

УДК 613.002.61:656-035.676

ГИГИЕНА И ТОКСИКОЛОГИЯ СУДОВЫХ СВИНЕЦ- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Третьяков А.М., Третьякова Е.В., Лобуренко А.П., Тимошина Д.П.

Украинский НИИ медицины транспорта, г.Одесса, Украина

Актуальность темы. В судостроении и судоремонте используется значительное количество лакокрасочных материалов (ЛКМ) различных свойств и назначений. Необходимость применения обширного ассортимента грунтовок, красок и эмалей вызывается сложными условиями эксплуатации, наличием разнообразных типов судов, плавающих в резко отличающихся по климатическим условиям районах, а также характером и степенью агрессивности перевозимых грузов [1].

В рецептуру более 25% ЛКМ в качестве пигментов, наполнителей и стабилизаторов входят такие тяжелые металлы, как цинк (Zn) и свинец (Pb), относящиеся к категории глобальных загрязнителей производственной и окружающей среды [2]. Они входят в рецептуру большинства наиболее стойких и качественных антикоррозионных материалов, применяющихся на транспорте. Такое широкое применение свинец- и цинксодержащих ЛКМ выдвигает перед гигиенистами ряд важных задач по обеспечению безопасности людей и сохранению здоровья работающих.

Специфические особенности нанесения неотвержденных ЛКМ и эксплуатации отвержденных лакокрасочных покрытий (ЛКП) создает реальную опасность острых отравлений и других видов поражения при ингаляционном и перкутанном путях поступления токсических веществ. Это может лежать в основе развития неблагоприятных эффектов у контактирующих с данными материалами людей [3,4].

Поэтому **актуальным** в плане оценки химической безопасности и профессионального риска является

комплексное токсиколого-гигиеническое исследование ЛКМ, содержащих в своей рецептуре такие тяжелые металлы, как цинк и свинец. Изучение в экспериментальных условиях на животных вероятных механизмов токсического действия данных композиций позволит системно разрабатывать соответствующие мероприятия по профилактике и коррекции экологически и профессионально обусловленных интоксикаций.

Материалы и методы. С целью оценки степени опасности ЛКМ при их нанесении малярами в производственных условиях была проведена экспертиза документации и экспериментальные исследования 66 ЛКМ отечественного и импортного производства фирм «HEMPEL», «International paint», «SIGMA», «Star Maling», «CHUGOKU», «ЭЛАКС», «Вымпел», содержащие в своем составе Pb, Zn и их сочетания. Комплексные токсиколого-гигиенические исследования проводили в соответствии с Методическими указаниями [2]. В эксперименте использовались крысы линии Вистар массой 210-225г. Изучение местно-раздражающего и кожно-резорбтивного действия проводили на четырех группах животных по 6 крыс в каждой. Нанесение неотвержденных ЛКМ проводили на выстриженный бок животных площадью 2x2 см в течение 20 дней с ежедневной их экспозицией: 1-я группа – интактные животные, 2-ой наносили ЛКМ фирмы «SIGMA» Sigmaguard 7551с содержанием цинка-100%, 3-ей группе наносили краску фирмы «INTERNATIONAL» Interprime CPA 250PB с содержанием свинца 20%, 4-ой группе – наносили ЛКМ фирмы «HEMPEL» Hampels 7650 с содержани-

ем сочетания данных металлов (свинец-20%, цинк-20%). Изучение сенсибилизирующего действия изучалось на белых нелинейных мышах весом 18-20г. При проведении биохимических исследований в тканях крыс определяли содержание малонового диальдегида (МДА) [5], глутатионпероксидазы (ГП), глутатионредуктазы (ГР), глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы (Г-6-ФДГ) [6], сульфгидрильных (-SH) и дисульфидных (-SS-) групп [5]. Активность ферментов пересчитывалась на количество

белка в гомогенатах, который определяли по методу Лоури-Фолина [7]. Исследование аллергенного действия проводилось с помощью набора иммунологических тестов: реакции специфической агломерации лейкоцитов (РСАЛ) и реакции специфического лизиса лейкоцитов (РСЛЛ) [8]. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартных программ пакета Microsoft Excel [9].

