

БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИТЬЕВОЙ ВОДОЙ

С.Е. Катаева

Институт последипломного образования, г. Киев
Национальный университет пищевых технологий, г. Киев
e-mail: lana@ipdo.kiev.ua

Крупногабаритные пластмассовые изделия перед введением их в эксплуатацию должны подлежать обязательной отмывке водопроводной водой в течение от 1 до 3-х суток. На основании полученных экспериментальных данных нами разработаны алгоритмы прогнозирования регламентации применения полимерных материалов и изделий из них в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Ключевые слова: пластмассовые изделия, хозяйственно-питьевое водоснабжение, полимерные материалы.

Введение

Полимерные материалы широко применяются в водоснабжении в качестве трубопроводов, шлангов, емкостей для воды и других изделий. Опасность применения пластмасс для контакта с питьевой водой связана в основном с их способностью выделять в воду химические вещества, обладающие биологической активностью.

Многочисленными исследованиями [1, 2, 3, 4, 5, 6] установлено, что вредные вещества выделяются из полимерных материалов в воду в незначительных количествах и в большинстве случаев не превышают ПДК. Однако, как отмечается в докладе ВОЗ «хотя эти незначительные концентрации химических веществ и не вызывают острых заболеваний, они обладают той особенностью, что при малой интенсивности отличаются медленным, незаметным действием в форме хронических интоксикаций. Последние могут приобретать такой массовый характер, что их предупреждение становится важнейшей гигиенической и социальной проблемой».

Решение вопроса о допустимости использования того или иного нового полимерного материала или изделия из него должно гарантировать предотвращение любых патологических изменений в организме. Поэтому гигиеническая оценка пластмассовых изделий для контакта с водой должна проводиться с учетом всех возможных неблагоприятных воздействий изделия на организм. В отдельных случаях основанием для запрещения применения полимерного материала может быть отрицательная оценка только по одному из лимитирующих показателей.

Принятые в нашей стране схемы гигиенической оценки пластмасс [7] включают:

- 1) органолептические исследования;
- 2) химические исследования;
- 3) микробиологические исследования;
- 4) токсикологические исследования.

Гигиеническое исследование пластмасс может быть ограничено химическими и бактериологическими исследованиями. Если результаты органолептических и химических исследований не позволяют установить непригодность исследуемого изделия, то проводят соответствующие биологические исследования.

Поэтому в основе всех новых полимерных материалов и изделий из них лежит санитарно-химический эксперимент, позволяющий получить информацию о количественном и качественном составе выделяющихся из пластмасс химических веществ и о кинетике их выделения в зависимости от различных факторов (температуры, модельной среды, времени контакта, удельной поверхности и других факторов).

Условия моделирования выбираются в соответствии с реальными условиями эксплуатации изделия. Основные гигиенические требования к пластмассовым изделиям, используемым в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, заключаются в следующем:

1. Изделия не должны изменять вкус, запах и цвет питьевой воды.
2. Изделия не должны выделять в воду химические вещества в количестве, оказывающем вредное влияние на здоровье.
3. Изделия не должны стимулировать развитие водной микрофлоры.
4. Изделия не должны взаимодействовать с растворенным в воде хлором.
5. Изделия не должны взаимодействовать с моющими и дезинфицирующими веществами.

Влияние синтетических материалов и изделий из них на качество воды полнее всего проявляется при длительном контакте (от 1 до 30 суток и более). Контакт воды с пластмассовым изделием осуществляется при 20 и 370С. При выделении из пластмассовых изделий комплекса веществ с одинаковыми лимитирующими показателями вредности сумма отношений концентраций каждого вещества в воде к соответствующему ПДК не должна превышать 1.

Как показала практика, не всегда исследования гигиенических свойств полимерных материалов должны проводиться в полном объеме, предусмотренном соответствующими методическими указаниями.

Методика исследования предусматривает изучение влияния пластмассы на органолептические, химические микробиологические показатели, а также исследование биологической активности пластмассового изделия и состоит из нескольких этапов:

- 1 этап. Органолептические исследования. При появлении привкуса или запаха в воде или модельной среде изделие бракуется, при их отсутствии – подлежит дальнейшему изучению.
- 2 этап. Санитарно-химические исследования. Изделие бракуется или разрешается для применения в зависимости от того, превышает ли реальная миграция ПДК. При наличии выделения в воду неизученных химических веществ – исследования продолжаются.
- 3 этап. Микробиологические исследования. Изделие бракуется, если оно обладает способностью стимулировать развитие микрофлоры в воде.
- 4 этап. Изучение биологического действия. Изделие бракуется при установлении токсичности водных вытяжек, а также в случае миграции в них химических веществ в количестве, превышающем ПДК.

