

На правах рукопису

**БОРИСОВА**  
Ірина Володимирівна

**ГІГІЄНИЧНА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ НОВИХ РЕЦЕПТУР ГУМ НА  
ОСНОВІ ХЛОРОПРЕНОВИХ КАУЧУКІВ ТА ВИРОБІВ З НИХ**

14.02.01 - Гігієна, медичні науки

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата медичних наук

Київ - 1996

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному медичному університеті імені О.О.Богомольця

Науковий керівник:

доктор медичних наук, професор Бардов Василь Гаврилович

Науковий консультант:

доктор біологічних наук, професор Катаєва Світлана Євгенівна

Офіційні опоненти:

доктор медичних наук, професор Волощенко Олег Гнатович

доктор медичних наук, професор Мотузінський Микола Федорович

Провідний заклад:

Інститут медицини праці Академії наук і Академії медичних наук України.

Захист відбудеться - 18 - 04 1996 р. о 13<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої Ради Д.01.21.02 "Гігієна" при Національному медичному університеті імені О.О.Богомольця ( 252057, Київ-57, проспект Перемоги, 34, гігієнічний корпус, аудиторія № 2 ).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного медичного університету за адресою:

252057, Київ-57, вул. Зоологічна, 3.

Автореферат розіслано - 18 березня 1996р.

Вчений секретар

спеціалізованої ради

член-кор. АПН України,

доктор мед. наук, професор

В.І.Берзін

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00740383 (P)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми.** Полімерні матеріали з кожним роком знаходять нові галузі застосування, замінюючи собою дорогі метали, натуральні матеріали, скло. Серед полімерів важливе місце займають гумові матеріали, виготовлені на основі хлоропренових каучуків. До 2000 року потреба у цих еластомерах збільшиться до 250 тис. тон на рік, а обсяг виробництва в Україні повинен досягти 110 тис. тон на рік (Г.И.Сорокина и соавт., 1991). Згідно прогнозу американської дослідницької фірми "Predicats Inc." світове виробництво синтетичних каучуків і матеріалів на їх основі зростає до 1995 року до 24 млн. тон, зокрема гум на основі хлоропренового каучука до 373 тис. тон (Murakami K., 1993; Nyfors A., 1993).

В сучасний час вітчизняною промисловістю виробляється більш ніж 10 тис. найменувань виробів з гумових матеріалів на основі хлоропренових каучуків (В.Н.Глухов, 1990; В.В.Моисеев, Ю.В.Перина, 1990). Зростаючі кількості цих еластомерів використовує машинобудівна, хімічна, харчова промисловість, вони широко застосовуються для виробництва гумових тканин, спецодягу, взуття, спортивних товарів, іграшок, виробів санітарного призначення та ін.

Зокрема, науково-дослідним об'єднанням "Еластик" (м. Київ) синтезовані нові марки гум на основі хлоропренових каучуків КР-50, ДХ, ДН, ДСН шифрів ДХ, МР, МБ, ДМ-1, 52-914, 52-972, 52-972-Д, 52-974-1Д. За даними інституту-розробника і літератури нові матеріали мають високі технологічні якості та характеризуються широкою перспективою промислового застосування. Перш за все, це висока еластичність, міцність, стійкість до деформації та інші (Н.Д.Захаров, 1978; В.Н.Манин, А.Н.Громов, 1980; В.В.Моисеев, Ю.В.Перина, 1990).

Разом з тим, є численні літературні дані, що гумові матеріали можуть викликати запалення шкіри, дерматози, впливати на кровотворення, нервову, імунну та інші системи організму (Н.И.Шумская и соавт., 1980; В.В.Станкевич и соавт., 1980; Л.Е.Еськова-Сосковец и соавт., 1986; М.С.Гижпарян, 1987; X. Van et al., 1993; M.P.Fiser, L.P.Landwehr, 1993). Крім того, біологічна дія матеріалів

нових рецептур може значно відрізнятись за характером, ступенем та напрямком впливу на організм.

В літературі майже відсутні дані по вивченню впливу на організм гум, які вироблені на основі хлоропренових каучуків марок ДХ, ДН, ДСН і КР-50. Практично немає відомостей про дію на організм людини виробів з цих матеріалів в реальних умовах експлуатації. Достатньо добре вивчений в токсикологічному відношенні основний мономер наїриту - хлоропрен, який може мігрувати з еластомерів в контактні середовища, встановлені його ГДК у воді та повітрі. Разом з тим, у літературі ми не знайшли достатньо чутливих і вибіркових методів визначення хлоропрену в водних середовищах. Крім того, залишається невідомою біологічна дія цієї речовини в поєднанні з іншими допоміжними сполуками і домішками нових рецептур гум, які вивчаються.

Усе вищевикладене визначило головну мету наших досліджень.

Мета досліджень. Гігієнічне обґрунтування регламентів нових рецептур гум на основі хлоропренових каучуків та виробів з них для попередження їх негативного впливу на організм людини.

Для досягнення поставленої мети нами вирішувались такі завдання:

1. Дати комплексну токсиколого-гігієнічну оцінку нових рецептурних композицій гум на основі хлоропренових каучуків з метою їх регламентації.
2. Розробити метод визначення хлоропрену в воді та модельних середовищах за допомогою хроматографії в тонкому шарі сорбенту при санітарно-хімічних дослідженнях еластомерних матеріалів.
3. Встановити рівні міграції хімічних компонентів гум у повітря та модельні середовища в залежності від рецептури матеріалу та фізико-хімічних параметрів модельного середовища.
4. Вивчити зміни санітарно-хімічних показників і токсикологічні властивості різних рецептур гум в залежності від їх якісного та кількісного складу, технологічних умов виготовлення та режимів експлуатації.
5. Розробити методичні рекомендації по гігієнічним регламентам виробництва і експлуатації еластомерів на основі хлоропренових каучуків.

