

Summary

**QUALITY OF RUNNING WATER AND ITS
AFTERPURIFICATION IN THE SETTINGS
OF COLLECTIVE USING**

Badyuk N.S., Lebedeva T.L., Zhukov V.A.

Under the conditions of the station for water preparation significant removal from the users worsening of its quality because of poor state of water dispense nets is possible. Settings for water afterpurification of collective using allow to supply the users with water of guaranteed and stable quality. Settings for water afterpurification of

collective using may be also used for population in the foci of technogenic and natural disaster supply with drinking water. For the use in the foci of ecological emergencies they should work out mobile settings which could ensure population with drinking water never mind what was the contamination level of initial water.

*Впервые поступила в редакцию 22.06.2008 г.
Рекомендована к печати на заседании ученого
совета НИИ медицины транспорта
(протокол № 4 от 27.06.2008 г.).*

УДК:613.678.664

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К
ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ОТВЕРЖДЕННЫХ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В
ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОМ ВОДОСНАБЖЕНИИ
ТРАНСПОРТНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Басалаева Л.В., Шафран Л.М.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

Актуальность темы

Повсеместное внедрения полимерных материалов в изделия, находящиеся в контакте с человеком, в частности, упаковка продуктов питания, водоподготовка и водоснабжение поставило перед наукой и промышленностью пластмасс, с одной стороны, проблему утилизации отходов, с другой – повышенные требования к качеству полимерных материалов [1-3]. В последние годы широкое применение получили синтетические покрытия для внутренней защиты от коррозии емкостей, предназначенных для хранения питьевой и мытьевой воды на транспорте, установки для очистки питьевой воды, системы транспортировки воды [4] По мнению Р.В. Сова с соавт. [5] «в недалеком будущем население не сможет получить из крана ни одного глотка воды, не бывшей в контакте с полимерными материалами». Развитие индустрии пластмасс, используемых в практике хозяйственно-питьевого водоснабжении явля-

ется актуальной технико-экономической и гигиенической проблемой.

Состояние проблемы в Украине и за рубежом

В Украине основные требования к качеству питьевой воды сформулированы в ГОСТах и СанПиНах [6,7]. В этих документах приведены гигиенические нормы для контроля качества воды: определены микробиологические показатели, органолептические характеристики, допустимые количества миграции химических веществ из полимерных материалов, дана классификация опасности химических веществ. Установлено 4 класса опасности по вредным веществам, содержавшимся в сырье, продуктах, отходах производства и определены общие требования безопасности при их производстве, применении и хранении.

В странах Евросоюза этой проблемой занимается Европейская комиссия, которая разработала European Acceptance Scheme (EAS – европейская

схема регулирования), включающая не только специальный пакет документов, так называемые Директивы ЕЭС, но и досконально описывающая все этапы допуска пластмасс для изделий, применяемых в жизненном цикле человека, требования к охране окружающей среды, здоровью, качеству питьевой воды; описывает принципы управления торговыми барьерами, что позволяет контролировать продукцию всем странам – членам Евросоюза. [8].

Вопросы токсичности полимерных материалов подробно описаны в документе Acceptance Food Safety Authority [9]. В документе жестко регламентированы нормы токсичности: при суммарном количестве веществ менее 500 мкг/л присваивается низкий уровень миграции, в интервале 500-1500 мкг/л – средний уровень и более 1500 мкг/л – высокий и, соответственно, такие материалы не допускаются для контакта с питьевой водой. Показано, что токсикологическую опасность могут представлять фракции с молекулярной массой менее 100, фракции с Mw более 1000 не представляют опасности для здоровья, т. к. миграция их затруднена. В главе 3 вышеназванного документа приведено руководство к требованиям по сертификации полимерных материалов, описаны физико-химические методы анализа, вплоть до методик, условий определения, используемых стандартов, а также сформулированы определения для исследуемых параметров. В документах, регламентирующих миграцию [10], описаны условия эксперимента (температура, экспозиции), среда (дистиллированная вода, 3% раствор уксусной кислоты, 10% раствор этанола или очищенное оливковое масло), предложены различные варианты тестов (тем-

пература/время/среда). При разработке тестов учтены специальные параметры различных химических веществ, вплоть до летучести мигранта.

