

УДК 614.841.33

## Особенности определения токсичности продуктов горения строительных материалов

### Features of determining the toxicity of combustion products of building materials

*Е.В. Чернушевич,  
П.В. Ширинкин,  
канд.техн.наук, доцент  
ФГБОУ ВО Сибирская  
пожарно-спасательная  
академия ГПС МЧС России*

*E.V. Chernushevich,  
P.V. Shirinkin,  
Ph.D. of Engineering Sciences,  
Docent  
FSBEE HE Siberian Fire  
and Rescue Academy  
EMERCOM of Russia*

#### Аннотация:

В статье приведены данные по количеству и причинам гибели людей при пожарах на территории Российской Федерации. Проанализирован состав токсичных веществ в воздухе при пожаре, условия и источники их возникновения, а также их отрицательное воздействие на организм человека. Приведен анализ методов определения показателя токсичности продуктов горения материалов с учетом их изменений. Отмечены недостатки и основные направления совершенствования методики определения показателей токсичности строительных и отделочных материалов.

**Ключевые слова:** токсичность строительных материалов, токсичные вещества, продукты горения строительных материалов, опасность строительных материалов.

#### Abstract:

This article presents data on the number and causes of deaths during fires in the Russian Federation. The composition of toxic substances in the air during a fire, the conditions and sources of their occurrence, and their negative impact on the human body, are analyzed. Represented the analysis of methods for determining the toxicity index of the products of combustion products of materials, taking into account their changes. Shortcomings and main directions of improving the determination of toxicity indicators of building and finishing materials are noted.

**Key words:** toxicity of building materials, toxic substances, combustion products of building materials, danger of building materials

Согласно определению, пожар – неконтролируемое горение, причиняющее материальный ущерб, вред жизни и здоровью граждан, интересам общества и государства [1].

На протяжении последних пяти лет на территории Российской Федерации наблюдается положительная динамика основных показателей обстановки с пожарами, а именно: по состоянию на 2018 год количество пожаров снизилось на 13,7% по сравнению с количеством пожаров, произошедших в 2014 году. Также снизилось количество погибших и травмированных при пожаре (на 22,8% и 12,9% соответственно). Статистические данные по пожарам, произошедшим на территории Российской Федерации за последние 5 лет, а также последствия от этих пожаров представлены в табл. 1[2].

**Таблица 1. Статистические данные по пожарам, произошедшим на территории Российской Федерации за 2014-2018 гг**

Год	Количество пожаров, ед.	Материальный ущерб, млн.р.	Количество погибших, чел.	Количество травмированных, чел.
2014	153002	18723,3	10253	11089
2015	146209	22870,4	9419	10977
2016	139703	14323,8	8760	9909
2017	133077	14217,3	7824	9361
2018	132074	15913,5	7913	9650

Но, несмотря на снижение количества пожаров, число погибших при пожаре остается достаточно высоким. Так, по данным центра пожарной статистики Международной ассоциации пожарно-спасательных служб за 2013-2017 год [3], наибольшее число жертв на 100 тысяч человек населения приходится на Россию, Беларусь и Украину (рис. 1).



Рис. 1. Среднее число погибших на 100 тысяч человек населения (2013-2017)

Распределение количества погибших при пожарах людей в 2014-2018 гг. в Российской Федерации по основным причинам их гибели представлено на рис. 2.



Рис. 2 - Распределение количества погибших при пожарах людей в 2014-2018 гг. по основным причинам их гибели

Анализ статистических данных показывает, что более чем в 70% случаев основной причиной гибели людей при пожарах является отравление токсичными продуктами горения и термического разложения.

Источником токсичных продуктов горения при пожарах в зданиях может служить пожарная нагрузка, которая включает в себя элементы отделки интерьера и строительных конструкций, а также легко сменяемую обстановку помещений.

Состав продуктов горения в воздухе при пожаре зависит от состава горящего материала и от условий его горения (например, от температуры нагрева, концентрации кислорода).

При пожарах горение материалов может происходить в условиях постоянного притока кислорода к очагу пожара либо при недостатке кислорода. В условиях высокой температуры и постоянного притока кислорода к очагу пожара чаще всего происходит полное сгорание материалов, конечными продуктами которых являются углекислый газ, вода, оксид серы и азот (в зависимости от состава материала).

При пожаре в замкнутом объеме приток кислорода к очагу пожара не осуществляется, вследствие этого происходит неполное сгорание материалов. Продуктами неполного сгорания являются оксид углерода, сажа и другие сложные органические соединения (например, соединения спиртов, кетонов, альдегидов, кислот и др.) [4].