Результаты исследования

Как показала экспертиза документации, представленной производителями, 57,7% составили ЛКМ, содержащие в своем составе Zn, 39,3% - свинец, и 3% красок содержало цинк и свинец одновременно (Рис.1).

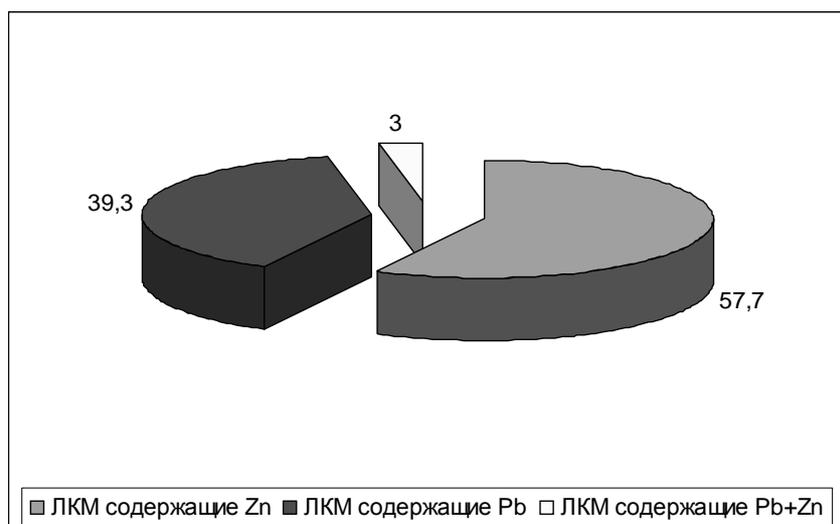
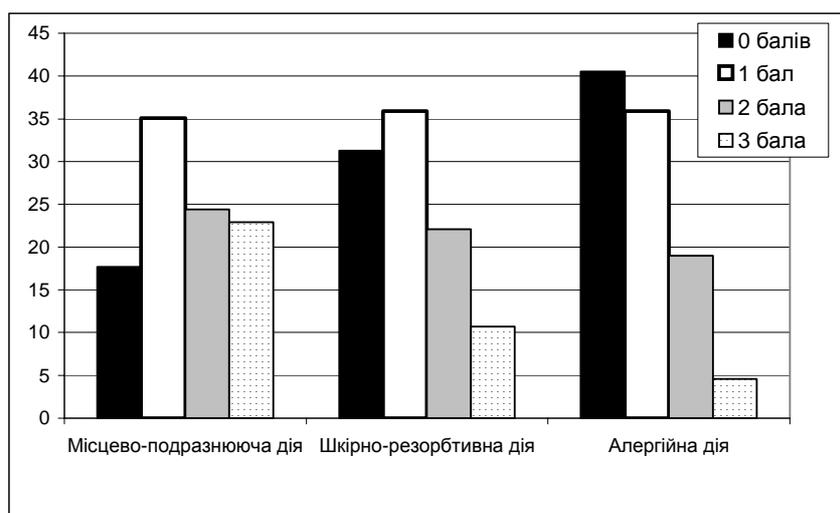


Рис. 1. Распределение ЛКМ по содержанию металлов (% от общего количества)



* - результаты достоверны с ($p < 0,05$).

Рис. 2. Результаты токсикологических исследований ЛКМ (% - часть ЛКМ от общего количества).