Целью биологических исследований является также обоснование ПДК и исследование возможности возникновения отдаленных последствий влияния на организм человека компонентов пластмассы.

В практике хозяйственно-питьевого водоснабжения для изготовления крупногабаритных изделий кроме полиэтилена и полипропилена широко используются поливинилхлоридные материалы:

Поливинилхлоридные жесткие материалы (ПВХ-материалы), стабилизируются соединениями свинца, цинка, кадмия и применяются в практике водоснабжения в виде трубопроводов, емкостей для воды и др. изделий.

Вследствие того, что практически все пластмассы, применяемые в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения используются в течение длительного срока эксплуатации (15-50 лет и более), для обоснования гигиенических регламентов по безопасному их применению значительный интерес представляют результаты кинетики миграции основных токсических компонентов пластмасс в водопроводную воду в статических и динамических условиях.

Методы исследований и результаты

Нами проведены исследования с использованием образцов поливинилхлоридных трубопроводов с разным содержанием стабилизатора (соединений свинца) при экспозиции от 1 суток до 1,5 – 3 лет и температуре 20,45 и 700 С.

Установление уровней выделения основного токсического вещества - стабилизатора на основе свинца из ПВХ-полимерных материалов в воду проводили, методами тонкослойной хроматографии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

В качестве исследуемой среды использовалась водопроводная питьевая вода. Как исследуемая среда такая вода является сложной химической смесью, содержащей органические и неорганические вещества, консерванты, моющие и другие соединения.

Изучение кинетики миграции свинца в водопроводную воду проводили, кроме упомянутых выше физико-химических методов анализа, методами сканирующей электронной спектроскопии и электронно-зондового анализа (применение которых состояло в исследовании структуры пластмассы и распределения стабилизатора по толщине изделия).

В таблицах 1, 2 приведены результаты выделения свинца в водопроводную воду в зависимости от экспозиции и температуры.

Таблица 1. Миграция свинца (в мг/л) из ПВХ-материалов в воду при 20°C ($M \pm \sigma$)

Экспозиция, сут.	ПВХТН-4	ПВХ-Т-4	ПВХ-1-оп	ПВХ-796	ПВХ-МО-3П
0,5	0,165±0,0064	0,040±0,0017	0,080±0,00204	0,650±0,0081	0,625±0,0104
1,0	0,172±0,0062	0,050±0,0010	0,122±0,0085	0,442±0,0165	0,310±0,0129
1,75	0,160±0,0081	0,090±0,0108	0,737±0,0426	0,247±0,0149	0,125±0,0064
2,0	0,125±0,0095	0,425±0,0520	0,497±0,0205	0,625±0,0322	0,166±0,0045
2,75	0,420±0,0081	0,525±0,0322	0,680±0,1080	0,480±0,0054	0,522±0,0085
3,25	0,155±0,0104	0,482±0,0085	0,350±0,1080	0,267±0,0085	0,644±0,0064
4,5	0,140±0,0091	0,320±0,0040	0,224±0,0104	0,282±0,0052	0,360±0,0081
5,5	0,272±0,0011	0,350±0,0040	0,180±0,0064	0,719±0,0040	0,400±0,0108
6,5	0,200±0,0081	0,340±0,0070	0,240±0,0070	0,680±0,0035	0,390±0,0120
7,5	0,170±0,0091	0,285±0,0064	0,225±0,0085	0,550±0,0108	0,480±0,0085
8,5	0,230±0,0070	0,320±0,0108	0,400±0,0070	0,460±0,0108	0,422±0,0032
10,25	0,360±0,0010	0,300±0,0204	0,282±0,0040	0,640±0,0070	0,590±0,0064
12,25	0,320±0,0018	0,265±0,0204	0,317±0,0085	0,627±0,0051	0,642±0,0124
15,0	0,452±0,0085	0,420±0,0081	0,220±0,0010	0,450±0,0108	0,645±0,0104
18,0	0,325±0,0064	0,327±0,0791	0,167±0,0035	0,340±0,0147	0,380±0,0081
23,25	0,510±0,0129	0,350±0,0108	0,180±0,0072	0,330±0,0108	0,370±0,0064
27,0	0,310±0,0080	0,280±0,0204	0,155±0,0064	0,280±0,0164	0,310±0,0053
30,0	0,245±0,0083	0,218±0,0204	0,128±0,0085	0,230±0,0070	0,280±0,0064

