

Гигиена, эпидемиология,
экология

Hygiene, Epidemiology,
Ecology

УДК 614.72+614.78: 613.155+613.55

ХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ В КОМПЛЕКСНОЙ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Третьякова Е.В., Михалькова С.Г.

*ГП УНИИ медицины транспорта МЗ Украины, г. Одесса, Украина,
helen.tre@rambler.ru*

В работе изложены результаты химико-аналитических исследований теплоизоляционных материалов для фасадного утепления зданий на основе пенополистирола (ППС), которые широко используются в строительстве. Поэтому актуальной гигиенической проблемой является обеспечение их химической безопасности в процессе применения и эксплуатации. С этой целью изучали кинетику миграции летучих органических соединений из 9 образцов материалов разных изготовителей в экспериментальных камерах в условиях герметизации образцов при температурах 20, 40, и 60 °С и экспозиции 1 — 30 суток. Установлено, что из исследованных образцов в воздух камер выделялись бензол, гексан, кумол, ксилолы, стирол, толуол, формальдегид, этилбензол. Миграция формальдегида связана с процессами окисления ППС на воздухе, а остальных веществ — преимущественно с процессами деполимеризации полистирола в результате внутримолекулярного замещения с последующим распадом макрорадикалов. При этом в количественном отношении ведущими компонентами сложных газообразных смесей являются стирол, гексан, бензол и этилбензол. Данные вещества относятся ко 2-4 классам опасности, могут проявлять нейротоксическое и рефлекторное действие, а бензол также является гемотоксикантом и канцерогеном. Все исследованные материалы обладают невысокой мощностью газовой выделений, о чем свидетельствует существенное снижение уровней миграции детектируемых веществ уже через 3-7 дней термостатирования. При дальнейшей экспозиции снижение концентраций поллютантов быстро достигает минимально определяемого (безопасного по гигиеническим критериям) уровня. Признаки деструкции материалов, сопровождающиеся резким ростом уровней миграции мономера стирола, начинают проявляться при экспозиции 100 °С. По критерию токсичности продуктов горения (ТПГ) материалы относятся к классу умеренноопасные (Т2), а ведущими компонентами ТПГ являются оксид и диоксид углерода (II и IV), а также стирол и формальдегид. Азот- и хлорсодержащих соединений в составе ТПГ не выявлено.

При анализе полученных результатов авторами было обращено внимание на наличие существенных различий между относительно близкими по абсолютной величине концентрациями мигрирующих поллютантов, с одной стороны, и существенными различиями в соотношении их гигиенических нормативов — ПДК р.з./ПДК а.в., с другой. Диапазон разброса составлял 5 — 10000 раз. Это приводит к необходимости неоправданного ужесточения класса опасности для отдельных веществ в атмосферном воздухе (в том числе для стирола), что связано с социальными и экономическими издержками.

Таким образом, как показали результаты проведенных исследований, при ги-

гиенической оценке безопасности данных видов теплоизоляционных материалов (ТИМов) не учитывается сфера и условия их применения — в качестве наружной (фасадной) теплоизоляции в составе конструкций по типу «мокрый фасад» (т.е. полностью изолирован от внешней среды защитным слоем). Это выдвигает на ближайшую перспективу задачу проведения комплексных гигиенических исследований и обоснования дифференцированных ПДКсс для материалов на основе ППС, предназначенных для использования в жилых, служебных и общественных помещениях и, отдельно, при применении ППС в составе фасадных теплоизоляционных систем. Такое решение согласуется с тем, что по вопросам комплексной оценки пожаробезопасности для материалов данного назначения в Украине уже разработаны и действуют Национальные стандарты, учитывающие сферу и область применения.

Ключевые слова: пенополистирол, теплоизоляционные материалы, летучие компоненты, критерии оценки химической опасности, системное нормирование.

Актуальность

На современном этапе развития общества особую актуальность приобрела проблема энергосбережения и экономия энергоресурсов. Для ее решения разрабатываются новые энергосберегающие технологии и широко используются различные виды теплоизоляционных материалов (ТИМ), чаще всего — полистирол (ПС) и минеральная вата [1, 2]. В странах ЕС для целей теплоизоляции используется более 60 % всего производимого пенополистирола (ППС) [3]. Как прогнозируют аналитики, мировой рынок пенополистирола будет расти (в среднем) на 8,3 % в год и к 2020 году достигнет отметки в \$22 млрд [4]. В настоящее время удельный вес полистирола (ПС) в объеме производства синтетических смол и пластмасс составляет менее 6,0 %, но области его применения охватывают все сферы промышленности, начиная от производства товаров народного потребления и заканчивая автомобильной промышленностью и строительством [5]. Такое широкое использование полистирола и пластиков на его основе базируется на невысокой стоимости сырья, простоте переработки, наличии положительных физико-механических свойств и обширном ассортименте различных его марок [6].

Однако, перед потребителями данного вида продукции стоит проблема безопасного его применения ПС в различ-

ных условиях эксплуатации, особенно при возникновении чрезвычайных ситуаций (пожаров). Уже в обычных условиях эксплуатации из ПС, покрытий и изделий на его основе в воздух и другие контактирующие среды могут выделяться токсичные компоненты (мономер стирола, другие ароматические и алифатические углеводороды, а также продукты окисления, фото- и термодеструкции на границе раздела фаз (прежде всего, формальдегид) [7]. Учитывая разнородный, а иногда противоречивый характер публикуемых данных [8, 9], этот аспект проблемы требует дальнейшего комплексного изучения.

В соответствии с вышеизложенным, **целью** настоящей работы явилось исследование и гигиеническая оценка сырья и образцов вспененного полистирола, применяемых в качестве теплоизоляции, для разработки критериев его безопасного использования с учетом условий эксплуатации и сферы применения данного вида продукции.

Материалы и методы исследования

При выполнении работы было исследовано 3 образца ПС сырья и 9 образцов ППС материалов различных производителей. При выборе методов исследования мы исходили из действующего в Украине СанПИН «Полімерні та полімервмісні матеріали, вироби і конструкції, що застосовуються у будівництві

та виробництві меблів. Гігієнічні вимоги” за № 87/22619 от 9 января 2013 р. [10]. При этом предлагается исследовать миграцию в контактирующие среды (воздух) следующих химических веществ — стирола, бензола, толуола, ксилола, этилбензола и формальдегида. Полистирол существует в равновесном состоянии со своим мономером, образуя систему «стирол-полистирол». Поэтому, миграция первых четырех компонентов связана с химической основой ППС, и вызывают ее процессы деструкции, происходящие в полистироле в результате внутримолекулярного замещения с последующим распадом макрорадикалов. Миграция формальдегида из ПС изделий связана с протеканием на поверхности материала окислительных процессов при контакте с воздухом. Поэтому перечисленные летучие соединения являются определяющими в оценке состояния воздушной среды в условиях, моделирующих эксплуатацию теплоизоляционных материалов и конструкций.

