



Гигиеническая оценка вторичного переработанного полимерного материала для возможного использования в производстве детских товаров

Н.К. Барсукова, О.А. Чумичева, Л.Г. Надёжина

ФГАУ «Национальный медицинский исследовательский центр здоровья детей» Минздрава России, Ломоносовский пр., д. 2, стр. 1, г. Москва, 119296, Российская Федерация

Резюме

Введение. Одной из актуальных гигиенических задач является изучение возможностей использования вторичного полимерного сырья, полученного в результате повторной переработки материала, при производстве современных товаров детского ассортимента и обеспечение их химической безопасности. Вторичное полимерное сырье – это вышедшие из употребления изделия и промышленные отходы из первичных полимеров, частично утратившие свои свойства, но сохранившие свои технологические характеристики, которые обеспечивают возможность их повторного использования в виде сырья. В международной практике уже реализуется ряд значимых инициатив по применению вторичного полимерного сырья при производстве товаров для детей и подростков.

Цель работы – гигиеническая оценка безопасности вторичного переработанного полимерного материала, используемого для изготовления детских товаров, в том числе игрушек.

Материал и методы. Исследованы 96 образцов из первичного полимерного сырья и вторично переработанных полимерных материалов, изготовленных на основе полиэтилентерефталата и полиэтилена высокой плотности. Проведено 4186 испытаний по 31 методике. Использованы санитарно-химические, токсиколого-гигиенические, органолептические и физико-гигиенические методы.

Результаты. Получены результаты сравнительного исследования образцов из первичного сырья и вторично переработанных полимерных материалов по определению:

- миграции 48 летучих и среднелетучих органических соединений в воздухе климатических камер и в водной модельной среде;
- миграции металлов – кадмия, свинца, хрома, мышьяка, селена, бария, сурьмы, ртути в дистиллированную воду;
- токсиколого-гигиенических показателей (индекс токсичности) в воздухе климатических камер и в водных вытяжках;
- органолептических показателей (запах образца, запах и привкус водной вытяжки);
- изменения pH и перманганатной окисляемости в водных вытяжках;
- стойкости окраски образцов к действию слюны и пота.

При стандартных условиях пробоподготовки и во всех аггравированных условиях (увеличение температуры, времени экспозиции и т. д.) они не превышают нормативных значений, а в ряде случаев были ниже чувствительности методов определения. Различий в результатах исследования образцов из первичного и вторично переработанного полимерного сырья не установлено.

Заключение. Исследованные образцы из вторично переработанных материалов (полиэтилентерефталата и полиэтилена высокой плотности) являются химически стабильными, что позволяет их рекомендовать для применения в производстве товаров для детей и подростков на равных условиях с первичным полимерным сырьем.

Ключевые слова: гигиеническая оценка, товары для детей, первичные и вторично переработанные полимерные материалы, санитарно-химические исследования, физико-гигиенические исследования, токсиколого-гигиенические исследования.

Для цитирования: Барсукова Н.К., Чумичева О.А., Надёжина Л.Г. Гигиеническая оценка вторичного переработанного полимерного материала для возможного использования в производстве детских товаров // Здоровье населения и среда обитания. 2022. Т. 30. № 11. С. 47–53. doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-11-47-53>

Сведения об авторах:

✉ **Барсукова** Наталья Константиновна – к.м.н., заведующая лабораторией комплексных проблем гигиенической оценки и экспертизы; e-mail: barsukova.nk@nczd.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8716-4806>.

Чумичева Ольга Алексеевна – канд. биол. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории комплексных проблем гигиенической оценки и экспертизы; e-mail: olgachumicheva@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0662-2954>.

Надёжина Людмила Геннадьевна – ведущий специалист лаборатории комплексных проблем гигиенической оценки и экспертизы; e-mail: lnadiezhdina@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0311-8621>.

Информация о вкладе авторов: концепция и дизайн исследования: Барсукова Н.К.; Чумичева О.А.; сбор и обработка материала: Надёжина Л.Г.; анализ и интерпретация результатов: Барсукова Н.К., Надёжина Л.Г. Все авторы ознакомились с результатами работы и одобрили окончательный вариант рукописи.

Соблюдение этических стандартов: исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Финансирование: исследование проведено без спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Статья получена: 08.06.22 / Принята к публикации: 03.11.22 / Опубликовано: 29.11.22

Hygienic Assessment of Recycled Polymers for Their Potential Use in the Manufacturing of Children's Products

Nataliya K. Barsukova, Olga A. Chumicheva, Ludmila G. Nadiezhdina

National Medical Research Center for Children's Health,

Bldg 1, 2 Lomonosovsky Avenue, Moscow, 119296, Russian Federation

Summary

Background: At present, one of the critical hygienic tasks is to study the potentials of using recycled polymer materials in the manufacturing of modern children's products and ensuring their chemical safety. Secondary polymer materials are various polymer wastes that have lost their consumer properties but have retained their technological characteristics enabling their reuse as raw materials. A number of significant initiatives on the use of recycled polymers in the production of goods for children and adolescents are already being implemented worldwide.

