

However during the development of new drugs with metal nanoparticles the assessment of nanoparticles toxicity becomes task of primary importance. We studied the toxicity of zinc nanoparticles: MPD (maximum permissible dose), LD50, LD100. We have shown that in the range of doses 0.05-100 mg/kg zinc nanoparticles exert biotic action i.e. accelerate metabolic processes, in the range of doses 100-450 mg/kg there's a safety zone, doses more than 450 mg/kg are toxic ones. LD50 of zinc sulfate is 28 times lower comparing with

LD50 of zinc nanoparticles. We have also shown that the introduction of zinc nanoparticles reduces voluntary alcohol use and reduces by 40 % the animal mortality after alcohol intoxication. The mechanism of protecting action of zinc nanoparticles will be discussed.

*Keywords: наночастицы of zinc, toxicness, lipid peroxidation*

*Впервые поступила в редакцию 16.07.2010 г.  
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*

УДК 615.9.:614.84

## **РОЛЬ АНТИПИРЕНОВ В ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Леонова Д.И.**

*Украинский НИИ медицины транспорта, Одесса*

*Ключевые слова: антипирены, токсичные продукты горения, полимерные материалы*

### **Актуальность темы**

К числу актуальных и сложных проблем гигиены и профилактической токсикологии относится гигиеническая регламентация полимерных и синтетических материалов. Это определяется разнообразием их состава, физико-химических и токсических свойств, применением практически во всех отраслях человеческой деятельности в прогрессивно нарастающих количествах и ассортименте, а также высокой горючестью [1-3]. В современных условиях при оценке опасности возгорания и развития пожара понятие «полимерные материалы» должно быть существенно расширено, прежде всего, за счет включения в него природных полимеров на основе целлюлозы и древесины. Это связано не только с широким использованием хлопка, льна, пеньки в текстильной промышленности и производстве канатов, древесностружечных и древесноволокнистых плит в строительстве и производстве мебели [4,5], но и созданием принципно

ально новых древесновиниловых и других комбинированных композиций [6,7], токсичность продуктов горения которых остается не изученной.

По данным Международной организации труда (МОТ) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) число погибших при пожарах за последние 10 лет ежегодно возрастает на 2-3% [8]. К этому необходимо добавить, что на каждого погибшего приходится до 20-30 человек с несмертельными отравлениями и травмами [9]. В Украине только за один год (2008) зарегистрировано более 46 тысяч пожаров, в которых погибло 3876 человек, уничтожено 21 тыс. зданий и сооружений, а общий материальный ущерб от пожаров в денежном выражении составил 1311 млн. грн. [10]. В США ежегодно регистрируется 1,5 – 1,7 млн. пожаров, которые, можно распределить на 4 основные группы: промышленные, в населенных пунктах (бытовые, преимущественно в жилых и общественных зданиях), на объектах транспорта и

в окружающей природной среде [11]. Например, в 2001 г. они распределялись в диапазоне 15-30% от общего числа зарегистрированных пожаров по каждой группе (рис. 1).

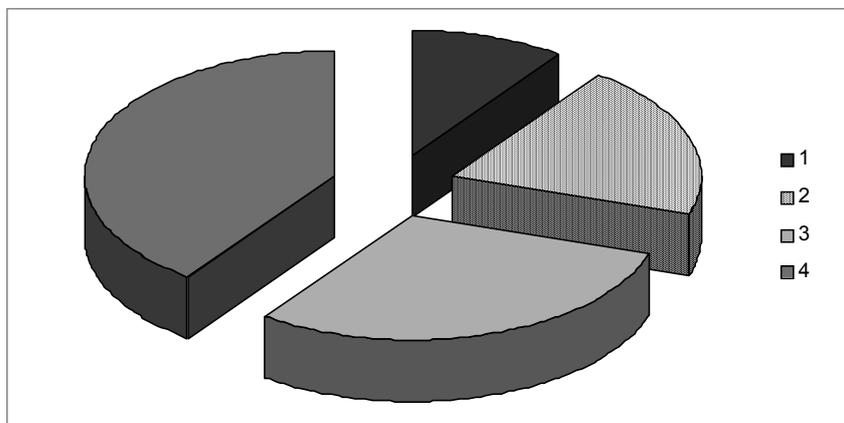


Рис. 1. Распределение пожаров по основным группам воспламеняющихся объектов (1- природная среда; 2 – транспорт; 3 – быт; 4- производство)

И хотя пожары в природной среде возникают в 2 раза реже, чем на производстве, по степени опасности для жизни, здоровья населения и ущерба для биоты и человека, они нередко превосходят другие группы. Достаточно напомнить в этой связи лесные и торфяные пожары в России 2010 г., площадь которых превысила на конец июля 120 тыс. га, охватила 17 регионов и областей, угрожает жилому фонду многих городов и деревень страны, привела к затруднению жизнедеятельности населения даже в таких мегаполисах, как Москва [12].

Этим определяется актуальность проблемы обеспечения безопасности людей при пожарах, в том числе путем разработки новых технологий профилактики и борьбы с огнем, создания новой техники, средств и способов защиты от пожаров, повышения надежности мер по гигиенической регламентации и пожаробезопасности новых материалов и изделий.