Химико-аналитические исследования определения миграции химических веществ в контактирующую среду (воздух) проведены с использованием газохроматографических и фотометрических методов анализа [11, 12]. В работе использовано следующее оборудование: хроматографы «Кристаллюкс-4000» с пламенно-ионизационным, электрозахватным и термоионным детекторами, а также хроматограф «ЦВЕТ-106» с детектором по теплопроводности. В первом варианте для определения органических летучих компонентов использовали металлические насадочные и капиллярные колонки с фазами разной полярности (15 % трикрезилфосфат на хроматоне N-AW-DMCS и 5 % SE на хромосорбе N-AW) в режиме программирования температуры. Газ носитель — азот с расходом 25-30 см³ / мин. Прием и обработка хроматографического сигнала выполнялась с помощью программного обеспечения «NetChrom V 1.5». Для определения оксида углерода (II-CO) и ок-

сида углерода (IV-CO₂) были использованы набивные колонки длиной 2 м, заполненные цеолитом CaA и Tenax, газ-носитель — гелий (скорость потока 10-15 см³/мин). Концентрации формальдегида в воздухе определяли по реакции с ацетилацетоном на спектрофотометре APEL PD-303UV (Япония) [12]. Температура термостатирования образцов составляла 20, 40, 60 и 100 °С, время экспозиции — 1, 4, 7, 11, 15 и 30 суток, насыщенность 1м²/м³. Статистическая обработка результатов исследований проведена с использованием стандартного пакета программного приложения Microsoft® Office Excel 2003 (лицензионный № 74017-640-0000106-57490).

Результаты исследования

Качественный анализ миграции химических компонентов из образцов сырья и ППС материалов показал, что в воздухе камер-генераторов при экспозиции всех исследованных материалов определялись гексан, бензол, толуол, этилбензол, кумол, ксилон-м, ксилон-о, стирол, формальдегид. Мезитилен выделялся из 4-х, ацетон — из 3-х, псевдокумол и этилацетат — из 2-х материалов. Причем, практически все перечисленные компоненты выделялись в воздух в диапазоне температур 20 — 100 °С, и только псевдокумол при максимальной температуре (100 °С). В плане гигиенической характеристики выявляемых химических веществ необходимо отметить, что среди идентифицированных веществ бензол и формальдегид относятся ко 2-му классу опасности и являются канцерогенами, все остальные — относятся к 3 и 4 классу и обладают выраженным рефлекторным действием. В соответствии с ПДКсс стирол также относится ко 2-му классу опасности, что необходимо учитывать при эксплуатации соответствующих конструкций.

Изучение динамики выделения этих веществ при различных сроках экспозиции и режимах термостатирования показало, что их максимальные концентрации (за исключением формальдегида) выяв-

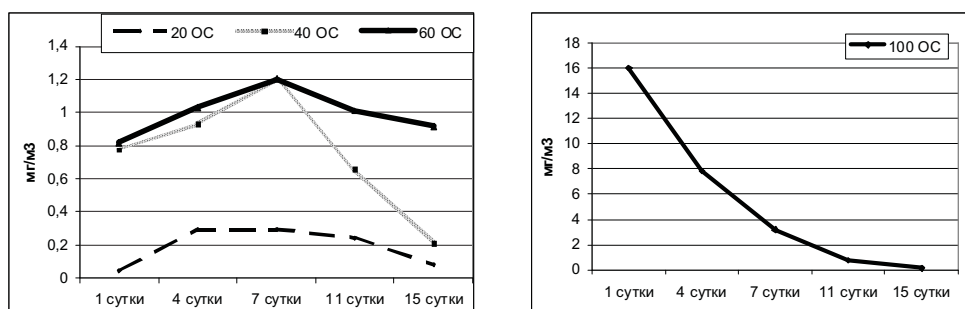


Рис. 1. Динамика выделения стирола из ППС материала № 1 при разных сроках экспозиции и различных температурных режимах (насыщенность — $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

ляются на 4-7 день экспозиции при температурах 20 — 60 °С, а при температуре 100 °С — через 1 сут. При исследовании 9 образцов ППС изделий выявлено, что концентрация мономера стирола колебалась в пределах от 0,18-29,1 мг/м³ (насыщенность $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$, температура термостатирования 40 °С, время экспозиции 7 сут).

Динамику миграции стирола (основного компонента в составе сложной смеси) при различных температурных режимах из ППС материалов иллюстрируют графики на примере образца № 1, представленные на рис. 1.

Максимальный пик концентраций при температуре 100 °С наблюдался через 1 сутки экспозиции, при этом количество стирола было в 10-15 раз выше, нежели при температуре 60 °С и 7 сут. экспозиции. Вероятно, динамика выде-

ления мономера стирола при 100 °С отражает процессы десорбции незаполимеризовавшихся мономеров, происходящие не только на поверхности, но и в массе материала.

Миграция летучих соединений из сырья, поставляемого разными производителями, характеризовалась существенными различиями. Это отчетливо видно на рис. 2, на котором представлены результаты исследования трех образцов сырья ПС различных производителей. Полученные данные свидетельствуют о том, что при 100 °С выделение мономера стирола из разного сырья отличалось в 2,3-5,3 раза. Данная направленность также четко прослеживается при температурах 40 и 60 °С. По соотношению интенсивности газовой выделений из образца сырья № 1 выделение стирола в 2,6 и 2,9 раз меньше, чем из об-

