

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОПЕЛЛЕНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АЭРОЗОЛЬНЫХ БАЛЛОНАХ

Проф. В. И. Вашков, канд. биол. наук А. П. Волкова, канд. хим. наук
В. М. Цетлин, инженер Э. Я. Янковский

Центральный научно-исследовательский дезинфекционный институт (Москва)
и Центральное конструкторское бюро Совнархоза Латвийской ССР (Рига)

В промышленности, сельском хозяйстве и здравоохранении все шире применяют различные химикаты в виде аэрозолей.

В тех случаях, когда требуется получить седиментационно-устойчивые аэрозоли в ограниченных объемах или равномерно покрыть тонким слоем химиката ограниченные по площади поверхности, за рубежом используют метод приготовления аэрозолей при помощи так называемых аэрозольных упаковок или баллонов. Принцип их действия состоит в том, что химикат при помещении в баллон смешивается с пропеллентом (эвакуирующей жидкостью). При открытии клапана, когда смесь выпускают в атмосферу за счет давления насыщенного пара, находящегося в баллоне над жидкостью, последняя оказывается перегретой. При этом происходит бурное вскипание жидкости и распадение на мелкие капли. Затем эвакуирующее вещество испаряется в виде мелкодисперсного аэрозоля.

В качестве пропеллента рекомендуется применять вещество, которое должно быть не горючим, не токсичным и без неприятного запаха, обладать химической инертностью по отношению к смешиваемым с ним химическими веществами, не вызывать коррозии стенок баллона, иметь давление насыщенного пара выше атмосферного (в интервале температур, при которых эксплуатируется упаковка). Этим требованиям больше всего удовлетворяют фреоны — фторхлорпроизводные углеводородов. Выгодная особенность фреонов состоит также в том, что они обладают сравнительно невысокой величиной упругости насыщенных паров в интервале таких температур, при которых обычно употребляют аэрозольные упаковки. Это дает возможность использовать легкие тонкостенные конструкции корпусов баллонов. Уменьшение веса аэрозольных баллонов достигается путем регулирования давления в них при применении смеси фреонов.

Наибольшее распространение в мировой практике получила смесь равных весовых количеств фреонов 11 и 12 (фтортрихлорметана и дифтордихлорметана), обозначаемая как фреон 11/12 5050, а также смесь 40% фреона 12 и 60% фреона 114 (тетрафтордихлорэтана), обозначаемая как фреон 12/114 4060.

За рубежом для уменьшения стоимости пропеллентов в состав композиций эвакуирующих веществ вводят пропан и бутан. Однако оба вещества воспламеняются в смеси с воздухом, поэтому следует проявить особую осторожность при их использовании в качестве составных частей пропеллентов. В связи с этим обстоятельством в последнее время были проведены исследования по определению допустимого содержания упомянутых углеводородов в смеси с фреонами. Полученные результаты показали, что во избежание воспламенения можно вводить в состав пропеллентов лишь небольшое количество пропана и бутана — 7,6—11,1% в жидкой фазе [Скот и Физерс (Scott и Feathers), 1962].

За рубежом также в качестве распыляющих веществ применяют закиси азота, углекислоту и азот. Использование этих веществ целесообразно, когда желательно получить продукт в виде грубодисперсного аэрозоля, пены или пасты. Однако в связи с высокой упругостью насы-

щенного пара углекислоты и закиси азота при комнатной температуре, а также сравнительно низкой критической температурой азота и обоих упомянутых веществ применение их в качестве пропеллентов, с нашей точки зрения, вряд ли оправдано.

В выпускаемых в настоящее время в СССР аэрозольных баллонах для дезинсекции в качестве пропеллента употребляют фреон 12. Он имеет сравнительно высокое давление насыщенного пара, достигающее $12,4 \text{ кг/см}^2$ при 50° . Ввиду этого корпуса аэрозольных упаковок представляют собой толстостенные стальные сосуды сравнительно высокой стоимости.

В последнее время в качестве пропеллентов при обработке упаковок для пищевых продуктов предложены фреоны ряда бутана, в частности фреон С 318 (октафторциклобутан). Фреон С 318 выгодно отличается от других тем, что не имеет вкуса и запаха, обладает химической устойчивостью [Шервуд (Sherwood), 1961].