Среди способов снижения горючести полимерных материалов наиболее распространенным и эффективным является применение антипиренов [13-15]. Это обусловило не только поиск,

синтез и появление на мировом рынке сотен наименований органических и неорганических веществ и композиций, предлагаемых для решения задач огнезащиты материалов и изделий, но и поставило на повестку дня задачу оценки их токсичности в производственных условиях, в составе продуктов горения и при попадании в окружающую среду. В этой связи необходимо напомнить, что наиболее широко применяемые в качестве антипиренов полибромдифенилэфиры признаны глобальными стойкими экоток-

сикантами [16]. Из более 300 тыс. т выпускаемых в мире бромсодержащих соединений и полибромированных дифенилов, применяемых, главным образом, в качестве антипиренов в составе пластиков, резин, текстильных, строительных материалов, электротехнических изделий [17], 120 тыс. т приходилось на высокотоксичный тетрабромдифенол-А [18].

Аргументированные требования гигиенистов и экологов привели к ограничению применения наиболее токсичных представителей бромсодержащих антипиренов (тетра-, пента- и октабромдифенилэфиров) в странах ЕЭС с 2006, а в отдельных штатах США – с 2008 г. [19]. Однако, уровни загрязнения воздуха обитаемых помещений ПБДФЭ остаются высокими [20]. Эти токсиканты в опасных количествах обнаруживаются в молоке кормящих матерей [21, 22] и представляют реальную угрозу для здоровья новорожденных, детей и подростков, а также взрослого населения в связи с нейротоксичностью, нарушением гормонального гомеостаза и репродуктивных функций [23, 24].

Это потребовало энергичных уси-

лий со стороны химиков, технологов, гигиенистов и экологов для замены этих огнезащитных материалов менее опасными для здоровья человека и окружающей среды. Для этих целей, наряду с обладающими огнегасительными свойствами веществами с хлор-, бром-, фосфор-, азотсодержащими группировками, в качестве наполнителей, замедляющих процессы горения, применяют комплексные соединения, гидроксиды и соли металлов, что, с одной стороны, повышает огнестойкость полимеров, а с другой, - приводит к их выделению в воздух при пожарах.

Применение новых производных ПБДЭ, широкого спектра неорганических составов потребовало их всесторонней токсиколого-гигиенической оценки, в том числе и осуществления гигиенической регламентации предлагаемых препаратов и рецептур. Это представляет трудную в методическом плане задачу (разработка методов контроля в окружающей и биологических средах, поиск адекватных биомаркеров, изучение параметров токсичности, в том числе и комбинированного действия), так как разнообразие рецептур и составов антипиренов быстро возрастает. В этой связи достаточно напомнить, что существует более 200 вариантов только соединений ПБДЭ, не говоря уже о и других огнезащитных средствах.

Необходимы не только настойчивые последовательные исследования в данном направлении, но также обобщение накопленной информации и разработка новых методических подходов для целей гигиенического нормирования и прогнозирования, а также профилактики и лечения отравлений.

Поэтому **целью настоящего исследования** явилось сравнительное изучение миграции в воздух химических соединений при горении обработанных и необработанных антипиренами полимеров, поиск наиболее информативных биомаркеров на основе выяснения механизмов комбинированного действия

для дальнейшего обоснования подходов к гигиеническому нормированию огнезащитных препаратов.

### Материалы и методы

Работа состояла из двух этапов. Вначале были исследованы 247 образцов полимерных материалов, 200 из которых (81,0%) включали в своем составе либо были обработаны антипиренами (полибромдифенилэфиры - ПБДФЭ, неорганические составы ББ-32, БС-13, ДСА-1, ДСА-2, КОРД, КСД, "Пирекс", "Сенеж огнебио", СКОП "Фенилак", "Antifire" и др.) Химико-аналитические и токсикологические исследования продуктов горения полимерных материалов проводили на установках для маломасштабных испытаний при стандартных температурах 400 и 750 °С, в статическом режиме при экспозиции 30 мин. в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [25] и Методическими указаниями МВ 8.8.2.4-127-2006 [26]. Определение оксидов углерода II и IV, углеводородов, альдегидов, спиртов и эфиров выполняли методами газовой хроматографии на хроматографах «Кристаллюкс – 4000», фталатов и ариленов – методами хромато-масс-спектрометрии на приборе фирмы масс-спектрометре "Clarus 560" с хроматографом "Clarus 500" фирмы "Perkin Elmer" (США), бромистого, хлористого и цианистого водорода, оксидов азота, аммиака, фенола и формальдегида – методами колориметрии и спектрофотометрии на приборах КФК-2МП и СФ-46, а также с помощью газоанализатора Multiwarn II фирмы Дрегер (Германия). Определение тяжелых металлов в полимерах и биосредах экспериментальных животных проводили на многоканальном атомно-эмиссионном спектрометре типа ЭМАС-200 ССД, фирмы «Спектроскопические системы».

Интегральную оценку токсичности исследованных полимерных материалов проводили по величине показателя  $HC1_{50}$ , который представляет отношение массы сожженного образца в г к объему

камеры в м<sup>3</sup>, соответствующее концентрации продуктов горения при 30-минутной экспозиции  $Cl_{50}$  [25,26]. В крови всех выживших лабораторных животных (белые мыши массой  $20 \pm 2$  г) определяли содержание карбоксигемоглобина (COHb) [27].

