

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

А.С. Олькова, Д.В. Будина,
А.С. Ярмоленко

ФГБОУ ВПО Вятский государственный гуманитарный
университет, 610005, г. Киров, Российская Федерация

Показана чувствительность гидробионтов к ПВХ пластикатам, убывающая в следующем ряду: инфузории *Paramecium caudatum* > бактериальная тест-система «Эколюм» > *Ceriodaphnia affinis* > *Daphnia magna*. На *Daphnia magna*, проявивших наибольшую жизнеспособность, показано, что водные экстракты из ПВХ пластикатов угнетают трофическую активность рачков, их способность к размножению и повышают смертность особей. Вероятной причиной таких эффектов стало присутствие в водных экстрактах фталатов. Поиск безопасных рецептур необходимо вести в направлении оптимального соотношения ПВХ-полимера, пластификатора и термостабилизатора, а также замены составляющих композиции на безопасные вещества.

Ключевые слова: токсичность, биотестирование, поливинилхлоридные пластикаты, пластификаторы, гидробионты.

Введение. Высокомолекулярные соединения (ВМС), представленные пластмассами, резинами, синтетическими волокнами, нашли широкое применение в быту, промышленности, медицине и других сферах жизни. Большинство ВМС в процессе использования контактируют с жидкими средами. При этом известно о возможности миграции вредных веществ, входящих в состав полимерных материалов, в жидкие и иные среды [1]. Это не только гигиеническая, но и природоохранная проблема. По окончании срока эксплуатации изделий из ВМС, они массово оказываются на свалках твердых бытовых отходов, где на них действуют факторы окружающей среды, в том числе дождевые и талые снеговые воды.

Поливинилхлоридные (ПВХ) пластикаты являются одними из наиболее востребованных ВМС. Имеются сведения об уровне их использования свыше 30 млн. т в год [2]. ПВХ пластикаты используются в качестве изоляционных материалов, защитных оболочек кабелей, химически стойких прокладочных или герметизирующих материалов, отделочных материалов, а также

для изготовления водопроводных труб, детских игрушек, тары для пищевых продуктов и других значимых для населения изделий. С этих позиций поиск наилучших рецептур для изготовления качественных и безопасных изделий из ПВХ пластикатов, является актуальным научно-практическим исследованием.

Целью нашей работы стала оценка токсичности поливинилхлоридных пластикатов методами биотестирования водных вытяжек из них с использованием гидробионтов различной систематической принадлежности для установления наиболее безопасной рецептуры.

ПВХ пластикаты представляют собой термопластичный материал, полученный переработкой поливинилхлоридной композиции, рецептура которой может корректироваться в зависимости от поставленных задач.

В литературе обсуждаются вопросы токсичности ПВХ пластикатов и их составляющих. В настоящее время остро стоят вопросы выбора стабилизаторов, наиболее эффективные из которых содержат тяжелые металлы, и пластификаторов, многие из которых обладают токсичными

Олькова Анна Сергеевна (Olkova Anna Sergeevna), кандидат технических наук, доцент кафедры экологии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет» (ВятГУ), руководитель группы биотестирования Научно-исследовательской экоаналитической лаборатории ВятГУ, 610005, г. Киров, morgan-abend@mail.ru

Будина Дарья Викторовна (Budina Darya Viktorovna), аспирант, ассистент кафедры химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет», 610005, г. Киров, budina_dashenka@mail.ru

Ярмоленко Александра Сергеевна (Yarmolenko Aleksandra Sergeevna), кандидат технических наук, доцент кафедры химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет», 610005, г. Киров, ecolab2@mail.com

свойствами и требуют химико-технологической доработки; миграция мономера винилхлорида на современном этапе исследования проблемы не считается фактором риска [3].

Материал и методы исследования. Для исследования были взяты образцы пластифицированного поливинилхлорида, приготовленного по разным технологическим рецептурам.

Образцы готовились путем поэтапного смешивания семи компонентов (табл. 1) в лабораторных условиях на диссольвере (смешивающее устройство). При этом контролировались следующие параметры: порядок ввода компонентов, влажность рабочей зоны, температура смеси, время смешивания, условная вязкость полученной пасты.

