

# HYGIENIC CLASSIFICATION OF ROAD BINDING MATERIALS

Prygoda Yu.G., Obukhan Ye.I.

## ГИГИЕНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

**ПРИГОДА Ю.Г., ОБУХАН Е.И.**

Государственное учреждение  
"Институт гигиены  
и медицинской экологии  
им. А.Н. Марзеева  
АМН Украины",  
г. Киев

УДК 614.895:667.052.84

**ГИГІЄНИЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ  
ДОРОЖНІХ В'ЯЖУЩИХ  
МАТЕРІАЛІВ**  
**Пригода Ю.Г., Обухан Є.І.**  
Гігієнічна класифікація  
дорожніх в'язучих  
матеріалів заснована  
на вивченні їхніх фізико-  
хімічних властивостей  
і токсичності з урахуванням  
походження, хімічного складу,  
закономірностей міграції  
летких фракцій і токсичної дії  
на організм, що дозволяє  
впорядкувати і систематизувати  
різні типи дорожніх  
матеріалів і прогнозувати  
загрозу для оточуючого  
середовища та здоров'я  
людини нових композицій  
в'язучих матеріалів,  
які впроваджуються  
у дорожньому будівництві.

Наиболее качественные структурно-механические характеристики дорожных одежд обеспечиваются при использовании комплексных вяжущих материалов на основе органических и минеральных компонентов с активирующими добавками и наполнителями. Такие органические вяжущие материалы, как нефтештукатурки, каменноугольные смолы и дегти могут быть улучшены путем введения извести, цемента, фосфогипса. В мировой практике самыми распространенными вяжущими материалами являются нефтештукатурки и цементобетоны, которые имеют удовлетворительные санитарно-гигиенические показатели. Сырьевыми ресурсами вяжущих материалов, наряду с нефтью, могут быть продукты переработки горючих сланцев, торфа, древесины, отходы нефте-, коксо-, лесохимии и др. Используемые материалы можно разделить в основном на две группы веществ — органического либо минерального происхождения. С ними контактируют работники предприятий, выпускающих подобную продукцию, дорожные рабочие, население, которое пользуется автомобильными дорогами или проживает в непосредственной близости от них [1-4].

Перечень нормативно-технической документации, действующей в дорожной отрасли, включает свыше 400 стандартов, в том числе строительные нормы и правила, технические условия, регламенты и др. Более 25% этих документов относятся к производству и применению вяжущих материалов, что уже давно обуславливает необходимость классифицировать

их по определенным признакам. Подобные попытки имели место при характеристике основных видов сырья и органических вяжущих материалов [5]. Термины, номенклатура и классификация вяжущих материалов приняты еще в 1925 году, когда впервые начали строить усовершенствованные покрытия из отечественного сырья. Дорожные материалы классифицируют также по степени прочности, вязкости, устойчивости к температуре, по особенностям технологии получения и применения [6]. Вместе с тем до сих пор отсутствует классификация вяжущих материалов по степени токсичности и опасности для окружающей среды и человека.

**Материалы и методы.** Для гигиенической классификации современных вяжущих материалов изучены физико-химические свойства и определены параметры токсичности более 35 композиций дорожных материалов различного происхождения. Методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии установлен качественный и количественный состав сложных химических смесей из нескольких десятков идентифицированных компонентов. Содержание канцерогенных ПАУ определяли с помощью низкотемпературной спектрофотометрии и спектрально-люминесцентного анализа с предварительным применением колоночной и тонкослойной хроматографии.

Экспериментальные исследования токсичности вяжущих материалов выполнены на белых крысах, мышах линии СВА, морских свинках и кроликах по классической схеме

предварительной токсикологической оценки при пероральной, ингаляционной и перкутанной затравках, при определении влияния на слизистую оболочку глаз, выявлении кумулятивных свойств, определении коэффициента ингаляционного отравления, класса опасности [7-9].

**Результаты исследований и обсуждение.** Дорожные вяжущие материалы, несмотря на многокомпонентный состав, имеют ряд специфических физико-химических параметров, разделяющих их на отдельные группы. В нефтяных вяжущих материалах преобладают предельные и непредельные углеводороды, составляющие 50-70% от ароматических углеводородов; содержание бенз(а)пирена низкое — 0,00006-0,015%. В составе летучих фракций дорожных вяжущих материалов каменноугольного происхождения ведущее место занимают ароматические углеводороды, фенолы, пиридин, серосодержащие соединения; содержание бенз(а)пирена составляет 0,076-0,35%. Качественный и количественный состав паров древесных вяжущих материалов из отходов лесохимической промышленности отличается высоким содержанием жирных кислот, ацетона, уксусной кислоты, предельных и непредельных углеводородов, низкой концентрацией бенз(а)пирена — 0,00006-0,00012%.