Мы попытались использовать в качестве пропеллента азеотропную смесь 60% тетрафтормонохлорэтана [фреона 124 ($\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$)] и 40% октафторциклобутана [фреона С 318 (C_4F_8)]. Поскольку эта смесь состоит из сильно фторированных фреонов, ее, по-видимому, можно отнести к наиболее безвредным веществам. Азеотропная смесь — оригинальный продукт, впервые полученный в Государственном институте прикладной химии. Этот продукт является отходом химического производства (И. И. Перельштейн, 1962). Сравнительные данные, характеризующие некоторые наиболее существенные свойства ряда ранее употреблявшихся пропеллентов и новой смеси фреонов, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства некоторых фреонов и их смесей

Параметры	Фреон 11	Фреон 12	Фреон 11/12 5050	Фреон 124/С 318 6040
Формула	CFCl_3	CF_2Cl_2		$\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}/\text{C}_4\text{F}_8$
Химическое название	Фтортрихлорметан	Дифтордихлорметан		Тetraфтормонохлорэтан/октафторциклобутан
Молекулярный вес	137,4	120,9		161,6
Температура кипения (в градусах)	$-23,8$	$-29,8$		$-12,5 \div -10,5$
Критическая температура (в градусах)	198	112		116,4
Упругость насыщенного пара (в кг/см^2) при				
0°	0,410	3,15	1,88	1,71
20°	0,904	5,78	3,61	3,48
50°	2,403	12,39	7,75	8,27

Как видно из табл. 1, по упругости насыщенные пары азеотропной смеси и фреона 11/12 5050 довольно близки. По химической стойкости азеотропная смесь также близка к смеси фреонов 11 и 12. Принимая это во внимание и учитывая, что азетропная смесь является отходом химического производства, мы решили изучить возможность ее использования в качестве пропеллента для аэрозольных баллонов. Прежде всего нас интересовала совместимость смеси с различными растворителями. Опыты показали, что смесь неограниченно смешивается, образуя растворы с керосином, ацетоном, дихлорэтаном, четыреххлористым углеродом и изоамиловым спиртом. Однако она практически не смешивается с этанолом. Это ограничивает возможность ее применения в качестве пропеллента для аэрозольных баллонов, содержащих средства

для отпугивания кровососущих насекомых, где в качестве растворителя обычно используют этиловый спирт. Правда, такой эффективный репеллент, как диэтилтолуамид, соединяется со смесью фреонов. Из исследовавшихся композиций наилучшие результаты с точки зрения совместимости дали растворы ДДВФ (О,О-диметил-2,2-дихлорвинилфосфат) в керосине и ацетоне.

Таким образом, если учесть давление насыщенных паров и совместимость с рядом наиболее распространенных растворителей, новая смесь фреонов является перспективным пропеллентом. Однако вопрос о возможности ее использования в аэрозольных баллонах, предназначенных для продажи населению, разрешим только после изучения токсичности нового пропеллента.

Наиболее часто применяемый в качестве пропеллента для аэрозольных баллонов фреон 12 малотоксичен для теплокровных животных. По данным О. Д. Хализовой и Е. И. Воронцовой (1952), примесь его к вдыхаемому воздуху в количестве 10—15% не опасна для человека. При высоких концентрациях фреона 12 у животных появляются мышечная дрожь, судороги и наркотическое состояние. Так, по наблюдениям Лестер и Гринберг (Lester и Greenberg, 1950), судороги у крыс появляются при 30—40% примеси фреона 12 к воздуху, а при увеличении концентрации этого вещества до 70—80% у них наступает наркотическое состояние. По данным тех же авторов, 20% смесь фреона 12 с воздухом малотоксична для морских свинок, собак и обезьян при ежедневной ингаляции по 4—8 часов в течение 12 недель. Во время затравок у животных отмечены дрожь, вялость и атаксия.