Objective: To assess safety of recycled polymer materials used for the manufacturing of children's products, including toys.

Materials and methods: We studied 96 samples of primary and recycled polymer materials based on polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by performing 4,186 tests using 31 chemical, physical, organoleptic, and toxicology methods.

Results: We obtained the results of a comparative study of primary and recycled polymer materials that included determination of migration of 48 volatile and semivolatile organic compounds to the air of environmental (climate) chambers and

an aqueous model environment; migration of cadmium, lead, chromium, arsenic, selenium, barium, antimony, and mercury into distilled water; toxicity indices in the air of climate chambers and in aqueous extracts; organoleptic parameters (odor of the sample, odor and taste of the aqueous extract); changes in pH and permanganate index of aqueous extracts, and color fastness to saliva and sweat. Under standard conditions of sample preparation and under all aggravated conditions (e.g., high temperature, long-term exposure, etc.), nonconforming products were not found; in some samples, the levels of chemicals tested were below the limits of detection. We observed no differences between the results of testing primary and recycled polymer materials.

Conclusions: We established that the tested samples of recycled polymers based on polyethylene terephthalate and high-density polyethylene are chemically stable and can therefore be recommended for use in the manufacturing of products for children and adolescents on equal terms with primary polymer materials.

Keywords: hygienic assessment, children's products, primary and secondary recycled polymers, chemical testing, physical testing, toxicity testing.

For citation: Barsukova NK, Chumicheva OA, Nadiezhina LG. Hygienic assessment of recycled polymers for their potential use in the manufacturing of children's products. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2022;30(11):47–53. (In Russ.) doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-11-47-53>

Author information:

✉ Nataliya K. Barsukova, Cand. Sci. (Med.), Head of the Laboratory of Complex Problems of Hygienic Assessment and Expertise; e-mail: barsukova.nk@nczd.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8716-4806>.

Olga A. Chumicheva, Cand. Sci. (Biol.), Leading Researcher, Laboratory of Complex Problems of Hygienic Assessment and Expertise; e-mail: olgachumicheva@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0662-2954>.

Ludmila G. Nadiezhina, Leading Researcher, Laboratory of Complex Problems of Hygienic Assessment and Expertise; e-mail: lnadiezhina@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0311-8621>.

Author contributions: study conception and design: Barsukova N.K., Chumicheva O.A.; data collection and processing: Nadiezhina L.G.; analysis and interpretation of results: Barsukova N.K., Nadiezhina L.G. All authors reviewed the results and approved the final version of the manuscript.

Compliance with ethical standards: Ethics approval was not required for this study.

Funding: The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Received: June 8, 2022 / Accepted: November 3, 2022 / Published: November 29, 2022

Введение. Огромная масса твердых бытовых отходов скапливается в мегаполисах и на территориях, прилегающих к крупным городам. На жителя мегаполиса в среднем приходится 250–300 кг твердых отходов в год, из них 10–15 % составляют полимерные, доля которых непрерывно возрастает [1]. Все большую обеспокоенность вызывает образование пластиковых пятен в океанах [2–7].

Однако основная масса полимерных отходов может быть использована как вторичное переработанное сырье и подвергнута рециклингу [8]. Уже сегодня производителям при проектировании новой продукции необходимо выбирать сырье с возможностью вторичной переработки и утилизации. Использование вторичных переработанных полимерных материалов в качестве новой ресурсной базы — одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. В международной практике уже реализуется ряд значимых инициатив по применению вторичного сырья при производстве товаров детского ассортимента, в том числе игр и игрушек [9–23].

В соответствии со «Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года»¹ основным направлением действий является использование вторичного сырья для производства новой продукции, в том числе товаров детского ассортимента.

Это вызывает необходимость разработки новых технологий по переработке вторичных полимерных материалов, рекомендаций по его использованию в России и проведения научно-исследовательских работ для определения миграции токсических веществ при использовании вторичного переработанного полимера.

Обеспечение химической безопасности современных полимерных материалов, используемых для изготовления товаров детского ассортимента, как на основе первичного сырья, так и из вторично

переработанных полимеров является одной из актуальных гигиенических задач.

В НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГАУ «НМИЦ здоровья детей» Минздрава России разработаны научно-методические подходы к гигиенической оценке химической безопасности современных полимерных материалов [24] и проведены исследования по гигиенической оценке вторичных переработанных полимерных материалов из полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), используемых для изготовления товаров детского ассортимента, в том числе игр и игрушек.

