

ТОКСИКОЛОГИЯ НОВЫХ АНТИСЕПТИКОВ — АНТИПИРЕНОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ

Д.И. Леонова

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

РЕЗЮМЕ. Древесина і будівельні, промислові, транспортні вироби на її основі руйнуються грибками, комахами, а також характеризуються високою пожежебезпечністю. Для їх захисту застосовуються антисептики-антипірени, які можуть підвищувати токсичність продуктів горіння за умови пожеж, створюючи небезпеку для життя та здоров'я людини. Проведені порівняльні комплексні експериментальні дослідження зразків деревини, які оброблені широко поширеними біовогнезахисними препаратами. При практично рівних експлуатаційних властивостях неорганічні антипірени меншою мірою впливають на токсичність продуктів горіння, ніж органічні бромвміщуючі сполуки. Це підтверджено за допомогою чутливих біохімічних маркерів, застосування яких допомогло також встановити деякі важливі механізми токсичної дії досліджених препаратів на клітинний метаболізм. Вважається за необхідне враховувати характер обробки целюлозовміщуючих та інших полімерних матеріалів при оцінці токсичності продуктів горіння для одержання більш надійних результатів гігієнічної регламентації природних та синтетичних полімерних матеріалів.

Ключові слова: деревина, біовогнезахисні суміші, токсичні продукти горіння, активність ферментів, амінотрансферази.

РЕЗЮМЕ. Древесина и применяемые в строительстве, промышленности и на транспорте изделия из нее поражаются грибами, насекомыми, а также характеризуются высокой пожароопасностью. Для их защиты используют антисептики-антипирены, которые могут повышать токсичность продуктов горения при пожарах, создавая угрозу здоровью и жизни людей. Проведены сравнительные комплексные санитарно-химические и экспериментальные токсикологические исследования образцов древесины, обработанных широко применяемыми биоогнезащитными составами. При практически равных огнезащитных эффектах неорганические составы в меньшей мере влияют на токсичность продуктов горения, чем органические бромсодержащие антипирены. Это подтверждено с помощью чувствительных биохимических биомаркеров, что позволило также вскрыть некоторые механизмы действия исследованных препаратов на клеточный метаболізм. Признано необходимым учитывать характер обработки целлюлозосодержащих и других полимерных материалов при оценке токсичности продуктов горения для получения более надежных результатов их гигиенической регламентации.

Ключевые слова: древесина, биоогнезащитные смеси, токсичные продукты горения, активность ферментов, аминотрансферазы.

SUMMARY. Wood and used in construction, the industries and on transport products are amazed by fungi, insects, and also are characterized by high flammability. Antiseptics — fire retardants can raise toxicity of combustion products at fires and are applied to create threat to people health and life. Comparative complex sanitary — chemical and experimental toxicological researches of wood samples processed by widely used biofireproof complexes are carried out. At practically equal fireproof effects inorganic compositions made the combustion products of wood samples less toxic, than organic bromcontaining fire retardances. It is confirmed with the help of sensitive biochemical biomarkers which application has allowed opening also some mechanisms of action of the investigated preparations on a cellular metabolism. It is recognized necessary to take into account character of processing cellulosecontaining and other polymeric materials at an estimation of toxicity of products of burning for reception of more reliable results at their hygienic regulation.

Key words: wood, biofireproof mixes, toxic combustive products, enzymes activity, aminotransferases.

Натуральное дерево — природный полимер и неотъемлемый компонент строительства промышленных, транспортных объектов, зданий и конструкций различного назначения, производства мебели и других товаров бытового назначения, применяемый еще со времен глубокой древности. Сегодня предметы интерьера и строительные конструкции, созданные из этого материала, высоко ценятся благодаря таким эксплуатационным характеристикам, как доступность, технологичность, прочность, морозостойкость, низкая звуко- и теплопроводность, разнообразие пород, эстетичность и экологичность [1,2].

Однако несмотря на видимые преимущества применения древесины в строительстве и на транспорте, материалы, изготовленные из этого натурального полимера, обладают рядом недостатков. Так, древесина под-

вержена действию грибов, вызывающих процессы гниения [3]. Различают несколько видов грибов: деревоокрашивающие, плесневые (оба эти вида почти не меняют физико-химические показатели древесного волокна, однако, проявляясь на поверхности, нарушают ее эстетическую привлекательность) и дереворазрушающие (снижают механические и прочностные показатели древесины, изменяя ее первичные свойства). Они разрушают не только природные, но и синтетические полимеры [4-6], создавая благоприятную основу для развития представителей других таксономических групп микрофлоры: микромицетов, метанотрофов, спороносных бактерий и псевдомонад [7].

