

УДК 614.7

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПИТЬЕВОМ ВОДОСНАБЖЕНИИ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ В ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВАХ РОССИИ И ГЕРМАНИИ

Алексеева А.В., Савостикова О.Н., Мамонов Р.А.
ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, Москва, e-mail: info@scpmz.ru

Использование полимерных материалов для целей питьевого водоснабжения в мировой практике закреплено через систему нормативных документов, стандартов, инструкций и эффективных методов оценки их безопасности. Полимерные материалы, используемые в этих целях, отличаются разнообразием технологий их изготовления, рецептуры, а токсикологические характеристики исходного сырья и вносимых добавок существенным образом влияют на решение вопроса о допустимости применения того или иного материала. Гигиеническая оценка полимерных материалов, используемых для питьевого водоснабжения, во всем мире основывается на изучении их возможного влияния на органолептические, физико-химические и микробиологические показатели качества питьевой воды. На конечный результат, а именно возможность применения полимерного материала, в большой степени влияют условия постановки эксперимента, включающие изучение процесса диффузии, скорость которой зависит от множества факторов. Однако методология постановки исследований и методы оценки полученных показателей существенно отличаются в разных странах, а следовательно, и конечные результаты, то есть разрешение на применение в питьевом водоснабжении также будут различны. В статье представлен сравнительный анализ нормативно-правовых документов, действующих на территории Германии и России и регулирующих возможность применения полимерных материалов в питьевом водоснабжении. Обозначены сходные подходы к оценке материалов, используемые в обеих странах, а также существенные различия в методических подходах и методах оценки полученных результатов.

Ключевые слова: полимерные материалы, питьевое водоснабжение, законодательные акты, методология оценки полимерных материалов

METHODICAL ISSUES OF ASSESSMENT OF POSSIBILITY OF APPLICATION IN DRINKING WATER SUPPLY OF POLYMERIC MATERIALS

Alekseeva A.V., Savostikova O.N., Mamonov R.A.
Centre for Strategic Planning, Russian Ministry of Health, Moscow, e-mail: info@scpmz.ru

The use of polymeric materials for the purposes of drinking water supply in the world practice is fixed through a system of normative documents, standards, instructions and effective methods of assessing their safety. Polymer materials used for this purpose are characterized by a variety of manufacturing technologies, formulations, and the toxicological characteristics of the feedstock and additives significantly affect the decision on the admissibility of the use of a material. Hygienic assessment of polymeric materials used for drinking water supply worldwide is based on the study of their possible impact on organoleptic, physico-chemical and microbiological indicators of drinking water quality. The final result, namely the possibility of using a polymer material, is largely influenced by the conditions of the experiment, including the study of the diffusion process, the speed of which depends on many factors. However, the methodology of research and methods of evaluation of the obtained indicators differ significantly in different countries, and, consequently, the final results, that is, the permit for use in drinking water supply, will also be different. The article presents a comparative analysis of the legal documents in force in Germany and Russia and regulating the possibility of using polymer materials in drinking water supply. Similar approaches to the evaluation of materials used in both countries, as well as significant differences in methodological approaches and methods of evaluation of the results are indicated.

Keywords: polymeric materials, drinking water supply, legislative acts, methodology for the assessment of polymeric materials

За прошедшие десятилетия наблюдался стабильный рост производства полимерных материалов, а также расширение спектра их применения. Их использование для целей питьевого водоснабжения в мировой практике закреплено через систему нормативных документов, стандартов, инструкций и эффективных методов оценки безопасности. Также подавляющее число европейских производителей имеет многоэтапную и постоянно совершенствующую систему контроля качества, которая охватывает контроль качества как самого сырья, применяемых добавок, так и технологии производства.

Полимерные материалы, используемые в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, отличаются разнообразием технологии их изготовления, рецептуры, а токсикологические характеристики исходного сырья и вносимых добавок существенным образом влияют на решение вопроса о допустимости применения того или иного материала.