Для изучения влияния антипиренов и продуктов их разложения в составе газо-паро-аэрозольной смеси на показатели токсичности продуктов горения полимеров на втором этапе работы в специальной серии исследований изучали действие на организм экспериментальных животных повторных ингаляционных затравок ТПГ полимеров, имеющих в своем составе ПБДФЭ и обработанных неорганическими составами (ДСА-2) в различные сроки (до 30 сут) после 5 ежедневных экспозиций. Навеска образца на втором этапе исследования составляла 1/20 от установленной на первом этапе  $HC1_{50}$ . Исследования проводили при температурах беспламенного – тление ( $300\text{ }^{\circ}C$ ) и пламенного горения ( $600\text{ }^{\circ}C$ ). Ингаляционной затравке подвергали белых беспородных крыс-самцов массой 200-220 г.

Экспериментальные исследования проводили в соответствии с национальными этическими принципами [28], которые согласуются с положениями международных документов [29].

До, после затравки на 3, 7, 14 и 28-30-й день опыта у всех животных проводили общий анализ крови, мочи, опре-

деляли изменения показателей электрокардиограммы на компьютерном электрокардиографе «Поли-Спектр-8/В» производства фирмы «Нейрософт», Россия.

Биохимические исследования проводили на заключительном этапе по мере выведения животных из эксперимента в те же сроки. Животных декапитировали под эфирным наркозом и в тканях печени, головного мозга и почек определяли содержание SH- и -SS-групп [30], малонового диальдегида (МДА) [30], активности ферментов: глутатионпероксидазы (К.Ф.1.11.1.7-ГП), глутатионредуктазы (К.Ф.1.6.4.2-ГР), лактатдегидрогеназы (К.Ф.1.1.27-ЛДГ), глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы (К.Ф.1.1.1.49-Г-6-ФДГ) [31].

Статистическую обработку результатов исследования проводили методами вариационного и корреляционного анализа с использованием критерия Стьюдента ( $t$ ) [32, 33]. Для расчетов использовали стандартный пакет программ Microsoft Office Excel 2003 (лицензионный № 74017-640-0000106-57490).

### Результаты исследования и их обсуждение

Полученные данные показали (табл. 1), что среди прошедших испытания на токсичность продуктов горения материалов присутствуют представители разных классов опасности (от высоко- до малоопасных).

Следует подчеркнуть, что, как уже

указывалось в ряде публикаций [34,35], распределение граничных значений в классах опасности по ГОСТ 12.1.044-89 крайне неудачно и приводит к включению в 3-й класс «умеренно опасных» большую часть материалов, существенно

Таблица 1  
Распределение подвергнутых испытаниям на токсичность продуктов горения материалов по группам

Вид материала	Обработка антипиренами	Распределение материалов по группам в зависимости от величины $HC1_{50}$				Всего
		< 40,0	40,0-80,0	80,0-120,0	> 120,0	
Древесина, фанера	Обработан.	-	35	31	2	68
	Не обработан.	3	18	7	-	28
Полимеры синтетическ.	Обработан.	-	34	41	31	106
	Не обработан.	-	-	-	-	-
Ткани	Обработан.	3	12	11	-	26
	Не обработан.	5	9	5	-	19
Итого	Обработан.	2	72	71	33	200
	Не обработан.	9	36	24	-	69
Всего		11	108	95	33	247

отличающихся по уровню опасности и токсическим свойствам (82,2% исследованных материалов в наших опытах). Поэтому мы, следуя рекомендациям Л.М. Шафрана и И.А. Харченко [36], мы подразделили материалы этого класса на два подкласса: 3.1 – с  $HC1_{50}$  в диапазоне 40-80 г/м<sup>3</sup> и 3.2 – 80-120 г/м<sup>3</sup>. Если по традиционному подразделению к 3-му классу относилось 80,3% обработанных антипиренами и 87,0% не обработанных материалов (для них требуются повышенные меры безопасности), то по новой градации к категории 3.1, где такие требования действительно оправданы, относились 40,4 и 52,0% испытанных композиций, соответственно.

Наиболее высокие показатели токсичности продуктов горения имели место в группах необработанных тканей (73,7% представителей относились к 1-2 классам опасности) и природных полимеров на основе целлюлозы (древесина, фанера), среди которых 75% не обработанных антипиренами образцов также относились к этим классам опасности. Как показали проведенные исследова-

ния, антипирированные материалы в подавляющем большинстве случаев (порядка 90%) проявляли более низкую токсичность, чем исходные образцы. Так, например, обработка коврового покрытия препаратом "Antifire" приводила к снижению острой токсичности (росту величины  $HC1_{50}$ ) при  $t^0 = 400$  °C с  $50,0 \pm 4,1$  до  $141,3 \pm 10,7$  и с  $38,2 \pm 3,2$  до  $112,7 \pm 8,5$  г/м<sup>3</sup> при 750 °C, т.е. почти в 3 раза.

Нами были выбраны наиболее типичные представители среди прошедших испытания материалов основных групп и на их основе проведен углубленный анализ полученной информации по показателям  $HC1_{50}$  и  $COHb$  (табл. 2).