Другая опасность для древесины и изделий из нее — насекомые. Они вызывают преждевременную порчу и разрушение деревянных конструкций и изделий. Среди ос-

новных видов паразитов выделяют две группы: стволовые (заселяются в живое дерево, до рубки) и технические (селятся в срубленной древесине) [8]. Пораженная грибами древесина легче подвергается заселению насекомыми. И, наконец, древесина является легковоспламеняемым горючим материалом, что лежит в основе ее пожароопасности [1,2,9].

Проблема действия грибов и насекомых решается путем нанесения на поверхность древесины защитных средств — антисептиков, которые препятствуют развитию биологических разрушителей [10]. Антисептика (от анти — отрицание и греч. septikos — гнойный) — способ химического и биологического обеззараживания ран, оборудования, рук хирурга и т.п., введенный в хирургическую практику в 1867 г. Дж. Листером. Она получила широкое распространение не только в ме-

дицине, но и в других областях практической деятельности, в частности, для борьбы с биоразрушением веществ, материалов, изделий и сооружений [11].

Защита материалов и конструкций от действия огня осуществляется путем обработки антипиренами — веществами или смесями, предохраняющими древесину, ткани и другие материалы органического происхождения от воспламенения и самостоятельного горения [12]. В последнее время современные технологии защиты древесины объединяют антисептики и антипирены в единые комплексы — биоогнезащитные смеси [13]. Обработка строительных материалов и конструкций средствами огнезащиты и антисептиками гарантирует надежность и долговечность изделий из дерева и деревянного домостроения.

В качестве биоогнезащитных составов применяют различные классы антисептиков-антипиренов: галогено-, фосфор-, азот-, сурьму-, висмутсодержащие соединения, препараты, а также включающие алюминий, кремний, цинк, синергетические смеси [12]. Наибольшее распространение среди таких средств получили галогенсодержащие смеси, в частности бромсодержащие составы. Из 5 млн. т выпускаемых в мире бромсодержащих продуктов 38% используется как антипирены [14]. Это связано с тем, что бромсодержащие соединения являются эффективными замедлителями горения полимерных материалов, действующими в основном как ингибиторы горения в предпламенной зоне. Однако многочисленные данные о высокой опасности галогенорганических препаратов для здоровья людей [15,16] по-

лужили толчком к созданию и расширению выпуска неорганических фосфор-, азотсодержащих антипиренов-антисептиков и гидридов металлов. Примером могут служить нашедшие широкое применение в Украине и России препараты МС и ДСА (табл. 1).

Все химические компоненты этих препаратов относятся к 4-му классу опасности по ГОСТ [17]. Хорошая растворимость в воде делает препараты на их основе технологичными, а эффективность проверена в экспериментах и на практике [13]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о составе и опасных для здоровья человека свойствах токсичных продуктах горения (ТПГ) обработанной этими препаратами древесины, а также не проводилось сравнительной оценки с другими классами антисептиков-антипиренов, что делает усилия разработчиков новых препаратов эмпирическими и малоэффективными.

Поэтому целью настоящего исследования явилась сравнительная оценка химического состава и токсичности продуктов горения необработанной и обработанной биоогнезащитными препаратами группы ДСА древесины и обоснование рекомендаций по их безопасному применению в качестве антисептиков-антипиренов.

Материалы и методы. Проводили сравнительные испытания на токсичность продуктов горения в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [18] и Методическими указаниями МВ 8.8.2.4-127-2006 [19] необработанные образцы древесины (контроль) и обработанные биоогнезащитными составами: ДСА-1, МС, тетрабромдифенолом А (ТБДФ-А), гексабромциклододеканом (ГБЦД) и де-