В настоящее время наблюдается широкий ассортимент различных по составу материалов, используемых при строительстве зданий и сооружений, а также при отделке помещений. Следовательно, при горении этих материалов при пожаре могут образовываться как отдельные токсичные продукты горения, так и их смеси, которые в свою очередь могут являться пожаровзрывоопасными.

В своей статье [5] врач токсиколог высшей категории, д. мед. наук Сарманаев С.Х. и его соавторы рассмотрели химические вещества, наиболее часто образующиеся при горении различных материалов, а также возможные источники их возникновения. Химические вещества и их источники возникновения представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Химические вещества и источники их возникновения**

Продукт горения	Источники
Диоксид углерода	Полное сгорание органических материалов
Оксид углерода	Неполное сгорание органических материалов
Цианиды, синильная кислота (HCN)	Акрилонитрил, нейлон, бумага, полиуретан, нитроцеллюлоза, смолы, шелк, шерсть, древесина, полиаминная резина, полиакрилонитрил
Акролеин	Акрелан (ковровое покрытие), полипропилен, акриловые соединения, целлюлоид, целлюлоза, полиолефины
Галогенсодержащие кислоты и газы (Br, F, Cl)	Галогенизированные углеводороды, искусственные пленки, смолы, противопожарные смеси
Аммиак	Нейлон, смолы (меламиновые, полифенольные), шелк, древесина, полиуретан, полиамиды, полиаминная резина
Альдегид (формальдегид, бутиральдегид, ацетальдегид)	Ацетатная целлюлоза (пленка), хлопок, бумага, полистирол, поливинилацетат, древесина
Изоцианаты	Полиуретан
Оксиды азота	Целлюлоид, нитрат целлюлозы, нефтепродукты, древесина
Ароматические углеводороды	Полистирол
Оксиды серы, сероводород	Шерсть, волосы, нефтепродукты, резина, древесина
Хлористый водород, фосген (карбонилхлорид)	Хлорсодержащие полимерные материалы, полиэстер, поливинилхлорид

Химические вещества, образующиеся при горении материалов, могут оказывать на организм человека неблагоприятные воздействия. Классификация химических веществ по характеру воздействия на организм человека представлена в табл.3 [4].

Помимо этого, при пожаре могут образовываться вещества в свободнорадикальной форме [6]. Такие вещества стремятся присоединить недостающий электрон, проявляя большую химическую активность, при этом все соединения, с которыми они контактируют, окисляются. Попадая в организм человека, такие вещества вступают в реакцию с биоструктурами, вызывая острые нарушения в клетках и тканях.

**Таблица 3. Классификация химических веществ по характеру воздействия на организм человека**

№ п/п	Наименование группы веществ	Последствия воздействия на организм человека	Вещества, входящие в состав дыма
1.	Вещества, оказывающие прижигающее и раздражающее действие на кожные покровы и слизистые оболочки	кашель, жжение, зуд, слезотечение	сернистый газ, пары многих органических соединений – продуктов неполного сгорания (муравьиной и уксусной кислот, формальдегида, паров дёгтя и т.д.)
2.	Вещества, раздражающие органы дыхания	нарушение дыхания, паралич дыхательных мышц, поражение органов дыхания	хлор, аммиак, сернистый и серный ангидрид, хлорпикрин, оксиды азота, фосген
3.	Вещества, действующие преимущественно на кровь	поражение или гибель эритроцитов, что приводит к развитию малокровия, понижению доставки кислорода и кислородному голоданию	бензол и его производные - ксилол, толуол, amino- и нитросоединения, а также мышьяковидный водород, свинец, оксид углерода
4.	Вещества, влияющие на нервную систему	поражение нервной системы	бензол и его составляющие, сероводород, сероуглерод, метиловый спирт, анилин, тетраэтил, свинец
5.	Вещества, действующие на функцию дыхания	ткани теряют возможность использовать кислород, доставленный кровью	ферментные или обменные яды (синильная кислота, сероводород)

Одновременное действие оксида углерода и свободных радикалов может приводить к смерти пострадавшего при том, что содержание карбоксигемоглобина в крови не достигает «летальных» величин [6].

Свободные радикалы могут появляться даже при невысоких температурах. В течение первых пяти минут низкотемпературного пожара концентрация свободных радикалов может втрое превысить содержание в газовоздушной среде оксида углерода [6].

Состав токсичных веществ в воздухе во время пожара зависит от нескольких факторов, одним из которых является вид сгораемого материала. Применение различных строительных материалов для отделки помещений и путей эвакуации в зданиях, с точки зрения показателей класса пожарной опасности материала, устанавливается Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности [7].

