

УДК: 613.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТАЛЕВЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И БРОМООРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРОДУКТАХ ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Леонова Д.И., Третьякова Е.В., Цымбалюк К.К., Шафран Л.М.
Украинский НИИ медицины транспорта, Одесса*

Широкое повсеместное применение полимеров в строительстве, на транспорте, коммунальной сфере привело к существенному росту химической и пожарной опасности для населения, поскольку эти материалы и изделия из них являются источниками поступления в окружающую среду токсичных соединений, наряду с их легкой возгораемостью и горючестью. Для улучшения эксплуатационных свойств в состав полимеров вводят пластификаторы, а для придания им термостойкости – антипирены. В частности, в ПВХ материалы пластифицируют эфирами фталевой кислоты и вводят в качестве антипиренов полибромдифенилэфиры. Чувствительные, селективные и доступные практически лабораториям методы отсутствуют, что лимитирует и снижает эффективность профилактических мероприятий. Авторы данной работы разработали методы определения широкого спектра эфиров фталевой кислоты, гексабромциклододекана и декабромдифенилоксида в воздухе, материалах, пыли, газообразных продуктах горения и аэрозольной фракции (дыме) с нижним пределом обнаружения 0,05 — 0,1 мкг/г, а минимальные открываемые концентрации всех токсикантов в воздухе существенно ниже соответствующих ПДК (0,01 — 1,0 мг/м³). Проведенные с применением разработанных методов комплексные исследования позволили установить важную роль пыли, накапливаемой в обитаемых помещениях жилых, общественных зданий и транспортных объектов, как источника поступления в организм человека и животных фталевых пластификаторов и бромсодержащих антипиренов. Это также послужило важным аргументом для обоснования гигиенических нормативов гексабромциклододекана и декабромдифенилоксида в атмосферном воздухе и рабочей зоне.

Ключевые слова: полимеры, пластификаторы, антипирены, эфиры фталевой кислоты, полибромдифенилэфиры, методы исследования, разработка

Актуальность темы

В последние годы во всем мире существенно повысился интерес к проблеме токсичности летучих продуктов горения синтетических материалов. Это можно объяснить, прежде всего, широким применением полимеров во всех отраслях экономики и сферах жизнедеятельности человека (в строительстве,

на транспорте, для изготовления мебели, одежды, обуви, декоративных и отделочных тканей, детских игрушек, предметов обихода и т.д.) и их высокой горючестью [1,2]. Среди основных опасных факторов пожара токсичные продукты горения (ТПГ) занимают ведущее положение именно в связи с окружающей человека полимерной средой [3], а антипирены (АП) являются их важной со-

ставляющей у всех огнезащищенных материалов [4]. В настоящее время к числу наиболее распространенных и высокоэффективных относят АП гексабромциклододекан (ГБЦД) и декабромдифенилоксид (ДБДО) при существенном снижении токсичности по отношению к пента- и октабромидфениловым эфирам [5, 6]. Их находят в составе ТПГ, а также в пищевых продуктах, воде водоемов и пыли, а также женском грудном молоке [6, 7]. Необходимо подчеркнуть, что помимо АП, в составе ТПГ присутствуют другие органические и неорганические компоненты десятков наименований, причем, определение их вклада в токсические эффекты полимеров и ТПГ лимитируется не только классом опасности, действующей концентрацией, сценарием развития пожаров, но и наличием или отсутствием арсенала аналитических методов, достаточно чувствительных и селективных, доступных для количественного определения в разных лабораториях. Многие ТПГ имеют сходные механизмы биологического (токсического) действия, поэтому гигиеническая оценка должна строиться на основе учета величины и характера комбинированных эффектов. Для этого исходной позицией также является методическая база химико-аналитических и токсикологических исследований [8]. Например, в составе ТПГ самого распространенного класса полимеров – поливинилхлорида (ПВХ), объем ежегодного производства которого превышает 30 млн. т [9], присутствуют в гигиенически значимых концентрациях броморганические АП и пластификаторы (преимущественно эфиры фталевой кислоты), которые обладают нейротоксичностью, существенно нарушают функции эндокринной и репродуктивной систем [10, 11].

В 2001 г. в соответствии со Стокгольмской конвенцией, касающейся оценки угрозы стойких органических загрязнителей (СОЗ) для окружающей среды и здоровья человека [12], было рекомендовано включить в существующий

перечень дополнительно пента- и октабромдифенилэфиры (ПБДЭ), используемые в качестве антипиренов для придания огнестойкости полимерным материалам различных классов и назначения, а также эфиры фталевой кислоты, широко применяемые в качестве пластификаторов при производстве ПВХ и других полимерных материалов [13]. Поэтому определение качественного состава и уровней миграции указанных соединений в объектах окружающей среды и ТПГ представляет актуальную, но в то же время сложную в методическом плане задачу, даже для хорошо оснащенных специализированных лабораторий.