Таблица 1

Сравнительная характеристика составов антипиренов-антисептиков

Наименование компонентов	Характеристика препаратов			
	ДСА-1		МС	
	А	В	А	В
Диаммоний фосфорнокислый	21	97		
Полигексаметиленгуанидинфосфат	0,8	4,0		
Аммоний фосфорнокислый			20,0	97,0
Аммоний сернокислый	10,6	48,5	5,0	24,25
Аммоний кремнефтористый			3,0	14,55
Триэтаноламин			1,0-1,5	4,85-7,23
Пенообразователь	1,08	5,0		
Вода	65-70	350,0	71,0-70,5	344,0-344,9

Примечание: А — Содержание компонентов, мас. %; В — Расход компонентов на 1 м² поверхности древесины и изделий, г

кабромдифенилоксидом (ДБДФО). Одновременно были проанализированы результаты оценки проведенных с нашим участием испытаний 378 полимерных природных и синтетических материалов на токсичность продуктов горения. Определение летучих компонентов в воздухе испытательной установки проводили экспресс-методом с помощью газоанализатора "Мультиварн" фирмы "Дрегер" (Германия), традиционными химико-аналитическими методами с фотоколориметрией на приборе КФК-2МП и газовой хроматографии [20] на хроматографах серии "Кристалл-4000-люкс". Интегральный показатель токсичности HC_{150} (навеска материала, при сжигании которой, продукты горения вызывают гибель 50% взятых в опыт белых мышей) определяли по стандартной схеме [19] на белых беспородных мышках массой 20-22 г. Кроме того, проводили биохимические исследования на беспородных белых крысах-самцах массой 180-220 г при стандартных заправках ТПГ материалов, обработанных биоогнезащитными составами, в концентрациях на уровне 1/10 HC_{150} . После экспозиции ТПГ животных декапитировали с соблюдением требований биоэтики [21], определяли содержание карбоксигемоглобина (СОHb) в крови [22] и активность ферментов энергетического обмена (лактатдегидрогеназы [1.1.1.27 — ЛДГ], сукцинатдегидрогеназы [1.3.99.1 — СДГ], цитохромоксидазы [1.9.3.1 — ЦХО], аланинаминотрансферазы [2.6.1.2 — АЛТ] и аспартатаминотрансферазы [2.6.1.1 — АСТ]) в гомогенатах тканей печени, почек и головного мозга, характеризующих основные звенья метаболизма и его нарушения при действии на организм ТПГ [23,24]. Полученные результаты обрабатывали методами вариационного анализа с помощью стандартного пакета программ в Microsoft Excel [25].

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что обработанные антисептиками-антипиренами образцы древесины согласно ГОСТ 12.1.044-89 по показателям потери массы и приросту максимальной температуры горения могут быть отнесены к трудногорючим (табл. 2).

Обработка древесины антипиренами оказывает положительное

Таблица 2

Показатели горючести и токсичности образцов древесины, обработанной биоогнезащитными смесями

Образец	HCl ₅₀ , г/м ³	СОНб, %	Δm, %	Δt • C газообразных продуктов горения	
1	Обработанные ДСА	64,9	59,2	19,4	163,6
2	Обработанные МС	56,4	58,6	23,1	190,3
3	Обработанные ГВЦД	66,3	52,7	11,8	164,7
4	Обработанные ДБДФО	61,8	50,4	14,7	178,3
5	Обработанные ТБДФ	71,5	54,4	10,4	171,5
К	Необработанная древесина	38,2	67,4	54,2	281,6

Примечание: Δm — потеря массы при горении, %; Δt • C — прирост температуры отходящих газов

влияние также на величину интегрального показателя токсичности продуктов горения (HCl₅₀), переводя материалы из класса Т3 (высокоопасные) в класс Т2 (умеренно опасные) в соответствии с ДБНВ.1.1-7-2002 [26]. Тем не менее, этот интегральный показатель характеризует материал, физико-химические свойства и горючесть которого являются одним из основных, но не единственным критерием опасности химически загрязненной ТПГ воздушной среды для жизни и здоровья человека. Это особенно важно для пожарных, которые по роду своей профессиональной деятельности подвергаются повторному воздействию токсичных продуктов горения.