Таблица 2. Миграция свинца (в мг/л) из образцов труб в воду в зависимости от температуры

Экспозиция, сут.	ПВХ-ТН-4			ПВХ-796			ПВХ-МО-3П		
	температура, °C								
	20	45	70	20	45	70	20	45	70
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
0,5	0,16	0,250	0,275	0,442	0,482	0,925	0,625	0,585	0,880
1,0	0,172	0,210	0,245	0,650	0,740	0,827	0,310	0,247	0,560
1,75	0,125	0,252	0,359	0,247	0,760	0,682	0,125	0,275	0,670
2,75	0,420	0,465	0,580	0,625	0,450	0,752	0,166	0,365	0,580
3,25	0,155	0,362	0,650	0,480	0,680	0,650	0,522	0,275	0,615
4,5	0,140	0,247	0,752	0,267	0,600	0,720	0,644	0,424	0,465
6,5	0,272	0,222	0,320	0,282	0,397	0,525	0,400	0,734	0,610
7,5	0,200	0,352	0,275	0,627	0,280	0,240	0,360	0,680	0,950
8,5	0,230	0,325	0,247	0,717	0,240	0,320	0,390	0,710	0,755

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10,25	0,320	0,482	0,420	0,680	0,420	0,250	0,480	0,425	0,685
12,25	0,360	0,405	0,832	0,550	0,480	0,447	0,422	0,450	0,665
15,0	0,452	0,385	0,380	0,460	0,490	0,353	0,594	0,530	0,357
18,25	0,325	0,427	0,637	0,640	0,557	0,680	0,642	0,727	0,405
23,25	0,510	0,452	0,460	0,450	0,520	0,320	0,645	0,962	0,317
27,0	0,310	0,417	4,430	0,340	0,380	0,217	0,380	0,820	0,451

Исследования, проведенные на спектрометре «ПОЛЮС-4» методом ионного зонда, показали, что содержание стабилизатора в поверхностном внутреннем слое образцов, контактировавших с водой в статических и динамических условиях в 10-12 раз, меньше по сравнению с контрольными (рис. 1).



Рис. 1. Содержание свинца в поверхностном слое образцов. I-исходный образец; II - образец, контактировавший с водой в динамических условиях при экспозиции 14 месяцев; III - образец, контактировавший в статических условиях при экспозиции 2,5 года.

Количество выделившегося стабилизатора в пересчете от введенного в пластмассу составило 4,7% за 2,5 года и 5,2% – течение 3 лет. Проведенные исследования показали, что миграция стабилизатора зависит от количественного содержания его в рецептуре пластмассы, температуры и pH воды, диаметра трубы и химической природы вещества.

При сравнении ИК-спектров исходного образца с образцами, контактировавшими с водой при 200С и экспозиции 14 месяцев и 3 года, установлено появление новых характеристических пиков поглощения в области длин волн 870 и 690 нм. Причем по высоте этих пиков можно сделать вывод, что пластмассовый образец трубы после контакта с водой в динамических условиях в течение 14 месяцев подвергался действию воды в большей степени, чем образец с экспозицией 3 года в статических условиях (рис. 2).

