

УДК 615.9:613:541.6.656

## ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВИНИЛИСКОЖ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*Третьякова Е.В.*

*Украинский НИИ медицины транспорта" г. Одесса*

### АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Развитие химической промышленности, рост объема и номенклатуры новых полимерных синтетических композиций позволили значительно расширить ассортимент материалов, используемых для декоративной отделки жилых помещений, кинотеатров, городского наземного, подземного и воздушного транспорта.

Состав воздушной среды большинства видов транспорта в значительной мере формируется за счет выделения химических веществ из различного рода синтетических материалов. При этом необходимо учитывать возможность измененного воздухообмена, наличие источников интенсивных тепловыделений и другие специфические особенности. Кроме того, по условиям эксплуатации транспорт относится к объектам с высокой степенью риска возникновения аварийных ситуаций и затрудненной эвакуацией большого количества людей при возникновении пожара.

Для декоративной отделки салонов автомобилей, железнодорожных вагонов широко используются различные виды винилискожи, изготовленные на основе поливинилхлорида (ПВХ). Эти изделия представляют собой сложные многокомпонентные системы, свойства которых зависят от добавленных ингредиентов (пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, красителей, антистатических добавок и др.) и относятся к негорючим [1,2]. Однако большое содержание стабилизаторов и пластификаторов, а также наличие основы, на которую нанесена винилискожа (хлопчато-бумажная, поролоновая), существенно ухудшают данные свойства материалов как в условиях нормальной эксплуатации, так и при возникновении аварийных ситуаций (возгораний, пожаров) [3]. Существенным фактором, сдерживающим внедрение новых полимерных материалов, является их по-

жарная опасность, которая характеризуется горючестью, дымовыделением, токсичностью продуктов горения и пиролиза.

В последние годы существенно расширились представления о роли полимеров в загрязнении среды обитания человека, в тоже время недостаточно изучены остаются основные закономерности и механизмы выделения низкомолекулярных химических соединений в контактирующие среды, условия формирования загрязнений в период эксплуатации и во время возникновения пожаров [4]. Поэтому одним из наиболее актуальных направлений в развитии гигиены полимерных материалов являются санитарно-токсикологические исследования по изучению влияния выделяющихся из полимеров химических веществ при различных условиях эксплуатации и насыщенности этими материалами помещений на организм теплокровных, включая и чрезвычайные ситуации. Для совершенствования методических подходов необходимо изучение механизмов токсического действия продуктов горения, изыскание интегральных показателей оценки функционального состояния организма, а также разработка средств и способов профилактики и лечения отравлений.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Было исследовано четыре вида винилискожи обивочной, изготовленных на основе хлопчато-бумажной ткани: ТУ-17-21-86 (материал №1), ВО-ТН (материал №2) и ВО-ТН ГОСТ 23367-86 (материал №3) (производства Украина), а также GRABONA J 703 FR (материал №4) (производства Венгрия). Модельные испытания для нормальных условий эксплуатации (при 40 °С) проводились в гермокамерах. Токсичность продуктов горения изучалась на установке в условиях моделирования пожара при температурах 400

°С и 750 °С в соответствии с положениями ГОСТа 12.1.044-89. Концентрации летучих компонентов газообразных смесей определяли химико-аналитическими и газохроматографическими методами. Токсикологические эксперименты проведены на белых мышах, весом 20-22 г и крысах линии Вистар, весом 180-200 г. Исследование аллергенного действия проводилось с помощью набора методов иммунодиагностики: реакции специфической агломерации лейкоцитов (РСАЛ) и теста повреждения нейтрофилов (ППН) [5]. Карбоксигемоглобин (СОНб) в крови [6], активность глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы [7] в органах подопытных животных определяли спектрофотометрическим методом на приборе СФ-46. При расчете среднесмертельных навесок материалов использовали метод пробит-анализа [8]. Класс опасности материалов устанавливался в соответствии с действующими государственными строительными нормами Украины (ДБН В.1.1-7-2002). Статистическую обработку полученной информации проводили с помощью пакета стандартных компьютерных программ в Microsoft Excel [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