Важно было проследить в этой связи вклад оксида углерода (II) в смертельный эффект ТПГ, высокочувствительным биомаркером которого является содержание в крови экспонированных животных СОНб. Как видно из табл. 1, этот показатель существенно снижался при воздействии ТПГ антипирированных образцов (на 12,2 — 21,8%, $p < 0,05$). Величина последнего косвенно свидетельствует о наличии, наряду с СО, других ответственных за смертельный эффект у подопытных животных токсикантов. В частности это относится к компонентам антипиренов и образовавшимся под их влиянием других продуктов горения обработанных образцов древесины. С учетом результатов химико-аналитических исследований [27], таковыми являются аммиак, бромистый водород, алифатические и ароматические углеводороды, фенол, формальдегид, фосфорный ангидрид. Общим механизмом их токсиче-

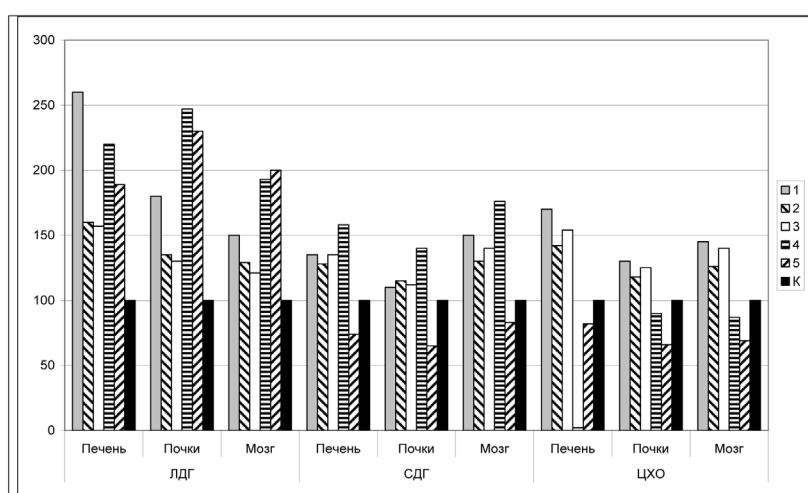
ского действия являются изменения клеточного метаболизма, показатели которого могут служить биомаркерами функциональных нарушений, в том числе зависящих от состава и количества применяемых антипиренов. С учетом наличия в смеси продуктов горения типичных гипоксантов (диоксид углерода II и цианид) основное внимание было уделено NAD-зависимому (I) пируватоксидазному (маркер — ЛДГ), FAD-зависимому (II) (маркер — СДГ) и цитохромному (IV) (маркер — ЦХО) комплексам электротранспортной цепи. Наблюдаемые изменения на разных уровнях энергетического обмена у белых крыс после экспозиции ТПГ могут быть прослежены на примере данных, представленных на рис. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что продукты горения образцов древесины как обработан-

ных неорганическими составами (позиции 2 и 3 в табл. 2) так и бромсодержащими антипиренами (позиции 4 и 5 табл. 2) обладают выраженным гипоксическим действием, которое во всех исследованных тканях у образцов 4 и 5 было существенно более значимым (рост, в среднем на 22,5, 44,4 и 36,4%, в печени, почках и мозге, соответственно, $p < 0,001$).

Сукцинатдегидрогеназный комплекс оказался более устойчивым к действию ТПГ антипирированных образцов. Причем, продукты горения образца 5 приводили к ингибированию фермента на 26,0, 35,0 и 17,0% в печени, почках и мозге, соответственно. Различия результатов при горении образцов, обработанных неорганическими (1,2) и бромсодержащими (3-5) препаратами особенно отчетливо прослеживалась при анализе активности ЦХО, конечного фермента электротранспортной цепи. В первом случае происходила активация, а во втором (кроме образцов, обработанных ГВЦД) — ингибирование фермента во всех исследованных тканях. Последнее свидетельствует, в частности, о более глубоких нарушениях энергетического обмена с изменением функций митохондрий — главного энергетизирующего аппарата клетки.

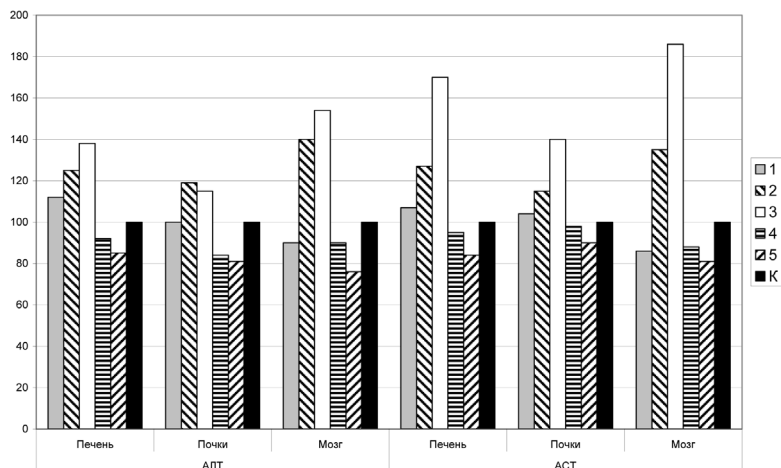
На химическое воздействие чутко реагируют также тесно связанные с циклом трикарбоновых кислот аминотрансферазы, ответственные за процессы переаминирования в