Сегодня еще существуют определенные противоречия и недоработки в методологии и подходах к оценке миграции химических веществ в воду. Это касается прежде всего таких факторов, как геометрия изделия, зоны застоя, поверхность и время контакта, толщина изделия. Поэтому стандартизация методик является насущным требованием к документам, регламентирующим миграцию химических веществ в воду и пищевые продукты. Как показывает анализ научно-технической информации, в Украине также разработаны и действуют аналогичные документы. Например, ПДК [6] и SML [8] практически совпадают. Однако, если в странах Евросоюза существует механизм контроля качества полимерных материалов, включенных в жизненный цикл человека, то в нашей стране такая система пока не создана.

Как свидетельствует отечественный опыт, основным инструментом санитарного надзора в этом направлении будет служить мощная нормативная база допустимого содержания вредных веществ и соблюдение гигиенических требований, зависящих от свойств веществ и материалов. Б.А. Курляндским [11] приведены данные Российского регистра потенциально опасных химических и биологических веществ. В России реально производится и применяется 2600 веществ, из которых 1700 веществ имеют утвержденные ПДК в различных средах (табл. 1).

900 веществ не имеют ПДК, поскольку не представляют существенной опасности и в соответствии с ГН 1.1.701-

98 «Гигиенические критерии для обоснования необходимости разработки ПДК и ОБУВ (ОДУ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном

Таблица 1
Распределение по классам опасности веществ, имеющих ПДК

Класс опасности	Рабочая зона	Атмосферный воздух	Вода водоемов
1	158	64	24
2	297	140	365
3	407	166	342
4	314	85	301
Всего	1176	455	1032

воздухе населенных мест, воде водных объектов», могут быть использованы при соблюдении общих требований безопасности без лабораторного контроля.

Пластмассы и синтетические покрытия, используемые в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, характеризуются большим разнообразием технологии их изготовления, рецептур, исходного сырья и различных добавок. Особой спецификой отличаются отвержденные лакокрасочные покрытия (ЛКП), которые применяются для окрашивания внутренних поверхностей емкостей для хранения питьевой воды на судах, железнодорожных вагонах и др. транспортных объектах. Эта специфика обуславливает вероятность выделения в контактирующие среды и поступления в организм человека вредных примесей, что лежит в основе неблагоприятных эффектов со стороны здоровья населения и загрязнения окружающей среды.

Формирование ЛКП определяется в первую очередь типом пленкообразующего вещества, по которому лакокрасочные материалы делятся на термопластичные и термореактивные [12, 13]. Термопластичные ЛКП формируются за счет испарения растворителя. Молекулярная масса таких пленкообразующих веществ высока, они являются полимерами и в чистом виде, при нормальных условиях, находятся в твердом стеклообразном состоянии (сложные эфиры полиакрилатов, винилхлоридные смолы и др. Термореактивные покрытия (алкиды, полиуретаны, эпоксиды и др.) формируются за счет испарения растворителя и химических реакций. В результате образуются поперечные связи между макромолекулами и происходит увеличение твердости. Такие пленкообразующие вещества имеют относительно низкую молекулярную массу и позволяют получать ЛКМ с низким содержанием растворителя.

Источниками выделения вредных веществ из ЛКП при контакте с водой являются, в основном, растворители и пленкообразующие, используемые в ре-

цептуре материала [14].

Санитарно-гигиеническая оценка противокоррозионного покрытия „Анкор” по сравнению с покрытием „Силикацинк-3” показала преимущества первого по азотисто-аммонийной группе и органолептике, кроме того, технология нанесения покрытия „Анкор” менее сложная и сроки высыхания короче [15]. Институтом химии высокомолекулярных соединений АН Украины разработаны полимерные полиуретановые композиции на основе модифицированных нитроцеллюлозных эмалей Е-501-НЦ и Е-112,6 для антикоррозионной защиты металлических внутренних поверхностей резервуаров и цистерн для транспортировки питьевой воды, фруктов, мяса, мясопродуктов, а также для антикоррозионной защиты оборудования и строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях повышенной влажности и атмосферных осадков [16]. Санитарно-химические исследования композиций в заданных условиях эксплуатации выявили миграцию в воздух и воду значительных количеств растворителей (бутилацетат), что было устранено обработкой образцов горячей водой (80°) в течении 3-х часов; тот же эффект был получен при проветривании образцов в течении 3-х месяцев. Анализ экстрактов на содержание дибутилфталата обнаружил превышение уровня миграции этого токсиканта в 20 раз, в то время как в воздухе он не был найден. Это послужило основанием к запрещению рецептуры Е-112,6 для контакта с водой и пищевыми продуктами. Морьяки одного из судов Европейского Союза в длительном плавании обнаружили запах воды в танках с пресной водой. Исследования показали наличие ксиллола и этилбензола в воде, обусловленное миграцией указанных компонентов из покрытия питьевого танка [17].