В итоге исследуемые ПВХ пластикаты принципиально отличались ПВХ-полимерной основой и количеством пластификатора ди(2-этилгексил)ортофталата (ДОФ), от доли которого зависит эластичность изделий. Из высокопластифицированного образца (ВПЛ) изготавливают мягкие изделия, из среднепластифицированного (СПЛ) – среднежесткие, из низкопластифицированного (НПЛ) – полужесткие.

Для установления степени токсичности изготовленных образцов, их измельчали и готовили водные вытяжки. Соотношение твердой и жидкой фаз 1:10, что рекомендовано аттестованными методиками биотестирования для исследования твердых отходов [4-7]. Одновременно моделировали воздействие холодных (20°C) и горячих

вод (70°C). В качестве контроля, а также экстрагирующей жидкости использовали артезианскую воду питьевого качества.

Токсичность вытяжек из измельченных образцов определяли по смертности и изменению плодовитости низших ракообразных (*Daphnia magna* Straus и *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg), а также экспресс-методами по хемотаксической реакции простейших (*Paramecium caudatum* Ehrenberg) и биолюминесценции бактериальной тест-системы «Эколюм» (*Escherichia coli* M-17) [4-7]. Для оценки безопасности образцов использовалась разработанная нами методика оценки изменения трофической активности *D. magna* [8].

Предварительно была установлена чувствительность используемых тест-объектов к стандартным токсикантам в соответствии с требованиями аттестованных методик.

Обработка результатов проведена стандартными методами математической статистики с помощью программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение. В экспресс-биотестах все образцы оказывали максимальный токсический эффект. В биотесте по *P. caudatum* индексы токсичности (Т) варьировали от 0,95 до 0,98, что соответствовало III группе токсичности «высокая степень токсичности». Биолюминесценция тест-системы «Эколюм» также угнеталась до значений Т 95, что по данной методике интерпретируется как «образец сильно токсичен». Следует отметить, что данные методики в качестве тест-функций предполага-

Таблица 1

Состав пластикатов

Наименование компонента	Класс опасности	Доля компонента в образце, %		
		НПЛ	СПЛ	ВПЛ
ПВХ-полимер эмульсионный пастообразующий, К=70*	3	-	62	55
ПВХ-полимер микросуспензионный пастообразующий, К=70*	3	57	-	-
ПВХ-полимер суспензионный экстендер	3	10	-	-
Пластификатор ди(2-этилгексил)ортофталат (ДОФ)	2	27	34	39
Регулятор вязкости (смесь непредельных углеводородов)	3	2,5	2,5	1,6
Эпоксидированное растительное масло	-	1,5	1,2	2,8
Комбинированная смазка (смесь сложнэфирных соединений)	-	1	0,5	0,7
Mg-Zn-термостабилизатор	-	0,8	0,5	0,6
Неорганические железоокисные пигменты, двуокись титана, хромофталь	2	0,2	0,3	0,3

Примечание: * - К - константа Финкентчера, характеризующая молекулярную массу полимера; НПЛ - низкопластифицированный образец, СПЛ - среднепластифицированный образец, ВПЛ - высокопластифицированный образец.

ют оценку не летальных эффектов, а функциональных показателей – хемотаксиса и биолюминесценции (экспозиция 30 мин.).

Особи *C. affinis* погибали в исследуемых средах в первые сутки опыта. Рачки *D. magna* оказались более устойчивыми и позволили дифференцировать образцы по степени безопасности. Результаты представлены в таблице 2.

Самым безопасным следует признать высокопластифицированный образец. Водная вытяжка из него приготовленная как «холодным», так и «горячим» способом не потребовала установления безвредной кратности разбавления, так как в кратковременном эксперименте (96 ч) не оказывала острого токсического действия на дафний. Однако, в долговременном эксперименте образец оказывал хроническое токсическое действие прежде всего по критерию гибели взрослых особей. При этом контакт ПВХ пластиката с холодной водой не угнетал плодовитости ракообразных, а с горячей – достоверно снижал показатель почти в 3 раза.