В табл. 2 представлены наиболее характерные представители основных исследованных групп полимерных материалов, обработанных разными антипиренами, для сравнения влияния последних на интегральный показатель  $HC1_{50}$  и содержание  $COHb$  в крови экспонированных животных. Среди тканей преобладали обивочные материалы (1.1. Ткань, обработанная антипиреном «Myflon», Польша, 1.2. Ткань ворсовая;

Таблица 2  
Изменение показателей токсичности продуктов горения полимерных материалов в зависимости от обработки антипиренами

Материал	Показатель, температура, результат M±m							
	$HC1_{50}$				$HC1_{50}$			
	400 °C		750 °C		400 °C		750 °C	
A <sup>x</sup>	B <sup>x</sup>	A	B	A	B	A	B	
<b>1. Ткани</b>								
1.1.	36,4 ± 4,3	46,2 ± 4,3	49,7 ± 3,2	58,2 ± 4,8	57,3 ± 2,8	57,3 ± 2,9	56,8 ± 2,6	59,6 ± 3,1
1.2.	24,9 ± 2,5	37,6 ± 2,8	39,4 ± 3,1	60,7 ± 3,8	50,3 ± 2,1	41,4 ± 2,2	54,1 ± 3,2	45,3 ± 2,5
1.3.	48,4 ± 2,4	56,7 ± 3,3	56,1 ± 3,9	85,2 ± 4,2	55,4 ± 2,5	60,1 ± 3,3	58,2 ± 3,9	62,0 ± 4,1
1.4.	38,7 ± 2,1	44,9 ± 2,4	40,8 ± 2,2	47,5 ± 2,9	53,3 ± 2,7	42,3 ± 3,1	49,2 ± 3,9	45,3 ± 4,2
<b>2. Древесина</b>								
2.1.	41,7 ± 3,7	71,4 ± 3,8*	76,9 ± 4,1	143,5 ± 21,4*	62,3 ± 5,9	55,2 ± 5,1	64,7 ± 6,1	60,5 ± 4,6
2.2.	44,7 ± 2,3	65,0 ± 1,7*	66,7 ± 3,7	92,8 ± 7,3*	60,9 ± 2,6	54,1 ± 3,0	62,3 ± 4,2	47,1 ± 2,7*
2.3.	37,4 ± 2,1	65,3 ± 2,5*	75,8 ± 3,7	125,4 ± 13,5*	61,3 ± 2,3	59,7 ± 2,8	56,7 ± 2,2	61,5 ± 3,4
<b>3. Фанера, ДСП и ДВП</b>								
3.1	42,4 ± 3,1	75,3 ± 3,5*	65,8 ± 4,4	135,6 ± 19,7*	61,3 ± 4,1	59,7 ± 3,9	55,1 ± 2,8	63,9 ± 3,5
3.2	37,9 ± 2,1	67,4 ± 2,5*	78,8 ± 3,7	127,3 ± 23,6*	61,3 ± 2,3	59,7 ± 2,8	58,7 ± 4,2	65,7 ± 3,1
3.3	39,5 ± 2,6	44,1 ± 3,5*	68,8 ± 4,2	108,6 ± 11,4*	56,4 ± 2,8	62,8 ± 4,2	59,1 ± 3,0	63,3 ± 2,9
3.4	57,1 ± 2,1	62,8 ± 2,5*	75,6 ± 4,7	121,3 ± 19,8*	64,6 ± 3,7	57,2 ± 2,3	53,9 ± 2,5	67,2 ± 3,8*
<b>4. Пластики ПВХ</b>								
4.1	-	87,7 ± 2,6*	-	72,6 ± 3,7	-	43,8 ± 4,1	-	51,1 ± 3,9
4.2	-	82,8 ± 3,7*	-	100,1 ± 7,3*	-	51,5 ± 2,0	-	64,5 ± 3,2
4.3	-	72,3 ± 4,2*	-	85,6 ± 4,8*	-	53,6 ± 4,2	-	57,2 ± 3,6
4.4	-	77,4 ± 4,4*	-	108,3 ± 9,2*	-	54,0 ± 2,7	-	61,6 ± 3,1*
4.5	-	69,2 ± 2,1*	-	122,9 ± 9,3*	-	64,8 ± 2,2*	-	64,7 ± 2,3
<b>5. Полипеноуретаны</b>								
5.1.	-	65,2 ± 3,1	-	74,8 ± 3,5	-	52,8 ± 4,1	-	61,7 ± 2,9
5.2.	-	43,7 ± 2,2*	-	38,3 ± 2,1	-	41,3 ± 2,6	-	52,5 ± 2,8

Примечания: <sup>x</sup>/ - А – образцы, не обработанные антипиренами (по группам 4 и 5 не предоставлены на исследование); В – образцы, обработанные антипиренами; \*/ - различия статистически достоверны ( $p < 0,05$ )

1.3. Ткань огнестойкая «Пировитекс»; 1.4. Парусина). Древесина был представлена преимущественно хвойными породами, которые обрабатывали неорганическими составами (2.1. ДСА-2; 2.2. Фенилак; 2.3. КСД). Группа целлюлозосодержащих производных материалов включала 3.1. Фанеру, обработанную ДСА-2, 3.2. то же, но обработанную ДСА-2 и смесью «Силол», 3.3. Плиты ДСП и 3.4. Плиты ДВП. Группа поливинилхлоридных материалов была одной из наиболее представительных и разнообразных по назначению (4.1. Пластикат ПВХ марки ППО-30-35; 4.2. Винилискожа обивочная ВО-ТН с нанесенным на нее покрытием из ПВХ; 4.3. Пластикат ППО 30-32 оболочки провода ВВУП трудногорючий; 4.4. Пластикат марки Лоусгран ППВ-28; 4.5. Пленка ПВХ пластифицированная трудногорючая гидроизоляционная). Они включали в качестве антипиренов ПБДФЭ. Группа полиуретанов представлена: 5.1. эластичным трудногорючим ППУ марки ППУ-ТС-35 и 5.2. эластичным огнестойким ППУ марки Т 30-3,8, согласно ТУ У 24245232.001-98, которые также были антипирированы ПБДФЭ.