Цель: гигиеническая оценка безопасности вторично переработанного полимерного материала, используемого для изготовления детских товаров, в том числе игрушек.

Задачи исследования:

— сравнительная гигиеническая оценка образцов полимерных материалов, изготовленных из первичного и вторично переработанного сырья при стандартных условиях испытаний, в соответствии с действующей нормативно-методической документацией;

— сравнительная гигиеническая оценка исследуемых образцов при аггравированных условиях испытаний.

Материалы и методы. Проведены исследования по сравнительной гигиенической оценке 96 образцов полимерных материалов, в том числе 48 образцов были изготовлены из первичного полимерного сырья (контрольные образцы) и 48 образцов — из вторично переработанных полимерных материалов (опытные образцы).

При производстве вторичных переработанных полимерных материалов использовалось сырье из ПЭТ и ПЭВП.

В исследованиях использовались следующие методы испытаний образцов:

— санитарно-химические, включая миграцию 56 летучих и среднелетучих органических

¹ Распоряжение Правительства Российской Федерации № 84-р от 25 января 2018 г. «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года».

соединений, металлов в водную и воздушную модельные среды и определение перманганатной окисляемости водной вытяжки;

– токсиколого-гигиенические – индекс токсичности;

– органолептические – запах образца, запах и привкус водной вытяжки;

– физико-гигиенические – определение изменения рН водной вытяжки (ΔpH) и оценка устойчивости полимерных материалов, окрашенных в массе к растворам, имитирующим пот и слюну.

Санитарно-химические показатели контрольных и опытных образцов определялись в водной и воздушной модельных средах в стандартных условиях²: в водной вытяжке при насыщенности 1 см² образца на 2 см³ дистиллированной воды, температуре $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, экспозиции 3 часа; в воздушной модельной среде при насыщенности 0,1–1,0 м² образца на 1 м³ воздуха климатической камеры, температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, воздухообмене 1,0 об/ч, экспозиции 24 часа.

Для выявления риска миграции химических веществ из вторично переработанных полимерных материалов опытные образцы дополнительно исследовались в аггравированных условиях:

– при увеличении температуры воздуха в климатической камере до $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и температуры водной вытяжки до $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$.

– при увеличении времени экспозиции водной вытяжки до 24 часов;

– в 2 модельных средах: воздушной и водной для образцов, которые в соответствии с нормативно-методическими документами испытываются только в водной или только в воздушной средах;

– в физиологических растворах: подкисленном (рН 4) и подщелоченном (рН 9).

Определение санитарно-химических, токсиколого-гигиенических, органолептических и физико-гигиенических показателей проводилось в соответствии с утвержденной нормативно-методической документацией³.

Статистическая обработка проводилась при помощи программ SPSS 19, Excel, сравнение выборок проводилось по критерию Стьюдента, рассчитывались средние значения (M), стандартное отклонение, стандартная ошибка среднего (m). Различия считались значимыми, если значение ошибки не превышало 5 % ($p < 0,05$).

Результаты. Исследования проводились на соответствие требованиям безопасности⁴.

Миграция вредных летучих и среднелетучих органических соединений: *ацетальдегида, ацетона, гексана, гептана, этилацетата, метилацетата, бутилацетата, спирта метилового, спирта этилового, спирта бутилового, спирта пропилового, спирта изобутилового, спирта изопропилового, бензола, толуола, этилбензола, ксилолов (смесь изомеров), стирола, α -метилстирола, бензальдегида, изопропилбензола, метилметакрилата, метилакрилата, бутилакрилата, этилакрилата, изобутилакрилата, бутилметакрилата, диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата,*

диоктилфталата, бутилбензилфталата, бис-2-этилгексилфталата, винилацетата, капролактама, гексаметилендиамина, этиленгликоля – в воздухе климатических камер и в дистиллированной воде, *металлов – кадмия, свинца, хрома, мышьяка, селена, бария, сурьмы, ртути* при стандартных условиях пробоподготовки и во всех аггравированных условиях (увеличение температуры, времени экспозиции и т. д.) не превышает нормативных значений, а в ряде случаев была ниже чувствительности методов определения. Различий в результатах исследования контрольных и опытных образцов не установлено.

Особое внимание уделяли уровню миграции формальдегида и фенола, так как ранее проведенные институтом исследования показали, что эти вещества являются приоритетными загрязнителями в товарах детского ассортимента.

Анализ полученных результатов исследования при стандартных условиях пробоподготовки в воздухе климатической камеры показал, что концентрации формальдегида и фенола находятся в пределах чувствительности прибора до 0,002 мг/м³ и до 0,001 мг/м³ соответственно. Показатели индекса токсичности в воздухе климатической камеры составляют от 98,4 до 106,8 % из образцов, изготовленных из первичного полимерного сырья, и 94,7–110,0 % из образцов, изготовленных вторично переработанных материалов.