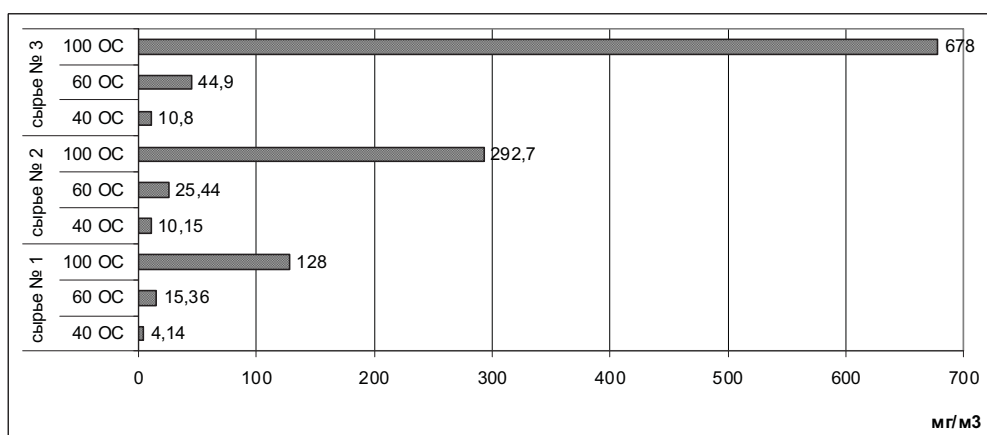


Рис. 2. Миграция стирола из ПС сырья при различных температурных режимах (насыщенность $\text{кг}/\text{м}^3$, экспозиция 7 суток при температуре 40, 60 °С, и 1 сутки при 100 °С)

разца № 3. Учитывая, что сырье подвергается дополнительной термообработке, а полученные изделия — последующей сушке или вакуумированию, данные показатели можно использовать для сравнительной оценки качества сырья раз-

личных производителей и выбора наименее опасных материалов.

Аргументированным подтверждением данной позиции являются данные, приведенные на рис. 3, показывающие, что выделение стирола при различных

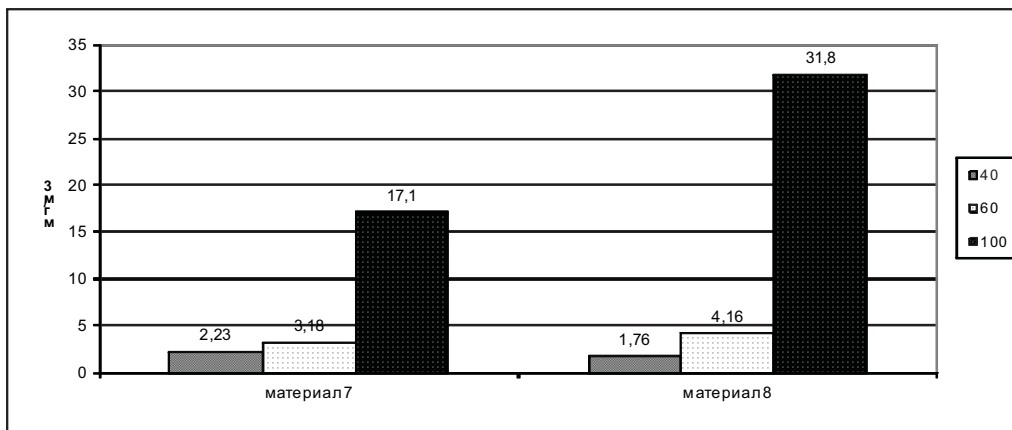


Рис. 3. Выделение мономера стирола из ППС изделий, изготовленных из сырья № 2 и 3 (насыщенность $\text{м}^2/\text{м}^3$, экспозиция 7 суток при температуре 40, 60 °C, и 1 сутки при 100 °C).

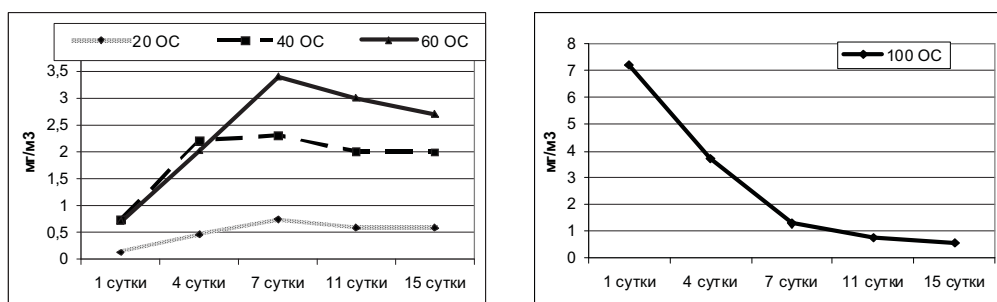


Рис. 4. Динамика выделения гексана из ППС материала № 2 при разных сроках экспозиции и различных температурных режимах (насыщенность — $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

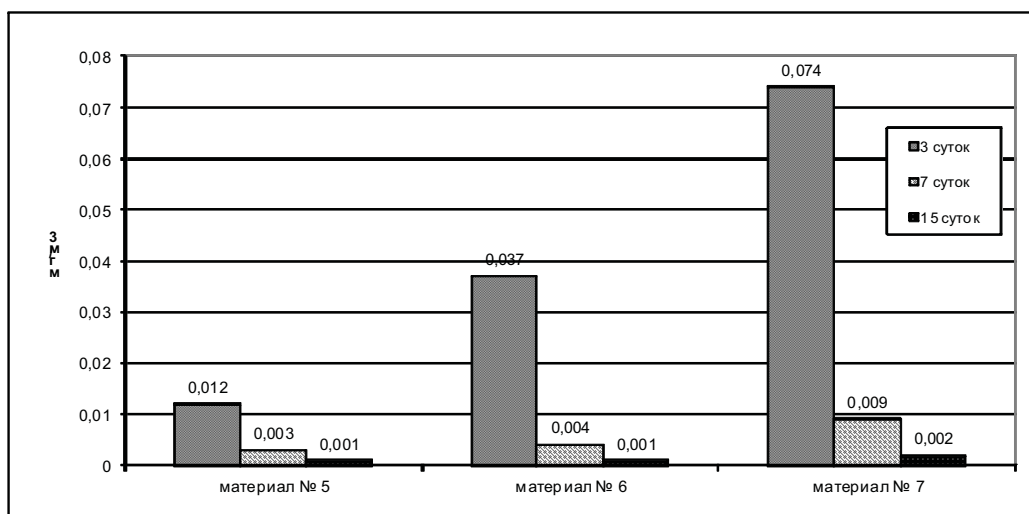


Рис. 5. Динамика выделения формальдегида из ППС материала № 5, 6 и 8 при разных сроках экспозиции (температура термостатирования 40 °C, насыщенность — $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

температурных режимах выше у материала № 8, изготовленного из сырья №3, в 1,3 и 1,9 раз при температуре 60 и 100 °С, соответственно.