Представленные в таблице данные подтверждают сделанные выше заключения о распределении материалов по классам опасности в зависимости от ве-

личины  $HC1_{50}$  даже при отсутствии не обработанных антипиренами образцов 4-й и 5-й групп. Эффективность обработки антипиренами (по соотношению  $HC1_{50-1}/HC1_{50-2}$ ) составила 12-25% в пользу обработанных образцов при температуре горения 400 °С и 35-70% при температуре 750 0С, что проявлялось в большем по отношению к исходному уровню величине среднего показателя в соответствующей группе (рис. 2).

На рисунке видно, что при всех температурах опыта обработанные образцы более устойчивы к возгоранию, а величина средней  $HC1_{50}$  по группе возрастает. Она зависит от вида материала и применяемого антипирена. Наиболее эффективными оказались препараты ДСА-2 при разных схемах обработки прежде всего целлюлозосодержащих материалов. Введение в состав полимеров ПБДФЭ для повышения температуростойкости дает наиболее выраженный эффект при более высокой температуре (см. рис. 2). В то же время, попытка использовать средний показатель изменения уровня  $COHb$  в крови оказалась малоинформативной (в отличие от конкретных величин по отдельно оцениваемым материалам). Изменение этого показателя у обработанных антипиренами материалов составило не более 7-8% по отношению к необработанным образ-

цам, как правило, в сторону снижения, что свидетельствует о сложном характере биовоздействия паро-газо-аэрозольной смеси ТПГ на организм подопытных животных.

Последнее подтверждено в опытах на крысах, экспозицию которых при ингаляционном способе поступления ТПГ в организм. Для этих целей были отобраны

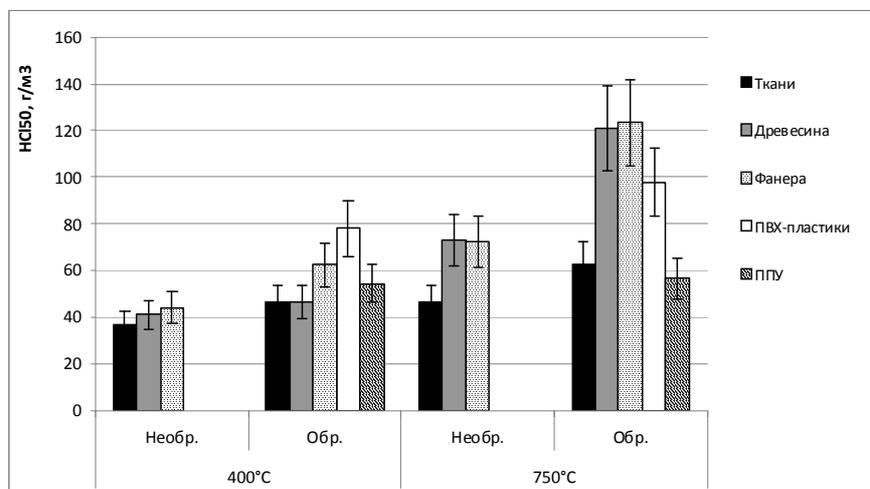


Рис. 2. Величина средних по группам материалов интегральных показателей токсичности продуктов горения ( $HC1_{50}$ ), обработанных разными антипиренами

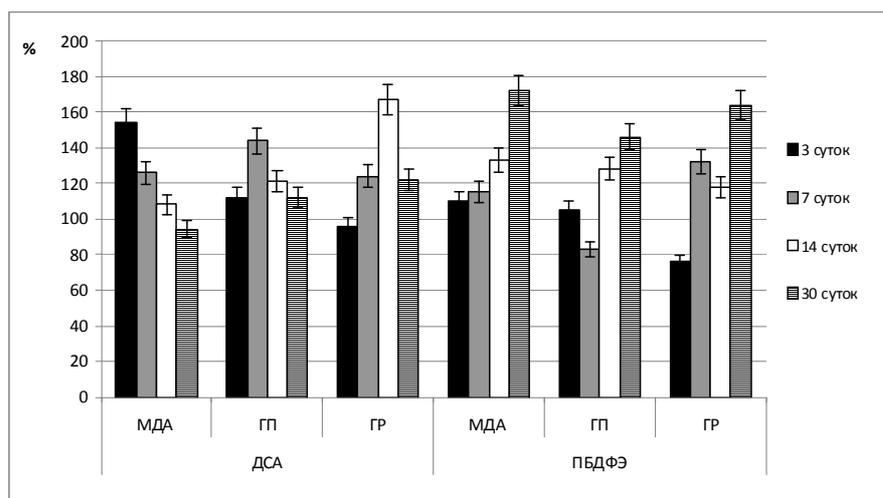


Рис. 3. Динамика уровней ПОЛ и активности антиоксидантных ферментов в печени крыс после экспозиции ТПГ полимеров, обработанных препаратами антипиренов (ДСА-2 и ПБДФЭ в дозах, соответствующих 1/20  $HC_{150}$ )

образцы материалов, антипирированных бромсодержащими препаратами и ДСА-2. На рис. 3 показана динамика биомаркеров, характеризующих развитие оксидативного стресса. Основные отличия касались изменения показателей уровня ПОЛ и ферментов антиоксидантной направленности (ГП, ГР) в части величины наблюдаемых сдвигов, органной специфичности и времени наступления соответствующих изменений. В частности, токсические эффекты у неорганических смесей развивались преимущественно на ранних этапах экспозиции и на первой неделе после химического воздействия, тогда как ТПГ материалов с входящими в их состав ПБДФЭ – на более поздних сроках с максимумом на 30-й день опыта (изменение показателей в 1,5-3 раза).