Как известно, одним из наиболее информативных, чувствительных и надежных аналитических методов для индикации широкого спектра органических веществ является хромато-масс-спектрометрия (ХМС) [14]. Применение этого метода перспективно для изучения уровней загрязнения окружающей среды и состава ТПГ, оценки содержания в них наиболее значимых компонентов, к которым безусловно относятся броморганические антипирены (БАП) и фталевые пластификаторы. Однако, даже с учетом широких возможностей метода ХМС, необходима его существенная адаптация и оптимизация отдельных этапов и процедур применительно к специфике определяемых токсикантов в составе ТПГ.

Учитывая вышеизложенное, **целью** данной работы явилась разработка доступных для широкого круга испытательных лабораторий, достаточно чувствительных и селективных методик определения наиболее часто применяемых в настоящее время в качестве пластификаторов эфиров фталевой кислоты и БАП (гексабромциклододекана и декабромдифенилоксида) в объектах окружающей среды и продуктах термоокислительной деструкции полимерных материалов.

Материалы и методы

Объектами исследований служили полимерные материалы в режиме моделирования условий эксплуатации и горе-

ния, а также 142 образца пыли, отобранных в жилых, производственных помещениях, а также в пассажирских вагонах, салонах, кабинах и каютах транспортных средств (грузовые и легковые автомобили, трамвай, троллейбус, вагоны, суда портофлота). Исследования полимеров в лабораторном эксперименте, моделирующем условия эксплуатации, проводили в путем выдерживания образцов (насыщенность 5 м²/м³) с экспозицией 24 ч в 10-литровых эксикаторах при температуре 20 и 40 °С с последующим определением содержания исследуемых веществ в воздухе камер.

Продукты термоокислительной деструкции исследовали при трех температурных режимах (300, 450 и 750 °С), последние два в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.0044-89 [15].

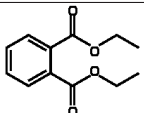
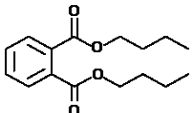
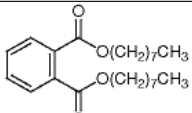
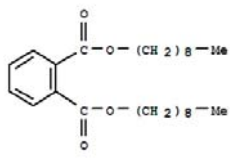
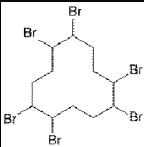
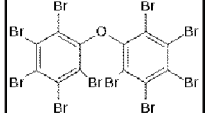
Для идентификации и количественного определения индивидуальных фталатов и антипиренов (табл. 1) после их предварительного выделения и концентрирования использовали наиболее эффективный для решения таких задач метод хромато-масс-спектрометрии с использованием следующих приборов и вспомогательного оборудования: газовый хроматограф Perkin Elmer Clarus 500; масс-спектрометр Perkin Elmer Clarus 560D; аспиратор «Тайфун», аппарат Сокслета на 250 см³; Ротационный испаритель IP-1M ТУ 25-11-917-76; установка для маломасштабных испытаний полимеров на токсичность продук-

тов горения (ТПГ) в соответствии с ГОСТ 12.1.0044-89 [15] и МУ 8.8.2.4-127-2006 [16].

В исследовании применяли следующие реактивы: растворители – гексан осч фирмы LAB-SCAN, дихлорметан фирмы Sigma Aldrich квалификации Pesticide Residue Analysis; сорбенты – флоризил размером частиц 0,150-0,250 мм и ХАД-2 размером частиц 20-60 меш фирмы Merck; безводный сульфат натрия фирмы Merck; гелий ос.ч., ТУ 51-940-60. Для градуировки прибора использовали стандартную смесь растворов индивидуальных фталатов производства фирмы Supelco (кат. № 4-9156) с концентрацией каждого компонента 2000 мкг/мл, растворенных в среде ацетон/бензол в соотношении 1:1, гексабромциклододекан 99 %, фирмы Aldrich № 144762, а также декабромдифенилоксид фирмы Supelco № 34120.

Таблица 1

Краткая характеристика определяемых фталатов и антипиренов

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
Диэтилфталат, ДЭФ		222,24	299,0
Дибутилфталат, ДБФ		278,35	340,0
Диоктилфталат, ДОФ		390,56	380,0
Дионилфталат, ДНФ		418,61	434,0
Гексабромциклододекан, ГБЦД		641,7	186,0
Декабромдифенилоксид, ДБДФО		959,17	425,0

Результаты исследований и их обсуждение

Обычно, в соответствии с существующими методическими документами [17, 18], фталаты растворяют в воде, а водные вытяжки экстрагируют в метанол и хроматографируют. В ходе отработки метода определения фталатов были взяты 3 ПВХ материала с различным содержанием пластификаторов (короб защитный — 5,0 %; пластикат кабельный — 15 %; перчатки защитные — 25 %). В пробах воздуха, отобранных из камер-экзикаторов после экспозиции в течение 24 ч при комнатной температуре (20 °С) и в термостате при 40 °С исследованных эфиров фталевой кислоты обнаружено

не было. Поэтому была отработана процедура исследований, состоящая из нескольких этапов.