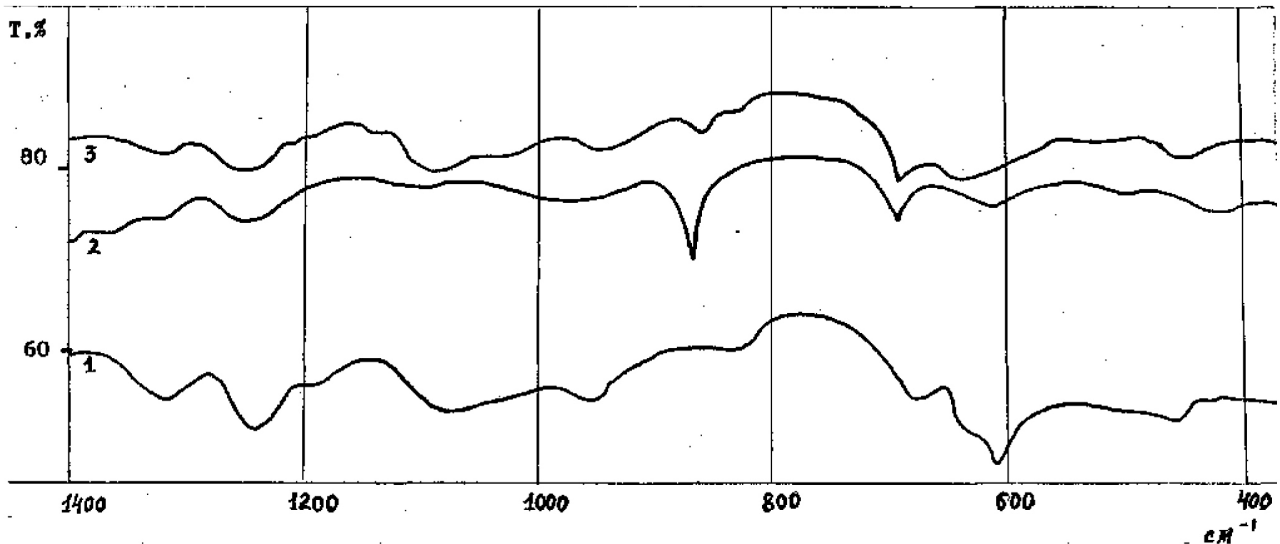


Рис. 2. ИК – спектр исходного образца (1) и образцов, контактировавших с водой: (2) в динамических условиях 14 месяцев и (3) - статических условиях 3 года.

По результатам экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии и энергия активация процесса (величины коэффициентов диффузии зависят от диаметра и толщины исследуемых образцов труб).

Структурно-морфологическими методами анализа (электронно-микроскопическими, проведенными на растровом электронном микроскопе «ISM-V3» в сочетании с рентгеновским микроанализом на приборе фирмы «Kevex») было установлено, что в исследованных образцах стабилизатор распределен неравномерно по толщине материала, а во внутреннем поверхностном слое концентрация стабилизатора на порядок и более превышает концентрацию его в объеме. Причем с увеличением количественного содержания стабилизатора в рецептуре материала концентрация его в поверхностном слое возрастает. В процессе миграции стабилизатора в водопроводную воду концентрация его в поверхностном слое уменьшается, в связи с чем максимум стабилизатора наблюдается в центре образца (рис. 3).

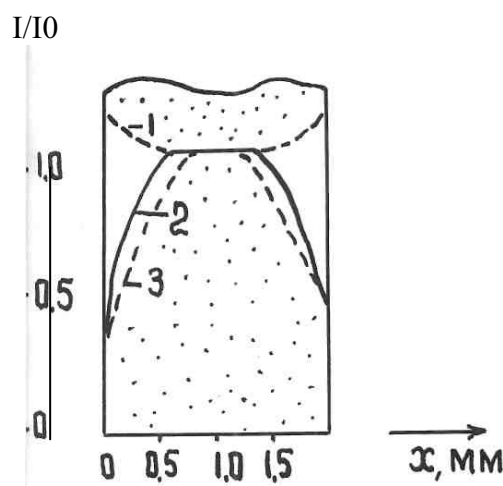


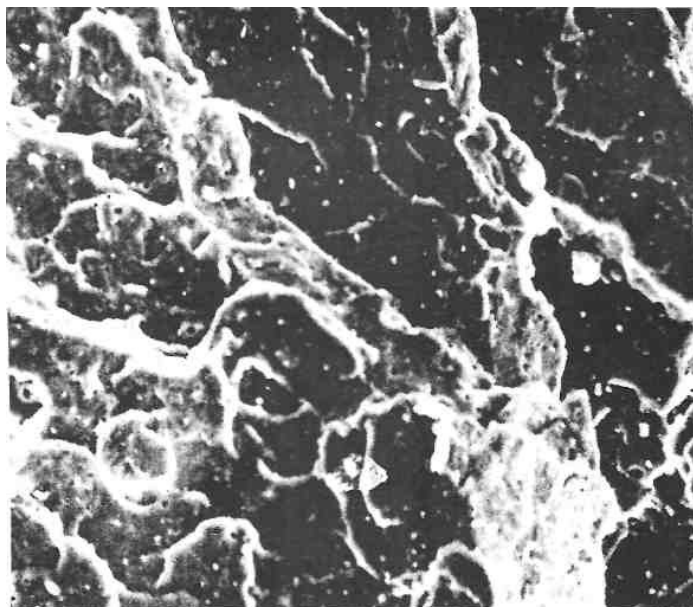
Рис. 3. Распределение относительной интенсивности I/I_0 ионов свинца по толщине образца ПВХ-материала в воде при 20°C .

1 - исходный образец; 2 - после экспозиции 2 месяца; 3 – после экспозиции 26 месяцев.