При проведении санитарно-химических исследований неотвержденных ЛКМ и отвержденных ЛКП определяли состав газовой смеси летучих веществ в эксикаторе объемом 10л. В зависимости от рецептуры материала в воздухе экспозиционной камеры обнаружили такие компоненты, как: ксилол, уайт-спирт, бутанол, толуол, ацетон, изобутанол, а также фенол и формальдегид. Летучие компоненты, обнаруживаемые при количественном анализе, присутствовали в концентрациях на уровне ниже предельно допустимой (ПДК), а показатель Ks, который определяется как сумма отношений фактических

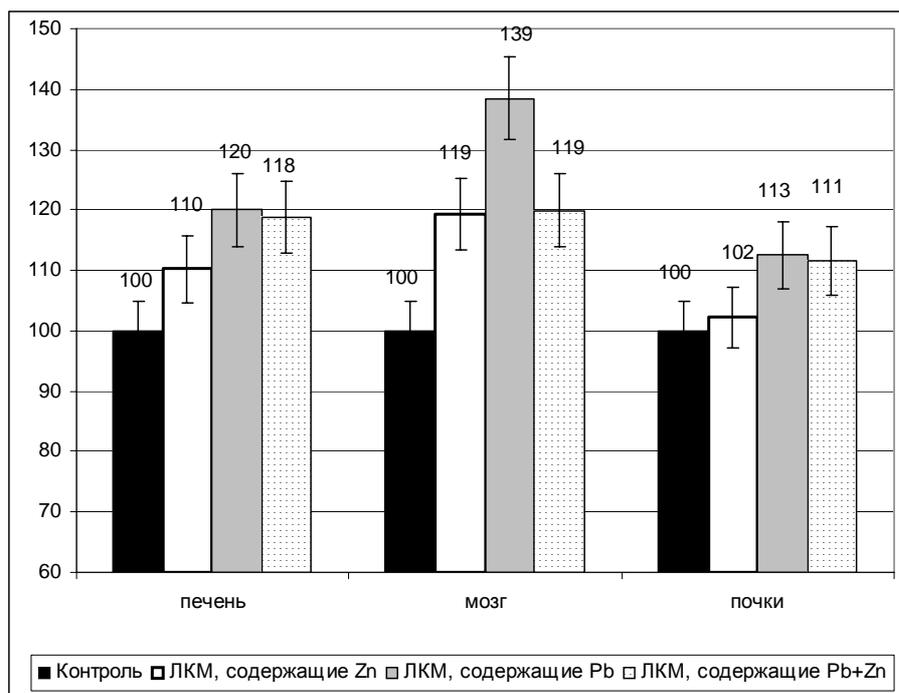
концентраций компонентов смеси к их ПДК, не превышал 1 для большинства исследуемых материалов. Окончательное заключение по применению материалов давали после проведения токсикологического эксперимента на животных.

Все ЛКМ подверглись токсиколо-

гической оценке, включающей определение местно-раздражающего, кожно-резорбтивного и сенсибилизирующего действия. Одной из специфических особенностей ЛКМ является высокая степень риска воздействия на кожу и слизистые оболочки, поэтому даже при однократном перкутанном пути попадания токсические компоненты поступа-

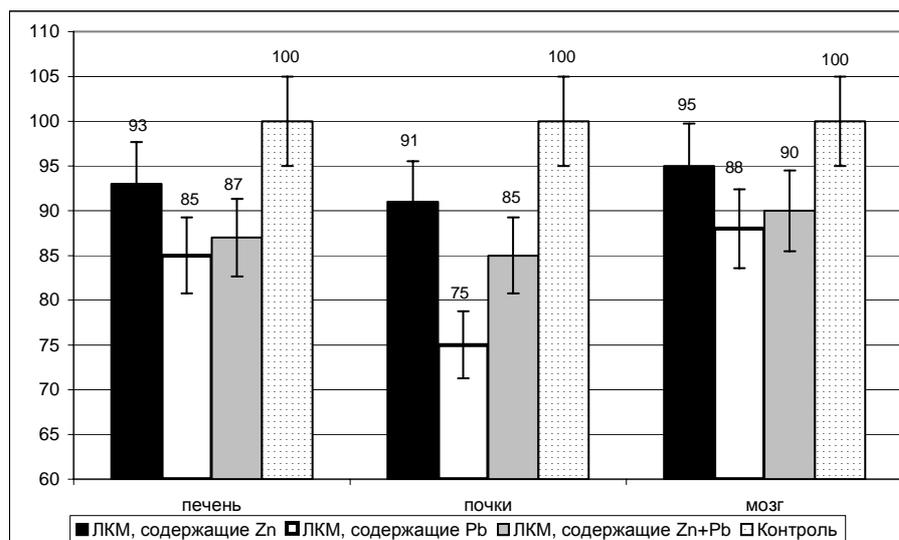
ют в кровотоки медленно, но длительное время. Токсичность при внутрижелудочном и ингаляционном путях введения изучается только в особых случаях: для ЛКП, предназначенных для контакта с питьевой водой и пищевыми продуктами, применяемых в обитаемых помещениях в условиях герметизации и рециркуляции воздуха. Ряд ЛКМ и входящих в их состав компонентов обладают выраженным аллергизирующим действием. В структуре профессиональной заболеваемости аллергиям принадлежит важная роль, поэтому необходимым является изучение сенсибилизирующего действия всех ЛКМ.