Примечание: 1 — древесина, обработанная ДСА-1; 2 — обработанная МС; 3 — обработанная ГВЦД; 4 — обработанная ДБДФО; 5 — обработанная ТБДФ-А; К — контроль

Рис. 1. Активность ферментов энергетического обмена в тканях крыс при экспозиции продуктами горения древесины, обработанной биоогнезащитными составами, в % к контролю

ходе детоксикации ксенобиотиков, а также связывание экзогенного и эндогенного аммиака в печени, почках, мозге, миокарде и других тканях. На данном этапе исследований мы ограничились определением активности АЛТ и АСТ в тканях паренхиматозных органов крыс, экспонированных ТПГ. Результаты исследования представлены на рис. 2.



Примечание: обозначения образов аналогичны таковым на рис. 1

Рис. 2. Активность аминотрансфераз в тканях крыс при экспозиции продуктами горения древесины, обработанной биоогнезащитными составами, в % к контролю

Из приведенных данных видно, что необработанная древесина выделяет в воздух затравочных камер токсичных веществ, которые бы существенно влияли на активность изучавшихся ферментов. Максимальны отклонения от нормы (контроль) не превышали 12% по АЛТ в печени и 14% по АСТ в мозге. Учитывая диапазон колебаний активности этих ферментов у интактных животных (5-45 ед), такой уровень изменений можно считать несущественным. Это же относится к

ТПГ образцов, обработанных бромсодержащими антипиренами ДБДФО и ТБДФ-А. В то же время, при сжигании образцов материалов 1 и 2 активность рассматриваемых ферментов возросла вплоть до 40 — 70 % по отношению к контролю. В тканях мозга этот показатель для АСТ возрос почти в 2 раза по отношению к контролю ($p < 0,005$). Вероят-

но, это отражает в определенной мере процесс детоксикации экзогенного аммиака и является показателем включения в процесс адаптационных механизмов, что, наряду с другими параметрами, положительно характеризует обработанный неорганическими биоогнезащитными составами материал в плане его безопасного применения по оцениваемому показателю (токсичности продуктов горения).

Выводы

1. Важной областью применения

антисептических средств является их широкое использование в составе антисептиков-антипиренов древесины для придания ей, изделиям и конструкциям биоогнезащитных свойств.