В процессе эксплуатации изделия из полимерных материалов, как правило, претерпевают качественные изменения, такие как старение и деструкция, под воздействием различных факторов окружающей среды

(температуры, влажности, радиации, химического состава воды и т.д.) и выделяют в окружающую среду (в частности, в воду) сложный комплекс химических соединений. Среди них остатки незаполимеризовавшихся мономеров, олигомеры с различной длиной цепи, добавки, участвующие в процессе полимеризации и придающие материалу те или иные свойства (растворители, инициаторы, стабилизаторы, наполнители, красители и др.), а также химические вещества, образующиеся в процессе трансформации.

Гигиеническая оценка допустимости применения полимерных материалов для питьевого водоснабжения во всем мире основывается на изучении их возможного влияния на органолептические, физико-химические и микробиологические показатели качества питьевой воды.

В законодательстве некоторых стран Евросоюза на данный момент регламентируется состав компонентов в полимерных материалах, что изначально должно гарантировать их безвредность в случае контакта с водой или пищевыми продуктами. Полимерные материалы, которые обеспечивают снабжение населения питьевой водой, должны соответствовать очень строгим и юридически закрепленным требованиям. В зависимости от требований рынка и по мере появления новых результатов исследований разрабатываются новые документы или дополняются уже существующие [1].

В России основные требования к материалам и качеству получаемой в результате контакта с ними питьевой воды сформулированы в СанПиН 2.1.4.1074-01 и СанПиН 2.1.4.2652-10. В этих документах приведены гигиенические нормы для контроля качества воды: определены микробиологические показатели, органолептические характеристики, в том числе с учетом примесей и предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ на них влияющих, дана классификация опасности химических веществ. Поддержание требуемого качества питьевой воды год от года становится все более актуальной проблемой [2]. В нашем институте на протяжении уже многих лет проводятся работы по изучению теоретических и практических вопросов роли загрязнения питьевой воды в формировании здоровья населения, в том числе химических веществ, мигрирующих из полимерных материалов.

На сегодняшний день существуют определенные противоречия в методологии и подходах к оценке миграции вредных веществ в воду, поэтому целью данной работы является сравнение существующих методик

оценки возможности применения полимерных материалов в питьевом водоснабжении и совершенствование их с гигиенических позиций.

Материалы и методы исследования

В работе проведен анализ нормативных правовых документов, действующих на территории Германии и России и регулирующих возможность применения различных материалов в питьевом водоснабжении. Для сравнительного анализа нами было выбрано законодательство Германии, как наиболее, с нашей точки зрения, продуманное и обоснованное среди действующих в странах Европейского союза.

Результаты исследования и их обсуждение

Совершенно очевидно, что на конечный результат, а именно возможность применения полимерного материала в питьевом водоснабжении, в большой степени влияют условия постановки эксперимента, включающие изучение процесса диффузии, которая зависит от толщины изделия, времени контакта, геометрии изделия, наличия зон застоя, поверхности контакта и др.

В России гигиенические требования ко всем материалам, применяемым в питьевом водоснабжении, прописаны в СанПиН 2.1.4.2652-10 [3] и продублированы в Единых санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), а требования к проведению санитарно-эпидемиологических исследований обозначены в МУ 2.1.4.2898-11 [4]. Лаборатории, проводящие данные исследования, должны быть аккредитованы в национальной системе аккредитации.

В Германии Федеральным агентством по окружающей среде для проведения гигиенической оценки полимерных материалов утверждено Руководство по гигиенической оценке полимерных материалов в контакте с питьевой водой Федерального Агентства по охране окружающей среды (Руководство КТВ) [5]. Руководство предназначено для испытаний следующих пластмасс – полиэтилена, полибутилена, поливинилхлорида, хлорированного поливинилхлорида, сшитого полиэтилена. При испытаниях покрытий на основе полиацеталей, полиуретанов, полиэфиров и полиакрилатов, а также их комбинаций применяется Руководство по гигиенической оценке органических покрытий в контакте с питьевой водой [6]. Также предусмотрено Руководство по гигиенической оценке смазочных материалов

при контакте с питьевой водой (гигиенических смазок) [7]. Существуют отдельные нормативные документы по оценке и других материалов.