При тестировании низко- и среднепластифицированных образцов установлена их острая токсичность. Только при разбавлении исходных вытяжек (100%) в 2–4 раза дафнии выживали в течение четырех суток. Сохраняется тенденция увеличения токсичности при воздействии на ПВХ пластикат горячей воды. Для низкопластифицированного образца установлена безвредная кратность разбавления (БКР) вытяжки при 20°C равная 4, а при 70°C – 2, но при анали-

зе способности особей к размножению в данных вариантах наблюдается большее снижение плодовитости в вытяжке, приготовленной при нагревании.

Анализируя динамику смертности дафний на протяжении 24 дней, можно сделать вывод, что низкопластифицированный образец наиболее опасен, так как все рачки погибали в «холодной» вытяжке при её разбавлении в 4 раза, при разбавлении в 10 раз смертность также превышала допустимый критерий (рис. 1). В «горячей» вытяжке разбавление пробы в 10 раз позволило выжить большинству дафний на фоне снижения их плодовитости в 4,7 раза.

Контакт высокомолекулярных соединений с горячей водой в быту распространен. В то же время многие полимеры не рекомендуется использовать для горячих продуктов и жидкостей, что указывается производителем. В нашем эксперименте, направленном, в том числе, на выбор наиболее оптимальных рецептов пластика-тов, показано, что высокая температура может являться фактором увеличения токсичности ВМС. Вероятно, это связано с возрастанием скорости физико-химических процессов (диссоциация, растворение) при повышении температуры и, как следствие, миграцией некоторых компонентов в раствор. В работе [9] показано, что горячая вода усиливает миграцию из ПВХ-трубопроводов стабилизаторов на основе свинца.

Методом хроматомасс-спектрометрии определялись вещества, присутствующие в пробе,

Таблица 2

Характеристики водных вытяжек из ПВХ пластикатов, установленные в биотесте на *D. magna*

Вариант		Наличие острой токсичности (гибель за 96 часов)		Плодовитость за 24 дня		Гибель взрослых особей на 24 день, %		БКР**	
		20 °C	70 °C	20 °C	70 °C	20 °C	70 °C	20 °C	70 °C
Контроль		-	-	13,5±1,5		0		-	
НПЛ	100	+	+	0	0	-	-	4	2
	50	+	-	0	6,0±5,2	-	100	-	-
	25	-	-	3,5±1,1*	2,6±0,8*	100	36,7	-	-
	10	-	-	9,9±4,0	2,9±1,3*	23,3	10	-	-
СПЛ	100	+	+	0	0	-	-	2	4
	50	-	+	9,0±0,4*	0	20	-	-	-
	25	-	-	7,4±2,5*	5,6±2,2*	3,3	40	-	-
	10	-	-	6,8±1,1*	3,9±2,3*	0	16,7	-	-
ВПЛ	100	-	-	16,6±3,0	4,8±1,1*	40	90	-	-

Примечание: * - отличия достоверны по сравнению с контролем; **БКР - безвредная кратность разбавления.

которые могли вызвать токсичность. Анализ проводился на газовом хроматографе-масс-спектрометре DSQ. Спектры расшифровывались по библиотеке масс-спектрометрических спектров NIST (международный институт стандартов и эталонов) [10].

Все пики хроматограмм были проанализированы. Большинство из них характеризовали фазу внутри колонки [11]. При анализе вытяжек, приготовленных при 70°C, были пики, отличающиеся от фазы. Пример такого пика для среднепластифицированного образца представлен на рисунке 2, время выхода – 15,3 минут.

Данный пик относится к классу фталатов – диизобутилфталат с совпадением по библиотеке NIST 95,6% (синонимы: Phthalic acid, diisobutyl ester, Diisobutylester kyseliny ftalove). В составе композиции, составленной для приготовления ПВХ-пластизолей, источником данного вещества, по всей видимости, послужил ди(2-этилгексил)ортофталат, иначе – пластификатор ДОФ. Он относится ко 2-му классу опасности, поэтому в небольших концентрациях угнетает живые организмы. В ряде исследований доказана репродуктивная токсичность таких пластификаторов [12-14].

Для других образцов были получены аналогичные результаты. При этом в вытяжках, приготовленных при температуре 20°C, фталаты не обнаруживались.