Иногда, впрочем, наблюдается отравление фреоном 12. Так, В. В. Сосин, В. С. Знаменский и Ю. Т. Кондратьев (1962) описывают случай разрыва шланга холодильной установки, в результате чего в помещении испарилось сразу около 60 кг жидкого фреона. Находившиеся в этом помещении люди ощутили удушье, першение в горле, шум в ушах, неприятный металлический вкус во рту и ноющую боль за грудиной. У пострадавших появились также судорожные подергивания рук и ног, общая слабость и кратковременное помрачение сознания. Через 20—30 мин. после аварии наблюдались катаральные явления в носоглотке, носу и на конъюнктивах. Авторы пришли к выводу, что у пострадавших обнаружилось кислородное голодание от понижения парциального давления кислорода во вдыхаемом воздухе. Это и вызвало у них потерю сознания. Возможно, что фреон действует по типу наркотических веществ.

Н. В. Лазарев (1954) указывает на резкое возрастание токсичности фреона (даже 1% смеси с воздухом) в присутствии пламени, что, по-видимому, связано с образованием следов фосгена.

Токсичность азеотропной смеси фреона 124 и С 318 нигде не описана. Мы изучали ее ингаляционное действие на животных (14 кошек, 7 кроликов, 70 белых мышей и 20 белых крыс) в камере объемом 2 м³ при статической затравке. Количество препарата, вводимого в камеру, дозировали по весу. Было установлено, что при однократном воздействии азеотропной смеси в концентрациях до 3 г/м³ воздуха и 2—3-часовой экспозиции токсические явления у животных не развивались.

Повторное в течение 10 дней воздействие той же концентрации также не вызывало каких-либо симптомов отравления. Вес животных остался прежним. Анализ крови (РОЭ, гемоглобин, общее количество лейкоцитов и лейкоцитарная формула) не показывал изменений; частота дыхания также не изменилась. Микроскопическое исследование органов дыхания убитых после опыта животных подтвердило отсутствие патологических изменений.

Первые признаки токсичности азеотропной смеси фреонов появлялись при значительном увеличении концентрации ее в воздухе. Так, при

однократном воздействии концентрации смеси в 15 г/м^3 при 2—3-часовой экспозиции у некоторых кроликов наблюдалось слабое раздражение слизистой оболочки глаз (гиперемия), которое после окончания опыта быстро исчезло. Возможно, что гиперемия слизистой оболочки вызвана непосредственным попаданием фреона в глаза.

Таблица 2

Частота дыхания животных при ингаляционном воздействии азеотропной смеси фреонов 124 и С 318 (средние данные за 10 дней опыта в процентах по отношению к исходной величине)

Количество препарата (в г/м^3)	Животные	Частота дыхания после распыления препарата			
		через 15 мин.	через 30 мин.	через 1 час	через 2 часа
3	Кролики	98	96	97	100
	Кошки	90	—	98	100
	Крысы	104	—	110	104
15	Кролики	80	70	78	84
	Кошки	73	63	66	93
	Крысы	88	75	100	103

полностью угасает. Кошки засыпают часто в неудобных позах и не изменяют их на протяжении часа и более после распыления азеотропной смеси фреонов. Постепенно дыхание животных возвращается к исходной величине.