Так, техническим регламентом предусматривается классификация строительных материалов по пожарной опасности, которая основывается на их свойствах и способности к образованию опасных факторов пожара, в том числе токсичности.

Определение показателя токсичности строительных материалов, а также отнесение их к определенным группам по токсичности, является многофакторным процессом, итогом которого становится заключение о пожароопасных свойствах указанного материала. А показатели безопасности (экологичность, пожаробезопасность, шумоизолирующая способность и пр.), безусловно, являются важными критериями при выборе строительных материалов потенциальными покупателями.

До 1 мая 2019 года определение показателя токсичности в Российской Федерации осуществлялось в соответствии с методом, утвержденным ГОСТ 12.1.044-89 п. 4.20. Согласно этому методу, материалы испытывали в камере в одном из двух режимов – термоокислительного разложения или пламенного горения и выбирали режим, при котором наблюдалось наибольшее количество летальных исходов в сравниваемых группах подопытных животных [8].

Определение показателя токсичности продуктов горения проводили, используя заправку лабораторных животных, которых помещали в экспозиционную камеру, а в конце эксперимента регистрировали число погибших и выживших животных (белых мышей). Для оценки вклада оксида углерода в токсический эффект также измеряли содержание карбоксигемоглобина в крови подопытных животных.

Продолжительность экспозиции животных составляла 30 минут, при этом температура в боксе с животными должна была оставаться ниже 30°C, а содержание кислорода не должно было опускаться ниже 16 %. Каждую минуту снимали показания газоанализаторов и определяли фактическое время термического разложения образца.

За показатель токсичности продуктов горения принимали отношение количества материалов к единице замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные

продукты вызывали гибель 50% подопытных животных. По значению этого показателя материалы относили к одному из классов опасности: малоопасные (Т1), умеренно опасные (Т2), высокоопасные (Т3) и чрезвычайно опасные (Т4).

Однако, с учетом накопленного опыта по разработке и применению стандартизированного метода, а именно: достаточной обоснованностью научных предпосылок к применению экспериментально-расчетного метода определения показателя токсичности продуктов горения, доминирующей тенденцией к гармонизации национальных разработок с аналогичными разработками международного уровня и других стран, а также возможностью значительного сокращения расхода лабораторных животных в испытаниях материалов, наметился возможный способ решения задачи по актуализации ГОСТ 12.1.044-89 [9].

Так с 1 мая 2019 года в силу вступила новая редакция ГОСТ 12.1.044 [10]. Данный ГОСТ утвердил метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов, который предусматривает экспериментально-расчетный и биологический методы определения показателя токсичности.

Если в редакции 1989 года ГОСТ 12.1.044 [8] метод определения показателя токсичности предусматривал нахождение показателя токсичности только биологическим методом, то теперь в редакции ГОСТ 12.1.044 [10] 2018 года определение показателя токсичности сводится преимущественно к расчетному методу, сущностью которого является определение показателя токсичности на основании концентраций токсичных газов и диоксида углерода, которые образуются в условиях специальных испытаний. Затем значение показателя токсичности, найденное расчетным путем, проверяется в контрольном опыте с использованием животных.

В новой редакции ГОСТ 12.1.044 [10] выделяют предварительные и основные испытания образцов. В ходе предварительных испытаний устанавливаются параметры терморазложения, выбирается наиболее опасный режим, способствующий выделению более токсичных смесей летучих веществ, а также устанавливается наличие в продуктах горения других токсичных газов, а не только оксида углерода.

В отличие от предыдущего метода определения показателя токсичности, изложенного в редакции ГОСТ 1989 г., метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов [п.13, 10] устанавливает



три характерных режима термического разложения образцов. Это режимы: тления, горения и режим подавления пламенного горения. Каждый из этих режимов достигается при определенных условиях, а именно:

- режим тления – при плотности теплового потока, равной 25 кВт/м<sup>2</sup>;
- режим горения – при плотности теплового потока, равной 45 кВт/м<sup>2</sup> и при принудительном воспламенении образца материала путем включения электровоспламенителя;
- режим подавления пламенного горения – при плотности теплового потока, равной 45 кВт/м<sup>2</sup> и при принудительном тушении воспламенившегося образца материала путем перекрывания заслонок переходных рукавов до полного отсутствия пламени.

После завершения предварительных испытаний проводятся основные испытания одним из методов: экспериментально-расчетным или биологическим.