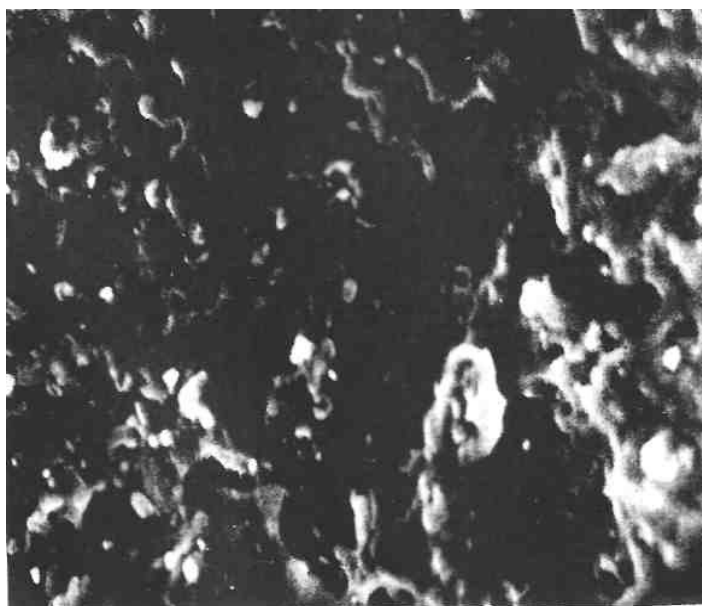


Рис. 4. Микрофотография поперечного скола ПВХ-образца трубы (экспозиция 26 месяцев).

Определяющим фактором выделения стабилизатора в воду является деструкция полимера – поливинилхлорида. Высокая скорость миграции стабилизатора в течение 1–6 месяцев объясняется не только неоднородностью распределения стабилизатора в пластмассе, но и образованием продуктов деструкции самого полимера (ПВХ) еще на стадии переработки пластмассы в изделия. Проведенные исследования по выбору способа отмывки ПВХ-труб, (содержащих 2 м.ч. стабилизатора) от хлорида свинца водопроводной водой при 20 и 500С и 2% уксусной кислотой в течение 3-5 дней.