В настоящее время накоплен большой фактический материал о закономерностях миграции из полимерных материалов в воду. При гигиенической оценке полимерных материалов прежде всего

особое внимание уделяют приоритетным компонентам (загрязнителям), которые имеют наибольшее гигиеническое значение в плане негативного воздействия на организм и окружающую среду. Однако определение приоритетных компонентов не дает полной информации о химической стабильности полимерных материалов при проведении санитарно-гигиенического контроля.

Компоненты пластических масс по их способности к миграции в контактирующие жидкие среды классифицируют как невыделяющиеся, спонтанно выделяющиеся и выщелачиваемые [5]. К веществам первой группы относятся нерастворимые в воде и других жидких средах компоненты пластических масс. Во вторую группу входят вещества, имеющие низкий коэффициент диффузии в полимерных материалах (мономеры и антистатические добавки). К третьей группе относятся все вещества, выделяющиеся в различные контактирующие среды.

Изучение миграции химических веществ из ПМ ставит перед собой две основные цели: установление качественного и количественного состава химических веществ, выделяющихся из ПМ; а также установление характера миграции в зависимости от свойств материала и условий его реализации.

В работах В.О. Шефтеля, В.А. Совы, Л.М. Шафрана, Н.Е. Дышиневиц, О.И. Волощенко, Т.В. Стрикаленко установлены основные закономерности выделения и выявлены приоритетные химические загрязнители объектов окружающей среды. Установлено, что наиболее приоритетными загрязнителями воды являются формальдегид, стирол, эфиры фталевой кислоты, бензол, фенол, эпихлоргидрин и др. Кроме того синтетические полимеры выделяют в воду остатки незаполимеризовавшихся мономеров, олигомеры с различной длиной цепи, многочисленные продукты, участвующие в процессе полимеризации и придающие материалу те или иные свойства (активаторы, инициа-

торы, стабилизаторы, наполнители, красители, металлы и др.). Показано, что снижение уровня миграции компонентов пластмасс в воду во времени происходит, как правило, по экспоненциальной кривой. Установлено, что наиболее интенсивное вымывание компонентов полимерного материала наблюдается в первые дни контакта с водой, а затем уровни выделения токсических веществ снижаются [18-21]. Авторами статьи [22] предложена модель по вычислению концентрации химических веществ при миграции из ЛКП, нанесенных на внутреннюю часть резервуаров танков в зависимости от температуры, концентрации в полимере. В ряде зарубежных работ исследовались свойства ЛКП в зависимости от природы пигментов [23, 24]

Миграцию химических веществ из полимерных материалов нельзя оценить без учета конкретных условий их применения. На интенсивность миграции влияют следующие факторы:

- рецептура и технология изготовления полимерного покрытия;
- скорость диффузионных процессов;
- продолжительность эксплуатации, т.е. время контакта со средой;
- температура и физико-химические свойства среды, в которой работает ЛКП.

Обычно нельзя выделить какой-либо один наиболее значимый фактор влияния на миграцию, поэтому при изучении миграции обычно применяют многофакторные эксперименты [25].

Информация о спектре веществ, мигрирующих в контактирующие среды в процессе нанесения и отверждения лакокрасочных материалов, позволяет правильно построить токсикологические исследования, целью которых является прежде всего определение опасности композиции при перкутанном пути поступления токсических веществ в организм человека. При этом необходимо иметь в виду, что процесс нанесения - отверждения и последующей эксплуата-

ции ЛКП неразрывно связаны в плане токсической опасности.

В соответствии с нормативными документами [26, 27] подтверждениями необходимости проведения токсикологического эксперимента с использованием лабораторных животных, употреблявших воду, которая была в контакте с ЛКП, являются:

- одновременное обнаружение миграции в воду химических веществ 1-2 класса опасности на уровне ПДК либо близких к ним;
- увеличение значений интегральных показателей химического состава воды (БПК, окисляемость, общий органический углерод) при одновременном повышении токсичности при биотестировании воды и благоприятных органолептических свойств той же воды;
- изучение принципиально новых форм лакокрасочных материалов (ЛКМ), или таких ЛКМ, о которых заказчиком (разработчиком) не дано достаточной информации.