Наукова новизна дослідження полягає в тому, що нами вперше:

- дана комплексна токсиколого-гігієнічна характеристика новому та перспективному класу гум, які вироблені на основі хлоропренових каучуків, і виробів з них;

- встановлені рівні міграції основного компоненту вивчених матеріалів - хлоропрену - у повітря та водні середовища, а також досліджена динаміка міграції різних домішок каучуків і допоміжних речовин гум у контактні середовища;

- встановлені характер і деякі особливості біологічної дії зразків еластомерів на організм експериментальних тварин;

- розроблений метод визначення хлоропрену в воді та модельних середовищах за допомогою хроматографії в тонкому шарі сорбенту;

- проведені натурні випробування гумових виробів - гідрокостюмів, які вироблені із зразків гум безпечних у токсикологічному відношенні та встановлені їх вплив на організм людини в реальних умовах експлуатації;

- научно обгрунтовані прогнози впливу даного класу гумовміщуючих матеріалів на організм;

- розроблені гігієнічні рекомендації по виробництву і режимах експлуатації гумових матеріалів нових рецептурних композицій та виробів з них.

Теоретичне значення роботи полягає у тому, що вивчені процеси і встановлені деякі залежності міграції основних хімічних компонентів хлоропренових каучуків нових марок і гум на їх основі у повітря та модельні середовища від рецептури і технологічних умов виробництва і експлуатації цих матеріалів, а також їх біологічна дія, що дозволяє прогнозувати небезпечність і попереджувати несприятливий вплив на організм готових виробів з цих матеріалів.

Практичне значення роботи полягає в тому, що результати досліджень дозволили впровадити у народне господарство нові безпечні матеріали, що містять гуму для виробництва спецодягу, гідрокостюмів, спортивних товарів. Комплексні токсиколого-гігієнічні дослідження та натурні випробування готових виробів дозволили обгрунтувати регламенти та режими експлуатації досліджених матеріалів, які нашли відображення у підготовлених за нашою

участю методичних рекомендаціях "Гігієнічна оцінка гумовміщуючих матеріалів та виробів з них культурно-побутового та господарчого призначення" (1995 р.). Розроблений метод визначення хлоропрену у воді та модельних середовищах за допомогою тонкошарової хроматографії (інформаційний лист № 91-94 від 19.05.94 р.) був впроваджений у практику лікарів-гігієністів СЕС, науково-дослідних інститутів гігієнічного профілю, які займаються питаннями гігієнічної регламентації еластомерів, виготовлених на основі хлоропрену. Результати роботи увійшли у програми підготовки студентів Національного медичного університету ім.О.О.Богомольця і лікарів Українського державного інституту удосконалення лікарів.

Впровадження. На основі даних дослідження підготовлені, затверджені МОЗ України методичні рекомендації "Гігієнічна оцінка гумовміщуючих матеріалів і виробів з них культурно-побутового та господарчого призначення" (1995), інформаційний лист "Определение хлоропрена в воде методом хроматографии в тонком слое сорбента при санитарно-химических исследованиях эластомерных материалов" (1994). Результати дослідження використані у роботі науково-дослідних інститутів, СЕС, які займаються питаннями гігієнічної регламентації еластомерів на основі хлоропрену, в педагогічному процесі на кафедрах загальної та комунальної гігієни Українського державного інституту удосконалення лікарів, на кафедрі пропедевтики гігієни та радіаційної гігієни НМУ ім. О.О.Богомольця.

Апробація роботи. Основні положення дисертації апробовані і висвітлені на Міжнародному симпозіумі "Пределы воздействия профессиональных и коммунальных факторов химической природы" (Прага, 1989 р.), Всесоюзній науково-практичній конференції "Медицинские, социальные, экологические проблемы при добыче, транспортировке и переработке нефти и газа" (Надим, 1991 р.), Всесоюзній науковій конференції "Актуальные вопросы токсикологии и гигиены применения пестицидов и полимерных материалов в народном хозяйстве" (Київ, 1990 р.), Всесоюзній науково-технічній конференції "Разработка и производство товаров народного потребления на предприятиях Миннефтехимпрома СССР" (Москва, 1989 р.), Міжнародній науково-методичній

конференції "Роль вузів в řešení проблем непрерывного образования и воспитания личности (от школьного до последипломного)" (Харків, 1995 р.), 3 республіканських наукових конференціях співробітників і молодих вчених Національного медичного університету ім. О.О.Богомольця в 1988-1990 роках.

Публікація результатів досліджень. Основні положення дисертації викладені в 11 друкованих працях, список яких приведений в кінці автореферату, з них 2 самостійні.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, аналітичного огляду літератури, чотирьох розділів власних досліджень, висновків, впровадження результатів досліджень в практику, бібліографічного списку літератури, що включає 296 джерел (221- вітчизняних, 75 - іноземних), додатка. Робота викладена на 150 сторінках машинописного тексту, ілюстрована 57 таблицями, 24 малюнками.

Особистий внесок автора полягає у пошуку, збиранні та статистичній обробці первинних матеріалів, які стосуються санітарно-хімічного аналізу токсикологічних, мікробіологічних досліджень та натурних випробувань вивчених матеріалів, проведенні цих досліджень, розробки методу визначення хлоропрену в воді та власне опису роботи. Розділ роботи 5 виконан при участі к.м.н. Ізотовій П.В., к.м.н. Давиденко Л.М., к.м.н. Власюк М.Г.

Основні положення дисертації, які виносяться на захист.

1. Закономірності міграції хімічних компонентів рецептури гум на основі хлоропренових каучуків в залежності від технологічних умов виготовлення, якісного та кількісного складу рецептури матеріала і фізико-хімічних параметрів контактуючих з гумою середовищ.