1. Из стандартной смеси фталатов были приготовлены калибровочные смеси с концентрацией каждого компонента 0,1, 1, 10, 100, 2000 мкг/мл. Интервал определяемых в продуктах горения концентраций фталатов составил от 0,1 до 50000 мкг/г навески образца. Для каждой серии образцов выполняли контрольный и холостой анализ.

2. Пробу полимерного материала массой 0,1 г измельчали до частиц размером 1-2 мм. Кварцевую кювету с измельченной пробой помещали в кварцевую трубку предвари-

тельно нагретой установки для термоокислительной деструкции (рис. 1), которая состоит из последовательно соединенных между собой печи обогрева реактора с исследуемой пробой, сорбционного патрона с флоризилом и аспиратора. Патрон с сорбентом, изготовленным в день исследования, представляет собой кварцевую трубку, набитую 2,0 г дезактивированного флоризила. Аспирацию выделяющихся из образца продуктов термоокислительной деструкции проводили на протяжении 15 минут со скоростью 1 л/мин.

3. Через 15 мин сорбционный патрон отсоединяли от системы. Фталаты, адсорбирован-

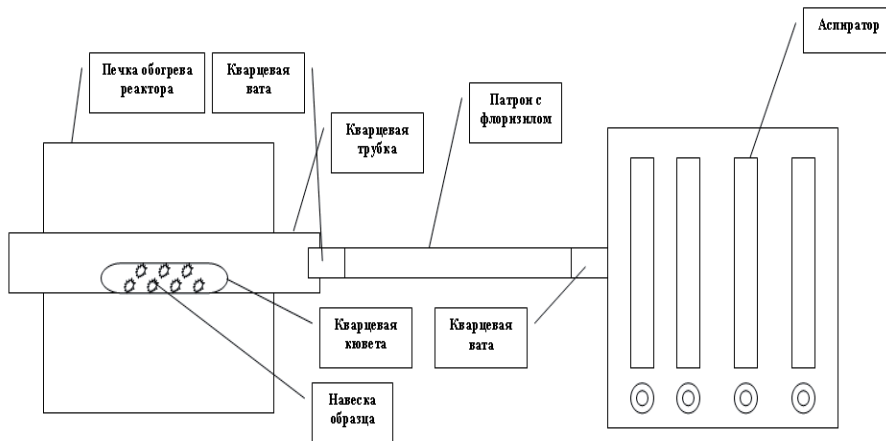


Рис. 1. Установка для термоокислительной деструкции полимерного материала.

Таблица 2.

Условия хромато-масс-спектрометрического анализа

Капиллярная колонка	HP-5MS 30 м., 0,25 мм, 0,25 мкм
Режим работы инжектора	Без деления потока
Температура инжектора	300 °С
Объем инъекции	1 мкл
<i>Температурная программа термостата колонок</i>	
Начальная температура	70 °С
Выдержка	1 мин
Скорость нагрева	20 °С/мин
Вторая температура	160 °С
Выдержка	1 мин
Скорость нагрева	7 °С/мин
Конечная температура	280 °С
Выдержка	20 мин
<i>Условия работы масс-селективного детектора</i>	
Температура интерфейса	285 °С
Температура источника ионов	150 °С
Тип ионизации	ЭУ (70 эВ)
Метод сбора данных	SIM (104, 149, 150 а.е.м.)

ные на флоризиле, элюировали 10 мл гексана. Элюат осушали безводным сульфатом натрия, упаривали под слабым током азота до 1 мл и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Условия хромато-масс-спектрометрического анализа приведены в табл. 2.

4. Идентификацию фталатов проводили по двум параметрам: 1. По характеристическим ионам определяемых соединений (табл. 2). В режиме селективной регистрации ионов (SIM) для каждого соединения использовали 3 иона: ион для обсчета и 2 дополнительных, которые служат для повышения надежности идентификации пика. 2. По параметрам удерживания индивидуальных веществ, полученным экспериментально в ходе проведения исследования. Для диэтилфталата (ДЭФ) время удерживания составило 14,17 мин., для дибутилфталата (ДБФ) – 20,22 мин., для диоктилфталата (ДОФ) – 32,52 мин. и для динонилфталата (ДНФ) – 41,20 мин.

В качестве примера на рис. 2 представлена масс-хроматограмма стандартной смеси фталатов, а на рис. 3 — элюата продуктов горения ПВХ короба защитного.

Согласно описанной выше методике были определены фталаты в продуктах термоокислительной деструкции ПВХ полимеров при различных температурах сжигания образцов. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Как видно из

представленных в табл. 3 данных, в продуктах термоокислительной деструкции исследуемых ПВХ материалов ДЭФ и ДНФ не обнаружены. По всей видимости, эти фталаты не входят в состав рецептуры исследованных полимерных материалов, они также не образуются при исследуемых температурах в достаточных для обнаружения количествах.