Если в состав газовыделений из лакокрасочного материала входят вещества, обладающие аллергенным или местно-раздражающими свойствами, то и композиция в целом должна быть оценена по этим показателям. Отсутствие соединений, обладающих вышеперечисленными свойствами или части их позволяет не включать эти исследования в токсикологический эксперимент.

В связи с все возрастающим импортом лакокрасочных материалов, применением в их составе различных новых химических составляющих, проблема безопасного применения отвержденных ЛКП для контакта с водой остается актуальной. Поэтому **целью настоящего исследования** является оценка состояния проблемы у нас в стране и за рубежом, обобщение данных литературы и результатов собственных исследований по совершенствованию методических подходов к токсиколого-гигиенической

оценке отвержденных ЛКП в транспортной отрасли.

Объекты и методы исследования

Исследования проведены на лакокрасочных покрытиях трех всемирно известных фирм по производству лакокрасочных материалов: 25 материалов фирмы «Nempel» (республика Хорватия), 22 материалов фирмы «Sigma Coatings B.V.» (Нидерланды), 11 ЛКП фирм Chugoku Marine Paints» (Япония) и 8 материалах фирмы «Вымпел» (Украина). Представленная выборка исследуемых материалов представляется наиболее показательной, это позволило в достаточной мере охарактеризовать данную группу материалов в целом. В основном это были 2-х компонентные эпоксидные, эпокси-фенольные, битумные, силикатные, цинк-силикатные, каменноугольные отвержденные ЛКП, применяющиеся для окрашивания и ремонта металлических и бетонных резервуаров для питьевой воды на судах (межоперационные грунты, покрытия для резервуаров, цистерн питьевой воды, балластных танков).

Независимо от рецептуры и назначения исследуемых ЛКП в лабораторном эксперименте изучали качественный и количественный состав мигрирующих в воду компонентов. Их определение осуществляли методами газовой хроматографии (хроматографы „КристаллЛюкс-4000 с модулем детекторов и фазами разной полярности, фотоэлектроколориметрии, металлы определяли методом атомной абсорбции (спектрометры ААС-3 и Сатурн-3-П1).

Особенно эффективным для определения летучих компонентов было использование метода анализа равновесного пара по А.Г. Виттенбергу и Б.В. Иоффе: парофазное концентрирование с последующим разделением химических соединений методом газовой хроматографии [28]. При проведении санитарно-химических исследований был применен комплексный методический подход, включающий использование нескольких

Таблица 2

Физико-химические методы и основные определяемые компоненты

Метод определения, приборы	Определяемые компоненты
Газовая хроматография с применением различных детекторов (газовые хроматографы КристаллЛюкс-4000, КристаллЛюкс-2000, «Цвет-100», ЛХМ 80)	Углеводороды предельные C ₁ -C ₁₀ и непредельные, углеводороды ароматические (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, мезитилен, псевдокумол), хлорированные углеводороды (хлорбензол, углерод четыреххлористый, хлороформ, дихлорэтан, метилен хлористый, эпихлоргидрин), спирты, альдегиды, кетоны, уайт-спирит, сольвент, циклогексан, циклогексанон, стирол, бутилацетат
Фотоэлектроколориметрия (КФК-2 МП)	Аммиак, альдегид уксусный, формальдегид, фенол, дифенилпропан, толуилендиизоцианат, амины алифатические и ароматические
ААС и АЭС (ААС-3, Сатурн, ЭМАС-200 ССД)	Свинец, ртуть, кадмий, олово, цинк, мышьяк

аналитических методов (табл. 2).

Все исследованные ЛКП подвергали комплексным токсиколого-гигиеническим исследованиям, которые включали одориметрические, санитарно-химические и токсикологические (в случае необходимости) исследования по расширенной программе по отношению к действующим методическим документам.

Одориметрические исследования являются первым и очень важным этапом гигиенических испытаний, этот этап исследований очень подробно описан в нормативных документах и может иметь критериальную значимость для решения вопроса о возможности применения либо запрещения материала. Однако этому этапу должна предшествовать подготовка поверхности к испытаниям, эта процедура описана в нормативном документе, разработанном в лаборатории промышленной и экологической токсикологии [27]. Подготовка поверхности состоит в том, что после нанесения лакокрасочного материала его необходимо высушивать в течение не менее 3-х месяцев, высушенную поверхность обеззараживать водой с концентрацией хлора 100-150 мг/л, ополаскивать теплой, затем

холодной водопроводной водой до концентрации хлора в ней не более 0,5 мг/л. Концентрация хлора в питьевой воде должна быть не более 0,5 мг/л, так как при больших концентрациях (0,7 мг/л) чувствуется вкус и запах хлора (вода непригодна).