2. Метод визначення хлоропрену в воді та модельних середовищах за допомогою тонкошарової хроматографії при санітарно-хімічних дослідженнях еластомерів на основі хлоропрену та хлоропренових каучуків.

3. Токсиколого-гігієнічне обґрунтування регламентів та режимів експлуатації нових гумовміщуючих матеріалів на основі хлоропрену та виробів з них з метою попередження їх негативного впливу на організм людини.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Матеріали та методи досліджень. Програма досліджень включала проведення органолептичних та санітарно-хімічних досліджень зразків гумовміщуючих матеріалів, вивчення їх біологічної дії на організм теплокровних тварин, мікробіологічні дослідження, а також натурні випробування виробів з гум у реальних умовах експлуатації.

Для вирішення поставлених завдань виконано великий обсяг фізичних, хімічних, токсикологічних, морфологічних, мікробіологічних і статистичних методів досліджень та обробки даних, наведених в таблиці 1.

Об'єктами наших досліджень були вперше синтезовані хлоропренові каучуки 3 марок - ДХ, ДН, ДСН і каучук КР-50, а також 10 нових рецептурних композицій гум марок ДХ, ДК, МР, МБ, МС, 52-914, 52-972, ДМ-1, 52-972-Д, 52-974-1Д, виготовлених на їх основі. Ці гуми призначені для виготовлення спецодягу, гідрокостомів, obturatorів, дихальних трубок, товарів спортивно-туристичного призначення.

Міграцію компонентів еластомерів в контактуючі середовища вивчали методами тонкошарової, газової хроматографії ( В.Н.Чекаль, 1981; Дмитриев М.Т., Мишхин В.А., 1985; Катаева С.Е., 1984, 1991).

Для визначення основного мономеру матеріалів, які вивчались, - хлоропрену - використовували розроблений нами метод визначення цієї речовини у воді і водних середовищах з використанням хроматографії в тонкому шарі сорбенту (інформаційний лист № 91-94 від 19.05.94 р.).

У ході токсикологічного експерименту ми вивчили шкірноподразнюючу, резорбтивно-токсичну та сенсibiliзуючу дію зразків еластомерів на організм теплокровних тварин.

Нами проведено 12 експериментів на білих щурах та морських свинках, вивчено 24 показника стану їх організму, зроблено 15810 аналізів.

Інтегральними показниками стану здоров'я тварин були їх зовнішній вигляд, характер волосяного покриву і слизових оболонок, реакції поведінки, динаміка ваги тіла, вагові коефіцієнти внутрішніх органів. СГП, хронаксія,

реобазу визначали за методом Сперанського С.В. (1975) за допомогою універсального електроімпульсатора УЕІ-1.

Таблиця 1

## Об'єм та методи досліджень

Етапи і методи досліджень	Джерело інформації	Кількість аналізів
<b>1. Санітарно-хімічні дослідження зразків еластомерів</b>		
Визначення летючих компонентів каучуків і гум за допомогою газової хроматографії	Чезаль В.Н. и соавт., 1985; Березич В.Г., 1981	1070
Визначення хімічних речовин у воді та модельних середовищах за допомогою хроматографії у тонкому шарі сорбенту і спектрофотометрії	Кирхнер Ю., 1981; Катаева С.Е., 1989, 1991	1040
<b>2. Токсикологічні дослідження наіртотвих еластомерів</b>		
Оцінка інтегральних показників стану організмів тварин (реакції поведінки, вага, стан нервової системи)	Елизарова О.Н., 1962, 1971; Голиков С.Н., Саночий И.В., 1988; Сперанский С.В., 1965, 1975	3930х
Гематологічні дослідження	Комаров А.И. и соавт., 1976	4720
Біохімічні дослідження (активність трансфераз, дегідрогеназ, холінестерази в печінці і сироватці крові, каталази і пероксидази в сироватці, вміст аскорбінової кислоти і гліцеролу в органах, залишкового азоту та сечовини в сироватці крові)	Reitman S., Frankel S., 1957; Gubler S.L., 1971; Травина О.В., 1955; Семанов П.В., 1945; Комаров Ф.И., 1976; Ерзнкянц М.П., 1980	4528
Імунологічні дослідження (фагоцитоз, вміст гістаміну і ГПІ крові, встановлення РСАЛ)	Чернушанко Е.Ф., Когосова Л.С. 1978; Климина Н.В., Плитман С.И., 1973	2630
<b>3. Мікробіологічні дослідження матеріалів</b>		
Визначення бактеріального обсіменіння зразків гум і термінів виживання патогенних та санітарно-показових мікроорганізмів	Клемарская В.И., 1972	60
Вивчення впливу зразків гум на природну мікрофлору шкіри	Петровская В.Г., Марю К.С., 1976	30
<b>4. Натурні випробування готових виробів</b>		
Дослідне носіння гідрокостюмів спортсменами-аквалангістами (суб'єктивне дослідження за даними анкетного опитування, дослідження фізіологічних показників стану організму, термографія шкіри)	Соколовский В.С., 1978; Меньшиков В.В., 1982; Фетисова Г.К., Колмахова Е.С. Хван Т.А., 1990.	1184хх
<b>5. Аналіз та статистична обробка отриманих даних</b>		
Оцінка отриманих даних із застосуванням параметричних і непараметричних критеріїв аналізу	Лакін Г.Ф., 1990; Гублер Е.В., Генкин А.А., 1973	19220

х - усього в токсикологічному експерименті використано 255 білих щурів і 290 морських свинок;

хх - усього в натурних випробуваннях брали участь 32 особи.