В водной вытяжке концентрация формальдегида из контрольных образцов составляет от менее 0,02 до $0,022 \pm 0,006$ мг/дм³, из опытных образцов от менее 0,02 до $0,025 \pm 0,006$ мг/дм³. Концентрация суммы общих фенолов в водной вытяжке из контрольных образцов находится в диапазоне от $0,007 \pm 0,002$ до $0,064 \pm 0,006$ мг/дм³, из опытных образцов – от $0,005 \pm 0,001$ до $0,020 \pm 0,002$ мг/дм³. Показатели индекса токсичности в водной вытяжке из образцов на основе первичного полимерного сырья составляют от 88,2 до 112,5 %, из образцов на основе вторично переработанного полимерного материала – от 92,7 до 109,4 % (табл. 1).

Санитарно-химические показатели – формальдегид, фенол, сумма общих фенолов, токсикологические показатели – индекс токсичности в воздушной и водной среде при стандартных условиях пробоподготовки не выявили существенных различий между первичным и вторично переработанным полимерным сырьем. Все показатели соответствуют нормативным требованиям и не превышают предельно допустимых значений.

Результаты сравнительного исследования образцов из первичных и вторично переработанных полимерных материалов при стандартных условиях пробоподготовки по определению органолептических показателей, изменению рН, перманганатной окисляемости, стойкости окраски к действию слюны и пота не превышают требований безопасности⁴ (табл. 2).

Анализ органолептических показателей (запах и привкус образцов и водных вытяжек) показал,

² МУК 4.1/4.3.2038–05 «Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек»: Методические указания. Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 51 с.

³ «Перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований Технического регламента Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011)».

⁴ Решение Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 г. № 798 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности игрушек». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12090423/> (дата обращения: 10.04.2022).

Таблица 1. Результаты сравнительного исследования образцов из первичного и вторично переработанного полимерного сырья в воздухе климатической камеры и в водной вытяжке при стандартных условиях пробоподготовки**Table 1.** Results of the comparative study of samples of primary and recycled polymer materials in the air of the environmental test chamber and in the aqueous extract under standard conditions of sample preparation

Показатели / Indicators	Значение / Measured value, $M \pm m$		Норматив / Standard ($\leq$)
	Первичное сырье / Primary raw materials	Вторичное переработанное сырье / Recycled raw materials	
Воздух климатической камеры / Air of the environmental chamber			
Индекс токсичности / Toxicity index, %	98,4–106,8	94,7–110,0	80–120
Формальдегид, мг/м³ / Formaldehyde, mg/m³	< 0,002	< 0,002	0,003
Фенол, мг/м³ / Phenol, mg/m³	< 0,001	< 0,001	0,003
Водная вытяжка / Aqueous extract			
Индекс токсичности / Toxicity index, %	88,2–112,5	92,7–109,4	70–120
Формальдегид, мг/дм³ / Formaldehyde, mg/dm³	< 0,02–0,022 ± 0,006	< 0,02–0,025 ± 0,006	0,1
Сумма общих фенолов, мг/дм³ / Total phenols, mg/dm³	0,007 ± 0,002 ... 0,064 ± 0,006	0,005 ± 0,001 ... 0,020 ± 0,002	0,1

Таблица 2. Результаты сравнительного исследования образцов из первичного и вторично переработанного полимерного сырья в водной вытяжке при стандартных условиях пробоподготовки**Table 2.** Results of the comparative study of samples of primary and recycled polymer materials in an aqueous extract under standard conditions of sample preparation

Показатели / Indicators	Значение / Measured value		Норматив / Standard ($\leq$)
	Первичное сырье / Primary raw materials	Вторичное переработанное сырье / Recycled raw materials	
Запах образца, балл / Sample odor, score	0	0	1–2
Запах водной вытяжки, балл / Odor of the aqueous extract, score	0	0	1–2
Привкус водной вытяжки, балл / Taste of the aqueous extract, score	0	0	1
Изменение pH (Δ pH), ед. pH / pH change, Δ pH, units	0,14–0,98	0,34–0,93	$\pm$ 1,0
Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л / Permanganate index, O ₂ , mg/L	< 0,25–2,02	< 0,25–1,98	5,0
Стойкость к действию слюны, пота / Color fastness to saliva and sweat	Окраска устойчива / Colorfast	Окраска устойчива / Colorfast	Стойко / Colorfast

что как контрольные, так и опытные образцы не являлись источником ощутимого постороннего запаха и привкуса.