Важным представляется также обнаружение различий в действии ПБДФЭ в составе ТПГ и препарата ДСА по органному признаку, что было наиболее выражено на примере активности ферментов энергетического обмена (ЛДГ, Г-6-ФДГ, лизосомальных гидролаз), активность которых в первом случае в наибольшей мере изменялась в ткани мозга, а во втором – печени (рис. 4).

При этом индукция синтеза Г-6-ФДГ в ткани головного мозга отражает

не только активацию аэробных процессов обмена углеводов, в частности, пентозо-фосфатного цикла как предпочтительного пути аэробного обмена, но и в плане обеспечения пула восстановленного НАДФ<sup>+</sup>Н, потребность в котором возрастает в связи с активацией системы глутатионовой антиоксидантной защиты при стрессе.

се.

Введение в рецептуру либо обработка природных и синтетических полимерных материалов антипиренами существенно сказывается на показателях миграции во внешнюю среду различных компонентов смеси ТПГ и зависимость этого процесса от температуры. Замедление горения и интумесценция (образование на поверхности материала вспученной корки) приводят к большему вкладу минорных компонентов (помимо СО) в суммарную токсичность смеси за счет того, что полное сгорание антипирированных образцов происходит при более высоких температурах.

В наших исследованиях токсичность смеси продуктов горения не обработанных образцов была выше при температуре 300 °С чем при 600 °С в 88,4% случаев, тогда как антипирированных – только в 42,6 случаев. У синтетических полимеров, у которых антипирены входят непосредственно в состав композиции, этот показатель составил 86,4 и 35,8%, соответственно.

Последнее предъявляет повышенные требования к химико-аналитической части испытаний на токсичность продуктов горения (необходимость расширения спектра определяемых в газо-паро-аэрозольной фазах ТПГ), а также затруд-

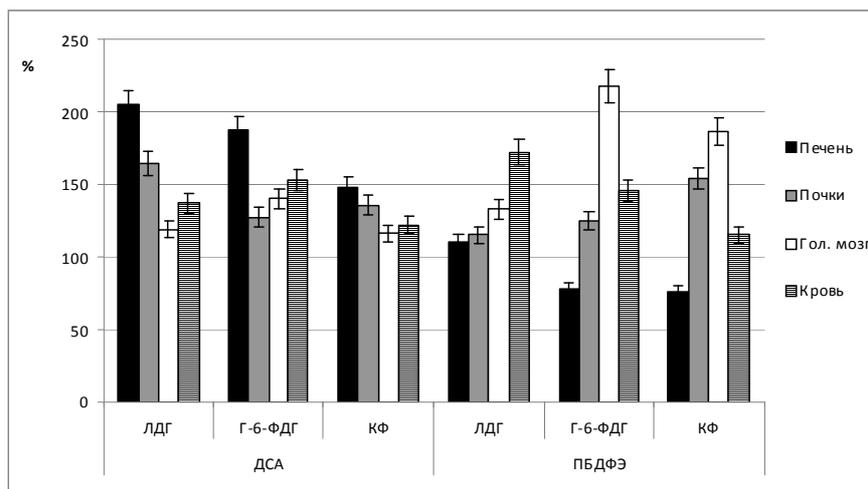


Рис. 4. Динамика активности ферментов энергетического обмена и лизосомальных гидролаз в органах крыс после экспозиции ТПГ полимеров, обработанных препаратами антипиренов (ДСА-2 и ПБДФЭ в дозах, соответствующих  $1/20 \text{ HCl}_{50}$ )

няет интерпретацию результатов токсикологических исследований в части установления причинно-следственных связей между определяемыми компонентами смеси ТПГ в затравочной камере и структурно-функциональными и метаболическими изменениями в организме экспериментальных животных. В этом плане предложенный Е.В. Третьяковой [37] подход с определением биомаркеров включения таких интегральных механизмов, как различные формы гипоксии и оксидативный стресс, представляется достаточно перспективным. Однако, по нашему опыту, он должен быть дополнен результатами углубленной оценки комбинированного действия ТПГ. Особый интерес в этом плане представляет совместное действие бромсодержащих антипиренов и тяжелых металлов в составе ТПГ, которые могут быть ответственны за нейротоксичные эффекты соответствующих паро-газо-аэрозольных смесей [38].

### Выводы

1. Обеспечение термостойкости и пониженной горючести применяемых во всех отраслях экономики и сферах жизнедеятельности полимерных материалов строится на основе введения в их состав и поверхностной

обработки антипиренами и огнезащитными составами.

2. Результаты испытаний на токсичность продуктов горения 247 полимерных композиций показали, что обработка антипиренами существенно влияет на показатели их токсичности при горении: 5% материалов относятся ко 2-му, 80 – к 3-му и 15% - к 4-му классу опасности.

3. Если у необработанных антипиренами материалов в картине отравления преобладают признаки отравления диоксидом углерода II ( $\text{COHb} > 60\%$ ), то у обработанных композиций возрастает значимость показателей нейро- и гепатотоксичности преимущественно за счет действия минорных компонентов, в том числе – антипиренов и продуктов их термодеструкции.