При качественном анализе воздуха гермокамер (40 °С) с образцами винилскожи обивочной в условиях значительно завышенной насыщенности обнаруживаются следующие компоненты: ацетон, толуол, винилхлорид, дибутилфталат, окись углерода. Концентрация летучих компонентов, определяемых количественно, была ниже ПДК для атмосферного воздуха, а сумма отношений концентрации к их ПДК в условиях герметизации на 9-10 сутки эксперимента ниже 1. Санитарно-химические исследования в затравочных камерах с режимом вентиляции 5 обменов в час в период проведения хронического токсикологического эксперимента позволили обнаружить в концентрациях значительно ниже ПДК для атмосферного воздуха винилхлорид, дибутилфталат, окись углерода. При наблюдении за экспериментальными животными, их внешний вид свидетельствовал об удовлетворительном состоянии.

Прирост массы тела не отличался от контрольной группы на протяжении всего эксперимента. Температура тела колебалась в пределах нормы. Наиболее существенный сдвиг биохимических показателей отмечен на первом месяце воздействия комплекса летучих компонентов. Так, наблюдалось снижение активности глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы в печени крыс на 35% по отношению к контролю с последующей нормализацией этого показателя к концу эксперимента.

Для установления опасности сенсibiliзирующего действия данных материалов, с учетом их эксплуатации, в эксперименте были использованы вытяжки образцов (модельная среда – физ.раствор), полученные при температуре +40 °С. Аллергизация организма подопытных животных проводилась разрешающей дозой (0,02-0,04 мл) при подкожном введении. Рабочие дозы вероятных аллергенов для постановок иммунологических реакций были вытитрованы в предварительных опытах на интактных животных. При оценке результатов реакции специфической агломерации лейкоцитов использовалась 4-х бальная шкала (от-4 до +4), учитывающая не только увеличение, но и уменьшение агломерации по сравнению с контролем: 1 балл – увеличение агломерации в 1,5 раза; 2 балла – тоже в 2 раза; 3 балла – тоже в 3 раза; 4 балла – в 4раза. (-)1 балл – уменьшение в 1,5 раза и соответственно (-)2, (-)3 и (-)4 балла – уменьшение в 2,3,4 раза. С помощью РСАЛ можно выявить сенсibiliзацию организма еще в доклинический период. Используемые дозы аллергенов, составляющие 20-40-60-80 мкг в 0,04 мл раствора, при их применении вызвали незначительный эффект на различных сроках тестирования, и колебались по РСАЛ в пределах от 0,11±0,04 до 0,62±0,12 балла. Интенсивность ППН оценивалась по 3-х бальной системе: 1 балл – превышение содержания поврежденных нейтрофилов в опытной пробе по сравнению с контрольной на 11-20%; 2 балла – тоже на 21-30% и 3 балла – более чем на 30%. Дозы аллергена составили 20-40-60-80 мкг в 0,02 мл раствора, и по тесту повреждения и альтерации находились в пределах от 0,004±0,001 до

0,3±0,007 баллов. Полученные результаты показали, что все перечисленные реакции прошли с негативацией. Таким образом, примененный комплекс методов иммунодиагностики не позволил обнаружить у исследуемых синтетических материалов наличия аллергенных свойств.

По результатам исследований, включающих в себя ряд высокочувствительных физиологических, биохимических и иммунологических методов, не выявлено существенных изменений интегральных и специфических показателей у подопытных животных, что позволило сделать вывод о соответствии исследованных материалов гигиеническим требованиям, предъявляемым к полимерным материалам в условиях нормальной эксплуатации.

Качественный анализ токсичных продуктов горения, проведенный при двух температурных режимах, показал, что исследуемые образцы выделяют широкий спектр химических веществ, относящихся к различным классам опасности: оксид углерода (II), диоксид углерода (IV), оксиды азота, ацетон, хлористый и цианистый водород, хлорбензол, уксусную кислоту, формальдегид, насыщенные углеводороды, винилхлорид, бензол, толуол, стирол, диоксид серы. Количественный химический анализ продуктов горения позволил установить, что в наибольших концентрациях в смеси определялись оксид углерода (II), диоксид углерода (IV) и хлористый водород. Результаты анализа газобразных смесей, показывающие количество вещества в мг, выде-