Критеріями загальнотоксичної дії вивчених матеріалів крім інтегральних показників були і такі високочутливі до дії сполук, які виділяють наірітові еластомери тести, як вміст аскорбінової кислоти в органах і тканинах, активність каталази, пероксидази, холінестерази в сироватці крові, активність трансфераз і дегідрогеназ в сироватці крові і тканинах печінці, вміст залишкового азоту та сечовини в сироватці крові. Зазначені показники вивчались за допомогою загальноновживаних у токсикологічній практиці методів досліджень.

При дослідженні сенсibiliзуючої дії зразків еластомерів на організм, визначали наступні показники неспецифічної резистентності організму: лейкоцитарну формулу крові, фагоцитарну активність нейтрофільних лейкоцитів, реакцію специфічної агрегації лейкоцитів, вміст гістаміну в крові, гістаміно-пектичний індекс.

Внутрішні органи піддослідних тварин підлягали вивченню з застосуванням загальноприйнятих методів.

У зв'язку з можливим негативним впливом еластомерів на шкіру, визначали ступінь їх бактеріального обсіменіння, терміни виживання патогенних та санітарно-показових мікроорганізмів на цих матеріалах, а також їх вплив на природну мікрофлору шкіри людини (В.И.Клемнарская, 1972).

Натурні випробування гідрокостомів "мокрого" типу, виготовлених із гум марок МС, ДМ-1, 52-972-Д, 52-974-1Д проводили на базі експериментального відділу морського гідрофізичного інституту АН України (м. Ялта). В дослідному носінні гідрокостомів брало участь 32 спортсмена-аквалангіста у віці 20-26 років.

Результати досліджень оброблені за допомогою сучасних методів математичної статистики на ПК ЕС 1840. Достовірність отриманих результатів оцінювали за допомогою параметричного критерію Стьюдента, а також непараметричного критерія Уїлксона-Манна-Уїтні для малих виборок (Г.Ф.Лакин, 1990; Е.В.Гублер, А.А.Генкин, 1973).

### Результати досліджень та їх обговорення.

В результаті санітарно-хімічних досліджень хлоропренових каучуків встановлена міграція в контактуючі середовища від 5 до 9 різних хімічних речовин, а саме, основного мономеру наїрїта - хлоропрену, регуляторів молекулярної ваги - меркаптанів, сіркоокису та сірковуглецю і побічних продуктів полімерізації - триметилбутену, октену, гексену, транс-3-нонену, диметилгексену.

Найбільш інтенсивно зазначені речовини мігрують в першу добу. Так, міграція хлоропрену в повітря становить від  $0.032 \pm 0.002$  мг/м<sup>3</sup> (каучук ДСН) до  $0.48 \pm 0.005$  мг/м<sup>3</sup> (каучук КР-50). Основні мігруючі з каучуків ДХ, ДН і ДСН речовини визначалися на 15-ту добу в кількостях, які не перевищують допустимі, що свідчить про позитивну динаміку міграції компонентів каучуків (мал. 1). Більш сприятливі санітарно-хімічні показники має каучук ДСН, так як тільки мігруючий з нього хлоропрен зареєстрований на рівні  $0.006 \pm 0.0005$  мг/м<sup>3</sup> на 15-ту добу, а інші сполуки реєструвались тільки в слідових кількостях. Найбільш високий рівень міграції хімічних речовин як в повітря, так і в водні середовища зареєстрований у каучука КР-50. На 15-ту добу рівень виділення хлоропрену та сірковуглецю з нього в повітря перевищував ГДК цих речовин, складаючи  $0.17 \pm 0.005$  і  $0.008 \pm 0.001$  мг/м<sup>3</sup> відповідно, а в воду хлоропрен мігрував на рівні  $0.15 \pm 0.008$  мг/л, перевищуючи допустимий рівень в 10 разів.

Такі несприятливі санітарно-хімічні показники каучуку КР-50 ми пов'язуємо з тим, що при його виготовленні був використаний комбінований спосіб регулювання молекулярної ваги з застосуванням як сірки, так і меркаптанів. Крім того, його полімерізація відбувалася при дуже високій температурі (+140°C), що посилило нестабільність окремих компонентів. Каучуки ДХ, ДН і ДСН виготовлені за новою технологією із застосуванням як регуляторів молекулярної ваги чи сірки (каучук ДСН), чи меркаптанів (ДХ та ДН). Їх полімерізація відбувалась при значно нижчих температурах, що визначило відносну стабільність хімічних компонентів.

Під час санітарно-хімічних досліджень 10 зразків гум, виготовлених на основі вивчених наїрїтових каучуків, відмічено значне розширення спектру

речовин, що мігрують з матеріалів в контактні середовища. Це можна пов'язати із збільшенням кількості вихідних інгредієнтів рецептури. Ми зареєстрували як у повітрі, так і в водних середовищах до 12-19 різноманітних хімічних сполук, серед яких - хлоропрен, його співполімери - діхлорбутадиєн, хлорбутадиєн, дімери і ізомери хлоропрену - діметилбутадиєн, метилбутадиєн, метилгексан, продукти перетворення основних речовин і побічні продукти полімерізації - гексан, гептан, декан, нонан, гексен, гептен, формальдегід. У водні середовища мігрують також іони металів, прискорювач вулканізації - дифенілгуанідин, формальдегід (таблиця 2).

Рівень міграції більшості з перерахованих речовин (алканів, алкенів) в повітря та водні середовища перевищує допустимі концентрації з більшості зразків еластомерів.

Таблиця 2.

Міграція нестабільних компонентів із зразків гум у воду при температурі 40°C (мг/л),  $\bar{X} \pm s_x$ .