Как в Германии, так и в России основные требования к продукции одинаковы [4]: в процессе эксплуатации она не должна: оказывать вредное действие на здоровье человека и среду его обитания; ухудшать органолептические свойства воды; приводить к поступлению в воду соединений в концентрациях, превышающих гигиенические нормативы; способствовать биообрастанию и развитию микрофлоры в воде; образовывать соединения и/или продукты трансформации в концентрациях, превышающих гигиенические нормативы; оказывать вредное влияние на здоровье работников в процессе применения.

Однако методы постановки эксперимента принципиально отличаются. Согласно МУ 2.1.4.2898-11 (Россия) принято стандартное соотношение площади материала к объему воды как 1 см^2 к 1 см^3 для всех видов продукции. Согласно Руководство КТВ (Германия) отношение площади поверхности к объему неметаллических материалов определяется по таблице и варьирует от 5 см^2 до $0,2 \text{ см}^2$ (в зависимости от области применения исследуемого продукта и определяемых в дальнейшем показателей). Самые повышенные требования предъявляются к трубам диаметром меньше 80 мм.

Европейская схема испытаний включает строго определенные методы, объединенные в три тестовых программы. Первая серия испытаний включает органолептические исследования (вкус и запах, цветность и мутность) и гигиенические параметры (миграция веществ). Далее проводится анализ рецептур полимерных материалов (изделий) в соответствии с документом PL [6]. Третья серия испытаний включает микробиологические исследования и тест на цитотоксичность (не обязательный, так как токсикологическая оценка индивидуальных веществ, используемых в производстве пластмасс, и присутствие их в положительном списке PL дает гарантию безопасности).

Тест на скорость миграции проводится следующим образом. Образцы не подвергаются предварительной дезинфекции (суперхлорированию). Предварительная обработка одинакова для всех исследуемых образцов: – 1 ч промывки водопроводной водой, – 24 ч отстоя в тестовой воде при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, – 1 ч промывки водопроводной водой, – полоскание тестовой водой.

Для теста используется дистиллированная вода. Параллельно выполняют-

ся два контактных и два холостых теста (две повторности).

Для анализа в тестах скорости миграции используются пробы воды в конце трех трехдневных периодов контакта (в конце периода происходит смена воды). Всего время контакта – 10 дней (включая период предварительной подготовки), с полной сменой тестируемой воды. При тестировании продукции в теплой $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ и горячей $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ воде тест состоит из 7 миграционных периодов по 24 ч при тестовой температуре. При дальнейшем анализе используются пробы воды с первых трех и последних двух периодов. Концентрации отдельных веществ определяются в пробах с 1-го, 6-го и 7-го периодов. Всего время контакта с водой – 10 дней. На основе этих концентраций выводится скорость миграции для каждого тестового периода, учитывающая такие параметры, как площадь тестируемого образца, объем воды в контакте с образцом, длительность контакта в днях. Замеры не должны показывать повышение содержания концентрации измеряемого вещества, а последний замер при пересчете должен удовлетворять нормативу. Перечень веществ, определяемых в воде, устанавливаются в соответствии с рецептурой данного полимерного материала. Допустимые значения максимально дозированной скорости миграции (M_{max}) тестирующая лаборатория должна подсчитать для каждого вещества на основе значений, представленных в Списке ограничений по питьевой воде (аналогичен ПДК), с учетом переводных коэффициентов F_c , подходящих для каждой категории изделия. Поскольку в списке сообщаются конкретные пределы миграции в качестве ограничений для пищевых продуктов и товаров, допустимые значения скорости миграции для полимерных материалов, согласно Руководству КТВ, берутся равными $1/20$ от значения Списка. Далее сравниваются расчетная M_{max} и полученная скорость миграции вещества в эксперименте. Описанные выше расчеты достаточно трудоемки и требуют высокой квалификации исследователей.