Концентрации ДБФ в продуктах термоокислительной деструкции в заданном интервале температур находятся примерно в одинаковом диапазоне для полимеров с высоким содержанием пластификаторов (пластикат марки ИО 45-12 и перчатки). Для полимера с низким содержанием пластификаторов и высоким содержанием неорганического наполнителя (короб) и БАП (около 20 %) содержание ДБФ и ДОФ с повышением температуры возрастает в 4,6 и в 70 раз, соответственно. Это, по всей видимости, можно объяснить лишь частичным разрушением молекул фталатов при вы-

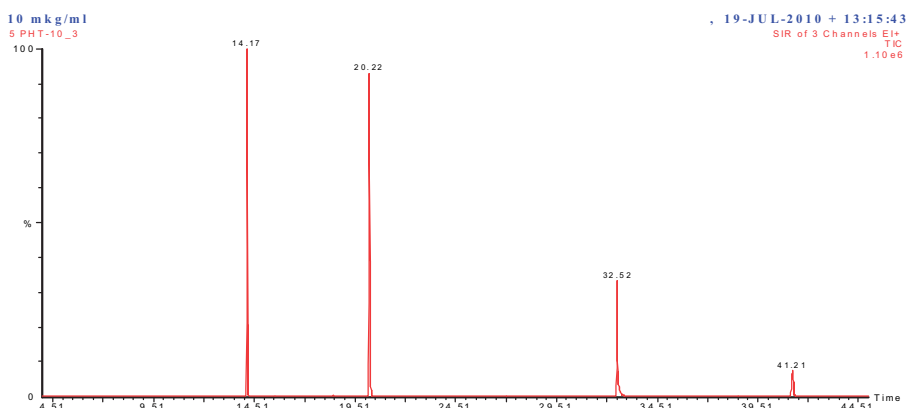


Рис. 2. Масс-хроматограмма стандартной смеси фталатов с концентрацией 10 мкг/мл

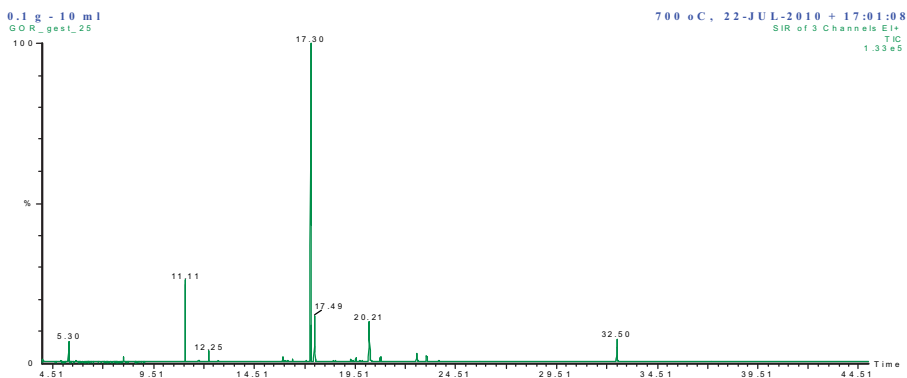


Рис. 3. Масс-хроматограмма элюата продуктов горения ПВХ короба

Таблица 3 Украины с целью

Содержание фталатов в продуктах термоокислительной деструкции ПВХ материалов при различных температурах

Наименование материала, t °С	Концентрация фталатов, мкг/г навески образца			
	ДЭФ	ДБФ	ДОФ	ДНФ
<i>Пластикат марки ИО 45-12</i>				
300	< 0,1	4,7	53181,9	< 0,1
450	< 0,1	7,4	6082,8	< 0,1
700	< 0,1	6,6	120,5	< 0,1
<i>Перчатки защитные</i>				
300	< 0,1	5,8	20795,7	< 0,1
450	< 0,1	6,6	2504,9	< 0,1
700	< 0,1	4,1	366,1	< 0,1
<i>Короб</i>				
300	< 0,1	5,1	0,7	< 0,1
450	< 0,1	9,0	6,1	< 0,1
700	< 0,1	23,5	48,8	< 0,1

выполнения измерений в сфере пространства государственного метрологического надзора, а именно контроля содержания ДБДФО и ГБЦД в воздухе методом хромато-масс-спектрометрии. Диапазон измерений массовых концентраций декабромдифенилоксида в атмос-

соких температурах, а также десорбцией пластификатора с поверхности неорганического наполнителя. Причем, в первом случае содержание ДОФ в продуктах термоокислительной деструкции при температуре 300 °С в 441 раз выше, чем при 700 °С, а во втором случае эти величины отличаются в 57 раз, соответственно. Вполне вероятно, что на процесс освобождения пластификатора существенное влияние может оказывать также введение в композицию антипирена. Такого рода взаимосвязи требуют специального изучения на основе соответствующей методической базы.