Результаты исследований и их обсуждение

Лабораторные исследования отвержденных ЛКП проводили в соответствии с реальной насыщенностью покрытия, температурным режимом хранения (вода питьевая холодная и горячая) и длительностью контакта модельного раствора с поверхностью. В соответствии с нормативными документами, регламентирующими исследования [29-31], насыщенность составляла – 1 см³ модельного раствора на 2 см² поверхности, температура модельного раствора 20 и 40 °С, продолжительность контакта – 10-15 и более суток. Все отвержденные ЛКП, предназначенные для контакта с питьевой водой на транспортных объектах, получившие положительную оценку на предыдущих этапах исследований (одориметрические, санитарно-химические, санитарно-микробиологические испытания), под-

вергаются исследованиям токсичности при внутрижелудочном пути введения модельных растворов (спаивание водной вытяжки из ЛКП лабораторным животным).

При проведении экспертизы отвержденных лакокрасочных покрытий автомобилями были отмечены следующие особенности:

При невозможности получения информации о рецептуре материала необходимо провести качественный анализ мигрирующих компонентов с отбором гигиенически значимых.

При планировании санитарно-химических исследований необходимо ориентироваться, в первую очередь, на растворимость токсических компонентов в воде при различных температурных режимах и их содержание в рецептуре ЛКП. Особое внимание при токсиколого-гигиенических исследованиях необходимо уделять ЛКП, которые используются как покрытия для танков горячей воды. Так, при проведении органолептических исследований вытяжек из образцов покрытия Hempadur 85671 при 60°C обнаружено наличие постороннего неопределенного запаха интенсивностью 3 балла, что было устранено обработкой образцов горячей (80°C) водой в течении 2-х часов.

Учитывая рецептуру исследуемых композиций программу исследований для количественного анализа дополнить перечень приоритетных веществ традиционно ведущими для данной категории материалов (например, для эпоксидных покрытий – эпихлоргидрин, фенолы, бутанол, дифенилпропан, алифатические и ароматические амины, ароматические углеводороды, стирол, формальдегид, аммиак, альдегиды, кетоны), а также продуктами их превращений (формальдегид, аммиак, альдегиды, кетоны, эфиры, галогидсодержащие соединения).

Для всех отвержденных покрытий необходимо определять в модельных средах металлы, ускорители, стабилизаторы, бихроматную окисляемость.

Исследования показали, что хотя уровни выделения химических компонентов в воду невысоки, номенклатура определяемых соединений обширна и существенно отличается у различных композиций в зависимости от методов получения смол, технологических добавок, условий нанесения покрытия и экспозиции. Проведения санитарно-химической оценки отвержденных ЛКП показывает, что даже из материалов с однотипными пленкообразующими в модельную среду (дистиллированная вода) мигрируют принципиально различные химические компоненты. Например, двухкомпонентные эпоксидные покрытия 7443 Sigmaguard CSF и Hempadur Multi-Strength 35530 отличались по летучим компонентам 6 наименований (сольвент-нафта, ароматические и алифатические амины, бензиловый спирт, бутанол, полиэтиленполиамины, формальдегид).

Принципиально важным элементом исследования двухкомпонентных, и в частности, эпоксидных покрытий является исследование отвердителей, которые вносят существенный вклад в химическое загрязнение воды. Однако для определения их в воде существуют определенные методические трудности. Примером может служить 2-х компонентное эпоксидное покрытие 7785 Sigmaguard CSF-585, имеющее широкую область применения (для окрашивания цистерн питьевой воды в судостроении и судоремонте, окрашивания оборудования, эксплуатирующегося в пиво-безалкогольной, винодельческой, спирто-дрожжевой, сахарной промышленности). В состав этого покрытия, которое исследуется как единая композиция, входят две эпоксидные смолы и три аминных отвердителя – 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол (или отвердитель УП-606/2) в количестве от 1,0 до 2,5 массовых %, m-фениленбис-(метиламин) – 10-25 массовых %, и полиоксипропилен-диамин – 50-75 %. Для определения этих аминных отвердителей существует только методика определения 2,4,6-трис-(ди-метиламиноме-