Вторым ведущим компонентом сложных газообразных смесей является гексан. Динамика его выделения из ППС прослежена на рис. 4 на примере материала № 2. Максимальные концентрации данного компонента также определяются на 7 день экспозиции, после чего имели место стабилизация и снижение уровней газовыделений. Интенсивность миграции данного химического вещества из ППС также зависит от изменения температурных режимов и увеличивается в 3,1 раза при росте температуры в диапазоне 20-40 °С, и в 1,5 при последующем повышении температуры до 60 °С. При температуре 100 °С интенсивность газовыделений гексана в 2,1 раза выше максимальных концентраций, определенных при 60 °С, что может свидетельствовать о начальных стадиях термодеструкции образца.

При оценке основных критериев безопасности данного вида продукции одним из важных в гигиеническом плане показателей является динамика миграции из ППС изделий формальдегида. Проведенные исследования показали (рис. 5), что наибольшая эмиссия данного токсиканта наблюдается при температуре 40 °С на протяжении 3-х дней экспозиции. Через 7 дней интенсивность выделения формальдегида значительно снижается — в 8,2-9,3 раза и к концу наблюдения не превышает среднесуточных ПДК для атмосферного воздуха (0,003 мг/м³). С увеличением температуры до 60 °С (т.е. на 20 °С) эмиссия формальдегида увеличивается не более чем в 1,2 раза, что свидетельствует о небольшой интенсивности окислительных

процессов, протекающих на открытой поверхности ППС материалов при контакте с воздухом, даже при повышении температурного воздействия до 100 °С.

Однако в условиях эксплуатации такого прямого контакта с окружающей средой у данного вида ТИМ не происходит, т.к. сам материал изолирован от внешней среды несколькими слоями отделочных материалов. Поэтому выделяющийся при этом формальдегид не относится к лимитирующим показателям опасности для материалов из ППС, используемых в качестве утеплителей.

Первым этапом вероятного контакта с теплоизоляционными материалами в строительстве является монтаж теплоизоляционных конструкций (блоков) рабочими-изолировщиками. Поэтому для интегральной оценки степени химической опасности рассматриваемого процесса авторами были использован суммарный показатель опасности (Kс) для исследованных материалов (коэффициент суммарных отношений по Аверьянову [13]) — сумма отношений найденных концентраций ведущих компонентов газообразных смесей к ПДК р.з. для каждого соответствующего компонента). Полученные данные для 9 исследованных материалов приведены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, величины Kс ни для одного из исследованных образцов не превышали единицу. Это свидетельствует о безопасности данной продукции в условиях ее производства и монтажа при соблюдении всех технологических норм и обычных требований безопасности. При этом ведущими компонентами сложных газообразных смесей являются стирол

Таблица 1
Значения суммарного показателя токсичности при гигиенической оценке газообразных смесей по воздуху рабочей зоны

Гигиенический норматив	Порядковый номер исследованного материала, величина Kс								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
По отношению к ПДК р.з.	0,137	0,045	0,278	0,144	0,008	0,053	0,273	0,243	0,125

(вклад в показатель Кс составляет 0,003-0,223), гексан (0,00003-0,035), бензол (0,0002-0,02) и этилбензол (0,0006-0,01). В то же время сами исследованные материалы существенно отличались по величине Кс: максимальное отличие составило 35 раз, для двух материалов — в пределах 5,3-6,2 раза и для 5-и материалов — 1,0-2,3 раза. Это подтверждает необходимость проведения предварительных гигиенических исследований предлагаемых на рынке теплоизоляции материалов, чтобы максимально снизить степень химической опасности при проведении строительных работ.

Иная картина имела место при анализе результатов химико-аналитических исследований ППС материалов по отношению к нормативам для атмосферного воздуха. При этом выявлено превышение суммарного показателя токсичности по всем исследованным компонентам. Весомый вклад в его величину вносят стирол (15-1250), этилбензол (4-26) и бензол (0,01-1,0).

В то же время, при таком традиционном подходе к оценке безопасности данного вида ТИМ, существующем на протяжении многих лет, не учитывается ни область применения (в качестве наружного фасадного утепления), ни условия эксплуатации (использование защитного слоя штукатурного покрытия, толщиной не менее 5 мм). При соблюдении всех требований монтажа и целостности внешнего изолирующего слоя в условиях длительной эксплуатации в атмосферный воздух не будут выделяться данные химические вещества. Однако в этом направлении необходимы дальнейшие углубленные исследования.

В частности, когда речь идет об источниках и суммарной величине загрязнения стиролом атмосферы городов и расположенных у автомагистралей населенных пунктов, то, как свидетельствуют многочисленные данные литературы и статистические разработки органов экологической безопасности [14, 15], наибольшая доля в загрязнении атмосферы

в этих городах принадлежит автотранспорту (для Украины в среднем до 75 %) и промышленным предприятиям [16]. При этом во многих городах наблюдается превышение норматива ПДК с.с. для стирола до 0,020 мг/м³ (т.е. в 10 раз), вблизи промышленных предприятий — до 0,030 мг/м³ (в 15 раз) [17]. Однако, данное состояние проблемы загрязнения окружающей среды и воздуха жилых помещений практически не связано с применением ППС изделий в составе фасадной изоляции. Источником миграции стирола в жилище людей также могут быть строительные материалы, применяемые для внутренней отделки помещений, которые изготовлены из бутадиенстирольного каучука (линолеумы), предметы дизайнерской мебели с ППС наполнителем в виде шариков из ПС (т.е. фактически сырье) и пр. Однако подобные сопоставления до сего времени не проводились.

Для углубленного анализа полученных данных была проведена оценка соотношений действующих нормативов ПДК р.з к ПДК а.в. (имеется ввиду среднесуточная либо максимально разовая величина в зависимости от утвержденного норматива) компонентов, которые мигрируют из ППС изделий (табл. 2). В нормативах, по отношению к которым оценивается безопасность данного вида продукции [18], выявлены существенные различия в соотношении ПДК р.з./ПДК а.в. и классов опасности химических веществ.

В настоящее время на общенациональном уровне разработан системный подход к гигиеническому нормированию химических веществ в различных средах и утверждены «Методичні вказівки «Обґрунтування гігієнічних нормативів шкідливих речовин у різних середовищах на основі системного підходу». МВ 1.1.5-088-02 (затв. постановою Головного державного санітарного лікаря України 12.04.2002 р. № 14)» [19].