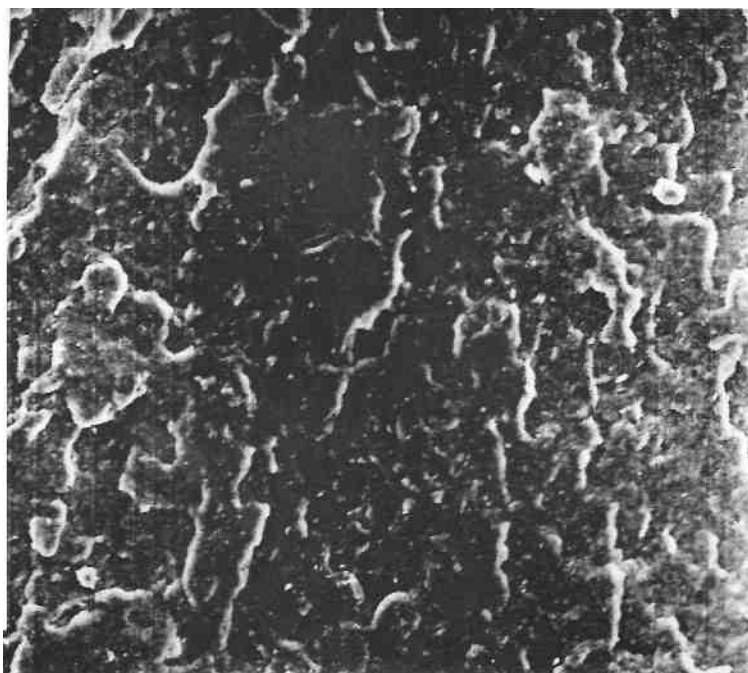


А

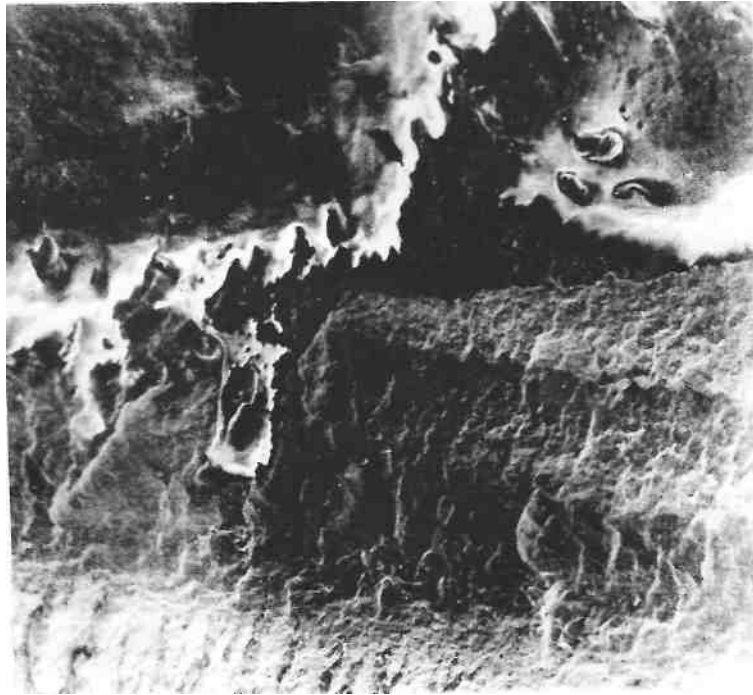


Б

Рис. 5. Микрофотография ПВХ-образца трубы при экспозиции 26 месяцев и температуре 20°C (образец № 11, увеличение 1x10). А - поперечный срез; Б - продольный срез.

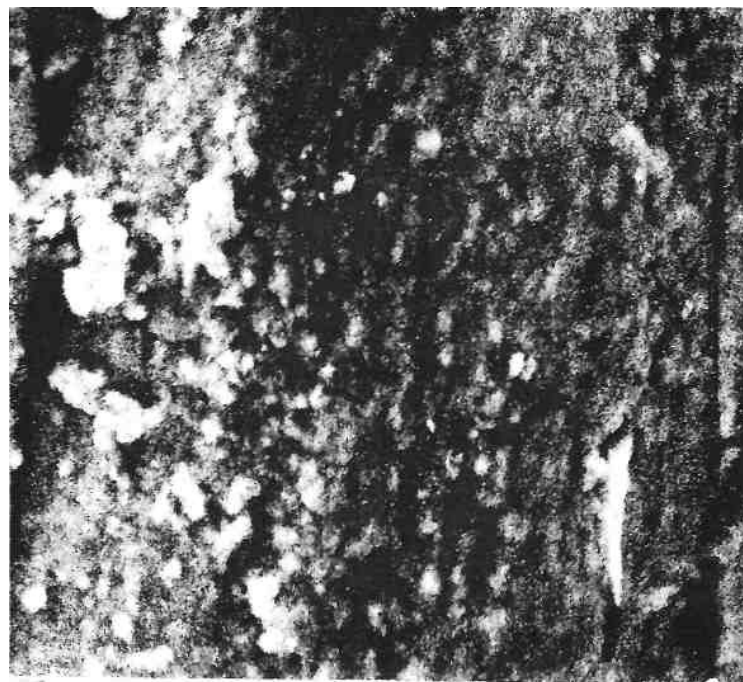


А

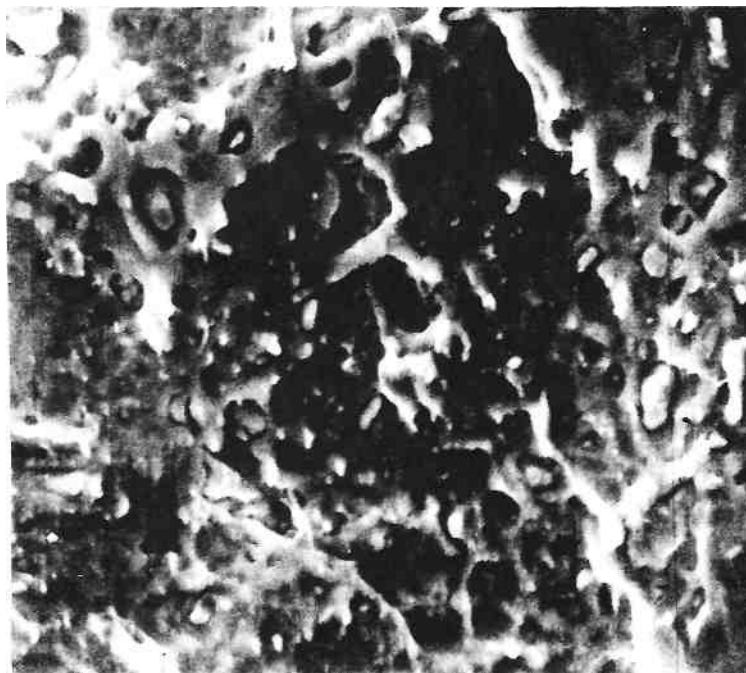


Б

Рис. 6. Микрофотография поперечного среза ПВХ-образца трубы (образец № 8, увеличение 1x100). А – исходный образец; Б – после экспозиции 26 месяцев при температуре 20°C.



