

Л.В.Басалаева, к.б.н., М.Р.Копа, Е.А.Потапов

ПОЛИМЕРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЕТСКОГО АССОРТИМЕНТА КАК ИСТОЧНИК ВОЗМОЖНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ДЕТЕЙ

Государственное предприятие "Украинский научно-исследовательский институт медицины транспорта МЗ Украины", г. Одесса

Актуальность темы. Среди многочисленных изделий из пластмасс, используемых в народном хозяйстве и быту, имеется немало таких, которые требуют всестороннего гигиенического изучения с целью предотвращения их возможного неблагоприятного влияния на здоровье людей. К таким изделиям в полной мере относятся детские игрушки и предметы детского обихода [1].

За последние годы производство игрушек в Украине и за рубежом значительно возросло, повысились их качество, эстетический и технический уровень. Это во многом стало возможным благодаря использованию при изготовлении игрушек полимерных материалов, характеризующихся широкой цветовой гаммой, меньшей массой, высокой прочностью, эластичностью, красивым внешним видом. Они, как правило, имеют гладкую поверхность, вследствие чего мало загрязняются, хорошо моются и чистятся. Все это дает возможность пластмассам успешно соперничать с традиционными материалами (деревом, металлом, текстилем) и полноценно заменять их в изделиях. В настоящее время выпуск игрушек из полимеров занимает одно из ведущих мест — более 80 % от общего количества поступающих на рынок таких товаров [2].

Однако, наряду с положительными свойствами, полимеры могут выделять в контактные среды (воду, воздух) химические вещества, причем, нередко в количествах, способных нанести серьезный вред организму ребенка. Известны три пути поступления указанных веществ в организм: через дыхательные пути с вдыхаемым воздухом, через неповрежденные кожные покровы в результате прямого контакта с игрушкой, через полость рта со слюной, водой и пищей [3, 4].

Для изготовления игрушек из полимерных материалов используют различные марки полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полипропилена, полиуретана, полиметилметакрилата и т.д. Для придания игрушкам колоритности и законченности их частично покрывают лаками и эмалью на синтетической основе (ЛКМ), разрисовывают красками. Сырьем для мягких игрушек служат ворсовые и текстильные материалы на основе химических волокон — вискозных, полиэфирных, полиамидных и др. Нередко для создания одного образца игрушки используется до 15 наименований сырья [5].

Целью настоящего исследования явилась комплексная санитарно-химическая и токсикологическая оценка различных образцов игрушек импортного производства в соответствии с ДСанПИН 5.5.6.012-98 [6].

Материалы и методы. Проведены исследования 12 различных образцов игрушек и других товаров детского ассортимента (табл. 1), произведенных в Китае.

Программа исследований включала следующие испытания: визуальный осмотр и определение интенсивности запаха, выявление прочности фиксации красителя, установление органолептических показателей вытяжек из образцов, санитарно-химические исследования по изучению уровня выделения летучих веществ в воздух и определение миграции в жидкие модельные среды органических веществ и солей тяжелых металлов, токсикологические исследования на лабораторных животных.

При визуальном осмотре и органолептических исследованиях все изученные образцы имели эстетичный внешний вид, тщательно по-

догнанные детали, поверхно-сти, легко поддающиеся мытью и дезинфекции, посторонние неприятные запахи отсутствовали.

Изучение миграции красителей проводилось при 37 °С в соответствии с методикой [6]. Слабое окрашивание полосок фильтровальной бумаги, смоченных в модельных растворах, имитирующих слюну и пот, наблюдалось только при исследовании образца № 4. Окраска остальных объектов исследования определена как устойчивая к действию слюны и пота.

Следующим этапом явилось изучение химического состава воздуха из эксикаторов объемом 9,9 л, в которые были раздельно помещены фрагменты всех исследуемых образцов, и определение миграции в жидкие модельные среды органических веществ. Исследования проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе "Кристаллюкс-4000". Были использованы набивные колонки различной полярности: 1-я — 2 м x 3 мм, заполненная 15% раствором трикрезилфосфата на хроматоне N-AW-DMCS (0,32 — 0,4 мм) в режиме программирования температуры термостата колонок (50 °С в течение 4 мин, затем подъем температуры до 95 °С со скоростью 5 °С в минуту), газ-носитель — азот (25 — 30 см³/мин); 2-я — 2 м x 3 мм, заполненная 5% SE на хромосорбе N-AW при температуре 80 °С, газ-носитель — азот (25 — 30 см³/мин), детектор — ДИП и капиллярная колонка ZB-1 (30 м x 0,32 мм), температура термостата колонок — 40 °С, газ-носитель — азот (20 см³/мин), детектор — ЭЗД.