тил)-фенола, описанная в сборнике методических рекомендаций [32] для водных и спиртовых модельных растворов методом хроматографии в тонком слое. При определении аминных отвердителей, для которых нет утвержденных методик, целесообразно применять методику определения ароматических аминов по стандартному веществу [33] методом фотометрии. Однако трудность определения аминов по такой методике состоит в отсутствии нередко стандартных веществ. Это же положение относится к 1-метокси-2-пропанолу (метилловый эфир пропиленгликоля), который в качестве растворителя нередко входит в состав красок в количествах от 10 % и более, бензиловому спирту, для которого отсутствует методика определения в воде.

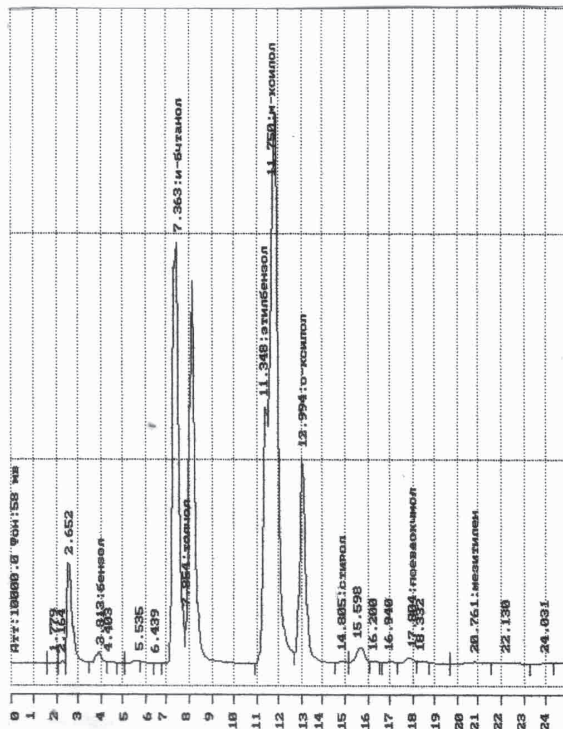
Особое внимание следует обращать на состав мигрирующих ароматических углеводородов с целью выполнения требований Конвенции МОТ 136 «О защите от опасности отравления бензолом» ст. 1, 2. С учетом относительно невысоких требований к составу поставляемых на украинский рынок ЛКМ этот вопрос приобретает особую актуальность. Практически такое же положение существует по отношению к пигментам, сиккативам и наполнителям, которые могут содержать соли тяжелых металлов [34]. Наличие в красках кадмий-содержащих пигментов должно служить основанием для запрещения применения материалов. Что касается содержания свинца в антикоррозионных грунтах и эмалях, то оно должно быть минимизировано в соответствии с Конвенцией МОТ 13 «О свинцовых белилах в малярном деле», ст. 3. Особенно широким спектром ароматических углеводородов в составе мигрирующих веществ отличаются битумные ЛКП. Например, в однокомпонентных битумных покрытиях Hempinol 10390 и Hempinol 10220, предназначенных для ремонта покрытий в танках с питьевой водой на судах обнаружены бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,3,5-триметилбензол, 2,4,6-триметилбензол, метил

и этилтолуолы в количествах не превышающих допустимых норм миграции.

Исследования эпоксидных покрытий, не содержащих в своем составе растворителей, показали, что несмотря на их отсутствие в рецептуре материала, компоненты растворителей определяются в модельных средах. Очевидно, это зависит от качества применяемого сырья, методов получения смол, технологических добавок, условий нанесения краски. Так, в модельных растворах при контакте эпоксидного покрытия 7785 Sigmaguard CSF-585 с питьевой водой при 40° С обнаруживали ксилол, изобутанол, следы уайт-спирита, толуола, этилбензола в количествах не превышающих допустимые уровни. Как видно из представленных на рис. 1 данных, на хроматограмме преобладают порядка 9 пиков, из которых большая часть – ароматические углеводороды. Для сравнения на рис. 2 представлена хроматограмма покрытия 7416 Sigma prime 200 на такой же химической основе, в рецептуре которого присутствуют растворители в количестве до 30%. Условия эксперимента – выдержка модельных растворов 1 сутки при температуре 40 °С.