Таким образом, не все компоненты ПВХ пластизолей после перевода их в ПВХ пластикаты посредством проведения реакций полимеризации (желатинизации) подвержены миграции в водную среду. Имеет место экстракция пластификатора ДОФ, так как данный компонент в процессе полимеризации не подвергается химическо-

му связыванию с молекулами полимера, а удерживается внутри образовавшегося пластика вандерваальсовыми электростатическими силами. В литературе имеются данные о том, что пластификаторы могут мигрировать в процессе эксплуатации изделий из ПВХ на их поверхность, увлекая за собой и другие ингредиенты компози-

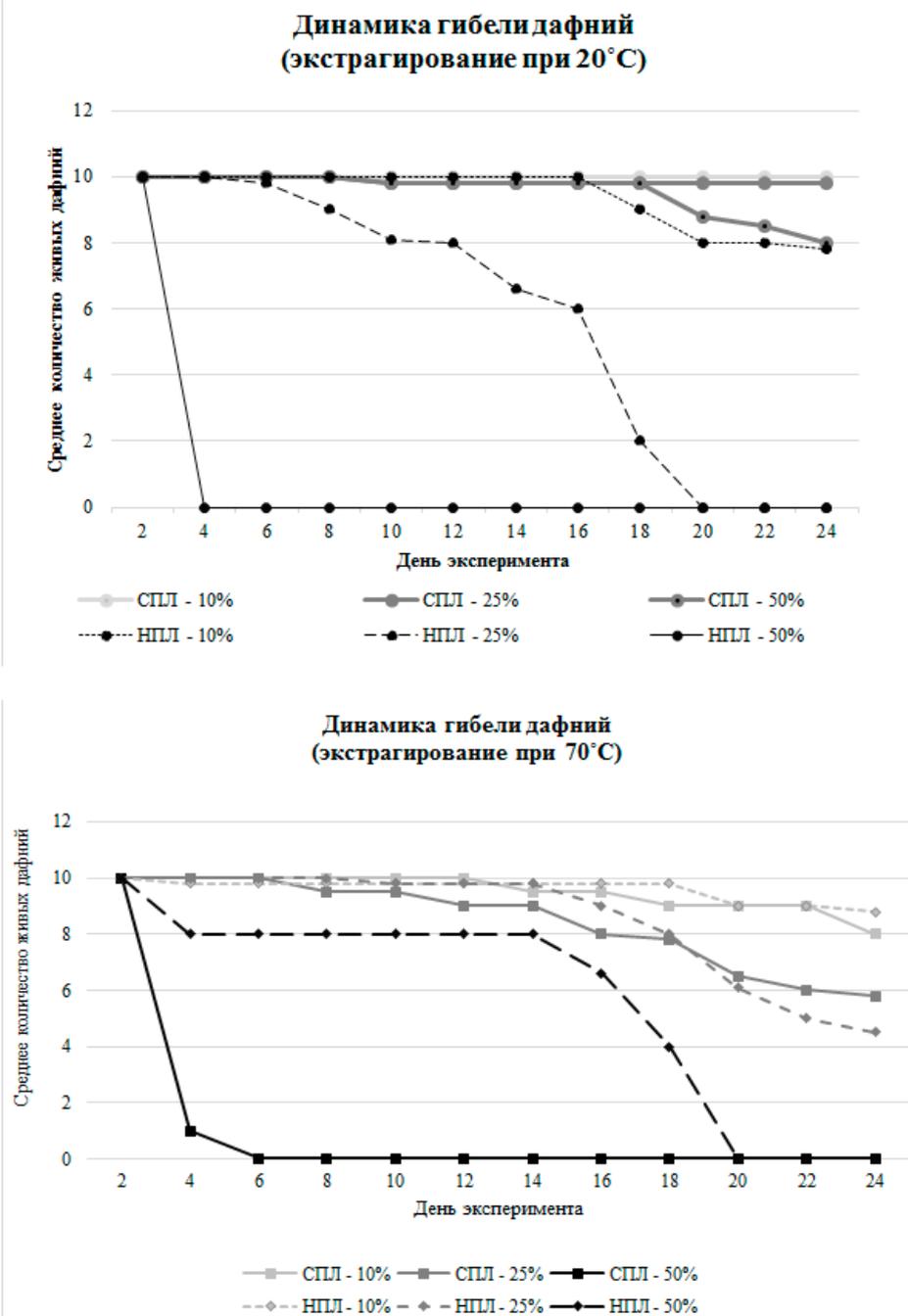


Рис. 1. Динамика гибели *D. magna* в водных экстрактах пластикаторов. По оси абсцисс: день эксперимента. По оси ординат: среднее количество живых дафний в тестируемом варианте. Примечание: «СПЛ-10%» и т.п. означает вид образца и степень разбавления водной вытяжки, %.