Результаты проведенных исследований показали, что местно-раздражающее, кожно-резорбтив-



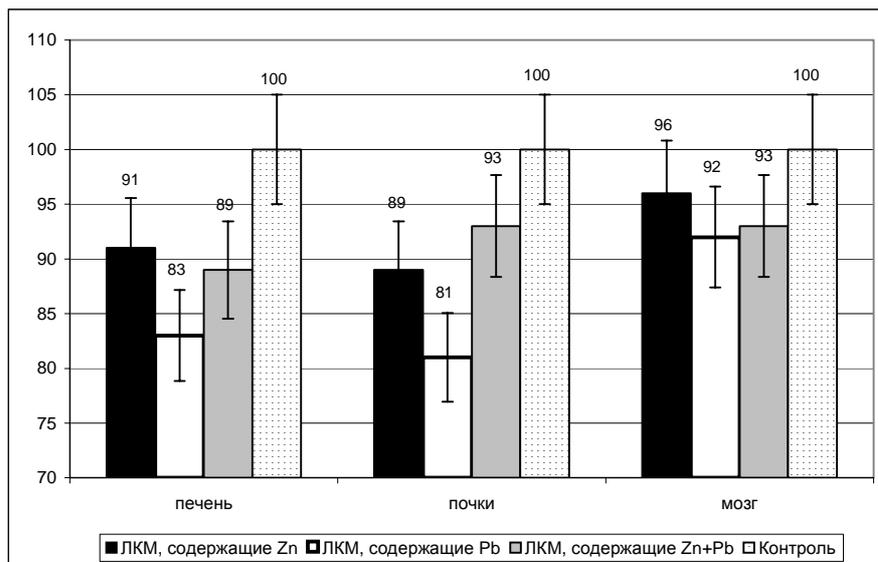
*- результаты достоверны с ($p < 0,05$).

Рис. 3. Изменение показателей ПОЛ в органах животных при перкутанном нанесении ЛКМ.



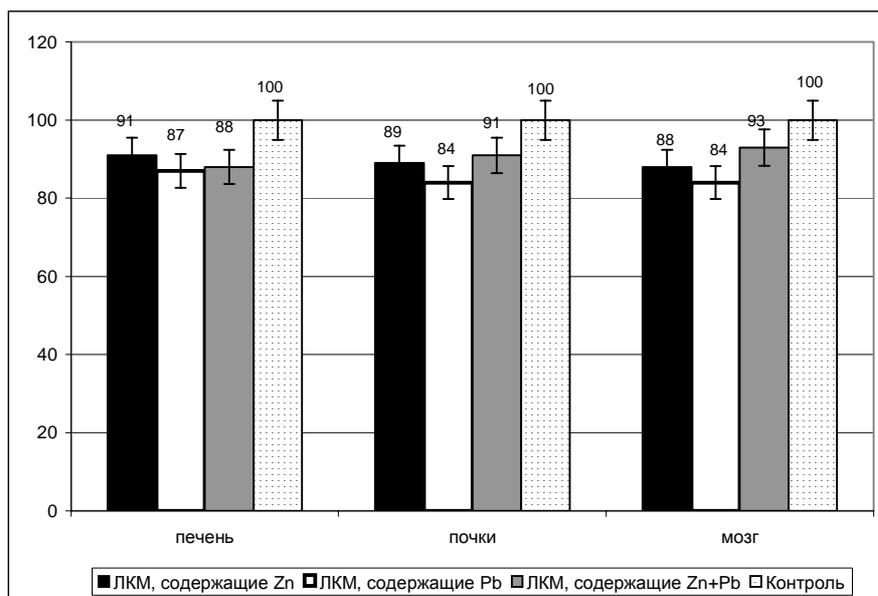
*- результаты достоверны с ($p < 0,05$).