Поскольку ГБЦД и ДБДФО являются доминирующими БАП в кабельной и электротехнической сфере, а уровни их миграции в окружающую среду имеет важное гигиеническое значение, на следующем этапе проводимой НИР было уделено внимание разработке доступных, чувствительных и селективных методов определения этих химических веществ в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе. Они нашли отражение в утвержденных Госстандартом и Минздравом Украины методических документах [19-22] в 2011-2012 гг., которые нашли применение в практике госсанэпиднадзора. Методики предназначены для использования в аналитических подразделениях территориальных органов, организаций и учреждений Минздрава

ферном воздухе составляет от 10 до 1000 мкг/м³, а массовых концентраций гексабромциклододекана — от 0,01 до 1 мг/м³ включительно. Диапазон измерений массовых концентраций ДБДФО в воздухе рабочей зоны составляет от 0,1 до 100 мг/м³ включительно, а ГБЦД — от 0,5 до 50 мг/м³ включительно.

Принцип метода. Измерение массовой концентрации ГБЦД и ДБДФО в атмосферном воздухе основано на их сорбции из воздуха на патроне с сорбентом ХАД -2, с последующей экстракцией дихлорметаном в аппарате Сокслета (анализ продуктов горения и пыли, содержащих соответствующие БАП, проводят, начиная с этапа экстракции) и количественном определении на газовом хроматографе с капиллярной колонкой и масс — селективным детектором. (ДБДФО, кроме того, подвергается фракционированию методом колоночной хроматографии с флоризилом) Идентификацию ГБЦД и ДБДФО проводят по времени удерживания при хроматографическом анализе, и по характеристическим ионами. Массовую концентрацию определяют методом сравнения с внешним стандартом.

С помощью разработанных нами методов оказалось возможным не только оценивать уровни миграции фталатных пластификаторов и БАП из применяемых в интересе обитаемых помеще-

ний полимеров, но и показать роль осажденной на поверхности мебели, покрытий пола, электротехнического оборудования и аппаратуры пыли как источника поступления в организм человека полибромированных дифенилэфиров и, в частности, ГБЦД и ДБДФО, которые близки по структуре и свойствам к другим ПБДЭ, отнесенным к СОЗ и обладающим свойствами разрушителей эндокринной, репродуктивной систем и выраженной нейротоксичностью. Гигиеническая значимость определяемых уровней содержания этих АП в образцах пыли, отобранных в салонах, кабинах, вагонах и каютах транспортных средств разного назначения вытекает из данных, приведенных в табл. 4.

Суммарное содержание определяемых БАП, с учетом проявляемых ими кумулятивных свойств, в соответствии с результатами проведенных нами [23] и другими авторами [5, 10] токсикологических исследований соответствует действующим значениям в субхроническом и хроническом эксперименте. Тем более, что они могут вызывать эффект суммирования и даже потенцирования с эфирами фталевой в проявлении этими стойкими органическими загрязнителями нейротоксичности, нарушении гормональных и репродуктивной функций [11]. Это может служить весомым аргументом и подтверждением необходимости установления гигиенических норм, а также осуществления комплекса мер по безопасности применения антипиренов и огнезащитных с их помощью полимерных материалов и изделий.

Выводы

1. Разработаны доступные для большинства испытательных лабораторий санэпидслужбы методы опреде-

Таблица 4

Содержание БАП в пыли салонов транспортных средств

Вид транспортного средства	Вид и содержание антипирена в пыли салонов, кабин, вагонов, судовых помещений, мкг/г			
	ПБДЕ (сума)	ГБЦД	ДБДО	Всего
Автомобиль легковой	57,4 ± 6,1	7,3 ± 1,4	2,1 ± 1,1	66,8 ± 7,1
Автомобиль грузовой	21,8 ± 10,6	-	-	21,8 ± 10,6
Трамвай	86,2 ± 7,3	11,5 ± 2,1	1,7 ± 0,9	99,4 ± 15,8
Троллейбус	71,5 ± 6,2	9,6 ± 3,3	2,4 ± 1,5	83,5 ± 17,2
Вагон пассажирский	12,4 ± 3,9	5,3 ± 2,8	-	17,7 ± 2,6
Судно портофлота	17,6 ± 8,5	-	-	17,6 ± 8,5

ления эфиров фталевой кислоты и бромсодержащих антипиренов, широко применяемых в качестве пластификаторов и для придания в ПВХ материалам огнезащитных свойств.