4. Для неорганических огнезащитных составов характерно быстрое развитие токсических эффектов (на 3-7-й день после экспозиции) с активацией процессов ПОЛ, компенсаторным повышением активности ферментов ГАОС в печени, а для бромсодержащих антипиренов патогномичными являются нарушения метаболизма в тканях головного мозга. При этом активность ГП, Г-6-ФДГ, КФ и уровень МДА в периферической крови могут быть информативным маркером тяжести поражения ЦНС и прогноза дальнейшего развития отравлений с учетом ее динамики на 3-30-е сутки после экспозиции ТПГ.
5. Проведенные исследования могут служить основой для гигиенического нормирования антипиренов, а также дальнейшего детального изу-

го нормирования антипиренов, а также дальнейшего детального изучения комбинированного действия ТПГ, включая органическую, неорганическую составляющие и тяжелые металлы.

### Литература

1. Трахтенберг И.М. (ред.). Токсикологическая оценка летучих веществ, выделяющихся из полимерных материалов. – К.: Здоров'я, 1968. – 196 с.
2. Shafran L.M., Timoshina D.P., Charchenko I.A., Leonova D.I., Nechoroshkova J.V. Ecotoxicological aspects of polymers combustion // 13<sup>th</sup> International Symposium of MESAEP (Mediterranean Scientific Association of Environmental Protection). October 8-12, 2005 Tesseloniki, Greece. Book of Abstracts. – Greece: Schema G. Chroma, 2005. – P. 358
3. Thompson R.C., Moore C.J., vom Saal F.S., Swan S.H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends / / Phil. Trans. R. Soc. B, 2009. – Vol. 364. – P. 2153–2166.
4. Health Hazard Evaluations: Issues Related to Occupational Exposure to Fire Fighters 1990 to 2001. – Cincinnati: DHHS (NIOSH) Publications, 2004. – No. 2004-115. – 27 p.
5. Брейдак Ю.Г. Гігієнічна регламентація полімервмісних матеріалів для виробництва корпусних меблів, автореф. канд. мед. наук за спеціальністю 14.02.01 – гігієна та професійна патологія. – К., 2010. – 19 с.
6. Жартовський В.М., Цапко Ю.В. Профілактика горіння целюлозовміщуючих матеріалів. Теорія і практика. – К., 2006. – 248 с.
7. Morgan D.L. NTP Toxicity Study Report on the atmospheric characterization, particle size, chemical composition, and workplace exposure assessment of cellulose insulation (Celluloseins) // Toxic Rep. Ser., 2006. – Vol. 74. – Iss. 1. – P. 1-62. A1-C2.
8. Flame Retardants: A General Introduction. – IPCS. Envir. Health Crit. 192. – Geneva: WHO, 1997. – 135 p.
9. Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval. – 3<sup>rd</sup> ed. / Ed. by Jurgend Troitzsch. – Munich: C. Hanser Verlag, 2004. – 718 p.
10. Лист МНС України від 17.04.2009 року № 04-4804/8 «Аналітична довідка про стан із пожежами та наслідками від них в Україні за 12 місяців 2008 року».
11. Karter M.J. Fire Loss in the United States During 2001. – Quincy: NFPA, MA ,2002. – 21 p. Режим доступа: (www.nfpa.org)
12. Площадь лесных пожаров в России превысила 120 тысяч га. Лента.Ру: Режим доступа: <http://lenta.ru/news/2010/07/31/fires>
13. Tsafack M.J., Levalois-Gretzmacher J. Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization (PIGP) // Surface and Coatings Technology, 2006. – Vol. 201. – Iss. 6. – P. 2599-2610.
14. Zhou W., Yang H. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methylphenyl-silicone // Thermochimica Acta, 2007. – Vol. 452. – Iss. 1. – P. 43-48.
15. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) // Ж. Актуальные проблемы транспортной медицины, 2008. - № 3(13). – 117-128.
16. de Wit, C.A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment // Chemosphere, 2002. – Vol. 46. – Iss. 6. – P. 583–624.
17. Viberg H., Johansson N., Fredriksson A., Eriksson J., Marsh G., Eriksson P. Neonatal Exposure to Higher Brominated Diphenyl Ethers, Hepta-