Хімічні речовини	Рівень міграції хімічних речовин, мг/л						ДР, мг/л
	Марки гум						
	МБ	МР	52-914	ДК	МС	ДХ	
Хлоропрен	0.04 ± 0.005	0.02 ± 0.003	0.10 ± 0.01	0.04 ± 0.005	< 0.005	0.008 ± 0.004	0.01
ДФГ	0.04 ± 0.004	0.05 ± 0.005	—	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.005	0.03 ± 0.005	0.15
Формальдегід	0.03 ± 0.003	0.02 ± 0.005	0.03 ± 0.003	0.04 ± 0.01	—	—	0.003
Іони цинку	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.20 ± 0.01	1.00
Іони міді	0.40 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.40 ± 0.004	0.20 ± 0.01	0.04 ± 0.005	0.03 ± 0.003	1.00
Іони свинцю	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.20 ± 0.003	0.08 ± 0.006	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.003	0.03

Звертає увагу підвищений рівень виділення формальдегіду в повітря - 0.03-0.04 мг/м<sup>3</sup> та в водні середовища - 0.026-0.04 мг/л зразками гум МБ, МР, ДК, 52-914, що в 10 разів перевищує допустимий рівень міграції. У водних

виявляються із всіх зразків гум знайдені іони важких металів, таких як свинець, мідь, цинк (таблиця 2).

При вивченні міграції основного мономеру нафриту - хлоропрену в водні середовища застосували розроблений нами метод визначення цієї речовини в воді за допомогою хроматографії у тонкому шарі сорбенту, через те, що відомі методи визначення його присвячені виявленню хлоропрену в повітрі і вони недостатньо чутливі та вибіркові.

Отримані результати показали суттєве зниження рівня міграції хлоропрену на 15-ту і 30-ту добу. В середньому концентрація його знизилась в 6 разів до 30 доби. Таблиця 2 демонструє, що рівень виділення хлоропрену із зразків гум МБ, ДК і 52-914 на 30-ту добу значно перевищував допустимий (ДУ хлоропрену в воді 0.01 мг/л).

Аналізуючі отримані дані, можна підсумувати, що найбільш сприятливі санітарно-хімічні показники мають гуми МС, ДХ, ДМ-1, 52-972, 52-974-1Д, 52-972-Д, через те, що вищезазначені речовини мігрують з них в контактні середовища в кількостях, які не перевищують допустимі. Найінтенсивніше хімічні сполуки мігрують з зразків еластомерів МБ, МР, ДК і 52-914. Це пов'язано можливо з тим, що до рецептури цих гум входить паста ПЦ-55 кількістю 7.0 ваг.ч. (зразки МБ, МР і ДК) та 8.0 ваг.ч. (зразок 52-914), гума ДК містить барвник - лак червоний ЖБ, а зразок 52-914, крім того, виготовлений на основі каучуку КР-50, який має несприятливі санітарно-хімічні характеристики. Висока міграція формальдегіду та металів з цих зразків пояснюється забрудненістю початкової сировини та наявністю в рецептурі барвників та цинкових білил.

Нами відзначена позитивна динаміка міграції хімічних компонентів з усіх зразків вивчених еластомерів, що підчиняється експоненціальному закону.

Рівні виділення хлоропрену в контактуючі середовища з усіх зразків матеріалів значно перевищує рівні виділення інших речовин, що дозволяє віднести його до провідного компоненту досліджуваного класу еластомерів.

Під час токсикологічних досліджень, при вивченні шкіро-подразнювальної дії, не виявлено її у жодного із зразків еластомерів.

Результати цих експериментів показали, що вивчені матеріали мають подібний біологічний вплив на організм теплокровних тварин, який полягає в гальмуючій дії на центральну нервову систему та її периферичні відділи, порушеннях з боку морфологічної картини крові, зниженні активності низки ферментів у сироватці крові та тканині печінки, порушенні функціонального стану печінки, нирок, селезінки, що призводить до закономірних структурних змін в цих органах.

На підставі отриманих результатів можна заключити, що найвиразнішу біологічну дію мають каучуки ДН і ДХ, а також зразки гум 52-914, МБ, МР і ДК. У тварин, які отримували витяжки із зразків цих матеріалів, відмічалось різке відставання в прирості ваги тіла, спостерігалась загибель тварин. При вивченні таких показників, як СПП, хронаксія, реобаза, визначено цілком певне збільшення хронаксії в групах 52-914, МБ, МР, ДХ, а в групі МБ - збільшення СПП і зниження реобазиса наприкінці експерименту (таблиця 3), що свідчить про розвиток процесів гальмування в центральній та периферичній нервових системах. Такі ж зміни зареєстровані і у тварин, які одержували витяжки з каучуку ДН і гуми 52-972. Однак, в цих групах описані зміни мали тимчасовий характер та повністю зникали наприкінці експерименту.

Як можна побачити з цієї таблиці, вивчені матеріали впливали і на картину крові тварин, що проявилось в зменшенні кількості еритроцитів у групах ДК та 52-914, зменшенні гемоглобіну в групі МБ, а також збільшенні лейкоцитів у групах ДК, 52-914 та МБ.

Під час вивчення ферментних систем виявлені зміни активності ферментів, які характеризують білоксинтезуючу та знешкоджуючу функцію печінки. Так, спостерігалось зростання активності аспартатамінотрансферази в сироватці крові (групи МР, МБ) та в тканинах печінки (група МБ), зростання активності аланінамінотрансферази в сироватці крові та печінці (група МБ), зменшення активності  $\alpha$ -кетоглутаратдегідрогенази в печінці в групі МР та зростання її активності в печінці тварин груп ДК і 52-914, а також збільшення активності холінестерази в сироватці крові тварин групи МБ (таблиця 3). У тварин вищезазначених груп відзначалися зміни у вмісті аскорбінової кислоти в

Таблиця 3.

Деякі показники функціонального стану організму білих щурів при вивченні шкірно-резорбтивної дії зразків гум,  $\bar{X} \pm s_{\bar{x}}$ .