Таблица 1

Результаты санитарно-химических исследований

Материал	Компонент	Количество вещества мг/ г навески	
		400 °С	750 °С
Материал № 1	CO	42,6±3,9	53,8±5,2
	CO <sub>2</sub>	76,4±7,4	81,3±7,7
	HCl	37,3±3,2	38,4±3,6
Материал № 2	CO	36,9±4,1	44,7±4,2
	CO <sub>2</sub>	49,6±4,8	56,7±5,1
	HCl	12,8±1,2	7,6±0,9
Материал № 3	CO	41,5±4,1	52,7±5,1
	CO <sub>2</sub>	69,7±6,8	74,9±7,3
	HCl	33,1±3,2	39,4±3,6
Материал № 4	CO	48,4±3,6	53,6±4,9
	CO <sub>2</sub>	121,6±9,3	139,4±10,1
	HCl	26,3±3,4	36,7±3,6

ляющееся при сжигании 1 грамма материала, представлены в табл. 1.

Исследование основных параметров токсикометрии, в частности, определение навесок образцов в заданном объеме ( $H_{CL50}$ ), вызывающих гибель половины взятых в эксперимент животных непосредственно после окончания ингаляционной затравки, а также в последующие 14 суток наблюдения, позволили отнести материалы № 1, 3 и 4 к классу умеренно опасных, а материал № 2 – к классу малоопасных материалов (Таблица 2). Наибольшая токсичность и потеря массы наблюдалась для всех образцов при температуре 750 С°.

Поскольку большинство исследователей сходится во мнении о ведущей роли окиси углерода в реализации токсич-

Таблица 2.

Показатели токсикометрии продуктов горения исследованных материалов

Материалы	400 °С		750 °С	
	$H_{CL50}$ , г/м <sup>3</sup>	Потеря массы, %	$H_{CL50}$ , г/м <sup>3</sup>	Потеря массы, %
Материал № 1	116,9±11,5	72,1%	107,2±10,2	84%
Материал № 2	42,3±14,2	75%	135,6±12,8	80%
Материал № 3	117,7±11,5	71,7%	108,1±10,2	84,6%
Материал № 4	112,3±11,6	71,9%	101,7±9,9	84,7%

Концентрация СОНб в крови подопытных животных.

Материал	Концентрация СОНб в %	
	400 °С	750 °С
Материал № 1	52,4±5,1	58,3±5,7
Материал № 2	53,6±4,2	57,2±3,6
Материал № 3	53,9±5,2	59,2±5,8
Материал № 4	56,3±5,2	58,4±5,7
Контроль вивария	2,1±0,3	1,5±0,2

ческого действия продуктов горения полимеров, в наших экспериментах также изучался показатель концентрации СОНб в крови при ингаляционной заправке газообразными смесями, полученными при сжигании навесок исследуемых материалов, вызывающих гибель 50% взятых в опыт животных. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Опираясь на полученные данные о концентрации СОНб в крови экспериментальных животных, можно предположить, что окись углерода играет существенную роль в их гибели. Однако, учитывая собственные данные о том, что смертельный эффект от изолированного действия только окиси углерода при 30 мин экспозиции наступает при концентрации СОНб в крови на уровне 60-67%, можно сделать заключение о том, что летальность животных вероятно вызвана комбинированным действием суммы токсических компонентов, составляющих продукты горения изученных полимерных материалов.

Результаты проведенных исследований по изучению токсичности продуктов горения винилискож и выявленный спектр химических веществ, выделяющийся при разных температурных режимах испытаний, позволяют судить о некоторых механизмах действия на организм токсических веществ, основным из которых естественно является гемическая гипоксия, вызванная действием угарного газа и метгемоглобинообразователей. Важный вклад вносит и хлористый водород, вызывая резкое раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, усугубляя картину отравления и вызывая механическую гипоксию. Вероятно, немаловажна роль и тканевой гипоксии, так как токсическое дей-

ствие химических веществ реализуется на молекулярном, субклеточном и клеточном уровнях. Учитывая вышеизложенное, возникает необходимость проведения дополнительных биохимических исследований как индикатора реакций биологичес-

ких систем на химическое воздействие. Рецепция, метаболизм и инактивация компонентов токсических газообразных смесей осуществляется с участием митохондриальных и микросомальных энергетических и детоксицирующих систем, исследование функционального состояния которых может явиться показательным тестом токсического повреждения и прогнозирования отдаленных последствий действия токсичных продуктов горения на организм теплокровных. При оценке реакций токсического повреждения желательнее учитывать в качестве диагностических и прогностических критериев активность перекисного окисления липидов, показатели активности антиоксидантных систем клетки, прежде всего, специфической глутатионовой, а также супероксиддисмутазы. Проведение дополнительных исследований позволит в дальнейшем разработать систему профилактических и лечебных мероприятий, направленных на устранение отдаленных последствий токсического действия продуктов горения полимерных материалов у пострадавших во время пожаров.