При проведении основных испытаний экспериментально-расчетным методом определения показателя токсичности образцы подвергаются нагреву в каждом режиме термического разложения с целью нахождения значения средней концентрации для каждого из анализируемых газов. При каждом термическом режиме проводится не менее трех испытаний, которые различаются по удельному выходу оксида углерода, значение которого в течение всего времени проведения испытания должно находиться в пределах 0,4±0,03% об.

После нахождения значений концентраций анализируемых газов рассчитываются значения показателя токсичности для каждого испытания, проводимого при различных термических режимах. При расчете значений показателя токсичности учитывается аддитивность (суммирование) вкладов компонентов продуктов горения в их общий токсический эффект. Для этого рассчитывается суммарный индекс токсичности продуктов горения и, чем выше его значение, тем материал по результатам расчета будет более токсичным.

Затем вычисляются средние значения показателя токсичности для каждого термического режима испытаний, и меньшее из них проверяется в контрольном опыте с подопытными животными.

Для проведения контрольного эксперимента используется образец материала, равный по величине относительной массы расчетному значению показателя токсичности. Испытания проводятся в том же режиме, при котором было получено проверяемое расчетное значение показателя токсичности. При

проведении опыта осуществляется 30-минутная экспозиция десяти белых мышей. Токсический эффект продуктов горения выражается в процентах летальных исходов в группе подопытных животных.

На основании контрольного эксперимента осуществляется оценка результатов экспериментально-расчетного определения показателя токсичности продуктов горения, от результатов которой зависит порядок дальнейшей работы (табл. 4).

**Таблица 4. Оценка результатов испытаний экспериментально-расчетным методом определения показателя токсичности**

Результат контрольного эксперимента	Порядок дальнейшей работы
Удовлетворительный (гибель от 20 до 80% подопытных животных в течение 30 мин. и последующих 7-14 суток после испытания)	Проверочное значение показателя токсичности принимается за оценочное
Сомнительный (гибель подопытных животных составляет 10 или 90%)	Проводится повторный контрольный эксперимент с экспозицией животных
Неудовлетворительный (гибель подопытных животных – 100% или не наблюдается)	Находят действительное значение показателя токсичности биологическим методом

Метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов, стал более гибким, чем был ранее [11]. Так, в новой редакции ГОСТ учитываются процессы разложения материалов уже в более широком диапазоне температур, учитывается аддитивность вкладов компонентов продуктов горения в их общий токсический эффект, а также фиксируется время начала образования продуктов разложения и динамика их выделения на протяжении всего эксперимента. Также осуществляется анализ газовой среды при недостатке кислорода и учитывается его вклад в общий токсический эффект.

**Таблица 5. Основные изменения ГОСТ 12.1.044**

	ГОСТ 12.1.044-89	ГОСТ 12.1.044-2018
Метод определения показателя токсичности	Биологический	Экспериментально-расчетный (основной) и биологический (контрольный)
Режимы проведения испытаний	1. Режим термоокислительного разложения. 2. Режим пламенного горения	1. Режим тления. 2. Режим горения. 3. Режим подавления пламенного горения

Условия проведения испытаний с животными	Время экспозиции – 30 минут, концентрация $O_2 \geq 16\%$ , температура в боксе с мышами $\leq 30^\circ C$	Время экспозиции – 30 минут, концентрация $O_2 \geq 14\%$ , температура в боксе с мышами $\leq 30^\circ C$
Определение значения показателя токсичности	За значение показателя токсичности принимается отношение количества материалов к единице замкнутого пространства, в котором образующиеся продукты горения вызывают гибель 50% животных	За значение показателя токсичности принимается отношение количества материалов к единице замкнутого пространства, в котором образующиеся продукты горения вызывают гибель 50% животных, но при этом учитывается аддитивность вкладов компонентов продуктов горения в общий токсический эффект
Учет недостатка кислорода при проведении расчетов	Недостаток кислорода не учитывается	Недостаток кислорода учитывается

Несмотря на то, что некоторые недостатки ГОСТ 12.1.044 [8] были изменены в редакции 2018 года [10], новый метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения также имеет недостатки:

1. При проведении испытаний наличие других токсичных газов кроме СО и СО<sub>2</sub> можно определить только исходя из химического состава исследуемого материала, т.е. перед проведением испытания необходимо сначала изучить химический состав материала и только потом на его основании осуществлять подбор необходимого оборудования для проведения испытания. В частности, возникает вопрос о выборе необходимых газоанализаторов по исследуемым компонентам.
2. Также метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов по-прежнему не исключает проведение испытаний с экспозицией подопытных животных. Да, новый метод значительно сокращает число испытываемых животных, но тем не менее этот вопрос остаётся нерешённым.
3. Метод является таким же продолжительным и трудоёмким [12].
4. Максимальное время термического воздействия на образец должно лимитироваться условием  $\Delta m|_{\tau \rightarrow 0} = 0$ , где  $\Delta m$  – потеря массы образца,  $\tau$  – текущее время термического воздействия. А в соответствии требованиями ГОСТ 12.1.044-89

длительность разложения лимитируется не потерей массы, а моментом достижения максимальных концентраций для оксида и диоксида углерода и не определен критерий, по которому достигнутые концентрации считать максимальными [13].