Данная методология системного регламентирования предусматривает

Таблица 2

Гигиенические нормативы химических веществ, мигрирующих из ППС и их соотношение

Гигиенический норматив		Наименование химических веществ							
		Ацетон	Гексан	Бензол	Толуол	Этил-бензол	Кумол	Стирол	Формальдегид
ПДК р.з., мр/сс	мг/м ³ Класс опасности	200	300	15/5 ⁺	150/50	50	150/50	30/10	0,5 ⁺
ПДКа.в., мр/сс	мг/м ³ Класс опасности	0,35/-	60/-	0,3/0,1	0,6/-	0,02/-	0,014/-	0,04/0,002	0,035/0,003
Соотношение ПДК р.з./ПДК а.в.		571	5	50/50	250	2500	10714	750/5000	14/167

Примечание: К — канцероген; О — вещества с остронаправленным механизмом действия, А — аллерген; + — требуется специальная защита кожи и глаз

установление закономерных соотношений между гигиеническими нормативами химических веществ в различных средах по критериям токсичности. Базовым нормативом при гигиенической регламентации химических веществ является ПДК р.з., разработанная с учетом многих токсикометрических параметров, учитывающих возрастную, половую, видовую чувствительность, особенности токсического действия при различных путях поступления веществ, кумулятивные свойства, величину порогов острого и хронического действия. Норматив ПДКа.в. является величиной, производной от ПДК р.з., и составляет определенную ее часть, т.к. второй методологически ориентирован на показатель безвредности для работающих, а первый — на уровень практической индифферентности для всего населения. При этом, соотношение ПДК р.з./ПДК а.в. не должно быть меньше 2 и не превышать 100 (за исключением веществ, относящихся высокоопасным), что и обеспечивает определенную надежность и системность нормативов.

Рассматриваемое соотношение нормативов среди идентифицированных компонентов соблюдается только для бензола (50) и формальдегида (14/167), относящихся ко 2-му классу опасности и обладающих канцерогенными эффектами (1 гр. по МАИР) [20]. В наших исследова-

ниях ни для одного ППС материала не выявлено превышения ПДКр.з. и ПДК а.в. по бензолу и формальдегиду. При этом, для других идентифицированных веществ, относящихся к 3 классу (умеренно-опасные) и 4 классу (малоопасные) опасности по ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [20] (т.е. менее опасные) разница между двумя нормативами достигает 5000-10000, что противоречит основным принципам системного нормирования и требует коррекции нормативов в соответствии с разработанными современными методическими подходами. Выявленные противоречия связаны с тем, что на протяжении многих лет данные нормативы не пересматривались. Для решения данного вопроса необходимы дальнейшие исследования, что также полностью согласуется с критической позицией по данной проблеме ведущих токсикологов-гигиенистов Украины, изложенная ранее в профильном специализированном издании [21], тем более, что в ряде стран, в связи с накоплением новых данных о токсичности формальдегида, норматив ПДК а.в. для этого универсального загрязнителя окружающей среды был пересмотрен в сторону повышения (с 0,003 до 0,02 мг/м³).

Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости проведения

Таблица 3

Миграция компонентов из ППС в условиях моделирования процессов горения

Компоненты	Диапазон выделения компонентов из материалов (мг/ г)/температурные режимы	
	400 °С	750 °С
Оксид углерода (II, CO)	62-128	44-96
Оксид углерода (IV, CO ₂)	600-1300	1800-2600
Бензол	1,3-2,8	0,4-2,0
Стирол	10-40	7-20
Фенол	0,6-1,3	0,2-1,0
Формальдегид	0,4-1,2	0,2-0,9

дальнейших комплексных исследований для получения дополнительной информации и последующего углубленного анализа с целью совершенствования нормативной базы и, в то же время, сохранения надежной безопасности работающих и населения в условиях широкого применения теплоизоляционных материалов и конструкций.

Особое внимание при эксплуатации ТИМ уделяется показателям пожаробезопасности, среди которых одним из ведущих является токсичность продуктов горения (ТПГ). Как показали результаты исследований (табл. 3), среди предусмотренных ГОСТ 12.1.044-89 [22] температурных режимов испытаний на токсичность продуктов горения (400-450 и 700-750 °С), более токсичными при горении всех 9 материалов оказались продукты, образуемые в первом диапазоне температур.

В требованиях к показателям пожаробезопасности конструкций по типу «мокрый фасад» с использованием ППС утеплителей как раз и учтены условия эксплуатации ППС материалов. Во-первых, материалы должны относиться к классам не менее Т2 (умеренноопасные по ТПГ) и Г (умеренно горючие), и, во-вторых, обязательным способом определения влияния ТИП на пожарную опасность фасадных систем являются натурные огневые испытания. Они моделируют условия эксплуатации и возникновения чрезвычайной ситуации. Их проводят согласно Национальному стандарту Украины «Захист від пожеж. Конструкції зовнішніх стін із фасадною теплоізоля-

цією. Метод великомасштабних вогневих випробувань (ISO13785-2: 2002, MOD). ДСТУ Б В.1.1-21-2009, Київ. Мінрегіонбуд України — 2009 р.» [23].

Следует также обратить внимание на тот факт, что в продуктах термодеструкции ППС изделий не выявлено веществ, относящихся 1 классу опасности (чрезвычайноопасные). Не случайно, ранее в работе А.В. Довбыша с соавт. [24] было указано на то, что при горении ППС материалов не образуются азот- и хлорсодержащие соединения. Они могут выделяться только при горении таких материалов, как пенополиуретан, пенополицианурат, пенополивинилхлорид и др. Полученные результаты корреспондируются с результатами исследований других аккредитованных в данной области научно-исследовательских лабораторий (протокол № 37-2010 МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, АГПКОЦ) [25].

Учитывая вышеизложенное, в решении проблемы оценки безопасности применения теплоизоляционных материалов из ППС есть несколько перспективных направлений. Первый аспект — создание и использование качественного сырья для производства ТИМ, включающее также и улучшенные характеристики пожаробезопасности (например, материал производства BASF, Германия). Второй и немаловажный аспект, необходим пересмотр критериев оценки безопасности данной продукции с учетом сферы и условий применения.