А



Б

Рис. 7. Микрофотография поперечного среза ПВХ-образца трубы (образец № 6, увеличение 1x103). А – исходный образец; Б – после экспозиции 26 месяцев при температуре 20°C.

Изменение цвета и образование микродефектов образцов (трещин, полостей и т.п.), контактировавших с водой, как предполагают многие исследователи [8, 9, 10] является результатом комплексного воздействия различных факторов (температуры, давления, механических воздействий и др.) и, прежде всего воды (рис. 4-7).

Появление этих процессов можно объяснить образованием гидрофильных продуктов взаимодействия стабилизаторов с хлористым водородом, выделяющимся из ПВХ-пластмассы в процессе эксплуатации.

При возникновении деструкции ПВХ-материалов наблюдаются изменения в поверхностном слое толщиной до 0,1 мм и более в зависимости от экспозиции (в наших исследованиях за 3 года – 0,3мм) и не связаны с изменениями, происходящими в более глубоких слоях изделия, что подтверждается структурно-морфологическими исследованиями, т.е. с ухудшением эксплуатационных его свойств.

Экспериментальные данные, полученные нами, по кинетике миграции соединений свинца, структурно-морфологические исследования и ИК-спектры поверхностного слоя образцов пластмассовых изделий, контактировавших с водой в течение 2-3 лет в динамических и статических условиях, коэффициенты диффузии веществ, а также анализ данных литературы [8, 9, 10] позволили нам предложить концепцию механизма миграции низкомолекулярных веществ из крупногабаритных пластмассовых изделий в водопроводную воду.

В связи с тем, что в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения для изготовления крупногабаритных изделий используются в основном полимерные материалы жесткой структуры, данное предположение о механизме миграции рассматривается применительно только к этим пластмассовым изделиям. Миграция веществ из жестких крупногабаритных пластмассовых изделий наблюдается преимущественно с поверхностного слоя, контактирующего с водой, и зависит от температуры, экспозиции количественного содержания вещества в пластмассе.

Структурно-морфологическими исследованиями установлено, что активатором процесса миграции химических веществ является вода. И чем сильнее проникает вода в пластмассу, тем выше степень выделения веществ из пластмассы, что подтверждается работами других исследователей [11-14]. Исследуя вопросы диффузии и сорбции воды в гидрофобных полимерных материалах, Т.П. Комарова [11] констатирует, что вода действует как инициатор окисления полимерного материала и способствует вымыванию основных компонентов.

В основе выделения низкомолекулярных веществ из пластмассовых изделий, по нашему мнению, лежит положение о растворимости их в воде и коэффициентах диффузии этих веществ. Все вещества, применяемые в производстве пластмассовых изделий можно подразделить на несколько групп:

- малорастворимые (или как указано в химических справочниках «плохо растворимые» и «нерастворимые»);
- среднерастворимые;
- хорошо растворимые.

Малорастворимые вещества (в наших исследованиях – мономеры и стабилизаторы), будут мигрировать в воду из полимерных материалов в незначительных количествах – ниже величин их гигиенических нормативов.

Это предположение подтверждается полученными нами экспериментальными данными по растворимости, коэффициентам диффузии и кинетики миграции веществ в воду, а также данными других авторов [12,14].

Среднерастворимые низкомолекулярные вещества выделяются в воду в концентрациях от 0,8-0,9 ПДК и значительно выше в зависимости от условий эксперимента, содержания и в рецептуре материала и свойств пластмассы [8, 9, 10].

Миграция веществ, хорошо растворимых в воде, будет прежде всего, зависеть от содержания их в материале и от того, в каком виде они содержатся в пластмассе (как мономер или добавка).

Условное подразделение нами всех низкомолекулярных веществ полимерной композиции на несколько групп согласуется с работами других авторов [8, 9, 10].

Так, L. Katan [14] предполагает, что все компоненты пластмасс по их уровням миграции в контактирующие жидкие среды можно классифицировать как:

- 1) не выделяющиеся;
- 2) спонтанно выделяющиеся и
- 3) выщелачивающиеся.

К веществам первого класса он относит нерастворимые в воде и других жидких средах компоненты пластмасс. Ко второму классу – вещества, имеющие низкие коэффициенты диффузии в полимерных материалах (это антистатические добавки и мономеры). Идентификацию третьего класса веществ автор не проводит, поскольку считает, что к этому классу относятся вещества, выделяющиеся в контактирующие с пластмассой жидкие среды, и уровни выделения их будут зависеть от свойств контактирующей среды и многих других факторов: температуры, экспозиции и др.