2. Методы позволяют определять указанные компоненты в материалах, атмосферном воздухе и рабочей зоне, а также в пыли, в составе газообразных продуктов термоокислительной деструкции и в аэрозольной фракции при пожарах, которые в значительной мере определяют опасность огнезащитных полимерных материалов для человека и животных.
3. Нижний предел обнаружения для паров широкого спектра фталатов (ДФФ, ДНФ, ДОФ, ДЭФ) составляет 0,1 мкг/г образца, для антипиренов ГБЦД и ДБДФО — 0,05 мкг/г, а минимальные открываемые концентрации всех токсикантов существенно ниже соответствующих ПДК, что удовлетворяет требованиям гигиенического нормирования. При этом другие продукты термоокислительной деструкции различных ПВХ материалов не мешают определению.
4. В зависимости от состава ПВХ материалов, количества введенного пластификатора и антипирена, температурный максимум миграции исследованных соединений существенно изменяется, что необходимо учитывать при проведении сертифици-

кационных испытаний полимеров и кабельной продукции на токсичность продуктов горения.

- Благодаря разработанным методам в процессе гигиенического мониторинга оказалось возможным подтвердить роль накапливаемой в обитаемых помещениях жилых, общественных зданий и транспортных объектов пыли как важного реального источника поступления в организм человека опасных для здоровья населения СОЗ, что вызывает необходимость гигиенического нормирования и регламентации применения огнезащищенных полимеров как основы комплекса профилактических мероприятий.

Литература

- Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval. – 3rd ed. / Ed. by J. Troitzsch.- Munich: Carl Hanser Verlag, 2004.-718 p.
- Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах / И.А. Харченко, Д.П. Тимошина, Д.И. Леонова и др. / Довкілля і здоров'я, 2005. — № 2. — С. 6-12.
- Segev O. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability) // O. Segev, A. Kushmaro, A. Brenner // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2009. – Vol. 6. – No. 2. – P. 478-491.
- Wilkie C.A. Fire Retardancy of Polymeric Materials / C.A. Wilkie, A.B. Morgan // Boca Raton : CRC Press, 2010. — Second Ed. — 853 p.
- Darnerud P.O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife / P.O. Darnerud // Environ. Int. – 2003. – Vol. 29. – No. 6. – P. 841-853.
- Associations between brominated flame retardants in human milk and thyroid-stimulating hormone (TSH) in neonates / M. Eggesbø, C. Thomsen, J.V. Jørgensen et al. // Environ. Res. – 2011. – Vol. 111. – No. 6. – P.737-743.
- Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out / H.M. Stapleton, S. Sharma, G. Getzinger et al. / Environ Sci Technol. – 2012. – Vol. 46. — Iss. 24. – P. 13432-13439.
- Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers. Comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction / Vilaplana F, Karlsson P, Ribes-Greus A, Ivarsson P, Karlsson S. // J Chromatogr A. 2008 Jul 4;1196-1197:139-46.
- Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Копа М.Р. Поливинилхлорид на транспорте: назначение, физико-химические и гигиенические свойства, горение / Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Копа М.Р. // Актуальные проблемы транспортной медицины, 2008. — № 2 (12). — С. 86-97.
- Solveig R. Policy relevant Results from an Expert Elicitation on the Human Health Risks of Decabromodiphenyl ether (decaBDE) and Hexabromocyclododecane (HBCD) / R. Solveig, K.E. Zimmer, H. Keune et al. // Environmental Health. – 2012. — Vol. 11. – Suppl. 1. – P. S7-19.
- Ponzo O.J. Evidence of reproductive disruption associated with neuroendocrine changes induced by UV-B filters, phthalates and nonylphenol during sexual maturation in rats of both gender / O.J. Ponzo, C. Silvia // Toxicology. – 2013. –Vol. 311. – No.1-2. – P. 41-51.
- Lammel G. Identifying the research needs in the global assessment of toxic compounds 10 years after the signature of the Stockholm Convention / G. Lammel, R. Lohmann // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2012. – Vol. 19. — Iss. 18. – P.1873–1874.
- Guo Y. Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices / Y. Guo, K. Kannan // Anal Bioanal Chem. – 2012. — Vol. 404. – Iss. 9. – P. 2539-2554.
- Шлыков С.А. Масс-спектрометр на службе у физиков и химиков / С.А. Шлыков / Соросовский образовательный журнал, 2001. – Т. 7. – № 7. – С. 60-65.
- ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд. стандартов, 1990. – 142 с.
- МВ 8.8.2.4-127-2006 Методичні вказівки «Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів», Одеса. 2006 р.- 128 с.