Анализ интегральных показателей (изменение величины pH и перманганатная окисляемость водных вытяжек), которые дают возможность оценить общее количество мигрирующих веществ из образцов, не выявил существенных различий между контрольными и опытными образцами.

Показатель стойкости к действию слюны и пота одинаково устойчив в контрольных и опытных образцах.

Таким образом, проведенные сравнительные испытания контрольных и опытных образцов по санитарно-химическим (56 веществ), токсиколого-гигиеническим, органолептическим, физико-гигиеническим показателям при стандартных условиях в соответствии с действующими нормативно-методическими документами выявили, что значения этих показателей не превышают нормативные требования⁵ и свидетельствуют о возможном использовании вторично переработанных полимерных ПЭТ и ПЭВП материалов при производстве игрушек.

Опытные и контрольные образцы также исследовались и в аггравированных условиях при увеличении температуры в климатической камере до 40 °С и водной вытяжки до 80 °С, так как уве-

личение температуры испытательного раствора от (20 $\pm$ 2) °С до (37 $\pm$ 2) °С может увеличивать в 1,4–4,0 раза миграцию фенола и в 1,4–8,6 раза миграцию формальдегида⁶.

При увеличении температуры в климатической камере до 40 °С концентрация формальдегида не увеличивается и находится в пределах чувствительности прибора – 0,002 мг/м³. Концентрация фенола из контрольных образцов находится в диапазоне от менее 0,001 до 0,0022 $\pm$ 0,0002 мг/м³, из опытных образцов концентрация фенола увеличивается до 0,0026 $\pm$ 0,0003 мг/м³, но находится в пределах нормативного значения. Показатели индекса токсичности в воздухе климатической камеры при аггравации составляют – от 101,3 до 108,9 % из контрольных образцов и 102,1–110,7 % из опытных образцов.

При увеличении температуры водной вытяжки до 80 °С концентрация формальдегида из контрольных образцов находится в диапазоне от менее 0,02 до 0,024 $\pm$ 0,006 мг/дм³, из опытных образцов – от менее 0,02 до 0,028 $\pm$ 0,007 мг/дм³. При этих же условиях концентрация суммы общих фенолов из контрольных образцов составляет от менее 0,005 до 0,083 $\pm$ 0,008 мг/дм³, из образца вторичного переработанного полимерного материала – менее 0,005 до 0,085 $\pm$ 0,009 мг/дм³. Показатели индекса токсичности в водной вытяжке образцов,

⁵ Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек».

⁶ Кучма В.Р., Барсукова Н.К., Маркелова С.В. Игрушки, игры и предметы для детского творчества: гигиеническая безопасность: проблемы и пути решения. Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2011. 128 с.

изготовленных из первичного полимерного сырья, составляют от 81,6 до 109,0 %, из вторично переработанных полимерных материалов – от 89,4 до 113,1 % (табл. 3).

Анализ санитарно-химических и токсикологических показателей – формальдегид, фенол, сумма общих фенолов, индекс токсичности в воздушной и водной среде в аггравированных условиях (при увеличении температуры воздуха в климатической камере до $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и температуры водной вытяжки до $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$) также не выявил существенных различий между первичным и вторичным переработанным полимерным материалом. Все показатели соответствуют нормативным требованиям и не превышают предельно допустимых значений.

Результаты сравнительного санитарно-химического исследования образцов из первичных и вторичных переработанных полимерных материалов – в подкисленной и подщелоченной дистиллированной воде – показал, что концентрация формальдегида и в первичном, и в переработанном материале не увеличивается и находится в тех же пределах, что и при стандартных условиях испытаний. Миграция общих фенолов увеличивается: сумма общих фенолов в подкисленной среде из первичного полимерного материала находится в диапазоне от $0,02 \pm 0,002$ до $0,092 \pm 0,009$ мг/дм³, из вторичного переработанного полимерного материала – от $0,022 \pm 0,002$ до $0,084 \pm 0,008$ мг/дм³; концентрация суммы общих фенолов в подщелоченной среде из первичного полимерного материала

составляет от $0,021 \pm 0,002$ до $0,071 \pm 0,007$ мг/дм³, из вторичного переработанного полимерного материала – от $0,009 \pm 0,002$ до $0,084 \pm 0,008$ мг/дм³ (табл. 4).

Сравнение значений санитарно-химических показателей – формальдегида и суммы общих фенолов в подкисленном (рН4) и подщелоченном (рН9) физиологических растворах в контрольных и опытных образцах не имеют существенных различий и соответствуют нормативным значениям.