Для определения формальдегида фотометрическим методом [7] использовали фотоэлектроколориметр КФК-2МП. Определение миграции в жидкие модельные среды солей тяжелых металлов проводили методом атомной абсорбции на приборе "AAS-3" с приставкой "Графит-2" (производства Германии).

Полученные результаты обрабатывали методами вариационной статистики с помощью пакета стандартных программ в Microsoft Excel [8].

Результаты исследований и их обсуждение. При исследовании проб воздуха из камер, в которых выдерживали исследуемые образцы игрушек, отмечена миграция летучих

Таблица 1

Ассортимент исследованных образцов изделий из полимеров

№ образца	Наименование образца	Состав сырья
1	Игрушка-погремушка	Полимерная композиция неизвестного состава
2	Игрушка-карусель	—
3	Игрушка-автомобиль	Полимерная композиция неизвестного состава, металлические сплавы
4	Лошадка-игрушка детская	—
5	Коляска игрушечная	Синтетическая текстильная ткань, ЛКМ, металлические сплавы
6	Ходунки детские	Полимерная композиция неизвестного состава, синтетическая текстильная ткань
7	Стульчик для кормления младенца	—
8	Манеж-кровать детская	Синтетическая текстильная ткань, металлические сплавы, ЛКМ
9	Сумка "кенгуру" для ношения ребенка	Синтетическая текстильная ткань
10	Коляска детская тип "Зонтик"	Синтетическая текстильная ткань, металлические сплавы, полимерная композиция неизвестного состава, ЛКМ
11	Коляска детская тип "Зима-лето"	—
12	Санки-снегоход	Полимерная композиция неизвестного состава

компонентов в концентрациях, которые в подавляющем большинстве случаев были ниже соответствующих гигиенических нормативов (табл. 2). Обращает на себя внимание превышение ПДК с.с. по мономеру — стиролу и формальдегиду среди летучих компонентов, мигри-

ровавших из образца 4, — из образцов 4 и 12. Превышение по стиролу составило 30% (образец 4) и 25% (образец 12), по формальдегиду — 27% и 40%, соответственно, по отношению к регламентированным ДержСанПиНом 5.5.6.012-98 [6] нормативным уровням. Содержание кси-

олов, толуола и спиртов в воздухе камер ни в одном случае не превышало санитарных норм. Перечень и соотношение определяемых в пробах компонентов свидетельствует в пользу полистирольной природы использованных в производстве игрушек полимеров [8]. Этот аспект

Таблица 2

Миграция летучих компонентов (мг/м³) из исследуемых образцов в воздушную среду ($M \pm m$)

№ образца и ПДК с.с., мг/м ³	Стирол	Толуол	Ксилолы	Формальдегид	Пропанол	Бутанол
1	0,001±0,0001	0,007±0,0005	0,002±0,0002	н.о.	н.о.	н.о.
2	0,0013±0,0002	0,011±0,001	0,001±0,0001	0,001±0,0001	н.о.	н.о.
3	0,001±0,0001	0,006±0,0007	0,002±0,0003	0,0012±0,0001	н.о.	н.о.
4	0,0026±0,0003	0,009±0,001	0,002±0,0002	0,0038±0,0003	н.о.	н.о.
5	н.о.	н.о.	н.о.	0,0016±0,0002	0,056±0,005	0,021±0,002
6	0,001±0,0001	0,011±0,001	0,007±0,0005	0,001±0,0001	0,012±0,001	0,007±0,001
7	0,0011±0,0001	0,007±0,001	0,003±0,0004	0,001±0,0001	0,009±0,001	0,005±0,001
8	н.о.	0,038±0,004	н.о.	0,0015±0,0002	0,031±0,004	0,016±0,002
9	н.о.	н.о.	н.о.	0,002±0,0002	0,045±0,005	0,013±0,001
10	н.о.	0,015±0,001	н.о.	0,0018±0,0002	0,027±0,003	0,018±0,002
11	н.о.	0,012±0,001	0,004±0,0005	0,0012±0,0001	0,049±0,005	0,025±0,003
12	0,0033±0,0004	0,01±0,001	0,005±0,0005	0,0043±0,0005	н.о.	н.о.
ПДК с.с., мг/м ³	0,002	0,6	0,2	0,003	0,3	0,1

проблемы имеет важное значение и требует повышенного внимания к подбору колонок и условий хроматографирования при проведении санитарно-химических исследований. Применение одной, даже достаточно универсальной фазы, как правило, оказывается недостаточным, если рецептура или хотя бы вид использованного полимерного материала неизвестен.