Выводы

1. Миграция химических веществ из ППС связана, как с процессами деструкции полистирола в результате внутримолекулярного замещения с последующим распадом макрорадикалов (гексан, бензол, толуол, этилбензол, ксилол-О, ксилол-М, кумол, стирол, мезитилен), так и с процессами окисления на границе раздела фаз материала при контакте с воздухом (формальдегид). В условиях длительной эксплуатации прямого контакта ППС с воздухом не происходит, что значительно снижает возможность миграции химических веществ в окружающую среду.
2. Сырье ПС и ППС материалы обладают невысокой мощностью газовыделений (миграция веществ снижается через 3-7 дней после термостабирирования при 40, 60 и 100 °С), что подтверждает их безопасность при длительном сроке эксплуатации (по ряду источников — до 50 лет).
3. В условиях производства и монтажа ППС не представляют опасности как источник загрязнения воздуха рабочей зоны при соблюдении всех технологических норм и правил безопасности, материалы не пылят (в отличие от минеральных ват), поэтому при работе с данными ТИМами не требуется применения СИЗОД и специальных, дополнительных к штатным, СИЗ.
4. В связи с интенсивным развитием и внедрением новых материалов и технологий применения ТИМ, перспективностью использования ППС для утепления фасадов зданий и сооружений при одновременно ужесточении требований химической и пожарной безопасности, необходимо проведение комплексных гигиенических исследований по оценке инновационных решений, модернизации действующей нормативной и критериально-методической базы для сохранения здоровья работаю-

щих, населения и предотвращения негативного воздействия на окружающую среду.

Литература

1. Архітектурно-конструктивні енергоефективні оболонки будівель та споруд / [Лісенко В.А., Суханов В.Г., Загорчешний Ю.О., Вєрьовкін С.Є.] — Одесса: «Optimum», 2015. — 254 с.
2. Панасюк М.В. Кровельные материалы. Практическое руководство. Характеристики и технологии монтажа новых и новейших гидроизоляционных, теплоизоляционных, пароизоляционных материалов / Панасюк М.В. — Ростов на Дону: Феникс, 2005. — 448 с.
3. Волкова А. В. Рынок крупнотоннажных полимеров. Часть II. Полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат. Режим доступа к файлу: [https://dcenter.hse.ru/data/2017/01/31/1114339135Рынок %20крупнотоннажных %20полимеров %20ч2 %202016.pdf](https://dcenter.hse.ru/data/2017/01/31/1114339135Рынок%20крупнотоннажных%20полимеров%20ч2%202016.pdf)
4. Режим доступа к файлу: <http://mplast.by/novosti/2016-01-26-mirovoy-ryinok-penopolistirola-sostavit-k-2020-godu-22-mlrd/>
5. Пахаренко В.А. Переработка полимерных композиционных материалов / [Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В.] — К.: Воля, 2006 г. — 550 с.
6. Змачинский А.Э. Основы энергосбережения в строительстве / [Змачинский А.Э., Галузо О.Г.] — Минск: БНТУ — 2007. — 227 с.
7. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В.А. Кабанов (гл. ред.) [и др.] — М.: «Советская энциклопедия», Москва, 1974 г. — т.2, — 1032 стб. с илл.
8. Мальцев В.В. Экологическая опасность применения пенополистирола в строительстве. Режим доступа к файлу: <https://geokar.jimdo.com/кирпич/экологическая-опасность-применения-пенополистирола-в-строительстве>
9. Баталин Б.С. Эксплуатационные свойства пенополистирола вызывают опасения / Баталин Б.С., Евсеев Л.Д. Режим доступа к файлу: <http://www.pamag.ru/prensa/exp-reporol>
10. СанПиН «Полімерні та полімервмісні матеріали, виробі і конструкції, що застосовуються у будівництві та виробництві меблів. Гігієнічні вимоги» за № 87/22619 от 9 января 2013 г. Режим доступа к файлу: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0087-13>

11. Методвказівки вип. 9, №4167-86, 1986р. — 237 с.
12. Перегуд Е.А. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы / [Перегуд Е.А., Горелик Д.О.] — Л.: Химия, 1981. — 326 с.
13. Гранично допустимі концентрації (ГДК) хімічних чинників у повітрі робочої зони. затверджені ГДСЛ від 17.07.2015. Режим доступа к файлу: http://www.moz.gov.ua/docfiles/sp_20170331_0.pdf
14. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No.23. -Copenhagen: WHO, Regional Office for Europe, 1987. — 425 p.
15. Абрамовський Є.Р. Атмосфера великих міст. Вид.2-е, доповнене і виправлене / [Абрамовський Є.Р., Карплюк В.І., Переметчик М.М.] — Дн-ськ.: Наука і освіта, 2011. — 350 с.
16. Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека. Региональные публикации ВОЗ, Европейская серия, № 85, 2001. — 316 с. Режим доступа к файлу: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0011/119675/E67902R.pdf
17. Chen X.K. [Index assessment of airborne VOCs pollution in automobile for transporting passengers]. [Article in Chinese] / Chen X.K., Cheng H.M., Luo H.L. // Huan Jing Ke Xue. — 2013. — № 34 (12). — p. 4599-4604.
18. Гранично допустимі концентрації хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць (замість ДСП 201-97 Державні санітарні норми по охороні атмосферного повітря населених пунктів (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). Режим доступа к файлу: http://www.moz.gov.ua/docfiles/sp_20170331_0.pdf
19. Методичні вказівки “Обґрунтування гігієнічних нормативів шкідливих речовин у різних середовищах на основі системного підходу”. МВ 1.1.5-088-02 (затв. постановою Головного державного санітарного лікаря України 12.04.2002 р. № 14). — 32 с.
20. ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». — 5 с.
21. Штабский Б.М. Принцип системности и ПДК ксенобиотиков в питьевой воде и ее источниках / Б. М. Штабский, М. Р. Гжегоцкий, Л. М. Шафран, [и др.] // Вода: гігієна та екологія. — 2016. — № 1-2, т. 5. — С.81-96.
22. ГОСТ 12.1.044-89 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Режим доступа к файлу: <http://docs.cntd.ru/document/gost-12-1-044-89>
23. Национальный стандарт Украины «Захист від пожеж. Конструкції зовнішніх стін із фасадною теплоізоляцією. Метод великомасштабних вогневих випробувань (ISO13785-2: 2002, MOD). ДСТУ Б В.1.1-21-2009, Київ. Мінрегіонбуд України — 2009 р.». Режим доступа к файлу: <http://profidom.com.ua/v-1/v-1-1/1244-dstu-b-v-1-1-21-2009-konstrukciji-zovnishnih-stin-iz-fasadnoju-teploizolacijeju-metod-velikomasshtabnih-vognevih-viprobuvan>.
24. Довбыш А.В. Оценка огнестойкости и пожарной опасности ограждающих строительных конструкций с полимерной теплоизоляцией / А.В. Довбыш, Л.М. Шафран, Е.В. Третьякова // Науковий вісник УкрНДІПБ. — 2015. — № 1 (31). — С. 25-35.
25. Анализ образцов пенополистирола. Протокол № 37-2010 Режим доступа к файлу: http://www.wdvs.ru/component/jdownloads/send/5-tehn-i-mater/5-articles-fosgenpps.html?option=com_jdownloads.