Рис. 4. Изменение активности ГП в органах крыс при перкутанном нанесении ЛКМ.



*- результаты достоверны с (p<0,05).

Рис. 5. Изменение активности ГР в органах крыс при перкутанном нанесении ЛКМ.



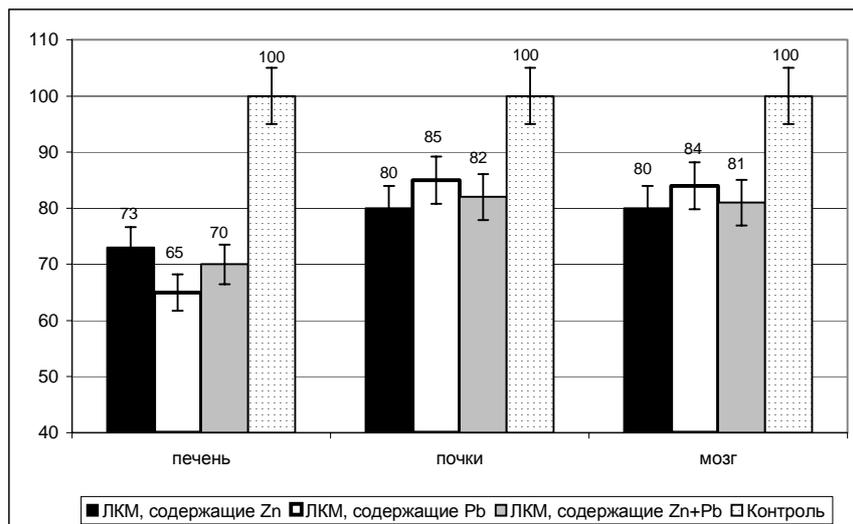
*- результаты достоверны с (p<0,05).

Рис.6. Изменение активности Г-6-ФДГ в органах крыс при перкутанном нанесении ЛКМ.

ное и сенсibilизирующее действие оказывают многие исследуемые ЛКМ, однако степень выраженности этих изменений достаточно широкая. Результаты оценки представлены на рис. 2., где: 0 баллов – отсутствие действия, 1 балл – слабо выраженное, 2 балла – умеренно выраженное и 3 – сильно выраженное действие.

значимых количеств МДА отмечено в печени, почках и головном мозге подопытных животных. Наибольший рост данного показателя отмечен в почках для свинецсодержащих ЛКМ – до 138% по отношению к контрольным значениям. Положительным моментом следует считать снижение уровня МДА в организме подопытных животных в комби-

С целью углубленного изучения вероятных механизмов биологического действия металлсодержащих ЛКМ были проведены дополнительные эксперименты с использованием биохимических тестов, позволяющих объективно оценить характер и степень выраженности изменений в организме подопытных животных, возникших как результат неблагоприятного воздействия вредных химических соединений, входящих в состав синтетических композиций. Были изучены показатели, характеризующие состояние системы перекисного окисления липидов (ПОЛ) по накоплению малонового диальдегида (МДА) как наиболее важного в гигиеническом плане конечного продукта перекисного окисления липидов. Появление статистически



*- результаты достоверны с ($p < 0,05$).