Аналогично проводятся тесты на органолептические показатели, только отношение площади к объему воды берется в два раза меньше. Для установления порогового числа запаха и порогового числа вкуса берутся пробы воды с первых трех трехдневных периодов контакта (при 23°C) и с 1-го, 6-го и 7-го 24-часовых периодов (при 60°C и 80°C).

Замеры по пробам тестовой воды для последовательных периодов не должны показывать повышения содержания определяемых веществ, а последний замер должен

удовлетворять стандарту. Прозрачность, цветность, мутность и пенообразование не должны измениться после тестов.

В России согласно МУ 2.1.4.2898-11 [2] исследование проводится без смены воды, время контакта изучаемого образца с водой должно составлять 30 дней. Перед исследованием образец промывают в проточной воде, время подготовки образца в документе не оговаривается. Органолептические исследования и определение интегральных санитарно-химических показателей проводят через 1, 5, 15 и 30 суток экспозиции. Элементный состав водных вытяжек определяют аналитически через 1 и 5 суток. Летучие органические соединения и нестабильные соединения анализируют через 1, 3 и 5 суток, полуметучие органические вещества – через 1, 5 и 30 суток.

Проведение тестирования без смены воды делает данную методику постановки эксперимента достаточно жесткой по отношению к изучаемым материалам. Согласно методическим указаниям гигиенические нормативы должны соблюдаться в водных вытяжках на всех сроках исследования, а выделившиеся в первые сутки вещества без смены воды и при закрытой емкости не дадут зафиксировать снижение скорости вымывания из исследуемого материала химических соединений. Исходя из результатов собственных исследований самая частая причина неудовлетворительных проб – это определяющийся запах водной вытяжки. Но если по методам КТВ учитывается результат только последнего тестового периода, то по МУ 2.1.4.2898-11 результаты, полученные в первые сутки, могут оказаться решающими для выдачи положительного экспертного заключения.

Также встает вопрос о целесообразности определения полуметучих органических соединений на 30 сутки. Так, если на 1 и 5 сутки эксперимента наблюдаются выраженные пики на хромато-масс-спектрограмме определенных химических соединений, входящих в рецептуру данного материала то к 30 суткам данные пики сглаживаются, общее количество пиков возрастает, что скорее всего связано с трансформацией химических веществ под воздействием биологических факторов.

Следует отметить, что при наличии агро-вированных условий постановки эксперимента, СанПиН 2.1.4.2652-10 ограничивает контролируемые показатели в вытяжках списком веществ из трех, пяти, максимум семи (у всей группы полиэтиленов) наименований. При этом не учитываются индивидуальные особенности рецептур полимерных материалов разных производителей,

при том что аналогичного документа как PL [8] в России не существует.

Одним из важных критериев оценки полимерных материалов является возможность стимулирования или ингибирования роста биопленки на их поверхности. Доказано, что часть выделяющихся из пластмассовых водопроводных труб сложных органических веществ служат пищей различным бактериям. Получив источник питания, бактерии размножаются и образуют на внутренней поверхности пластиковых труб колонии в виде тонких пленок. Одновременно, появление биопленок на внутренней поверхности труб служит основой размножения других бактерий и вирусов, в том числе условно-патогенных. Таким образом сама биопленка может повышать число колоний в питьевой воде и она может быть потенциальным жизненным пространством для патогенных микроорганизмов, поэтому микробиологические исследования являются обязательными как в нашей стране, так и в Германии.

Оценка биообрастания, согласно МУ 2.1.4.2898-11 [2], проводится на 30 сутки контакта материалов с дехлорированной водопроводной водой методом визуального обнаружения пленки и/или микроскопии соскоба с поверхности изучаемой продукции. В соскобе определяют общее микробное число (ОМЧ) и общее число грибов. Однако валидированного метода оценки данных показателей не существует.