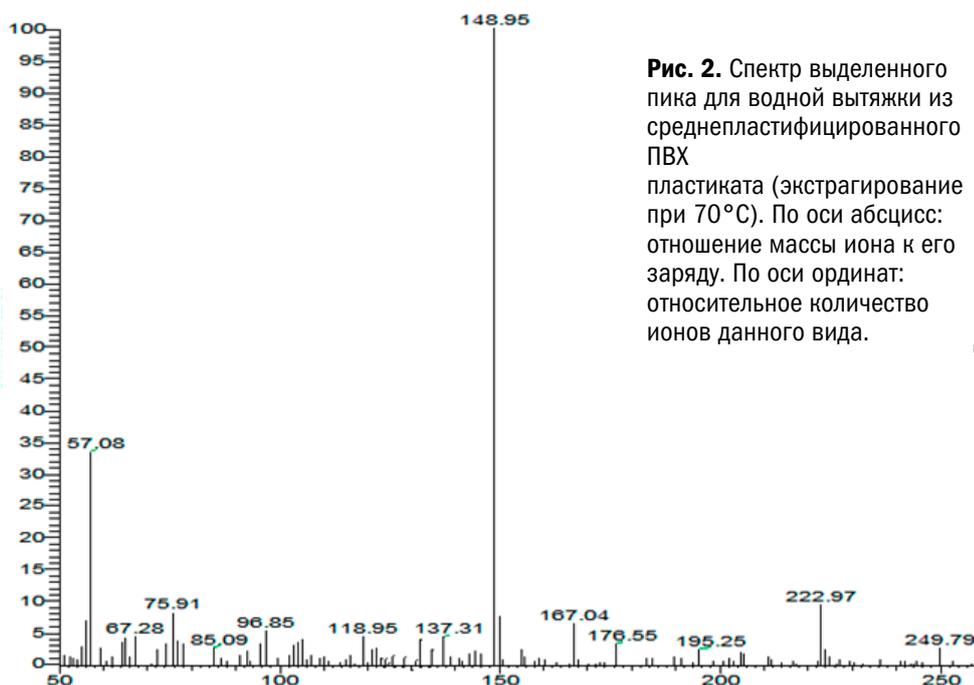


Рис. 2. Спектр выделенного пика для водной вытяжки из среднепластифицированного ПВХ пластиката (экстрагирование при 70°С). По оси абсцисс: отношение массы иона к его заряду. По оси ординат: относительное количество ионов данного вида.

мерение оптической плотности тестируемых растворов непосредственно после кормления и на следующий день перед очередным кормлением. Использовался прибор «ИПС-03» (измеритель плотности суспензии, разработчик Григорьев Ю. С.), специально предназначенный для регистрации подобных параметров. Затем рассчитывали угнетение трофической активности по сравнению с контрольными вариантами (табл. 3). Показатель представлен для проб, где гибели рачков в течение

данного эксперимента не было.

данного эксперимента не было. В тестируемых вариантах максимальное угнетение трофической активности закономерно оказывали пробы с максимальным содержанием исходной вытяжки (50%). В целом эксперимент подтвердил выявленные тенденции и перспективность показателя при доработке критериев токсичности.

Опытным путем установлено, что рецептуры с большим содержанием пластификатора являются менее токсичными, несмотря на потенциальную опасность ДОФ. Вероятно, это объясняется тем, что высокопластифицированные пластикаты являются более термостабильными по сравнению с их низкопластифицированными образцами. Образовавшиеся в результате термодеструкции продукты распада (соединения хлора, например, хлороводород) могут на время задерживаться в матрице низкопластифицированных пластикатов, затем мигрировать в водную среду, оказывая токсическое действие.