При испытаниях образцов игрушек в модельных средах (табл. 3) подтверждено выделение из образцов таких компонентов, как стирол, толуол, ксилол, пропанол, бутанол, что свидетельствует о полистирольной природе полимера. В 2 случаях в жидких модельных средах концентрации стирола были больше допустимой в 1,2 (образец 4) и 1,4 раза (образец 12), а формальдегида, соответственно, в 1,3 и 1,35 раза.

Как видно из представленных в табл. 3 данных, из всех исследуемых

образцов наблюдается также миграция солей свинца, во многих случаях отмечено присутствие солей кадмия и никеля в концентрациях, не превышающих предельно допустимые уровни.

Для ряда исследуемых образцов концентрация каждого обнаруженного компонента в отдельности не превышала предельно допустимой. Однако, в этом случае важной является оценка вероятности комбинированного эффекта, тем более, что открываемые органические вещества характеризуются преимущественно однонаправленным действием. И хотя это положение давно известно в токсикологии, нередко приходится сталкиваться со случаями, когда даже такой общеизвестный показатель, как коэффициент суммарных отношений концентраций всех обнаруженных веществ к их предельно допустимым уровням (формула Аверьянова), при прове-

дении санитарно-эпидемиологической экспертизы не учитывается.

Расчеты показали, что из 9 образцов, в которых концентрации каждого отдельно взятого компонента не превышали ПДК, в 2 случаях при изучении миграции вредных веществ в модельные растворы (образец 3 — игрушка-автомобиль пластиковый и образец 5 — коляска игрушечная) коэффициент суммарных отношений превысил 1 и составил для изделия 3 — 1,47, а для изделия 5 — 1,45. Это еще раз подтверждает необходимость учета вероятного комбинированного действия компонентов полимерных материалов в процессе их гигиенической регламентации и экспертизы.

Параллельно с санитарно-химическим анализом были проведены токсикологические исследования. Изучали местно-раздражающее, кожно-резорбтивное [8, 9] и аллергическое действие [10, 11] водных

Таблица 3

Миграция в жидкие модельные среды органических веществ и солей тяжелых металлов (мг/л, М±m)

№ образца, ДКМ, мг/л	Стирол	Толуол	Ксилолы	Формальдегид	Пропанол	Бутилацетат	Свинец	Кадмий	Никель
1	0,004±0,0005	0,015±0,002	0,010±0,001	н.о.	н.о.	н.о.	0,02±0,003	н.о.	н.о.
2	0,005±0,0005	0,017±0,002	0,009±0,001	0,013±0,001	н.о.	н.о.	0,01±0,001	н.о.	0,01±0,001
3	0,006±0,0006	0,013±0,001	н.о.	0,025±0,003	н.о.	н.о.	0,03±0,004	0,001±0,001	0,04±0,003
4	0,012±0,001	0,018±0,002	0,012±0,001	0,121±0,01	н.о.	н.о.	0,02±0,002	н.о.	0,03±0,003
5	н.о.	н.о.	н.о.	0,054±0,002	0,015±0,002	0,025±0,002	0,01±0,001	0,001±0,0001	0,04±0,005
6	0,003±0,0004	0,012±0,001	0,015±0,001	0,016±0,002	0,012±0,001	0,015±0,002	0,02±0,003	н.о.	н.о.
7	0,002±0,0002	0,008±0,001	н.о.	0,018±0,002	0,009±0,001	0,007±0,001	0,01±0,001	0,003±0,0002	0,02±0,003
8	н.о.	0,015±0,002	н.о.	0,017±0,002	0,015±0,002	0,012±0,001	0,02±0,002	0,002±0,0002	0,01±0,001
9	н.о.	н.о.	н.о.	0,015±0,001	0,011±0,001	0,008±0,001	0,03±0,003	0,001±0,0001	0,03±0,003
10	н.о.	0,014±0,001	н.о.	0,012±0,001	0,014±0,001	0,015±0,001	0,04±0,005	н.о.	0,02±0,002
11	н.о.	0,011±0,001	0,007±0,001	0,024±0,003	0,016±0,002	0,019±0,002	0,03±0,003	н.о.	0,01±0,001
12	0,014±0,001	0,023±0,002	0,009±0,001	0,135±0,015	н.о.	н.о.	0,02±0,002	0,002±0,0002	0,04±0,004
ДКМ, мг/л	0,01	0,6	0,2	0,1	0,25	0,1	0,1	0,01	0,1

вытяжек из двенадцати полимерных композиций.