На основе экспериментальных исследований и данных, полученных расчетным путем, определены параметры токсичности вяжущих материалов (табл. 1). Нефтяные продукты имеют среднесмертельную дозу ( $LD_{50}$ ) преимущественно на уровне 7492-73032 мг/кг, а каменноугольные — в 5 раз меньшую.  $LD_{50}$  древесных вяжущих материалов и смол других производств существенно не отличаются от каменноугольных, а  $LD_{50}$  свежих кислых гудронов достигает 9661 мг/кг за счет содержания серной кислоты и ее производных, что не позволяет рекомендовать их в производство без дополнительной нейтра-

лизации. Сравнительно большой диапазон полулетальных доз объясняется различными сырьевыми источниками и технологическими режимами приготовления материалов.

Полулетальные концентрации ( $SL_{50}$ ) и пороги острого действия для многих вяжущих материалов в условиях производства и применения не могут быть достигнуты ввиду незначительной миграции химических веществ и высокой степени полимеризации. Максимально достижимые концентрации паров нефтяных материалов составляют от 3,0 до 550,0 мг/м<sup>3</sup> при 20°C, а каменноугольных вяжущих материалов — более 161100 мг/м<sup>3</sup>, в целом они отличаются на 2-3 порядка.  $SL_{50}$  нефтяных вяжущих материалов достигает 117077 (43183-190971) мг/м<sup>3</sup>, а для каменноугольных — в несколько раз меньше. Нефтяные вяжущие материалы имеют низкие уровни миграции веществ в атмосферный воздух, воду и почву и слабую токсичность. В условиях эксплуатации автомобильных дорог, построенных с их применением, концентрации летучих фракций, за исключением первых дней эксплуатации покрытий, не превышают ПДК. Токсичность смол и дегтей значительно выше, по сравнению с вяжущими материалами из продуктов переработки нефти. Кроме того, они обладают выраженными раздражающими свойствами и содержат вещества, опасные в аллергическом и канцерогенном отношении.

Согласно расчетам, ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) нефтяных вяжущих материалов для атмосферного воздуха в среднем составляют 0,1373

## ПРОБЛЕМЫ ДОВКІЛЛЯ

(0,0703-0,2443) мг/м<sup>3</sup>. ОБУВ<sub>ав</sub> каменноугольных, древесных вяжущих материалов и смол других производств отличаются мало и составляют соответственно 0,054; 0,060 и 0,063 мг/м<sup>3</sup>, т.е. более чем в два раза меньше, по сравнению с нефтяными вяжущими материалами.

Сумма углеводородов ( $\Sigma C^{20}$ ) в парах различных материалов достигает у нефтяных вяжущих материалов 277,5 (0-809,3) мг/м<sup>3</sup>, а у каменноугольных — от 64 до 22340 мг/м<sup>3</sup>,  $\Sigma C^{20}$  древесных материалов колеблется от 7,8 до 39,0 мг/м<sup>3</sup>.

Полученные в экспериментах и расчетным путем результаты и данные других авторов использовались для разработки гигиенической классификации дорожных вяжущих материалов в зависимости от происхождения, химического состава, токсичности и опасности (рис. 1). Все продукты разделены на две группы — органические и неорганические (минеральные) вяжущие материалы. Среди минеральных материалов выделены три группы — цементы, фосфогипсы и шлаки, в составе которых обнаружены оксиды кальция, серы, фосфора, алюминия, кремния и неорганические щелочи. Среднесмертельные дозы этих продуктов превышают 5000 мг/кг.

Органические вяжущие материалы по происхождению включают 5 групп: природные, нефтяные, каменноугольные, древесные, смолы других производств, которые характеризуются различием химического состава. Природные материалы содержат главным образом углеводороды, асфальтогенные кислоты, мас-



ла, а также вещества, включающие серу, азот и кислород. Дорожные материалы относятся к различным классам токсичности и опасности: нефтяные вяжущие — в основном к IV классу, каменноугольные и древесные — к III классу опасности (по ГОСТ 12.1.007-76). Наиболее безопасны и безвредны покрытия с применением вяжущих материалов минерального про-

исхождения. Они характеризуются отсутствием миграции токсических соединений в процессе эксплуатации дорог. Каменноугольные вяжущие СТУ-3 и деготь Д-4 характерны для всей группы материалов из продуктов переработки каменных углей. Вяжущие материалы из отходов древесины, бурого угля и горючих сланцев отличаются разнообразием химического