Исследование образцов в дистиллированной воде при увеличении времени экспозиции до 24 часов показало: концентрация формальдегида в вытяжке образцов их первичного полимерного сырья незначительно увеличивается от менее 0,02 до $0,031 \pm 0,008$ мг/дм³; из вторичного сырья остается на том же уровне, что и при стандартных условиях испытаний: от менее 0,02 до $0,028 \pm 0,007$ мг/дм³. Концентрация суммы общих фенолов при увеличении времени экспозиции до 24 часов из контрольных образцов находится в диапазоне от $0,007 \pm 0,002$ до $0,019 \pm 0,004$ мг/дм³, из опытных – от $0,005 \pm 0,001$ до $0,011 \pm 0,002$ мг/дм³ (табл. 5).

Результаты оценки санитарно-химических показателей – формальдегида и суммы общих фенолов при увеличении времени экспозиции до 24 часов в контрольных и опытных образцах – не имеют существенных различий и значительно ниже ПДК.

Таким образом, представленные результаты испытаний в аггравированных условиях (увеличении

Таблица 3. Результаты сравнительного исследования образцов из первичного и вторично переработанного полимерного сырья в воздухе климатической камеры при температуре $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и в водной вытяжке при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$

Table 3. Results of the comparative study of samples of primary and recycled polymer materials in the air of the environmental test chamber at the temperature of $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ and in the aqueous extract at the temperature of $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$

Показатели / Indicators	Значение / Measured value, $M \pm m$		Норматив / Standard ($\leq$)
	Первичное сырье / Primary raw materials	Вторичное переработанное сырье / Recycled raw materials	
<i>Воздух климатической камеры / Air of the environmental chamber</i>			
Индекс токсичности / Toxicity index, %	101,3–108,9	102,1–110,7	80–120
Формальдегид, мг/м³ / Formaldehyde, mg/m³	< 0,002	< 0,002	0,003
Фенол, мг/м³ / Phenol, mg/m³	< 0,001–0,0022 ± 0,0002	< 0,001–0,0026 ± 0,0003	0,003
<i>Водная вытяжка / Aqueous extract</i>			
Индекс токсичности / Toxicity index, %	81,6–109,0	89,4–113,1	70–120
Формальдегид, мг/дм³ / Formaldehyde, mg/dm³	< 0,02–0,024 ± 0,006	< 0,02–0,028 ± 0,007	0,1
Сумма общих фенолов, мг/дм³ / Total phenols, mg/dm³	< 0,005–0,083 ± 0,008	< 0,005–0,087 ± 0,009	0,1

Таблица 4. Результаты сравнительного исследования из первичного и вторично переработанного полимерного сырья в физиологических растворах – подкисленном (рН4) и подщелоченном (рН9)

Table 4. Results of the comparative study of primary and recycled polymer materials in acidified (pH 4) and alkalized (pH 9) physiological saline solutions

Показатели / Indicators	Значение / Measured value, $M \pm m$		Норматив / Standard ($\leq$)
	Первичное сырье / Primary raw materials	Вторичное (переработанное) сырье / Recycled raw materials	
рН 4 – подкисленный физиологический раствор / acidified saline solution			
Формальдегид, мг/дм ³ / Formaldehyde, mg/dm ³	< 0,02–0,022 ± 0,006	< 0,02–0,025 ± 0,006	0,1
Сумма общих фенолов, мг/дм ³ / Total phenols, mg/dm ³	0,020 ± 0,002 ... 0,092 ± 0,009	0,022 ± 0,002 ... 0,084 ± 0,008	0,1
рН 9 – подщелоченный физиологический раствор / alkalized saline solution			
Формальдегид, мг/дм ³ / Formaldehyde, mg/dm ³	< 0,02–0,022 ± 0,006	< 0,02–0,025 ± 0,006	0,1
Сумма общих фенолов, мг/дм ³ / Total phenols, mg/dm ³	0,021 ± 0,002 ... 0,071 ± 0,007	0,009 ± 0,002 ... 0,058 ± 0,006	0,1

Таблица 5. Результаты сравнительного исследования образцов из первичного и вторично переработанного полимерного сырья в водной вытяжке при экспозиции 24 часа

Table 5. Results of the comparative study of samples of primary and recycled polymer materials in an aqueous extract at a 24-hour exposure

Показатели / Indicators	Значение / Measured value $M \pm m$		Норматив / Standard ($\leq$)
	Первичное сырье / Primary raw materials	Вторичное (переработанное) сырье / Recycled raw materials	
Формальдегид, мг/дм ³ / Formaldehyde, mg/dm ³	< 0,02–0,031 $\pm$ 0,008	< 0,02–0,028 $\pm$ 0,007	0,1
Сумма общих фенолов, мг/дм ³ / Total phenols, mg/dm ³	0,007 $\pm$ 0,002 ... 0,019 $\pm$ 0,004	0,005 $\pm$ 0,001 ... 0,011 $\pm$ 0,002	0,1

температуры в климатической камере до 40 °С, водной вытяжки до 80 °С, времени экспозиции до 24 часов, в подкисленной и подщелоченной дистиллированной воде) по санитарно-химическим и токсиколого-гигиеническим показателям демонстрируют, что образцы из вторично переработанного полимерного материала соответствуют нормативным требованиям. Данные исследования подтверждают возможность использования вторично переработанных полимерных ПЭТ и ПЭВП материалов при производстве игрушек.

