@gmail.com

Бородавко Виктор Константинович (Borodavko Viktor Konstantinovich), старший научный сотрудник лаборатории общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: borodavko@gpetch.ru

Шишонков Максим Фёдорович (Shishonok Maxim Fedorovich), младший научный сотрудник лаборатории общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: 8ambulance@mail.ru

Карманов Евгений Юрьевич (Karmanov Evgenii Yrievich), научный сотрудник лаборатории общей токсикологии и гигиенического регламентирования, ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, г.п. Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация. E-mail: Karmanov@gpetch.ru