Таблица 1

### Параметры токсичности и классы опасности дорожных вяжущих материалов

Сокращенное название	ЛД <sub>50</sub> мг/кг	ЛК <sub>50</sub> мг/м <sup>3</sup>	Limac мг/м <sup>3</sup>	Zac	Σ C <sup>20</sup> мг/м <sup>3</sup>	КВИО	Класс опасности
Нефтяные вяжущие материалы							
НСС	37580	142383	4841	29,4	17	1,2·10 <sup>-4</sup>	IV
Кг-2	62320	233741	8028,4	29,1	48	2,1·10 <sup>-4</sup>	IV
Кг-6	9661	37612	1244,6	30,2	1845	4,9·10 <sup>-2</sup>	Ш
ВКГ	72000	269269	9275,4	29,0	186	6,9·10 <sup>-4</sup>	IV
Б/Х	19050	73164	245,1	29,8	531	7,3·10 <sup>-4</sup>	IV
Б/С	17990	69172	2317,6	29,8	550	8,0·10 <sup>-3</sup>	IV
КВАГУ	35300	133912	4547	29,4	26	1,9·10 <sup>-4</sup>	IV
ГН-1	29600	112685	3813,2	26,9	92	8,2·10 <sup>-4</sup>	IV
ГН-2	40300	152475	5191,6	29,37	7,7	5,05·10 <sup>-5</sup>	IV
БНК	12450	48224	1603,9	30,1	3,0	6,2·10 <sup>-4</sup>	IV
ВОТГ	21900	88875,4	2821,3	29,73	20,5	2,44·10 <sup>-3</sup>	IV
БНД90/130	125000	48420	1680,4	28,8	4,2	8,3·10 <sup>-5</sup>	IV
Каменноугольные вяжущие материалы							
СТУ/ПВХ	10720	41648	1381,0	30,2	22340	0,54	Ш
СТУ/ПС	9555	37207	1230,9	30,2	6301	0,17	Ш
СБУ	8582	52341	776,2	54,5	11460	0,27	Ш
СТУ -3	4860	19182	140	137	4209	0,21	Ш
СУЭ	8710	33980	1220,1	27,9	64	1,9·10 <sup>-4</sup>	Ш
Д - 4	7000	36327	660,7	54,9	16100	0,44	Ш
Д - 6	7650	29920	986,6	30,3	12550	4,2·10 <sup>-4</sup>	Ш
ПБО	8700	333950	1121	30,3	248	7,3·10 <sup>-4</sup>	Ш
Д-2/ПВХ	7600	26280	864,3	30,3	1403	5,3·10 <sup>-2</sup>	Ш
СТО	10739,6	41722	1384	30,1	35,3	8,5·10 <sup>-4</sup>	Ш
СТД	6985	23370	899,8	30,41	7200	0,26	Ш
КОРС	7300	28570	940,2	30,38	12040	0,42	Ш
ПЕК	8810	34360	1134,9	30,27	90	2,6·10 <sup>-3</sup>	Ш
СФК	8100	31740	1043,4	30,32	191	6,0·10 <sup>-4</sup>	Ш
СКС	4845	19124	624,15	30,64	-	-	-
ДО-5	4804	18965	618,8	30,64	1369	7,2·10 <sup>-2</sup>	Ш
Д - 1	4600	18176	592,5	30,67	4023	0,22	Ш
СД	4850	26406	590,0	44,8	39	1,5·10 <sup>-4</sup>	Ш
ТП	15650	60342,5	2016,1	29,93	22,4	3,7·10 <sup>-5</sup>	Ш
Древесные вяжущие материалы							
СЖГС	10400	1900	1339,7	14,1	-	-	II
ЛС	35000	13905	450,8	30,84	-	-	III
БФ	5200	20496	669,8	30,60	-	-	III
ФФ	1100	4472	141,7	31,55	-	-	-

состава, что объясняется их различным происхождением.

Без ограничений к применению в дорожном строительстве рекомендованы вяжущее из битума с добавлением хвостов флотации или серы; комплексное вяжущее асфальто-гудронное улучшенное; битум нефтяной из нефтяного гудрона, окисленный воздухом либо полученный из нефтяного гудрона химическим окислением; материал, изготовленный на основе кислых гудронов; прудовые кислые гудроны; вяжущее окисленное таллово-гудронное и талловый пек.