Показники	Групи тварин за зразками гум			
	ДК	52-914	МБ	ДХ
Вага тіла, г	113.0 ± 3.1**	117.5 ± 7.2**	93 ± 4.6**	151.40 ± 6.9
	135.0 ± 6.20	135.0 ± 6.20	185.0 ± 7.20	160.0 ± 9.50
СГП, В	4.5 ± 0.50	4.3 ± 0.50	6.5 ± 0.7*	3.3 ± 0.30
	4.9 ± 0.50	4.9 ± 0.50	4.4 ± 0.20	3.1 ± 0.30
Реобаз, В	6.3 ± 1.00	6.1 ± 1.00	8.8 ± 0.4*	5.4 ± 0.5*
	7.1 ± 1.30	7.1 ± 1.30	10.5 ± 0.40	4.0 ± 0.40
Хроноксія, мс	50.0 ± 2.1*	70.0 ± 5.0*	53.0 ± 2.1*	61.0 ± 4.00
	40.0 ± 2.00	40.0 ± 2.00	45.0 ± 1.00	66.0 ± 4.00
Еритроцити, $\times 10^{12}/л$	6.3 ± 0.2*	6.5 ± 0.2*	4.8 ± 0.40	6.6 ± 0.50
	6.9 ± 0.10	6.9 ± 0.10	4.9 ± 0.20	6.2 ± 0.20
Лейкоцити, $\times 10^9/л$	9.3 ± 0.5*	9.6 ± 0.7*	13.0 ± 1.7*	8.0 ± 0.80
	6.5 ± 0.30	6.5 ± 0.30	7.8 ± 0.50	7.6 ± 0.60
Гемоглобін, ммоль/л	1.8 ± 0.05	1.8 ± 0.04	1.9 ± 0.06*	1.8 ± 0.06
	1.7 ± 0.06	1.7 ± 0.06	2.2 ± 0.04	1.7 ± 0.05
Залишковий азот сироватки, ммоль/л	25.2 ± 2.0*	25.5 ± 2.2*	58.9 ± 4.4*	39.2 ± 3.3**
	19.4 ± 1.40	19.4 ± 1.40	45.0 ± 1.70	28.2 ± 2.60
Сечовина сироватки, ммоль/л	8.1 ± 0.5*	7.9 ± 0.4*	5.7 ± 0.6*	9.5 ± 1.0*
	6.8 ± 0.30	6.8 ± 0.30	4.4 ± 0.40	6.9 ± 0.60
Аскорбінова кислота в органах, ммоль/кг:				
печінка	1.3 ± 0.06*	1.3 ± 0.03*	1.4 ± 0.10	1.8 ± 0.20
	1.6 ± 0.08	1.6 ± 0.08	1.6 ± 0.10	1.8 ± 0.20
селезінка	2.2 ± 0.15*	2.0 ± 0.1*	1.4 ± 0.05	1.9 ± 0.10
	1.6 ± 0.07	1.6 ± 0.07	1.3 ± 0.06	1.7 ± 0.20
надниркові залози	25.6 ± 2.2*	25.7 ± 1.2*	80.7 ± 4.2*	15.3 ± 1.0*
	19.9 ± 2.70	19.9 ± 2.70	54.9 ± 6.90	9.7 ± 0.80
Холінестераза, ммоль/лхг	43.3 ± 2.80	41.5 ± 1.30	59.8 ± 4.3*	26.0 ± 2.50
	41.1 ± 1.40	41.1 ± 1.40	45.1 ± 2.90	28.0 ± 2.20
АсАТ в сироватці, ммоль/лхг	3.4 ± 0.10	3.2 ± 0.20	4.0 ± 0.1*	5.1 ± 0.20
	3.3 ± 0.10	3.3 ± 0.10	3.6 ± 0.10	5.0 ± 0.20
АсАТ в печінці, ммоль/лхг	1307.2 ± 66.9	1140.6 ± 88.4	2087.7 ± 73.3*	1945.6 ± 79.9
	1219.1 ± 71.4	1219.1 ± 71.4	1740.3 ± 107.8	1905.1 ± 83.9
АлАТ в сироватці, ммоль/лхг	5.2 ± 0.20	5.2 ± 0.30	3.4 ± 0.2*	8.5 ± 0.20
	5.2 ± 0.20	5.2 ± 0.20	2.3 ± 0.10	8.2 ± 0.20
АлАТ в печінці, ммоль/лхг	2931.2 ± 153.9	2783.9 ± 176.9	2925.4 ± 60.4*	2251.4 ± 42.9
	2776.9 ± 152.2	2776.9 ± 152.2	2317.1 ± 163.9	2239.6 ± 42.9

Примітка: чисельник - показник дослідної групи тварин; знаменник - показник контрольної групи.

печінці, селезінці та надниркових залозах, що свідчить про порушення окислювально-відновних процесів в тканинах цих органів, а також збільшення вмісту залишкового азоту та сечовини в сироватці крові, що характеризує порушення видільної функції нирок.

Виявлені функціональні порушення з боку органів та систем підтверджуються морфологічними змінами в них. В основі структурних змін внутрішніх органів лежить порушення гемомікроциркуляторного русла та зміни структури еритроцитів, які ведуть до погіршення трофіки тканин паренхіматозних органів, що, в свою чергу, призводить до десквамативних змін епітеліальних структур ниркових канальців (групи ДХ, МР, 52-914 та МБ), розростанню сполучної тканини в печінці з порушенням структури печінкових долей (групи ДК та МР). Відбувається інтенсивне вимивання гемоглобіну з еритроцитів і відкладення продукту його розпаду - гемосідерину - в селезінці (групи 52-914, МБ, МР).