Для постановки эксперимента по изучению местно-раздражающего действия были использованы белые нелинейные крысы с исходной массой тела 180-200 г. У животных выстригали участок для аппликации размером 4x4 см² и аналогичный участок кожи для проведения контрольного опыта. Исследования проводили в остром и в субхроническом эксперименте. Водную вытяжку наносили на участок кожи животного в количестве 20 мл/см². Время экспозиции составляло 4 часа. Оценку выраженности раздражающих свойств проводили в соответствии с бальной шкалой:

0 баллов — отсутствие раздражающего действия; 0,1-2,0 балла — слабораздражающее действие; 2,1-4,0 балла — умеренное раздражающее действие; 4,1-6,0 баллов — выраженное раздражающее действие; 6,1-8,0 баллов — резко выраженное раздражающее действие.

Для определения кожно-резорбтивного действия использовали "пробирочный" метод, оценивали степень развития интоксикации в субхроническом эксперименте. Эксперимент проводили на белых нелинейных крысах с массой 180-200 г, которых помещали в специальные

домики с отверстием для хвоста. Хвост погружали в водную вытяжку на 2/3 длины с экспозицией 2 часа.

Для оценки степени сенсибилизации организма водными вытяжками из исследуемых полимерных композиций были применены: ушная проба, реакция специфической агломерации лейкоцитов (РСАЛ), реакция специфического лизиса лейкоцитов (РСЛЛ). Эксперименты проведены на белых мышах массой 18-22 г [10, 11].

Результаты токсикологических исследований, приведенные в табл. 4, свидетельствуют, что водные вытяжки не оказывают местно-раздражающего и кожно-резорбтивного действия. Отрицательный результат был и у тех образцов, где отмечено превышение допустимых концентраций формальдегида и стирола (см. табл. 2, 3). Однако, вероятно, миграция формальдегида в количествах, превышающих санитарно-химические нормы, привела к слабому аллергенному действию водных вытяжек из образцов №№ 4 и 12. Особенно показательной была сенсибилизация организма животных при тестировании модельных вытяжек из образцов №№ 3, 5.

В данном случае аллергическая реакция, хотя и слабовыраженная, могла быть вызвана комбинирован-

ным действием обнаруженных компонентов, в том числе, по меньшей мере, двух аллергенов (формальдегид, никель). Этот факт согласуется с установленным нами превышением коэффициента суммарных отношений при санитарно-химических исследованиях данных изделий.

Обращает на себя внимание, что помимо наиболее высоких значений показателя РСАЛ (1,82), отмеченных при тестировании образца 4, наблюдалось значимое количество лизированных лейкоцитов (на 34,9% превышает контрольный показатель). Возможно, в стимуляцию данного процесса вносит вклад краситель, слабая миграция которого была отмечена на начальном этапе эксперимента.

Выводы

1. Данные, полученные на начальных этапах исследования (визуальный осмотр, одориметрическая и органолептическая оценка), не превышали нормативных уровней определяемых показателей для большинства исследуемых композиций.
2. Санитарно-химический анализ изделий детского ассортимента, произведенных из полимерных материалов неизвестного состава, дал возможность предположить полистирольную основу

Таблица 4

Влияние водных вытяжек из исследуемых образцов на токсикологические показатели у лабораторных животных

№ исследуемого образца	Местно-раздражающее действие	Кожно-резорбтивное действие	Аллергия		
			ушная проба	РСАЛ	РСЛЛ, %
1	0	Явных признаков интоксикации не наблюдается	0	0,98	4,10±0,23
2	0	—	0	1,05	5,12±0,35
3	0	—	0	1,65	5,72±0,28
4	0	—	0	1,91	8,16±0,57
5	0	—	0	1,54	5,51±0,31
6	0	—	0	0,85	4,05±0,28
7	0	—	0	1,03	4,02±0,21
8	0	—	0	0,95	4,31±0,28
9	0	—	0	1,20	5,26±0,43
10	0	—	0	1,12	5,07±0,37
11	0	—	0	1,10	4,11±0,25
12	0	—	0	1,82	5,63±0,29
Норма	0	—	0	<1,30	≤6,00