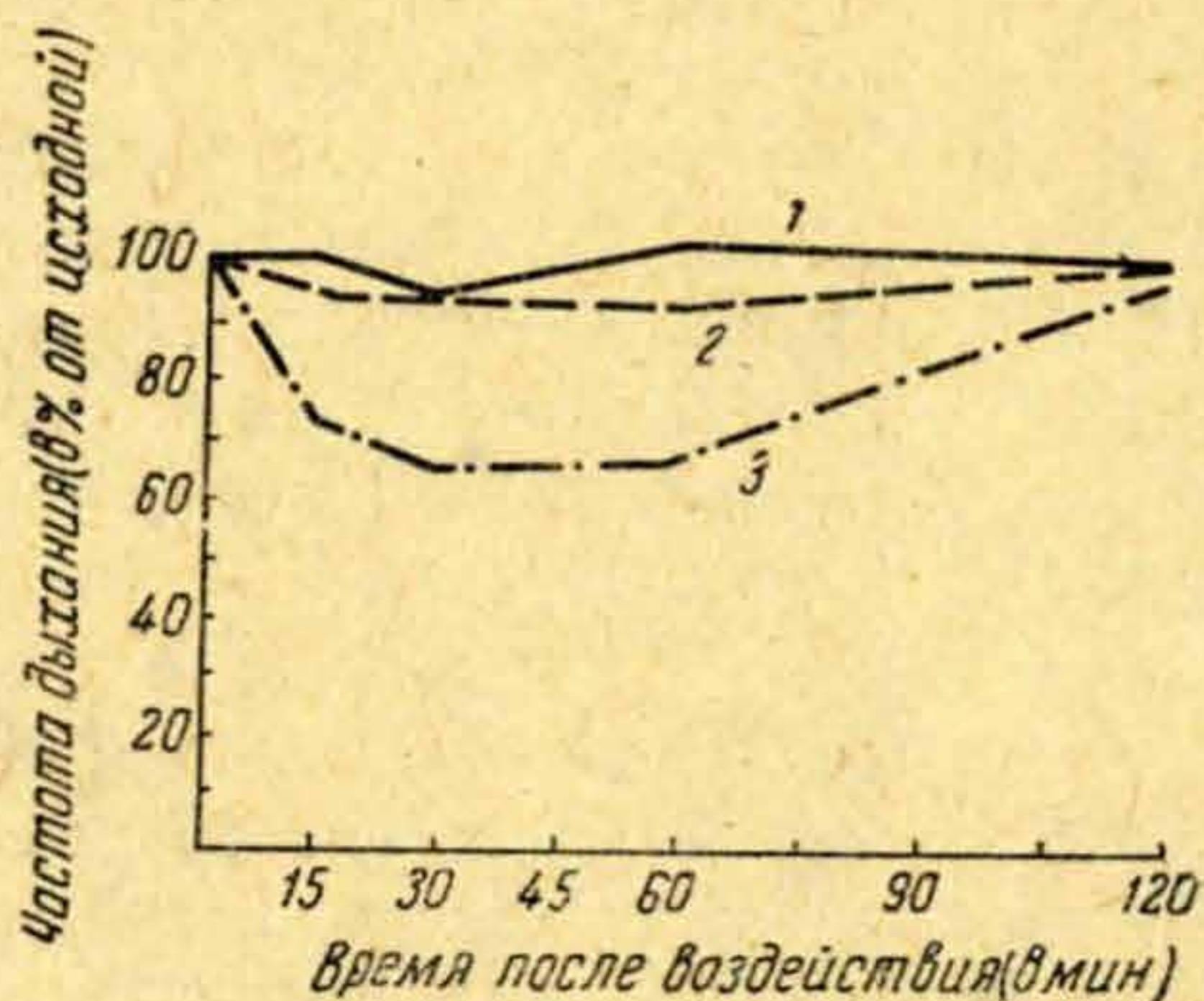
Исследование позволяет сделать вывод, что азеотропная смесь фреонов 124 и С 318 в концентрации 15 г/м^3 обладает слабым местным раздражающим и слабым наркотическим действием на теплокровных. При повторных ежедневных в течение 10 дней воздействиях смеси фреонов в концентрации 10—15 г/м^3 кумулятивного эффекта не наблюдалось. Вес животных за время опытов увеличился. В морфологическом составе крови кошек и кроликов изменений не обнаружено. Морфологическое исследование органов дыхания убитых после опыта мышей, крыс, кроликов и кошек также не установило каких-либо патологических изменений.

Проведенное для сравнения испытание токсичности фреона 12 для лабораторных животных в концентрациях 3 и 15 г/м^3 повторно в течение 10 дней по 2—3 часа в день показало, что кошки, кролики, крысы и мыши во время опытов остаются в хорошем состоянии, дыхание их не изменяется (см. рисунок), слизистая оболочка глаз сохраняется, показатели клинического анализа крови сохраняются в пределах нормы. Морфологическое исследование органов дыхания животных, убитых после опыта, также не установлено каких-либо патологических изменений.