17. МУК 4.1.738-99 «Определение фталатов и органических кислот в воде» Методические указания. – М., 1999.
18. МР 01.025-07. «Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава» Методические рекомендации. – М. 2007.
19. Методика виконання вимірювань масової концентрації декабромдифеніл-оксиду в повітрі робочої зони методом хромато-мас-спектрометрії. № 01/11-2011. – Одеса, 2011. – 13 с.
20. Методика виконання вимірювань масової концентрації декабромдифеніл-оксиду в атмосферному повітрі методом хромато-мас-спектрометрії. № 02/11-2011. – Одеса, 2011. – 13 с.
21. Методика виконання вимірювань масової концентрації гексабромцикло-додекану в повітрі робочої зони методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. № 01/05-2012. – Одеса, 2012. – 13 с.
22. Методика виконання вимірювань масової концентрації гексабромцикло-додекану в атмосферному повітрі методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. № 02/05-2012. – Одеса, 2012. – 13 с.
23. Шафран Л.М. До проблеми токсикологічної та еколого-гігієнічної оцінки бромвміщуючих антипіренів / Л.М. Шафран, В.Ф. Бабій, О.В. Третьякова, Д.І. Леонова // Актуальні проблеми транспортної медицини. – 2013. — № 2 (32).- С. 38-49.
- Health. – 2009. – Vol. 6. – No. 2. – P. 478-491.
4. Wilkie C.A. Fire Retardancy of Polymeric Materials / C.A. Wilkie, A.B. Morgan // Boca Raton : CRC Press, 2010. — Second Ed. — 853 p.
5. Darnerud P.O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife / P.O. Darnerud // Environ. Int. – 2003. – Vol. 29. – No. 6. – P. 841-853.
6. Associations between brominated flame retardants in human milk and thyroid-stimulating hormone (TSH) in neonates / M. Eggesbø, C. Thomsen, J.V. Jørgensen et al. // Environ. Res. – 2011. – Vol. 111. – No. 6. – P.737-743.
7. Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out / H.M. Stapleton, S. Sharma, G. Getzinger et al. // Environ Sci Technol. – 2012. – Vol. 46. — Iss. 24. – P. 13432-13439.
8. Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers. Comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction / Vilaplana F, Karlsson P, Ribes-Greus A, Ivarsson P, Karlsson S. // J Chromatogr A. 2008 Jul 4;1196-1197:139-46.
9. Shafran L.M. Polyvinyl chloride transport: the appointment, physico-chemical and hygienic properties, burning / L.M. Shafran, L.V. Basalaeva, M.R. Copa // Actual problems of transport medicine, 2008. — № 2 (12). — P. 86-97. [Rus]
10. Solveig R. Policy relevant Results from an Expert Elicitation on the Human Health Risks of Decabromodiphenyl ether (decaBDE) and Hexabromocyclododecane (HBCD) / R. Solveig, K.E. Zimmer, H. Keune et al. // Environmental Health. – 2012. — Vol. 11. – Suppl. 1. – P. S7-19.
11. Ponzo O.J. Evidence of reproductive disruption associated with neuroendocrine changes induced by UV-B filters, phthalates and nonylphenol during sexual maturation in rats of both gender / O.J. Ponzo, C. Silvia // Toxicology. – 2013. –Vol. 311. – No.1-2. – P. 41-51.
12. Lammel G. Identifying the research needs in the global assessment of toxic compounds 10 years after the signature of the Stockholm Convention / G. Lammel, R. Lohmann // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2012. – Vol. 19. — Iss. 18. – P.1873–1874.

References

1. Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval. – 3rd ed. / Ed. by J. Troitzsch.- Munich: Carl Hanser Verlag, 2004.-718 p.
2. The problem of toxicity of combustion products of polymers in ensuring the safety of people in fires / I.A. Kharchenko, D.P. Timoshina, D.I. Leonova, etc. // Dovidka i Zdorov'ya. — 2005. — № 2. — P. 6-12. [Rus]
3. Segev O. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability) // O. Segev, A. Kushmaro, A. Brenner // Int. J. Environ. Res. Public

13. Guo Y. Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices / Y. Guo, K. Kannan // *Anal Bioanal Chem.* – 2012. — Vol. 404. — Iss. 9. — P. 2539-2554.
14. Shlikov S.A. The mass spectrometer was employed by physicists and chemists / S.A. Shlikov // *Soros Educational Journal*, 2001. — T. 7. — № 7. — S. 60-65. [Rus].
15. National standard GOST 12.1.044-89. SSBT. Fire and explosion hazard of substances and materials. The range of indicators and methods for their determination. — M.: Ed. of Standards, 1990. — 142 p. [Rus].
16. MG 8.8.2.4-127-2006 Metodic Guidance “Identifying and hygienic assessment of indicators of toxicity of combustion products of polymeric materials,” Odessa. 2006 — 128 p. [Ukr]
17. MUK 4.1.738-99 “Determination of phthalates and organic acids in the water” Methodical instructions. — M., 1999. [Rus].
18. MR 01.025-07. “Gas chromatographic determination of dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) phthalate and dioctyl phthalate in aqueous extracts of materials of different composition “. Methodical Guidelines. — M. 2007. [Rus].
19. Method for measuring the mass concentration decabromodiphenyl oxide in the air of the working zone by gas chromatography with mass spectrometry detector. № 01/11-2011. — Odessa, 2011. — 13 p. [Ukr]
20. Method for measuring the mass concentration decabromodiphenyl oxide in the atmosphere by gas chromatography with mass spectrometry detector. № 02/11-2011. — Odessa, 2011. — 13 p. [Ukr]
21. Methods for measuring the mass concentration of hexabromocyclododecane in the air of the working zone by by gas chromatography with mass spectrometry detector. № 01/05-2012. — Odessa, 2012. — 13 p. [Ukr]
22. Methods for measuring the mass concentration hexabromocyclododecane in the air by by gas chromatography with mass spectrometry detector. № 02/05-2012. — Odessa, 2012. — 13 p. [Ukr]
23. Shafran L.M. The problem of toxicological, environmental and hygienic assessment of