- композицій.
- Для 2 из 12 исследованных образцов (4, 12) отмечено превышение предельно допустимых концентраций вредных химических веществ (формальдегида и стирола) в анализируемых контактных средах. Расчет коэффициента суммарных отношений уровней миграции найденных компонентов для образцов 3 и 5 показал превышение данного лимитирующего показателя, что свидетельствует о необходимости проведения расширенного токсикологического эксперимента.
 - Водные вытяжки из всех изученных образцов не обладали местно-раздражающим и кожно-резорбтивным действием. По всей вероятности, превышение предельно-допустимых уровней по стиролу и формальдегиду не вызывает выраженной интоксикации организма и воспалительной реакции со стороны кожных покровов животных.
 - Способность водных вытяжек из изделий 3, 4, 5, 12 вызывать сенсибилизацию организма животных дает возможность предположить, что превышение нормативных уровней, в частности по формальдегиду, и коэффициента в формуле Аверьянова может приводить к возникновению данных специфических эффектов.
 - Наиболее значимые показатели аллергенной активности водных вытяжек из образца 4, в дополнение к имеющимся факторам, могут быть обусловлены наличием миграции красителя.
 - Аллергенные свойства изделий — игрушка-автомобиль, игрушка-лошадка, коляска игрушечная, санки-снегоход явились основанием для рекомендаций о недопущении их использования.

ЛИТЕРАТУРА

- Чубирко М.И., Басова Г.М., Фуфаева О.А. Токсиколого-гигиеническая оценка продукции для детей / Тезисы докладов 2-го съезда токсикологов России. — М., 2003. — С. 287.
- Алексеев А.А., Осипчик В.С., Сухина О.А. Свойства хлорированного поли-стирола // Пластические массы. — 2000. — № 9. — С. 23 — 24.
- Кирилкина Т.А., Чарыева Ж.Г., Куртепов Е.Н. Факторы риска, влияющие на состояние здоровья детей // Гиг. и санит. — 1999. — № 6. — С. 43-45.
- Ивлева Н.А., Сабирова З.Ф. Роль факторов риска в формировании хронических заболеваний органов пищеварения у детей // Гиг. и санит. — 2000. — № 5. — С. 38-45.
- Сетко А.Г., Сетко Н.П., Макарова Т.М. Особенности адаптированности детей к факторам среды обитания и критерии их оценки // Гиг. и санит. — 2005. — № 5. — С. 57 — 59.
- ДСанПН 5.5.6.012-98. Державні санітарні правила і норми безпеки іграшок та ігор для здоров'я дітей. — Київ, 1998.
- Лапач С.Н., Губенко А.В., Бабич П.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel. — К.: МО-РИОН, 2000. — 320 с.
- Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. Справ. изд. — М.: Химия, 1991. — 544 с.
- А. Байнова. Схема за експериментально определяно на кожного дразнящо действие на химичните вещества // Хихиена и здравеопазване. — 1970. — № 4. — С. 419 — 425.
- Методические указания МУ 2102-79. Оценка воздействия вредных химических соединений на кожные покровы и обоснование предельно допустимых уровней загрязнений кожи. — М, 1980.
- Алексеева О.Г., Дуева Л.А. Аллергия к промышленным химическим соединениям. — М.: Медицина, 1978. — 272 с.
- Черноусов А.Д. Метод определения аллергенной активности низкомолекулярных химических веществ на мышцах // Гиг. труда и проф.забол. — 1987. — №6. — С. 45 — 47.

Л.В.Басалаева, М.Р.Кона, Є.А.Потанов

ПОЛІМЕРНІ ВИРОБИ ДИТЯЧОГО АСОРТИМЕНТУ ЯК ДЖЕРЕЛО МОЖЛИВОЇ НЕБЕЗПЕКИ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я ДІТЕЙ

Проведена комплексна санітарно-хімічна і токсикологічна оцінка 12 зразків іграшок та інших товарів дитячого асортименту, виготовлених з полімерних матеріалів невідомого складу. В процесі дослідження виявлено два випадки перевищення гранично-допустимих концентрацій в контактних середовищах по стиролу і формальдегиду. Розрахунок коефіцієнта сумарних відносин рівнів міграції знайдених компонентів показав перевищення даного лімітуючого показника ще для двох зразків. Наголошено на здатності водних витяжок з вказаних виробів викликати сенсибілізацію організму тварин, що послугувало підставою для рекомендацій про недопущення їх до використання за призначенням.

L.V.Basalaeva, M.R.Kona, E.A.Potapov

POLYMERIC PRODUCTS OF CHILDREN'S ASSORTMENT AS THE SOURCE OF POSSIBLE HAZARD FOR CHILDREN HEALTH

The complex sanitary - chemical and toxicological assessment of 12 samples of toys and other goods of children's assortment made with polymeric stuffs of unknown composition is carried out. During research it is revealed two cases of excess of permissible concentrations of styrol and formaldehyde in contact medium. Calculation of quotient of integral attitudes of levels of migration of the found components has shown excess of the given limiting parameter for two samples. Ability of aqueous extracts from the specified products to produce a sensibilization of experimental animal organism was shown and it got the establishment for references about non-admission for these products to use.