Мы проверили также токсичность смеси фреонов 11 (40%) и 12 (60%) при ингаляционном воздействии на мышей, кроликов и кошек из расчета 3 и 15 г/м^3 воздуха ежедневно по 2 часа в течение 10 дней. Все животные во время опытов оставались в удовлетворительном состоянии, изменений в частоте дыхания у них также не наблюда-

В первые 5—10 мин. после выпуска смеси фреонов животные находились в возбуждении, ориентировочный рефлекс у них был выражен четко, дыхание, слегка учащенное в первые минуты, через 15—30 мин., наоборот, стало реже. Особенно четко это выразилось у кошек (табл. 2).

Животные в это время стали вялыми, начали дремать или засыпали. Ориентировочная реакция проявляется все слабее, и через 20—40 мин. она



Изменение частоты дыхания кошек при ингаляционном воздействии разных пропеллентов (15 г/м^3).

1—F 11/12 4060; 2—F 12; 3—F 124C318.

лось. Показатели клинического анализа крови кроликов и кошек были в пределах нормы. Морфологическое исследование органов дыхания убитых после опыта животных не установило каких-либо патологических изменений.

Таким образом, судя по нашим данным, фреон 12, а также смесь фреонов 11/12 4060 еще менее токсичны, чем азеотропная смесь фреонов 124 и С 318, в аналогичных концентрациях (15 г/м^3) они не вызывают интоксикации.

Учитывая, что для практических целей нужно выпускать смесь фреонов вместе с инсектицидом $0,4\text{—}0,5 \text{ г/м}^3$, можно рекомендовать использовать азеотропную смесь фреонов 124 и С 318 в качестве пропеллента для инсектицидных баллонов.

Выводы

1. Азеотропная смесь фреонов 124 и С 318 токсична для теплокровных животных в концентрациях $10\text{—}15 \text{ г/м}^3$. Эти концентрации оказывают слабое раздражающее действие на слизистую оболочку глаз, а в концентрациях выше 15 г/см^3 смесь обладает слабым наркотическим действием.

2. Применявшийся ранее для инсектицидных баллонов фреон 12, по нашим наблюдениям и по литературным данным, менее токсичен, чем азеотропная смесь фреонов. Малотоксична смесь фреонов 11/12 4060.

3. В условиях эксплуатации аэрозольных баллонов для дезинсекции рекомендуемая концентрация пропеллентов не должна превышать $0,5 \text{ г/м}^3$. В этих концентрациях фреон 12, смесь фреонов 11/12 4060 и новая азеотропная смесь фреонов 124 и С 318 не представляют опасности для теплокровных животных и человека.

ЛИТЕРАТУРА

Лазарев Н. В. Вредные вещества в пром. Л., 1954, т. 1. — Перельштейн И. И. Холодильная техника, 1962, № 2, стр. 76. — Сосин В. В., Знаменский В. С., Кондратьев Ю. Т. Воен.-мед. ж., 1962, № 11, стр. 66. — Хализова О. Д., Воронцова Е. И. Гиг. и сан., 1952, № 4, стр. 44. — Aerosols Science and Technology. New-York, 1961. — Lester D., Greenberg L. A., Arch. Industr. Hyg., 1950, v. 2, p. 335. — Scott R. J., Feathers R. E., Soap and Chemical Specialties, 1962, v. 38, N 6, p. 154. — Sherwood R. W., Food Manufacture, 1961, v. 36, N 2, p. 64.

Поступила 12/VIII 1963 г.

DETERMINATION OF THE TOXICITY OF THE PROPELLENTS USED IN THE AEROSOL CYLINDERS

V. I. Vashkov, Professor, A. P. Volkova, Candidate of Biological Sciences,
V. M. Tsetlin, Candidate of Chemical Sciences, E. Ya. Yankovsky, Engineer

An azeotropic mixture of 60 per cent tetrafluoromonochlorethane (freon 124) and 40 per cent octafluorocyclobutane (freon C 318) was studied as a propellant for pesticide cylinders. Judging by the elasticity of the saturated vapours and the chemical stability, this mixture resembles that of freons 11 and 12. The azeotropic mixture of freons 124 and C 318 with concentrations used for practical purposes is non-toxic for warm-blooded animals. A slight irritation of the mucous membranes of the eyes may occur if the concentration is exceeded 20—30 times, i. e. up to $10\text{—}15 \text{ г/м}^3$. The mixture with the concentration of 15 г/м^3 and over produced a slight narcotic effect.