Рис.7. Содержание -SH групп в органах крыс при перкутанном нанесении ЛКМ.

национных сочетаниях Zn : Pb, что свидетельствует о конкурентных взаимоотношениях между этими металлами (рис. 3).

С целью изучения воздействия данных ЛКМ на активность антиоксидантной глутатионовой системы (ГАОС), исследовалась активность входящих в ее состав ферментов - ГП, ГР и Г-6-ФДГ. Как показали проведенные исследования, активность ГП снижалась под влиянием свинецсодержащих ЛКМ во всех исследованных тканях с максимальными значениями ее в печени - на 22%, головном мозге на 12% и почках на 20% (Рис.4).

Активность ГР (рис.5), Г-6-ФДГ (рис.6) при нанесении животным свинецсодержащих ЛКМ снижалась менее существенно - на 17-19% в печени и почках, что свидетельствует о достаточных резервах организма. Подобным же образом воздействовала на ГАОС и цинксодержащая композиция, хотя изменения были наименее выражены. Что, касается комбинационного сочетания металлсодержащих ЛКМ, то здесь наблюдалась стабилизация этих показателей в сторону контрольных значений.

Полученные данные свидетельствуют о проявлении возможного мембранотоксического действия тяжелых металлов, входящих в рецептуру ЛКМ. Степень выраженности эффектов варьировала и достаточно четко коррелировала с процентным содержанием Pb и Zn в исследованных материалах.

Учитывая тот факт, что некоторые металлы, входящие

в состав изученных лакокрасочных материалов, относятся к тиоловым ядам, исследовали содержание в тканях восстановленных тиоловых групп. Результаты опытов показывают, что все тяжелые металлы действуют, в принципе, однонаправленно. Наиболее существенные изменения в содержании SH - групп выявлены в печени (снижение на 35%), тогда как в тканях головного мозга, и почек их уровень снижался лишь на 10-20% (рис.7).

Выводы

1. При проведении гигиенической экспертизы исследуемых ЛКМ судебного назначения доля цинксодержащих красок составила 57,7%, свинецсодержащих - 39,3%, и 3% красок содержало одновременно цинк и свинец в различных концентрационных соотношениях.
2. Санитарно-химические исследования позволили установить, что все исследованные краски по критерию Ks, который не превышал 1, удовлетворяют санитарно-гигиеническим требованиям.
3. Изучение местно-раздражающего, кожно-резорбтивного и сенсibiliзирующего действия показало раз-

- ную степень выраженности данных показателей: местно-раздражающее действие было выявлено у 82,3% исследуемых ЛКМ, кожно-резорбтивное – у 68,7%, аллергическое действие имели 59,6%.
4. При токсиколого-гигиенической экспертизе ЛКМ желательным может быть проведение дополнительных биохимических исследований с целью выявления направленности и выраженности токсического действия ЛКМ при перкутанном поступлении. Это позволит грамотно планировать и осуществлять профилактические мероприятия, направленные на сохранение здоровья маляров.
 5. Результаты проведенных исследований были использованы при разработке 1 выпуска «Безпека лакофарбових матеріалів», випущеного в 2006 году.

Литература

1. Искра Е.В. Лакокрасочные материалы и покрытия в судостроении: справочник. – Л.: «Судостроение» - 1984. – 368с.
2. Третьяков А.М. К оценке гигиенических свойств лакокрасочных материалов транспортного назначения// Актуальные проблемы транспортной медицины. - №1(3), - 2006. – С.133-136.
3. Методические указания по комплексной токсиколого-гигиенической оценке и санитарному контролю за применением лакокрасочных и вспомогательных материалов на транспорте. – К., – 1996. – 86с. (Утверждены Минздравом Украины, №22 от 06.06.96 г.)
4. Волощенко О.І., Ляшенко В.І., Козлова І.А., Пастушенко С.Г., Голіченков О.М. Сучасні лако-фарбові матеріали. Токсиколого-гігієнічні, санітарно-хімічні та соціально-економічні аспекти//Гігієна населених місць. Випуск 48. – 2006. – С.185-192.
5. Современные методы в биохимии. Под ред В.Н.Ореховича. – М.: «Медицина». - с.
6. Справочник по лабораторным методам исследования// Под ред. Л.А.-Даниловой. СПб.:Питер, 2003. – 736 с.
7. Донсон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991. – С.446.
8. Алексеева О.Г. Дугева Л.А. Аллергия к промышленным химическим соединениям. М."Медицина", 1978. – С.178-196.
9. Лапач С.Н., Чубенко А.В., Бабич П.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel. – К.: МОРИОН, 2000. – 320с.