2. Проведенные исследования антипирированных полимерных синтетических и природных материалов 378 наименований показали, что по сравнению с необработанными образцами токсичность продуктов горения в 58 % случаев снижалась, в 26 % — возросла, а в 16 % случаев — оставалась неизменной.
3. Изучение механизмов токсического действия продуктов горения наиболее распространенных (броморганических и неорганических азот- и фосфорсодержащих) антисептиков-антипиренов показало, что важными элементами в патогенезе интоксикаций является нарушение энергетического обмена, прежде всего его цитоплазматического и митохондриального звеньев, а также процессов переаминирования аминокислот в ходе дезинтоксикации аммониевых продуктов.
4. Проведенные исследования показывают необходимость исследования новых биоогнезащитных препаратов не только в рамках токсиколого-гигиенического паспорта, но и обработанных ими целлюлозосодержащих и других полимерных материалов для оценки токсичности продуктов горения в целях гигиенической регламентации.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перельгин Л.М. Древесиноведение / Л.М. Перельгин, Б.Н. Уголев. — М.: Лесная промышленность, 1971. — 286 с.
2. Фенгел Д. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / Д. Фенгел, Г. Вегенер. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 512 с.
3. Handbook of Environmental Degradation of Materials / Ed. by Myer Kutz. — William Andrew Inc., 2005. — 598 p.
4. Jayabalan, M. Interactions of enzymes and fungi with crosslinked polyurethanes prepared for biomedical applications / M. Jayabalan, N. Shunmugakumar // J. Med. Prog. Technol., 1994. — Vol. 20. — No. 3-4. — P. 261-270.
5. Kawai, F. Breakdown of plastics and polymers by microorganisms / F. Kawai // J. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 1995. — Vol. 52. — P. 151-194.
6. Gu, J.D. Fiber-reinforced polymeric composites are susceptible to microbial degradation / J.D. Gu, C. Lu, K. Thorp, A. Crasto, R. Mitchell // J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 1997. — Vol. 18. — No. 6. — P. 364-369.
7. Кистень А.Г. Особенности колонизации твердых материалов чистыми и смешанными культурами метанотрофов / А.Г. Кистень, А.А. Рой, Н.К. Кудрин. // Микробиол. Журн., 2004. — Т. 66. — № 3. — С. 64-71.
8. Speight M.R. Ecology of Insects: Concepts and Applications / M.R. Speight, M.D. Hunter, A.D. Watt. — Blackwell Publishing, 1999. — 350 p.
9. Способы и средства огнезащиты древесины (руководство). — М.: ВНИИПО, 1994. — 24 с.
10. Paulus W. Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook / W. Paulus — Springer, 2005. — 787 p.
11. Колодов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Колодов — М.: Химия, 1980. — 274 с.
12. Richardson V.A. Wood Preservation / Richardson V.A. — Taylor & Francis, 1993. — 226 p.
13. Жартовський В.М. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія і практика / В.М. Жартовський, Ю.В. Цапко. — К., 2006. — 248 с.

14. Alae M. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges / M. Alae, R.J. Wenning // *Chemosphere*, 2002. — Vol. 46. — Iss. 6. — P. 579-582.
15. Eriksson P. Polybrominated Diphenyl Ethers, A Group of Brominated Flame Retardants, Can Interact with Polychlorinated Biphenyls in Enhancing Developmental Neurobehavioral Defects / P. Eriksson, C. Fischer, A. Fredriksson // *Toxicological Sciences*, 2006. — Vol. 94. — Iss. 2. — P. 302-309.
16. Reistad T. In vitro toxicity of tetrabromobisphenol-A on cerebellar granule cells: cell death, free radical formation, calcium influx and extracellular glutamate / T. Reistad, E. Mariussen, A. Ring, F. Fonnum. // *Toxicol. Sci.*, 2007. — Vol. 96. — Iss. 2. — P. 268-278.
17. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ № 12.1.007-76. — [Действующий от 1976-01-01]. -М.: Система стандартов безопасности труда, 1999. — 6 с.
18. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения ГОСТ № 12.1.044-89. — [Действующий от 1989-01-01]. -М.: Издательство стандартов, 1990. — 143 с.
19. МВ 8.8.2.4-127-2006. Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалі. Одеса, 2006. — 128 с.
20. Аранович Г.И. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / Г.И. Аранович, Ю.Н. Коршунов, Ю.С. Ляликов. [под общей ред. Г.И. Арановича] — Л.: Судостроение, 1979. — 648 с.
21. Антологія біоетики / [за ред. Ю.І. Кун дієва]. — Львів: Бак, 2003. — 592 с.
22. Букина Л.П. Спектрофотометрическое определение карбоксигемоглобина / Л.П. Букина, Л.И. Ушакова // Судебно-медицинская экспертиза, 1979. — № 2. — С. 39-42.
23. Современные методы в биохимии / [под ред. В.Н. Ореховича]- М.: Медицина, 1997. — 391 с.
24. Методы биохимических исследований // [под ред. М.И. Прохоровой]- Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1982. — 272 с.
25. Лапач С.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel / С.Н. Лапач, А.В. Чубенко, Н.П. Бабич. — К.: МОРИОН, 2000. — 320 с.
26. ДБНВ.1.1-7-2002 "Пожежна безпека об'єктів будівництва" [чинний від 03.12.2002 р.]
27. Копа М.Р. Идентификация компонентов продуктов горения поливинилхлоридных материалов / М.Р. Копа, Д.И. Леонова, Н.Г. Селиваненко // *Ж. Актуальные проблемы транспортной медицины*, 2007. — № 2 (8). — С. 65-73.

Надійшла до редакції 18.02.2010