Обсуждение. Основным направлением «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года», утвержденной правительством РФ, является использование вторичного сырья для производства новой продукции для детей.

В связи с этим оценка безопасности инновационных материалов, в т. ч. вторичного полимерного сырья, полученного при повторной переработке полимеров, для производства современных товаров детского ассортимента, является одной из актуальных гигиенических задач.

Сравнительные исследования по гигиенической оценке образцов полимерных материалов из ПЭТ и ПЭВП, изготовленных из первичного и вторично переработанного полимерного сырья, при стандартных и аггравированных условиях испытаний показали, что миграция вредных летучих и среднелетучих органических соединений при стандартных условиях пробоподготовки и во всех аггравированных условиях (увеличение температуры, времени экспозиции и т. д.) не превышает нормативных значений, а в ряде случаев была ниже чувствительности методов определения.

Ранее проведенные институтом исследования показали, что формальдегид и фенолы являются приоритетными загрязнителями в товарах детского ассортимента⁷ поэтому особое внимание уделяли уровню их миграции. В исследуемых образцах идентификация формальдегида и фенолов в воздушной и водной средах при стандартных и аггравированных условиях пробоподготовки не выявила существенных различий между контрольными и опытными образцами, показатели соответствовали нормативным требованиям и не превышали предельно допустимых значений. Анализ интегрального показателя воздействия вредных веществ (индекс токсичности) соответствовал нормативам, что совпадает с исследованием других авторов, которые показали, что индекс токсичности образца игрушки, набитый

полиэфирным волокном, полученным из ПЭТ отходов, соответствовал нормативу [9].

Полученные результаты сравнительных испытаний контрольных и опытных образцов по санитарно-химическим (56 веществ), токсиколого-гигиеническим, органолептическим, физико-гигиеническим показателям при стандартных условиях в соответствии с действующими нормативно-методическими документами, а также при аггравированных условиях выявили, что значения этих показателей не превышают нормативные требования.

Заключение. Проведенные санитарно-химические, токсиколого-гигиенические, органолептические, физико-гигиенические исследования в стандартных и в аггравированных условиях 96 образцов, изготовленных из первичного полимерного сырья и из вторично переработанных полимерных материалов, выявили, что представленные образцы являются химически стабильными.

Значения показателей, полученные при исследовании образцов, изготовленных из вторично переработанных полимерных материалов, практически не отличались от показателей, полученных при исследовании образцов, изготовленных из первичного полимерного сырья, и не превышали нормативы, установленные в ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек».

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования вторично переработанных ПЭТ и ПЭВП материалов при производстве товаров детского ассортимента с последующей их гигиенической оценкой на соответствие ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек».

Список литературы / References

1. Шугалей И.В., Целинский И.В., Возняковский А.П., Гарабаджиу А.В. Проблемы утилизации отходов полимеров в России // Экологическая химия. 2011. Т. 20. № 4. С. 218–230.
1. Shugalei IV, Tselinskii IV, Voznyakovskij AP, Garabadjiu AV. The problem of polymers' waste recovery in Russia. *Ekologicheskaya Khimiya*. 2011;20(4):218–230. (In Russ.)
2. Hahladakis JN. Delineating the global plastic marine litter challenge: clarifying the misconceptions. *Environ Monit Assess*. 2020;192(5):267. doi: 10.1007/s10661-020-8202-9
3. Axelsson C, van Sebille E. Prevention through policy: Urban macroplastic leakages to the marine environment during extreme rainfall events. *Mar Pollut Bull*. 2017;124(1):211–227. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.07.024
4. Якименко А.Л., Блиновская Я.Ю. К вопросу об изученности микропластика в морской среде // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. 2015. № 7–2. С. 139–141.

⁷ Кучма В.Р., Барсукова Н.К., Маркелова С.В. Игрушки, игры и предметы для детского творчества: гигиеническая безопасность: проблемы и пути решения. Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2011. 128 с.