### ВЫВОДЫ

1. Материалы винилискожи в нормальных условиях эксплуатации соответствуют гигиеническим требованиям и не представляют опасности для здоровья населения.
2. Наибольшую опасность в аварийных ситуациях представляют токсические продукты горения полимерных материалов. Полученные данные о параметрах токсичности продуктов горения исследованных материалов дает возможность сделать заключение о том, что в условиях пожара продукты

термоокислительной деструкции могут создать реальную угрозу отравлению людей.

3. Ведущими компонентами газообразных смесей, выделяющимися при горении исследованных образцов винилискожи, являются оксид углерода, диоксид углерода и хлористый водород. Эти вещества могут вызвать острые смертельные отравления, а также явиться причиной развития патологических процессов у людей, оказавшихся в зоне пожара.

#### Список литературы:

1. Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Лобуренко А.П., Покора Л.И., Селиваненко Н.Г. Токсичность продуктов горения материалов, применяемых в железнодорожном вагоностроении// Сб. „Санэпиднадзор на транспорте”, 2002. – С. 288-291.
2. Сиряченко С.С. Гигиеническая оценка полимерных материалов для новых пассажирских вагонов// Гигиена и санитария. - №2. – 2002. – С. 21-22.
3. Дедов А.В. Назаров В.Г. Моделирование кинетики миграции олово-органического стабилизатора из поливинилхлорида// Пластические массы, - №9. - 2004. –С.23-25.
4. Дышиневич Н.Е. Приоритетные направления в обеспечении безопасного применения полимерных материалов в среде обитания человека// Тези доповідей II з'їзду Токсикологів України. Київ-2004. – С.115.
5. Алексеева О.Г. Дуева Л.А. Аллергия к промышленным химическим соединениям. М. „Медицина”, 1978. – С.178-196.
6. Букина Л.П., Ушакова Л.И. Спектрофотометрическое определение карбоксигемоглобина// Ж. Судебно-медицинская экспертиза, 1979. - № 2. – С.39-40.
7. Путилина Ф.Е., Зоидзе С.Д. Определение активности дегидрогеназ пентозофосфатного пути// Методы биохимических исследований. Под ред. Прохоровой М.И. Л.: „Изд. Ленинградского университета”, 1982 г. – С.168-172.
8. Руководство к практическим занятиям по гигиене труда// Под ред. Шевченко А.М., Киев, 1986. – С. 301-302.
9. Лапач С.Н., Чубенко А.В., Бабич П.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel. – К.: МОРИОН, 2000. – 320 с.

#### Резюме

#### ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ВІНІЛІШКІР ТРАНСПОРТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

*Третьякова Е.В.*

Проведена токсиколого-гігієнічна оцінка чотирьох видів вінілішкір. В нормальних умовах експлуатації ці зразки відповідають гігієнічним вимогам. Дослідження токсичності продуктів горіння показало, що при термодеструкції матеріалів виділяється широкий спектр хімічних речовин, що відноситься до різних класів небезпеки. Летальний ефект, враховуючи концентрацію карбоксигемоглобіна в крові, може бути викликаний комбінованою дією на організм CO, CO<sub>2</sub> і HCl.

#### Summary

#### TOXICOLOGIC-HYGIENIC ESTIMATION OF VINILSKOZHE OF TRANSPORT PURPOSES

*Tretiakova E.V.*

The toxicological-hygienic estimation of four kinds of vinilskin for padding has been carried out. At normal conditions of operation the given samples correspond meet to hygienic requirements. Research of the burning products toxicity has shown that at thermodestruction the materials under study release a wide spectrum of chemical substances of various classes of danger. Taking into account concentration carboxihemmmmoglobine in blood fatality may be caused by the combined action on a body of CO, CO<sub>2</sub> and HCl.