Выводы

Крупногабаритные пластмассовые изделия, применяемые в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, перед введением их в эксплуатацию подлежат обязательно отмывке в течение от 1 до 3 суток.

На основе полученных экспериментальных данных нами разработаны алгоритмы прогнозирования регламентации применения полимерных материалов и изделий из них в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения.

БЕЗПЕКА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ТРУБОПРОВОДІВ ДЛЯ КОНТАКТУ З ПИТНОЮ ВОДОЮ

С.Є. Катаєва

Інститут післядипломної освіти, м. Київ
Національний університет харчових технологій, м. Київ
e-mail: lana@ipdo.kiev.ua

Великогабаритні пластмасові вироби перед введенням їх в експлуатацію повинні підлягати обов'язковому відмиванню водопровідною водою протягом від 1 до 3-х діб. На основі одержаних експериментальних даних нами розроблені алгоритми прогнозування регламентації застосування полімерних матеріалів і виробів з них у практиці господарсько-питного водопостачання.

Ключові слова: пластмасові вироби, господарсько-питне водопостачання, полімерні матеріали.

SAFETY OF APPLICATION OF POLIVINYLCHLORIDE PIPELINES FOR THE CONTACT WITH A DRINKING-WATER

S. Kataeva

Institute of Post-Diploma Training, Kiev
National University of Food Technologies, Kiev
e-mail: lana@ipdo.kiev.ua

Large-size plastic products are required to be held in tap water for up to 3 days before the first use. Basing on experimental data, we have developed algorithms to predict the regulations for usage of polymeric materials and products in domestic water supply.

Keywords: plastic products, domestic water supply, polymeric materials.

Список литературы:

1. Максимова Н. С. О миграции стабилизаторов из полимерных материалов в модельные среды / Н.С. Максимова. — Л. : Химия, 1986. — С. 80 — 88,
2. Шефтель В. О. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов / В. О. Шефтель, С. Е. Катаева. — М.: Химия, 1978. — 168 с.
3. Рублева М. Н. Гигиеническая оценка шести образцов полимерных покрытий, рекомендуемых в практику хозяйственно-питьевого водоснабжения / М.Н. Рублева // Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и сырья, используемого для их синтеза: Материалы 4 Всесоюзной конференции. — Л. : Химия, 1979. — С. 8 — 10.
4. Гноевая В. Л. К обоснованию допустимых количеств перехода в модельные среды отдельных ингредиентов пластмасс при гигиенической оценке изделий из них / В. Л. Гноевая, Р. С. Хамидуллин, Д. Д. Браун // Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и сырья, используемого для их синтеза: Материалы 4 Всесоюзной конференции. — Л. : Химия, 1979. — С. 25 — 26.
5. Шефтель В. О. К методике обоснования допустимых уровней миграции вредных веществ из полимерных материалов в воду / В. О. Шефтель, А. В. Крат // Проблемы охраны здоровья населения и защита окружающей среды от химических вредных факторов. — Ростов-на-Дону, 1989. — С. 89 — 90.
6. Купыров В. Н. Актуальные вопросы при гигиеническом изучении полимерных материалов и покрытий, применяемых в водопроводном строительстве.// Гигиена

- применения полимерных материалов / В. Н. Купыров, В. В. Цапко. — К., 1979. — С. 156 — 157.
7. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий из полимерных материалов, предназначенных для использования в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения и водном хозяйстве. — М. — 1987. — 78 с.
 8. *Минскер К. С.* Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида / К. С. Минскер, С. В. Колесов, Г. Е. Заиков. — М. : Наука, 1982. — 197 с.
 9. *Моисеев Ю. В.* Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков. — М., 1979. — 288 с.
 10. *Воробьева Г. Я.* Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. — Л. : Химия, 1985. — 149 с.
 11. *Комарова Т. П.* Диффузия и сорбция воды в гидрофобных полимерных материалах: Диссертация на соискание степени кандидата химических наук / Т. П. Комарова. — М., 1982. — 146 с.
 12. *Adcock L.* Non-volatile additives more tests on migration / L. Adcock // *Package Engineer*. — 1982. — P 76.
 13. *Group E.* Environmental fate and aquatic toxicology studies on phthalate esters / E. Group // *Environmental Health Perspectives*. — 1996. — 65. — P. 337
 14. *Katan L.* Migration unites and dimensions / L. Katan // *Plastics and Rubber. mater and application*. — 1979. — 4. — P.18.