- Octa-, or Nonabromodiphenyl Ether, Impairs Spontaneous Behavior and Learning and Memory Functions of Adult Mice // *Toxicological sciences*, 2006. – Vol. 92. – No. 1. – P. 211–218.
18. Reistad T., Mariussen E., Ring A., Fonnum F. In Vitro Toxicity of Tetrabromobisphenol-A on Cerebellar Granule Cells: Cell Death, Free Radical Formation, Calcium Influx and Extracellular Glutamate // *Toxicological Sciences*, 2007. – Vol. 96. – Iss.2. – P. 268–278.
  19. Siddiqi M.A., Laessig R.H., Reed K.D. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants–Old Diseases // *Clinical Medicine & Research*, 2003. – Vol. 1. - No. 4. – P. 281-290.
  20. Costa L.G., Giordano G., Tagliaferri S., Caglieri A., Mutti A. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects // *Acta Biomed.*, 2008. – Vol. 79. – Iss. 2. – P. 172-183.
  21. Toms L.M., Hearn L., Kennedy K, Harden F., Bartkow M., Temme C, Mueller J.F. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air // *Environ. Int.*, 2009. – Vol. 35 - No. 6. - P. 864-869.
  22. Leung A.O., Chan J.K., Xing GH, Xu Y., Wu S.C., Wong C.K., Leung C.K., Wong M.H. Body burdens of polybrominated diphenyl ethers in childbearing-aged women at an intensive electronic-waste recycling site in China. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2010. – Vol. 17. – No. 7. – P. 1300-1313.
  23. Talsness CE. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame-retardant additive in several consumer products // *Environ. Res.*, 2008. – Vol. 108. – No. 2. – P. 158-167.
  24. Williams A.L., De Sesso J.M. The potential of selected brominated flame retardants to affect neurological development // *J. Toxicol. Environ. Health. B Crit Rev.*, 2010. – Vol. 13. – No. 5. – P. 411-448.
  25. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура и методы их определения: ГОСТ 12.1.044-89.– М.: Издательство стандартов, 1990– 143 с.
  26. Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів. МВ 8.8.2.4-127-2006. – Одеса, 2006. – 128 с.
  27. Букина Л.П., Ушакова Л.И. Спектрофотометрическое определение карбоксигемоглобина // *Судебно-медицинская экспертиза*. – 1979. – № 2, – С. 39–42.
  28. Загальні етичні принципи експериментів на тваринах (документ розроблений робочою групою під керівництвом чл.-кор. НАН і АМН України О.Г.Резнікова) // *Ендокринологія*. – 2003.– Т. 8. – № 1. – С. 142–145.
  29. European Convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes.–Council of Europe, Strasbourg, 1986.–53 p.
  30. Современные методы в биохимии / / под ред. В. Н. Ореховича – М.: Медицина, 1997. – 391 с.
  31. Справочник по лабораторным методам исследования // под ред. Л. А. Даниловой – СПб. : Питер, 2003. – 736 с.
  32. Лапач С. Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel / Лапач С. Н., Губенко А. В., Бабич П. Н. – К. : МОРИОН, 2000. – 320 с.
  33. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных / Антомонов М. Ю. – Киев, 2006 – 558 с.
  34. Шафран Л.М., Харченко И.А., Тимо-

- шина Д.П., Леонова Д.И. Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах // Довкілля та здоров'я, 2005. - № 2. - С. 6-12.
35. Shafran L.M., Timoshina D.P., Harchenko I.A., Leonova D.I. Combustive toxicology: The new concept of people death and the probable remote consequences at fires // *Toxicology Letters*, 2006. – Vol. 164. - Supplement 1. - P. S102.
36. Шафран Л.М., Харченко И.А. Гармонизация методов оценки токсичности продуктов горения полимеров с международными требованиями // *Соврем. проблемы токсикологии*, 2003. - № 3.- С. 10-15.
37. Третьякова О.В. Токсиколого-гігієнічна оцінка продуктів горіння полімерних матеріалів (механізми дії, експериментальне обґрунтування засобів профілактики отруєнь): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. -14.02.01 – гігієна та професійна патологія / О.В. Третьякова - К., 2010. - 20 с.
38. Valko M, Morris H, Cronin MT. Metals, toxicity and oxidative stress. // *Curr. Med. Chem.*, 2005;. – Vol. 12. – No. 10. – P. 1161-1208.

### Резюме

#### РОЛЬ АНТИПІРЕНІВ У ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Леонова Д.І.*

Проведено аналіз даних літератури з токсиколого-гігієнічних аспектів проблеми безпеки людей при пожежах. Підтверджено важливу роль полімерів в ініціюванні і розвитку пожеж, токсичності продуктів горіння, їх небезпечності для здоров'я і життя пожежених і постраждалих у антропогенних та природних пожежах. Проведені випробування 247 зразків тканин, деревени, фанери, полівінілхлоридних пластиків і пенополіуретанів у маломасштабному лабораторному експерименті. Встановлено, що клас

небезпечності матеріалу значною мірою визначається антипіреном, який вводять у рецептуру або наносять на поверхню виробу. В спеціальних серіях досліджень показано, що введення в рецептуру полібромдифенілефірів призводить до відстрочених ефектів по типу нейротоксикозів, тоді як обробка неорганічними составами викликає переважно гепатотоксичні ураження у білих щурів. Запропоновано інформативні біомаркери для цілей гігієнічного нормування антипіренів.

*Ключові слова: антипірени, токсичні продукти горіння, полімерні матеріали*

### Summary

#### THE FIRE RETARDANTS CONTRIBUTION IN COMBUSTIVE PRODUCT TOXICITY OF POLYMERIC MATERIALS

*Leonova D.I.*

The performed analysis of publishing data on the toxicological and hygienic aspects of people fire safety problem showed, that fire retardants play an important role in initiation and development of fires, toxicity of combustive products, their hazard for health and life of firemen and the victims at anthropogenous and natural fires. The results of 247 different wood, plywood, clothes, polyvinylchloride plastics and polyurethane samples testing in small-scale laboratory experiment are allowed to establish, that the class of a material danger is in many respects defined entered into its structure or put on a surface fire retardant. In special series of researches it is shown, that polybrominated diphenyl ethers leads to the delayed effects on type of neurotoxicity whereas processing by inorganic fire retardants causes mainly hepatotoxic defeats in white rats. Informative biomarkers for hygienic standard of fire retardants grounding are offered.

*Keywords: fire-retardant agent, toxic products of burning, polymeric materials*

*Впервые поступила в редакцию 25.08.2010 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*