Резюме

ГІГІЄНА І ТОКСИКОЛОГІЯ СУДНОВИХ СВИНЕЦЬ- ТА ЦИНКВМІЩУЮЧИХ ЛАКОФАРБОВИХ КОМПОЗИЦІЙ
Третьяков А.М., Третьякова О.В., Лобуренко О.П., Тимошина Д.П.

Проведені дослідження 66 лакофарбових композицій вітчизняного і зарубіжного виробництва, що містять в своєму складі Pb, Zn і їх комбінаційні поєднання. Виявлено, що частка цинквміщуючих фарб складала 57,7%, тих, що містять свинець - 39,3%, і 3% фарб містило цинк і свинець одночасно в різних співвідношеннях. Токсикологічні дослідження показали, що місцево-подразнююча дія була виявлена у 82,3% досліджуваних ЛКМ, кожно-резорбтивна - у 68,7%, алергічну дію проявили 59,6% досліджених матеріалів. Проведений комплекс додаткових біохімічних досліджень дозволив виявити зміну показників антиоксидантного статусу організму, що необхідно враховувати при плануванні профілактичних заходів у малярів.

Summary

HYGIENE AND TOXICOLOGY OF PB AND ZN CONTAINING SHIP PAINT COMPOSITIONS

Tret'yakov A.M., Tret'yakova E.V., Loburenko A.P., Timoshina D.P.

Researches of 66 ship paint compositions of domestic and foreign production containing Pb, Zn and their petticoat combinations were carried out. Toxicological researches showed that 82,3% paints had an irritating action,

through a skin 68,7% paints had suction, 59,6% investigational materials had an allergic action. Additional biochemical researches showed the change of indexes of antioxidative status of organism. This fact must be taken into account at planning of prophylactic measures for ship-painters.

Впервые поступила в редакцию 17.09.2007 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 6 от 19.11.2007 г.).

УДК 613.628.394: 543.42

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И МЕТОДА КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ В ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (МАТЕРИАЛЫ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Кузнецов А.В.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

38

Качественное и количественное изменение флота, появление новых типов судов, перевозящих значительные количества опасных грузов наливом, навалом и в таре увеличивает потенциальную опасность загрязнения окружающей морской среды вредными веществами (ВВ).

До настоящего времени органы государственного санитарного надзора не располагают в целом объеме и полноте приборами и методами, позволяющими быстро и с достаточной точностью определять микроэлементы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в воде, что затрудняет проведение профилактических мероприятий и принятие необходимых мер.

В связи с этим возникает потребность в разработке методов, сочетающих быстроту анализа с высокой избирательностью и чувствительностью, позволяю-

щих исследователю с минимальной подготовкой определить состав анализируемого вещества. Одним из современных физико-химических аналитических методов, удовлетворяющих этим требованиям, является метод атомно-абсорбционной спектrophотометрии (1, 2). Простота выполнения, высокая точность и чувствительность обеспечивают применение его во многих отраслях народного хозяйства для определения содержания десятков компонентов анализируемых проб, малых примесей и случайных загрязнителей на уровне тысячных и меньших долей процента. Отмечена перспективность атомно-эмиссионного и рентгенофлюоресцентного анализов (3, 4). Все большее распространение получает метод квазилинейчатых спектров (метод Шпольского), оказавшийся эффективным для обнаружения тяжелой ароматики в нефтях, битумах и газоносных гли-