bromine containing flame retardants / L.M. Shafran, V.F. Babiy, O.V. Tretyakova, D.I. Leonova // *Actual Problems of Transport Medicine.* — 2013. — № 2 (32). — P. 38-49. [Ukr]

Резюме

ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІСТУ ФТАЛЕВОГО ПЛАСТИФІКАТОРИ І БРОМООРГАНІЧНИХ АНТИПІРЕНАМИ У ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ПРОДУКТАХ ТЕРМООКСИДОВАЛЬНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Леонова Д.І., Третьякова О.В., Цимбалюк К.К., Шафран Л.М.

Український НДІ медицини транспорту, Одеса

Широке повсюдне застосування полімерів у будівництві, на транспорті, комунальній сфері призвело до істотного зростання хімічної та пожежної небезпеки для населення, оскільки ці матеріали та вироби з них є джерелами надходження в навколишнє середовище токсичних сполук, поряд з їх високими займістістю і горючістю. Для поліпшення експлуатаційних властивостей до складу полімерів вводять пластифікатори, а для надання їм термостійкості — антипірени. Зокрема, в ПВХ матеріалах застосовують як пластифікатори ефіри фталевої кислоти, а в якості антипіренів вводять полібромдифенілефіри. Чутливі, селективні і доступні практичним лабораторіям методи відсутні, що лімітує дослідження і знижує ефективність профілактичних заходів. Автори даної роботи розробили методи визначення широкого спектру ефірів фталевої кислоти, гексабромциклододекана і декабромдифенілоксиду в повітрі, матеріалах, пилу, газоподібних продуктах горіння та аерозольній фракції (димі) з нижньою межею виявлення 0,05-0,1 мкг/г, а мінімальні відкриваємі концентрації всіх токсикантів у повітрі істотно нижче відповідних ГДК (0,01-1,0 мг/м³). Проведені із застосуванням розроблених методів комплексні дослідження дозволили встановити важливу роль пилу, що накопичується в приміщеннях житлових, громадських будівель і транс-

портних об'єктів, як джерела надходження в організм людини і тварин фталевих пластифікаторів і бромвмісних антипіренів. Це також послужило важливим аргументом для обґрунтування гігієнічних нормативів гексабромциклододекана і декабромдифенілоксиду в атмосферному повітрі і робочій зоні.

Ключові слова: полімери, пластифікатори, антипірени, ефіри фталевої кислоти, полібромдифенілефіри, методи дослідження, розробка

Summary

DETERMINATION OF PHTHALIC PLASTICIZERS AND FLAME RETARDANTS ORGANOBROMINE IN ENVIRONMENTAL ENVIRONMENT AND PRODUCTS OXIDATIVE DEGRADATION POLYMER MATERIAL

*Leonova D.I., Tretyakova E.V.,
Tsybalyuk K.K., Shafran L.M.*

Ukrainian Scientific and Research Institute of Transport Medicine, Odessa

Widespread use of polymers in the construction, transport and the public sector has led to a substantial increase in chemical and fire hazards to the population, as these materials and products are sources of environmental releases of toxic compounds, along with their easy flammability and combustibility. To improve the operation properties of the polymers different plasticizers are administered, and to impart their heat resistance – flame retardants. In particular, to the plasticized PVC materials phthalic acid esters are used and as flame retardants — polybromodiphenyl ethers.

Unfortunately, till now sensitive, selective and practical laboratories available methods are not available/ This limits and reduces the effectiveness of preventive measures. The authors of this study have developed methods for determining a wide variety of phthalic acid esters, and also flame retardants hexabromocyclododecane and decabromodiphenyl in the air, polymer materials, indoor dust, combustion gases and particulate fractions (smoke) with a lower detection limit of 0.05-0.1 mg/g, and the minimum concentration unlockable all substances in the air significantly lower than the corresponding MAC or TLV (0.01-1.0 mg/m³). Conducted using developed methods comprehensive studies have established the important role of dust, accumulated in the inhabited residential, public buildings and transportation facilities, as a source of exposure of humans and animals phthalate plasticizers and brominated flame retardants. It is also served as an important argument to justify the hygienic standards of hexabromocyclododecane and decabromodiphenyl in the air and the working zone.

Keywords: *polymers, plasticizers, flame retardants, esters of phthalic acid, polybromodiphenyl ethers, research methods, development*

*Впервые поступила в редакцию 28.10.2013 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*