References

1. Architectural and structural energy efficient the shells of buildings and structures / [Lisenko V.A., Sukhanov VG, Zakorchymny Yu.O., Verovkin SE] — Odessa: Optimum, 2015 — 254 p.
2. Panasyuk M.V. Roofing the materials. Practical guidance. Characteristics and technologies of installation of new and newest waterproofing, heat-insulating, vapor-insulating materials / Panasyuk M.V. — Rostov on Don: Phoenix, 2005. — 448 p.
3. Volkova AV. Market of large-tonnage polymers. Part II. Polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate. Mode of access to the file: <https://dcenter.hse.ru/data/2017/01/31/1114339135Рынок%20крупнотоннажных%20полимеров%20ч2%202016.pdf>
4. Mode of access to the file: <http://mplast.by/novosti/2016-01-26-mirovoy-ryinok-penopolistirola-sostavit-k-2020-godu-22-mlrd/>
5. Pakharenko V.A Processing of polymer composite materials / [Pakharenko V.A, Yakovleva R.A, Pakharenko AV.] — K.: Will, 2006 — 550 p.

6. Zmachinsky A.E. Fundamentals of energy saving in construction / [Zmachinsky A.E., Galuzo O.G.] — Minsk: BNTU — 2007. — 227 p.
7. Encyclopedia of polymers / Ed. College: V.A. Kabanov (Ed.) [And others] — Moscow: "Soviet Encyclopedia", Moscow, 1974 — volume 2, — 1032 stb. with ill.
8. Maltsev V.V. Ecological danger of using expanded polystyrene in construction. Mode of access to the file: <https://geokar.jimdo.com/кирпич/экологическая-опасность-применения-пенополистирола-в-строительстве/>
9. Batalin B.S. Operational properties of expanded polystyrene cause fears / Batalin B.S, Evseev L.D. Mode of access to the file: <http://www.pamag.ru/prensa/exp-penopol>
10. SaNPIN "Polymer and polymer-based materials, products and constructions used in the construction and manufacture of furniture. Hygienic requirements" No. 87/22619 of January 9, 2013. File access mode: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0087-13>
11. Method the Instructions 9, №4167-86, 1986. — 237 pp.
12. Peregud E.A Instrumental methods for controlling the atmospheric pollution / [Peregud E.A, Gorelik D.O.] — L.: Chemistry, 1981. — 326 p.
13. Maximum Permissible Concentrations (MPC) of Chemical Factors in the Air of the Working Zone. Approved by the GDSL from 07/17/2015. File access mode: http://www.moz.gov.ua/docfiles/sp_20170331_0.pdf
14. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No.23. - Copenhagen: WHO, Regional Office for Europe, 1987. — 425 p.
15. Abramovsky Ye.R. The atmosphere of big cities. Kind.2-e, supplemented and corrected / [Abramovsky Ye.R., Karpyluk V.I., Permetchik M.M.] — Dan-sk.: Science and Education, 2011. — 350 p.
16. Monitoring of the quality of atmospheric air for assessing the impact on human health. WHO Regional Publications, European Series, No. 85, 2001. — 316 p. File access mode: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0011/119675/E67902R.pdf
17. Chen X.K. [Index assessment of airborne VOCs pollution in automobile for transporting passengers]. [Article in Chinese] / Chen X.K., Cheng H.M., Luo H.L. // Huan Jing Ke Xue. — 2013. — № 34 (12). — p. 4599-4604.
18. Maximum permissible concentrations of chemical and biological substances in the atmospheric air of populated areas (instead of DSP 201-97 State sanitary norms for the protection of atmospheric air of settlements (from chemical and biological contamination). Mode of access to the file: http://www.moz.gov.ua/docfiles/sp_20170331_0.pdf.
19. Methodical instructions "Justification of hygienic norms of harmful substances in different environments on the basis of a systematic approach". MB 1.1.5-088-02 (closed by the decision of the Chief State Sanitary Doctor of Ukraine, April 12, 2002, No. 14). — 32 p.
20. GOST 12.1.007-76 "Harmful substances. Classification and general safety requirements". — p.
21. Shtabsky B.M. Principle of systemic and MPC of xenobiotics in drinking water and its sources / B.M. Shtabsky, M.R. Grzegotsky, L.M. Shafran, [and others] // Water: Hygiene and Environment — 2016. — No. 1-2, Vol. 5. — P.81-96.
22. GOST 12.1.044-89 "SSBT. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods for their determination". Mode of access to the file: <http://docs.cntd.ru/document/gost-12-1-044-89>
23. National standard of Ukraine "Protection from fires. Structures of exterior walls with facade insulation. Large-scale fire test method (ISO13785-2: 2002, MOD). DSTU B, V.1.1-21-2009, Kiev. Minregionstroy of Ukraine — 2009".
24. Dovbysh AV. Evaluation of fire resistance and fire hazard of enclosing building structures with polymer thermal insulation / AV. Dovbysh, L.M. Saffron, E.V. Tretyakova // Scientific Bulletin of UkrRICP — 2015. — No. 1 (31). — P. 25-35.
25. Analysis of samples of expanded polystyrene. Protocol № 37-2010 Mode of access to the file: http://www.wdvs.ru/component/jdownloads/send/5-tehn-i-mater/5-articles-fosgenpps.html?option=com_jdownloads.

Резюме

ХІМІЧНІ МАРКЕРИ У КОМПЛЕКСНОЇ
ГІГІЄНИЧНІЙ ОЦІНЦІ
ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ
ПОЛІСТИРОЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Третьякова О.В., Міхалькова С.Г.