При наличии высоких уровней миграции в атмосферный воздух ароматических, моно- и полиядерных углеводородов, а также при выраженных токсических свойствах, дорожные вяжущие материалы из отходов коксохимпроизводства (смола угольных электродов; смола тяжелая улавливания, модифицированная полистиролом; смола тяжелая улавливания, модифицированная поливинилхлоридом; каменноугольный деготь марки Д-4, Д-6; смола тяжелая окисленная; деготь окисленный и др.) могут быть рекомендованы к применению вне населенных пунктов, курортно-рекреационных зон и зон отдыха. Ряд материалов рекомендуется только в качестве добавок (5-10%) к дорожным смесям при строительстве дорог вне населенных пунктов: смола улавливания бессатураторного процесса, смола древесная из листовых пород и отходов производства тиомочевины, полимеры бензольных отделений, кубовые остатки ректификации стирола, пек, смола формованного кокса. Не рекомендованы к использованию в составе дорожных смесей свежие кислые гудроны, вяжущие материалы из каменноугольного дегтя марки Д-1 и смолы аминирования (Д-1).

Другими материалами, используемыми в процессе строительства и эксплуатации автомобильных дорог, являются термопластические разметочные материалы, ко-

## HYGIENIC CLASSIFICATION OF ROAD BINDING MATERIALS

**Prygoda Yu.G., Obukhan Ye.I.**

Hygienic assessment of modern binding carried out on the basis of physical-and-chemical properties and toxicity, taking into account origin, chemical composition, appropriatenesses of the migration of volatile fractions and toxic effect on the organism, allows to regulate and to systematize an available information on various types of road materials and to prognosticate a danger for environment and human health of new compositions of binding materials introduced into highway engineering.

которые располагаются в порядке ухудшения токсичных свойств следующим образом: разметочный материал, модифицированный полиэфирной смолой; материал, модифицированный полиметилсилоксановой жидкостью; материал, модифицированный дивинилбензолом и стиролом; материал, модифицированный полистиролом; материал, модифицированный тиоколом и др. Первые три композиции рекомендованы к применению без ограничений. Использование других разметочных материалов исключает вредное влияние на окружающую среду при температуре эксплуатации автомобильных дорог, однако при повышении температуры до 100-150°C (в процессе приготовления и нанесения разметок) могут создаваться высокие концентрации летучих компонентов, что учитывается соответствующими рекомендациями для производственных условий.

### Выводы

1. Разработанная впервые гигиеническая классификация дорожных вяжущих материалов основывается на изучении их физико-химических свойств и установлении параметров токсичности с учетом происхождения, химического состава, закономерностей миграции летучих фракций и токсического действия на организм.

2. Получена возможность упорядочить и систематизировать различные типы дорожных материалов и прогнозировать опасность для окружающей среды и здоровья человека новых композиций вяжущих материалов, внедряемых в строительство и эксплуатацию автомобильных дорог.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Автомобильные дороги: Одежды из местных материалов: Учеб. пособие для вузов / Под ред. А.К. Славуцкого. — М.: Транспорт, 1987. — 255 с.
2. Гохман Л., Гурарий Е. Все начинается с битума // Автомобильные дороги. — 2005. — № 5. — С. 34-36.
3. Гохман Л.М. Результаты исследований органических вяжущих материалов // Наука и техника в дорожной отрасли. — 2006. — № 4. — С. 29-30.
4. Коршунов В.И., Ланге Ю.Г., Басурманова И.В. Где российские автомобильные дороги с цементобетонными покрытиями? // Transport construction. — 2006. — № 11. — С. 14-16.
5. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. — М.: Транспорт, 1984. — 229 с.
6. Савченко В.Я., Каськів В.І., Словінська О.С. Сучасні моделі, методи і технології проектування та будівництва автомобільних доріг і штучних споруд на них // Автошляховик України. „Вісник” північного наукового центру транспортної академії України. — 2005. — № 8. — С. 170-174.
7. Inhalation study on exposure to bitumen fumes. Part 2: Analytical results at two exposure levels / H. Brandt, M. Lafontaine, A.Kriech at al. // Ann. Occup. Hyg. — 2000 — Vol. 44, № 1 — P. 31-41.
8. Statistical Modelling of the Determinants of Historical Exposure to Bitumen and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Among Paving Workers / I. Burstyn, H. Kromhout, T. Kauppinen at al. // Ann. Occup. Hyg. — 2000. — Vol. 44, № 1. — P. 43-56.
9. Методы определения токсичности и опасности химических веществ (токсикометрия) / Под ред. И.В. Санюцкого. — М.: Медицина, 1970. — 343 с.