Вищезазначені зразки гум мають також виразну сенсibiliзуючу дію на організм, яка проявляється в пригніченні неспецифічної резистентності організму до дії хімічних факторів. А саме, відбувається зниження фагоцитарної активності нейтрофільних лейкоцитів за рахунок зменшення фагоцитарного числа та фагоцитарного індексу (групи ДК, 52-914, МБ), зростання вмісту гістаміну в крові тварин груп ДК і 52-914 на 79.9% і 43.9% відповідно, а також збільшення загальної кількості лейкоцитів в крові тварин груп МБ, ДК і 52-914 на 66.9%, 44%, 48.1% відповідно.

Зразки еластомерів МС, ДХ, 52-972, ДМ-1, 52-972-Д, 52-974-1Д, а також каучуки ДСН, ДН і ДХ не спричинювали несприятливого впливу на організм тварин.

Аналізуючи вищенаведені результати, можна зробити висновок, що комплекс нестабільних компонентів досліджуваних еластомерів, до складу якого входить більше 10 різних хімічних сполук, має політропний вплив на організм, вражаючи такі життєво важливі органи і системи, як нервова, імунна, видільна, а також печінку, нирки, селезінку. Ступінь негативної біологічної дії на організм теплокровних тварин знаходиться у прямій залежності від санітарно-

хімічних показників еластомерних матеріалів. Провідна роль в пошкоджуючій дії на організм зразків каучуків та гум належить, на нашу думку, таким речовинам, як хлоропрен та його димери і співполімери, формальдегід і метали.

Проведені мікробіологічні дослідження дозволили зробити висновок про те, що вивчені зразки еластомерів помірно обсіменіні мікрофлорою, яка властива повітрю, та не впливають на природню мікрофлору шкіри людини при 5-ти годинному контакті з нею.

Під час дослідної експлуатації гідрокостюмів "мокрого" типу, усі спортсмени-аквалангісти дослідних груп відмічали відсутність неприємних відчуттів, таких, як сверблячка шкіри і слизових оболонок, а також відсутність ознак подразнення шкіри (почервоніння, сухості та ін.). Усі спортсмени, які носили гідрокостюми, відмічали посилення потовиділення до занурення в воду, що пов'язано з дією високої температури повітря, вологості, а також чорним кольором гум.

При дослідженні лікарем-дерматологом, шкіра спортсменів дослідних груп залишалась чистою, природного кольору, свербіжу, висипу, ознак дерматиту не спостерігалось. Дані фізіологічних досліджень перебували у відповідності до даних, що були отримані під час анкетного опитування, проведеного за розробленими нами анкетами. Комбінована дія охолодження та надмірного тиску при зануренні аквалангістів у воду призводила до закономірних зрушень з боку функції серцево-судинної системи. Так, після деякого періоду адаптації в аквалангістів достовірно зривувався пульс, звужувались периферійні судини, трохи збільшувався артеріальний тиск за рахунок систолічного компоненту. Гематологічні показники досліджуваних не відрізнялись від тих, що були у осіб контрольної групи.

У ході проведеної термографії шкіри до занурення і після нього виявлено наступне: при зануренні в воду, температура якої 10°C, в захисних гідрокостюмах температура різних ділянок шкіри знижується менше, ніж при зануренні без костюмів. Так, середня температура тіла аквалангістів дослідних груп складала 28°C, а у спортсменів контрольної групи - тільки 25.5°C. Градієнт охолодження тіла аквалангістів дослідних груп становив 7.8, а в осіб

контрольної групи - 10.4. Ці дані дозволили нам заключити, що вивчені гідрокостюми мають задовільні теплозахисні властивості.

В цілому, результати натурних випробувань гідрокостюмів "мокрого" типу показали, що досліджувані вироби не виявляють шкіроподразливої, резорбтивно-токсичної та сенсibiliзуючої дії на організм людини в реальних умовах експлуатації.

Отримані дані дозволили впровадити у виробництво гуми марок МС, ДХ, 52-972, 52-972-Д, ДМ-1, 52-974-1Д для виготовлення спецодягу, гідрокостюмів та їх деталей, інших виробів спортивно-туристичного призначення, а також заборонити застосування з вказаною метою гум марок ДК, МР, МБ, 52-914, як тих, що токсично впливають на організм.

Таким чином, комплекс проведених токсиколого-гігієнічних досліджень та натурних випробувань дозволив дати всебічну оцінку новому та перспективному класу еластомерних матеріалів на основі хлоропренових каучуків. Отримані дані значно розширили теоретичні та практичні відомості, які висвітлені в літературі і наведені у розділі 1 дисертації про санітарно-хімічні, токсикологічні, мікробіологічні властивості матеріалів, виготовлених на основі хлоропрену.

## ВИСНОВКИ

1. Комплексне токсиколого-гігієнічне вивчення запропонованих для застосування у народному господарстві 4 нових хлоропренових каучуків та 10 нових рецептурних композицій гум на їх основі дозволило віднести гуми марок ДХ, МС, ДМ-1, 52-972, 52-972-Д, 52-974-1Д до безпечних еластомерних матеріалів та рекомендувати їх для виготовлення товарів спортивно-туристичного призначення, спецодягу, гідрокостюмів, а також заборонити виробництво будь-яких виробів з гум марок 52-914, МБ, МР і ДК, як таких, що мають виражений загальнотоксичний та сенсibiliзуючий вплив на організм.

2. Розроблено, апробовано та впроваджено у практику народного господарства новий високочутливий та вибірковий експрес-метод визначення основного хімічного компоненту гумовміщуючих матеріалів - хлоропрену в воді та модельних середовищах за допомогою хроматографії у тонкому шарі

сорбенту. Чутливість методу складає  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л, помилка визначення речовини -  $\pm 15$  %. Метод рекомендується для використання при санітарно-хімічному аналізі і гігієнічній оцінці еластомерів на основі хлоропрену і хлоропренових каучуків.