В роботі викладені результати хіміко-аналітичних досліджень теплоізо-

ляційних матеріалів для фасадного утеплення будівель на основі пінополістиролу (ППС), які широко використовуються в будівництві. Тому актуальною гігієнічною проблемою є забезпечення їх хімічної безпеки в процесі застосування та експлуатації. З цією метою вивчали кінетику міграції летких органічних сполук з 9 зразків матеріалів різних виробників в експериментальних камерах за умов їх герметизації при температурах 20, 40, і 60 °C і експозиції 1 — 30 діб. Встановлено, що з досліджених зразків у повітря камер виділялися бензол, гексан, кумол, ксилоли, стирол, толуол, формальдегід, етилбензол. Міграція формальдегіду пов'язана з процесами окислення ППС на повітрі, а інших речовин — переважно з процесами деполімеризації полістиролу в результаті внутрішньомолекулярного заміщення з подальшим розпадом макрорадикалів. При цьому, в кількісному відношенні, провідними компонентами складних газоподібних сумішей є стирол, гексан, бензол і етилбензол. Дані речовини відносяться до 2-4 класів небезпеки, можуть проявляти нейротоксичну та рефлекторну дію, а бензол також є гемотоксикантом і канцерогеном. Усі досліджені матеріали мають невисоку потужність газовиділень, про що свідчить суттєве зниження рівнів міграції детектуємих речовин вже через 3-7 днів термостатування. При подальшій експозиції зниження концентрацій поллютантів швидко досягає мінімально визначеного (безпечно за гігієнічними критеріями) рівня. Ознаки деструкції матеріалів, що супроводжуються різким зростанням рівнів міграції мономера стиролу, починають проявлятися при експозиції 100 °C. За критерієм токсичності продуктів горіння (ТПГ) матеріали відносяться до класу помірнонебезпечні (Т2), а провідними компонентами ТПГ є оксид і диоксид вуглецю (II і IV), а також, стирол і формальдегід. Азот і хлорвмісних сполук у складі ТПГ ППС матеріалів не виявлено.

При аналізі отриманих результатів

авторами було звернуто увагу на наявність істотних відмінностей між близькими по абсолютній величині концентраціями мігруючих поллютантів, з одного боку, і істотними відмінностями у співвідношенні їх гігієнічних нормативів — ГДК р.з. / ГДК А.В., з іншого. Діапазон розбігу становив 5 — 10000 разів. Це призводить до необхідності невивраженого посилення класу небезпеки для окремих речовин в атмосферному повітрі (в тому числі для стиролу), що пов'язано з соціальними і економічними витратами.

Таким чином, як показали результати проведених досліджень, при гігієнічній оцінці безпеки даних видів теплоізоляційних матеріалів (ТІМів) не враховується сфера та умови їх застосування — в якості зовнішньої (фасадної) теплоізоляції в складі конструкцій типу «мокрый фасад» (тобто повністю ізольований від зовнішнього середовища захисним шаром). Це висуває на найближчу перспективу завдання щодо проведення комплексних гігієнічних досліджень і обґрунтування диференційованих ПДКсс для матеріалів на основі ППС, призначених для використання в житлових, службових і громадських приміщеннях і, окремо, при застосуванні ППС у складі фасадних теплоізоляційних систем. Таке рішення узгоджується з тим, що з питань комплексної оцінки пожежної безпеки для матеріалів даного призначення в Україні вже розроблені і діють Національні стандарти, що враховують умови та галузь застосування.

Ключові слова: пінополістирол, теплоізоляційні матеріали, летючі компоненти, критерії оцінки хімічної небезпеки, системне нормування.

Summary

CHEMICAL MARKERS IN COMPLEX HYGIENIC ASSESSMENT OF HEAT-INSULATING POLYSTYRENE MATERIALS

Tretyakova E.V., Mikhalkova S.G.

The paper presents the results of chemical-analytical studies of thermal insulation materials for facade insulation of

buildings based on expanded polystyrene (EPS), which are widely used in building construction. Therefore, the actual hygienic problem is to ensure their chemical safety in the process of application and operation. For this purpose, the kinetics of volatile organic compounds migration from 9 materials samples made by different manufacturers. The tests are performed in experimental chambers under conditions of hermetic sealing of samples at temperatures of 20, 40, and 60 °C and exposure of 1 to 30 days. The investigations showed that under the study conditions from the analyzed samples are migrated a large number of volatile organic compounds: benzene, cumene, ethylbenzene, formaldehyde, hexane, styrene, toluene, xylenes. The formaldehyde migration is associated with the processes of oxidation of EPS in the air, and the remaining substances — mainly with the processes of depolymerization of polystyrene as a result of intramolecular substitution followed by the decay of macroradicals. In this case, the leading components of complex gaseous mixtures in quantitative terms are styrene, hexane, benzene and ethylbenzene. These substances belong to 2-4 hazard classes, can exhibit neurotoxic and reflex action (benzene is also a hematoxicant and a carcinogen). All tested materials have a low power of gas evaporation, as evidenced by a significant decrease in the migration levels of the detectable substances after 3-7 days of exposition. With further exposure, the decrease in the concentrations of pollutants quickly reached a minimum level (safe by hygienic criteria). Signs of materials destruction, accompanied by a sharp increase in the levels of styrene monomer migration, started at an exposure of 100 ° C. By the criterion of combustion products toxicity (CPT) all tested materials are classified as moderately hazardous (T2). The leading components of CPT are carbon oxide and dioxide (II and IV), as well as styrene and formaldehyde. Nitrogen and

chlorine-containing compounds in the CTP were not detected. In analyzing the obtained results, the authors drew attention to the presence of significant differences between the concentrations of migrating pollutants relatively close in absolute value, on the one hand, and the essential differences in the ratio of their hygienic standards — TLV wz / TLV a.a, on the other. The range of variation exceeded 5 — 10000 times. This leads to the need to unjustifiably tighten the class of hazard for certain substances in the ambient air (including styrene), which is associated with social and economic costs. Thus, as it is shown by the results of the conducted studies, when hygienic assessment of the safety of these types of thermal insulation materials (TIM) is made, the scope and conditions for their application are not taken into account — as external (facade) heat insulation in the structure of the type “wet facade” (ie completely is isolated from the environment by a protective layer). This puts forward for the near future the task of carrying out complex hygienic studies and justifying differentiated TLV a.a. for EPS-based materials intended for use in residential, office and public buildings, on the one hand, and, separately, when using EPS as part of facade thermal insulation systems, on the other. Such decision is consistent with the fact that in the issues of integrated fire safety assessment for materials of this purpose, in Ukraine have been developed and are in effect National Standards, taking into account the scope of their application.

Key words: *expanded polystyrene, heat-insulating materials, volatile components, criteria for chemical hazard assessment, system standardization.*

*Впервые поступила в редакцию 17.11.2017 г.
Рекомендована к печати на заседании
редакционной коллегии после рецензирования*