Оценка безопасности ПВХ пластикатов также проведена по степени угнетения трофической активности низших ракообразных. Для точного определения объема выедания водорослей *Scenedesmus quadricauda* проводили из-

мерение оптической плотности тестируемых растворов непосредственно после кормления и на следующий день перед очередным кормлением. Использовался прибор «ИПС-03» (измеритель плотности суспензии, разработчик Григорьев Ю. С.), специально предназначенный для регистрации подобных параметров. Затем рассчитывали угнетение трофической активности по сравнению с контрольными вариантами (табл. 3). Показатель представлен для проб, где гибели рачков в течение

данного эксперимента не было. В тестируемых вариантах максимальное угнетение трофической активности закономерно оказывали пробы с максимальным содержанием исходной вытяжки (50%). В целом эксперимент подтвердил выявленные тенденции и перспективность показателя при доработке критериев токсичности.

Заключение. Проведенные исследования показали, что из поливинилхлоридных пластикатов возможна миграция вредных веществ в окружающую среду, прежде всего пластификаторов. При этом наиболее безопасным оказался высокопластифицированный образец. Чувствительность используемых тест-организмов к водным вытяжкам из ПВХ пластикатов представлена следующим рядом: инфузории *Paramecium caudatum* > бактериальная тест-система «Эколюм» > *Ceriodaphnia affinis* > *Daphnia magna*. В биотестах на *D. magna*, проявивших наибольшую устойчивость, показано, что во-

Таблица 3

Данные по угнетению трофической активности *D. magna* в вытяжках (20°С) тестируемых образцов по сравнению с контролем, %

Вариант (доля исходной вытяжки)	НПЛ	СПЛ	ВПЛ
10%	15	44,4	20
25%	38,6	33,3	45
50%	80	56	95,6

Примечание: отличия достоверны по сравнению с контролем.

дные экстракты из ПВХ пластикутов угнетают трофическую активность рачков, их способность к размножению и повышают смертность особей в течение хронического эксперимента.

Повышение температуры создает условия для экстракции из пластикутов токсичных

веществ. Поиск безопасных рецептур необходимо вести в направлении оптимального соотношения ПВХ-полимера, пластификатора и термостабилизатора, а также замены составляющих композиции на безопасные вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шефтель В. О. Вредные вещества в пластмассах: Справочник. М.: Химия; 1991.
2. Гришин А. Н., Гуткович А. Д., Шебырев В. В. Современные тенденции развития производства ПВХ. Пластикс. 2004; 1: 29-33.
3. Басалаева Л. В., Шафран Л. М., Пресняк И. С., Копа М. Р. Поливинилхлорид на транспорте: назначение, физико-химические и гигиенические свойства, горение. (Обзор литературы и материалов собственных исследований). Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008; 2 (12): 87-97.
4. ФР.1.39.2007.032Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости цериодафний. М.: Акварос; 2007.
5. ФР.1.39.2007.032Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. М.: Акварос; 2007.
6. ФР.1.31.2005.01882 (ред. 2010). Методика определения токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер». С.-Пб.: ООО «СПЕКТР-М»; 2010.
7. ПНД Ф Т 14.1.2:3:4.11-04; 16.1:2.3:3.8-Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению интенсивности бактериальной биолюминесценции тест-системой «Эколюм»; 2010.
8. Олькова А. С. Поиск информативных тест-функций *Daphnia magna* при биотестировании компонентов окружающей среды. В кн. Биосистема: от теории к практике. Сборник тезисов. Пушкино. 2013; 92-94.
9. Катаева С. Е. Кинетика миграции стабилизаторов на основе свинца из поливинилхлоридных труб. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2013; 3 (63): 24-28.
10. Mass Spectral Library (NIST 2005). National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, USA; 2005.
11. Mc Lafferty, F.W. Interpretation of mass spectra. Mill Valley: University Science; 1993: 371.
12. Kohn MC, Parham F, Masten SA, et al. Letter: human exposure estimates for phthalates. Environmental Health Perspectives. 2000; 108 (10): 440-441.
13. Latini G., De Felice C., Verrotti A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health review. Reproductive Toxicology. 2004; 19 (1): 27-33.
14. Salazar V., Castillo C., Ariznavarreta C., Camprón R., Tresguerres J.A.F. Effect of oral intake of dibutyl phthalate on reproductive parameters of Long Evans rats and prepubertal development of their offspring. Toxicology. 2004; 205 (2): 131-137.
15. Шефтель В. О., Катаева С. Е. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. М.: Химия; 1978.
16. Group E. Environmental fate and aquatic toxicology studies on phthalate esters. Environmental Health Perspectives. 1996; 65: 337.