3. Загальною властивістю всіх вивчених еластомерів є те, що в контактні середовища з них мігрує основний мономер каучуку - хлоропрен на рівнях 0.01-0.48 мг/м<sup>3</sup> в повітрі і 0.008-0.1 мг/л в водні середовища, а також допоміжні речовини та домішки рецептурних композицій; процес міграції вказаних компонентів носить знижений часовий експоненційний характер та залежить від якісного і кількісного складу рецептури матеріалу, фізико-хімічних параметрів контактуючих середовищ та технологічних умов виготовлення еластомерів.

4. Міграція токсичних речовин, що належать до групи лімітуючих (хлоропрен, формальдегід, дифенілгуанідин), із гумових виробів в середовища, з якими, згідно умов їх використання, вони здатні контактувати, залежить від вмісту окремих компонентів в гумах і не перевищує гранично допустимі рівні.

5. Комплекс хімічних речовин, що виділяються з гум, які згідно з результатами наших досліджень не рекомендуються до впровадження, здійснює політропний вплив на організм. Найбільш виразною є їх нейро-, нефро- та гепатотоксична дія, яка полягає в змінах гемомікроциркуляторного русла та структури еритроцитів, що приводить до погіршення трофіки тканин паренхіматозних органів, та порушенню їх функціонального стану.

6. Виявлені нами негативні зміни з боку морфологічного складу крові і функціонування ферментних систем та припичення чинників неспецифічної резистентності свідчать про захисну реакцію організму на вплив хлоропрену, його співполімерів та димерів, які складають більш ніж 70% в комплексі мігруючих речовин. Ступінь негативного загальнотоксичного та сенсibilізуючого впливу на організм компонентів рецептури гум безпосередньо залежить від санітарно-хімічних показників еластомерів.

7. Результати токсикологічних, мікробіологічних досліджень та натурних випробувань гідрокостюмів які виготовлені з гум марок ДХ, МС, ДМ-1, 52-972, 52-972-Д, 52-974-1Д, свідчать про те, що зазначені вироби не мають

шкіроподразливої, загальнотоксичної та сенсибілізуючої дії на організм. Зразки цих матеріалів у звичайних умовах помірно забруднені банальною мікрофлорою і не впливають на природну мікрофлору шкіри людини. Гідрокостоми з цих гум мають задовільні теплозахисні властивості; негативно не впливають на тепловий стан людини.

8. Встановлені особливості політропного впливу на організм хлоропренових каучуків та рецептурних композицій гум, які були об'єктами наших досліджень можуть знайти застосування при діагностиці отруєнь речовинами в умовах виробництва інших еластомерів на основі хлоропрену та розробці засобів лікування професійних захворювань.

Виношу щиро подяку доктору медичних наук, професору кафедри пропедевтики гігієни та радіаційної гігієни **СТЕПАНЕНКУ Геннадію Опанасевичу** та кандидату медичних наук, асистенту цієї кафедри **ІЗОВОЇЙ Поліні Веніаминівні** за консультативну та методичну допомогу при виконанні дисертаційної роботи.

#### СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гигиеническая оценка новых эластомерных материалов культурно-бытового, спортивно-туристического и медицинского назначения // Гигиена окружающей Среды: Тез. докл. - Киев, 1989. - С. 59-60. (соавт. В. Г. Бардов и др.).
2. Сравнительная токсиколого-гигиеническая оценка ячеистых материалов, изготовленных на основе новых каучуков // Всесоюзное научно-техническое совещание "Разработка и производство товаров народного потребления на предприятиях МИННЕФТЕХИМПРОМА СССР": Тез. докл. - М., 1989. - С. 53-54. (соавт. В. Г. Бардов и др.).
3. Гигиеническая оценка спецодежды, применяемой при работах по добыче и транспортировке нефти и газа // Медицинские, социальные, экологические проблемы при добыче нефти и газа: Тез. докл. Всесоюзн. конф. - Надым, 1991. - С. 141-144. (соавт. П. В. Изотова, Г. М. Шмугер).
4. О токсичности ПВХ-пластизолов марок "С", "М", "Р", используемых для изготовления медицинских изделий // Врачебное дело. - 1991. - № 5. - С. 84-86. (соавт. В. Г. Бардов и др.).



Borisova I.V. Hygienic assesment of the new rubber materials with chloroprene caoutchouc and goods from them.

The dissertation for the Master Degree of Science (Medicine) on speciality 14.02.01- Hygiene, Medical Sciences, Bogomolets National Medical University, Kiev, 1996.

The hygienic regulations and regimes of exploitation for 10 new elastomers with chloroprene caoutchouc have been made. These materials can be used for production working clothes, rubber suits, sports and culture-domestics goods. The method of determination of main monomer of these elastomers - chloroprene - has been devised in water and water surroundings with the thin-layer chromatography and introduced in the practical medicine.

Борисова И.В. Гигиеническая оценка новых рецептур резин на основе хлоропреновых каучуков и изделий из них.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук по специальности 14.02.01. - Гигиена, медицинские науки Национальный медицинский университет имени А.А.Богомольца, Киев, 1996.

Установлены гигиенические регламенты и режим эксплуатации 10 новых эластомерных материалов на основе хлоропреновых каучуков, предназначенных для изготовления спецодежды, гидрокостюмов и товаров спортивно-туристического и культурно-бытового назначения. Разработан и внедрен в практику здравоохранения метод определения основного мономера изученных материалов - хлоропрена - в воде и водных средах с применением тонкослойной хроматографии.

Ключові слова: гуми, хлоропренові каучуки, хлоропрен, біологічна дія еластомерів.

Підп. до друку 22.01.96. Формат 60×84<sup>1/16</sup>. Папір  
 друк. № 2. Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 40  
 Умовн. фарбо-відб. 40. Облік-вид. арк. 40  
 Тираж 1000. Зам. № 6-270.



AB 34.318