4. Yakimenko AL, Blinovskaya YaYu. [On the issue of the study of microplastics in the marine environment.] *Teoreticheskie i Prikladnye Aspekty Sovremennoy Nauki*. 2015;(7-2):139-141. (In Russ.)
5. Hahladakis JN, Velis CA, Weber R, Iacovidou E, Purnell P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J Hazard Mater*. 2018;344:179-199. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014
6. Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci Total Environ*. 2017;586:127-141. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
7. Schmidt K, Krauth T, Wagner S. Export of plastic debris by rivers into the sea. *Environ Sci Technol*. 2017;51(21):12246-12253. doi: 10.1021/acs.est.7b02368
8. Job S. Recycling composites commercially. *Reinf Plast*. 2014;58(5):32-34, 36-38. doi: 10.1016/S0034-3617(14)70213-9
9. Акишева Б., Джурина И. Перспективы и безопасность использования вторичного сырья в качестве наполнителя мягких игрушек. // Norwegian Journal of Development of the International Science. 2021. № 60. С. 13–17. doi: 10.24412/3453-9875-2021-60-2-13-17
9. Akisheva B, Jurinskaya I. Prospects and safety of using recycled materials as a filler in soft toys. *Norwegian Journal Development of the International Science* 2021;(60):13-17. (In Russ.) doi: 10.24412/3453-9875-2021-60-2-13-17
10. Kajiwarra N, Matsukami H, Malarvannan G, Chakraborty P, Covaci A, Takigami H. Recycling plastics containing decabromodiphenyl ether into new consumer products including children's toys purchased in Japan and seventeen other countries. *Chemosphere*. 2022;289:133179. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133179
11. Guzzonato A, Puype F, Harrad SJ. Evidence of bad recycling practices: BFRs in children's toys and food-contact articles. *Environ Sci Process Impacts*. 2017;19(7):956-963. doi: 10.1039/c7em00160f
12. Tu JC, Huang XS. Research on the use of recycled plastic bottles for toy development. *Conference – Innovations, Communication and Engineering*. 2014:517-520. doi: 10.1201/b15935-134
13. Ionas AC, Dirtu AC, Anthonissen T, Neels H, Covaci A. Downsides of the recycling process: harmful organic chemicals in children's toys. *Environ Int*. 2014;65:54-62. doi: 10.1016/j.envint.2013.12.019
14. Pivnenko K, Granby K, Eriksson E, Astrup TF. Recycling of plastic waste: Screening for brominated flame retardants (BFRs). *Waste Manag*. 2017;69:101-109. doi: 10.1016/j.wasman.2017.08.038
15. Eriksen MK, Pivnenko K, Olsson ME, Astrup TF. Contamination in plastic recycling: Influence of metals on the quality of reprocessed plastic. *Waste Manag*. 2018;79:595-606. doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.007
16. Norton M. Tackling the challenge of packaging plastic in the environment. *Chemistry*. 2020;26(35):7737-7739. doi: 10.1002/chem.202001890
17. Antonopoulos I, Faraca G, Tonini D. Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers. *Waste Manag*. 2021;126:694-705. doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.002
18. Turku I, Kärki T, Rinne K, Puurtinen A. Characterization of plastic blends made from mixed plastics waste of different sources. *Waste Manag Res*. 2017;35(2):200-206. doi: 10.1177/0734242X16678066
19. Faraca G, Astrup T. Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability. *Waste Manag*. 2019;95:388-398. doi: 10.1016/j.wasman.2019.06.038
20. Milios L, Holm Christensen L, McKinnon D, Christensen C, Rasch MK, Hallström Eriksen M. Plastic recycling in the Nordics: A value chain market analysis. *Waste Manag*. 2018;76:180-189. doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.034
21. Salhofer S, Jandric A, Soudachanh S, Xuan TL, Tran TD. Plastic recycling practices in Vietnam and related hazards for health and the environment. *Int J Environ Res Public Health*. 2021;18(8):4203. doi: 10.3390/ijerph18084203
22. Mao S, Gu W, Bai J, et al. Migration of heavy metal in electronic waste plastics during simulated recycling on a laboratory scale. *Chemosphere*. 2020;245:125645. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125645
23. Чернюк В.Д., Кухарчик Т.И. Полимерные отходы, потенциально содержащие бромированные антипирены: объемы образования, пространственное распределение, вторичная переработка в Беларуси // Природные ресурсы. 2020. № 2. С. 115–124.
23. Chernyuk VD, Kukharchyk TI. Polymer wastes potentially containing brominated flame retardants: volumes, spatial distribution and recycling in Belarus. *Prirodnye Resursy*. 2020;(2):115-124. (In Russ.)
24. Барсукова Н.К., Чумичева О.А., Храмов П.И., Надёжина Л.Г. Научные основы обеспечения гигиенической безопасности товаров для детей // Вопросы школьной и университетской медицины и здоровья. 2019. № 1. С. 58–63.
24. Barsukova NK, Chumicheva OA, Khramtsov PI, Nadjozhina LG. The scientific basis for ensuring the safety of children's products. *Voprosy Shkol'noy i Universitetskoy Meditsiny i Zdorov'ya*. 2019;(1):58-63. (In Russ.)