REFERENCES:

1. Sheftel' V.O. Hazardous substances in plastics. M.: Khimiya; 1991 (in Russian).
2. Grishin A.N., Gutkovich A.D., Shebyrev V.V. Current trends in the production of PVC. Plastik. 2004; 1: 29-33 (in Russian).
3. Basalaeva L.V., Shafran L.M., Presnyak I.S., Kopa M.R. Polyvinyl chloride on transport: purpose, physico-chemical and hygienic properties, burning. (Review of the literature and their own research materials). Aktual'nye problemy transportnoy meditsiny. 2008; 2 (12): 87-97 (in Russian).
4. FR.1.39.2007.032Method of determining the toxicity of water and aqueous extracts from soils, sewage sludge, waste by mortality and fertility change *Daphnia magna*. Moscow: Akvaros; 2007 (in Russian).
5. FR.1.39.2007.032Method of determining the toxicity of water and aqueous extracts from soils, sewage sludge, waste by mortality and fertility change *Daphnia magna*. Moscow: Akvaros; 2007 (in Russian).
6. FR.1.31.2005.01882 (ed. 2010). Method of determining the toxicity of soils, sediment and sewage sludge by rapid method using the device "Biotester". Saint Petersburg: OOO "SPEKTR-M"; 2010 (in Russian).
7. PND FT 14.1.2:3:4.11-04; 16.1:2.3:3.8-Method of determining the toxicity of water and aqueous extracts from soils, sewage sludge and waste by changes in the intensity of bacterial bioluminescence test system "Ekolum"; 2010 (in Russian).
8. Olkova A.S. Search informative test-functions of *Daphnia magna* in bioassay with environmental components. In: Biosistema: ot teorii k praktike. Sbornik tezisov. Pushchino. 2013; 92-94 (in Russian).
9. Kataeva S.E. The kinetics of the migration of stabilizers containing lead, out of polyvinylchloride pipes. Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. 2013; 3 (63): 24-28. (in Russian)
10. Mass Spectral Library (NIST 2005). National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, USA; 2005.
11. Mc Lafferty, F.W. Interpretation of mass spectra. Mill Valley: University Science; 1993: 371.
12. Kohn MC, Parham F., Masten S.A. Letter: human exposure estimates for phthalates. Environmental Health Perspectives. 2000; 108 (10): 440-441.
13. Latini G., De Felice C., Verrotti A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health review. Reproductive Toxicology. 2004; 19 (1): 27-33.
14. Salazar V., Castillo C., Ariznavarreta C., Camprón R., Tresguerres J.A.F. Effect of oral intake of dibutyl phthalate on reproductive parameters of Long Evans rats and prepubertal development of their offspring. Toxicology. 2004; 205 (2): 131-137.
15. Sheftel' V.O., Kataeva S.E. The migration of hazardous chemicals from polymeric materials. M.: Khimiya; 1978 (in Russian).
16. Group E. Environmental fate and aquatic toxicology studies on phthalate esters. Environmental Health Perspectives. 1996; 65: 337.

A.S.Olkova, D.V.Budina, A.S. Yarmolenko

TOXICITY ASSEMENT OF POLYVINYLCHLORIDE PLASTIKATES USING BIO TESTING METHODS

Vyatka State University of Humanities, 610005 Kirov, Russian Federation

Sensitivity of hydrobionts to PVC plasticates decreasing in the following series: infusoria *Paramecium caudatum* > bacterial test-system «Ecolum» > *Ceriodaphnia affinis* > *Daphnia magna* is demonstrated. It was shown on the example of *Daphnia magna* manifesting the highest viability that water extracts of PVC plasticates inhibit the trophic activity of crustaceans, their reproductive power and increase species mortality. It is probable that those effects are caused by the presence of phthalates in water extractions. The search for safe formulations should be directed towards finding an optimal correlation between PVC polymer, plasticizer and heat stabilizer and replacement of composition ingredients with safe substances as well.

Keywords: toxicity, bio testing, polyvinyl chloride plasticates, plasticizers, hydrobionts.

Материал поступил в редакцию 09.02.2015 г.