Сбор биомассы с образца полимерного материала согласно тесту DVGW Arbeitsblatt W 270

В Германии несколько по-другому оценивают наличие биопленки. Обязательным тестом является DVGW Arbeitsblatt W 270 [9], согласно которому проводят исследование на определение объема биомассы, выросшей на тестируемом материале. Исследования проводятся на нехлорированной природной воде. В качестве положительного контроля используют парафиновую пластину, в качестве отрицательного

контроля – нержавеющей сталь. Тест ставится максимально на 3 месяца. Биомассу соскабливают через четыре недели и через 12 недель. Выросшую биопленку собирают в пробирки и центрифугируют. Оценивается объем полученной биомассы. По сравнению с существующей у нас методикой, данный метод более времязатратный, требует специального оборудования для обеспечения циркуляции воды, но он более приближен к реальным условиям эксплуатации водопроводов и не требует специальных условий микробиологической лаборатории.

Заключение

В заключение следует признать, что за достаточно длительный период (более 50 лет) использования полимерных труб (одно- или многослойные конструкции из различных полиолефинов) в Европе (в том числе и Германии) разработан достаточно большой комплекс нормативно-технической документации, включающий разнообразные методы испытаний. Все документы по оценке материалов, контактирующих с питьевой водой, постоянно совершенствуются и дополняются. В России высокий уровень развития полимерной промышленности также стимулирует совершенствовать методы оценки материалов и пересматривать существующие нормативные документы. Однако необходимо систематизировать знания в данной области с учетом международного опыта.

Список литературы

1. Савостикова О.Н., Водянова М.А., Алексеева А.В., Мамонов Р.А. Комплекс мер, закрепленный законодательством Российской Федерации, направленный на обеспечение химической безопасности // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2019. № 6. С. 91–95.
2. Михайлова Р.И., Рыжова И.Н., Алексеева А.В., Каменецкая Д.Б., Кочеткова М.Г., Иксанова Т.И. Актуальные

проблемы водообеспечения населения РФ // *Российская гигиена – развивая традиции, устремляемся в будущее: материалы XII Всероссийского съезда гигиенистов и санитарных врачей*. 2017. С. 294–297.

3. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.06.2010 № 74 «Об утверждении СанПиН 2.1.4.2652-10» (вместе с «СанПиН 2.1.4.2652-10. Гигиенические требования безопасности материалов, реагентов, оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки. Изменение № 3 в СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы») Зарегистрировано в Минюсте РФ 30.07.2010 № 18009. [Электронный ресурс]. URL: <https://base.garant.ru/12177772> (дата обращения: 15.09.2019).

4. МУ 2.1.4.2898-11. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки. Методические указания (утв. Роспотребнадзором 12.07.2011). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/4093235/> (дата обращения: 15.09.2019).

5. Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-Leitlinie). [Electronic resource]. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/leitlinie-zur-hygienischen-beurteilung-von-1> (дата обращения: 15.09.2019).

6. Umweltbundesamt, Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Beschichtungen im Kontakt mit Trinkwasser. [Electronic resource]. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/beschichtungsleitlinie.htm> (дата обращения: 15.09.2019).

7. Umweltbundesamt, Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von Schmierstoffen im Kontakt mit Trinkwasser (Sanitarschmierstoffe). [Electronic resource]. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/schmierstoffleitlinie.htm> (дата обращения: 15.09.2019).

8. Positive List for Organic Materials 1st Revision 02.03.2016 Page 1 of 20 Positive List for Organic Materials 4MS Common Approach Part A – Compilation and management of the Positive List (PL) for organic materials Part B – Assessment of products for compliance with Positive List requirements. [Electronic resource]. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/aktualisierte-positivliste-anlage-1-teil-1-zur> (дата обращения: 15.09.2019).

9. BGA (1985, 1987): Gesundheitliche Beurteilung von Kunststoffen und anderen nicht metallischen Werkstoffen im Rahmen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandesgesetzes für den Trinkwasserbereich (KTW-Empfehlung: 5. und 6. Mitteilung) Bundesgesundheitsblatt 28: 371-374, 30: 178.