5. Также на установление значений конечных концентраций оксида и диоксида углерода оказывают влияние эффекты вторичных химических реакций, которые могут протекать в течение всего времени работы нагревателя [13].
6. Концентрации токсичных газов и температуры, используемые при определении показателя токсичности, не являются среднеобъемными и измерены в недостаточном количестве точек, произвольно расположенных внутри экспериментального объема. При этом термогазодинамический процесс внутри экспериментального объема является существенно нестационарным и неоднородным [14].

Основные направления совершенствования метода экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов:

1. Сокращение времени проведения испытаний по определению показателя токсичности продуктов горения материалов.
2. Исключение биологической составляющей при проведении испытаний.
3. Для более качественной оценки воздействия продуктов горения на организм, при проведении испытаний необходимо учитывать не только количественный, но и качественный состав выделяющихся продуктов горения.
4. Определение скорости выхода продуктов горения и её зависимость от различных параметров (температурный режим, концентрация кислорода).
5. Регистрация изменения массы образца во времени при различных температурных режимах позволит определить скорости выделения различных веществ, а также и их качественный и количественный состав.
6. Нахождение и создание условий наиболее опасного режима термического разложения материалов.
7. Установление способности выделяющихся токсичных веществ к воспламенению, горению и образованию взрывоопасных смесей.

Таким образом, несмотря на совершенствование и устранение многих недостатков, метод определения показателя токсичности продуктов горения ма-

териалов продолжает обладать рядом недостатков. Эти проблемы, на наш взгляд, могли бы быть решены разработкой и внедрением других методов для оценки качественного и количественного состава продуктов горения материалов, что является актуальным для проведения дальнейших исследований в этой области.

### Литература

1. Федеральный закон «О пожарной безопасности» от 21.12.1994 № 69-ФЗ.
2. Пожары и пожарная безопасность в 2018 году: Статистический сборник. Под общей редакцией Д.М. Гордиенко. - М.: ВНИИПО, 2019, - 125 с.: ил. 42.
3. Brushlinsky N.N., Ahrens M., Sokolov S.V., Wagner P. World fire statistics // СТИФ. – 2019. – № 24.
4. Грачев В.А., Поповский Д.В. Газодымозащитная служба: учебник / под общ. ред. д.т.н., профессора Е.А. Мешалкина. – М: Пожкнига, 2004. – 384 с., ил. – Пожарная техника.
5. Сарманаев С.Х., Башарин В.А., Толкач П.Г., Шербашов К.А. Токсико-химическое поражение на пожаре // medline.ru. Российский биомедицинский журнал. – 2015. – Т.16, № 2. – 434 – 442.
6. Маркизова Н.Ф., Преображенская Т.Н., Башарин В.А., Гребенюк А.Н. Токсичные компоненты пожаров: Серия «Токсикология для врачей». – СПб: «ООО Издательство ФОЛИАНТ», 2008. – 208 с.
7. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 № 123-ФЗ.
8. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
9. Иличкин В.С. Методические основы экспериментально-расчетного определения показателя токсичности продуктов горения материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – Т.13, №4. – С. 28 – 32.
10. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
11. Чернушевич Е.В., Ширинкин П.В. Применение метода оценки токсичности к современным строительным материалам // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, 26 апреля 2019 года, г. Железногорск – Изд-во: ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 87 – 92.
12. Чернушевич Е.В., Ширинкин П.В. О существующих подходах к определению токсичности продуктов горения материалов // Молодые ученые в решение актуальных проблем безопасности: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-практической конференции, 31 мая 2019 г., г. Железногорск.
13. Трушкин Д.В., Аксенов И.М. Совершенствование метода экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2001. – №3. – С. 3 – 9.
14. Пузач С.В., Сулейкин Е.В., Акперов Р.Г., Дутов В.И. Повышение достоверности экспериментальных методов определения показателя токсичности веществ и материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 20013. – Т22, №2. – С. 29 – 37.