Практически то же обнаруживается при исследовании следующих 2-х компонентных ЛКП покрытий, не содержащих растворителей: 7443 Sigmaguard CSF (новое название Sigmaguard 650), основа – эпокси-фенольная, отвердитель – аминный; 7453 Sigma Novaguard (новое название Sigmanovaguard 840), основа – эпокси-фенольная, отвердитель – аминный; 7475 Sigmaguard CSF 75 (новое название Sigmaguard CSF 575), основа – эпоксидная, отвердитель – аминный; 7753 Sigmaguard CSF Conductive - (новое название Sigmacover 660), основа эпокси-фенольная, отвердитель – полиаминный аддукт; Clean Keep 5000, основа – эпоксидная отвердитель – полиамидный.

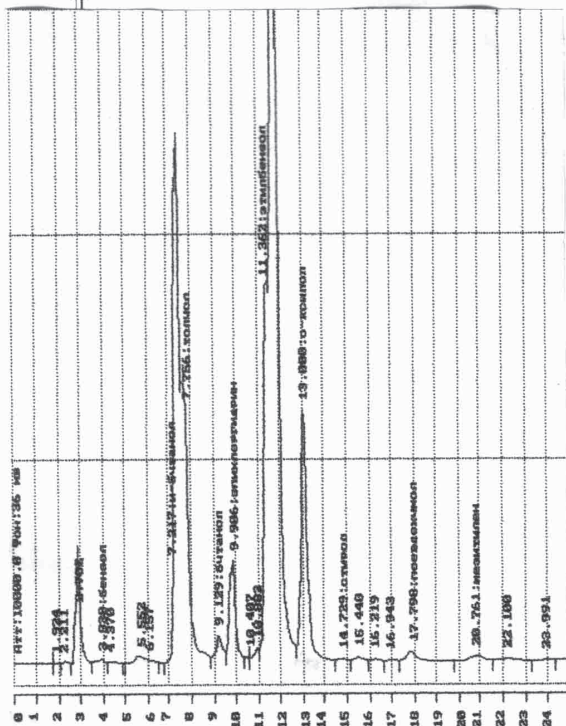
9. Результаты исследований лакокрасочных материалов в неотвержденном и отвержденном состоянии как единой системы показали, что такие материалы



Детектор ПИД-1

№	Время МИН.	Высота МВ.	Площадь МВ*МИН	Наименование
2	2.164	148.83	21.568	0.212 0.0782 Б-
3	2.652	2069.57	1258.992	2.954 4.5624
4	3.813	523.44	173.858	0.747 0.63 Б Х бензол
5	4.403	14.18	3.506	0.02 0.0127 Н
6	5.535	108.44	36.869	0.155 0.1336 Б-
7	5.762	80.89	19.747	0.115 0.0716
8	6.439	4.09	1.056	0.0058 0.00383
9	7.363	16888.58	5807.507	24.103 21.0453 н-бутанол
10	7.854	3825.80	5035.698	5.46 18.2484 толуол
11	11.348	11289.20	2554.518	16.112 9.2571 этилбензол
12	11.750	24377.05	9357.593	34.79 33.9102 м-ксилол
13	12.994	9619.37	2803.408	13.729 10.159 Б Х о-ксилол
14	14.805	47.79	13.893	0.068 0.0503 Н стирол
15	15.598	660.09	287.350	0.942 1.0413 Б- Х
16	16.200	27.95	7.076	0.04 0.0256 Н
17	16.940	52.05	17.658	0.074 0.064
18	17.804	211.14	121.278	0.301 0.4395 Б- Х псевдокумол
19	18.332	30.04	9.505	0.043 0.0344 Н
20	20.761	53.97	36.385	0.077 0.1319 Б- мезитилен
21	22.130	19.61	17.485	0.028 0.0634
22	24.031	5.23	3.632	0.0075 0.0132
23	25.125	5.57	5.894	0.008 0.0214 Б-
		70068.15	27595.254	100.00 100.0000

РИС. 1 ХРОМАТОГРАММА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА ПРИ КОНТАКТЕ С ПОКРЫТИЕМ 7785 Sigmaguard CSF-585



Детектор ПИД-1

№	Время МИН.	Высота МВ.	Площадь МВ*МИН	Наименование
2	2.211	119.33	29.885	0.114 0.0796
3	2.702	3389.53	1191.445	3.248 3.1748
4	3.838	180.56	96.640	0.173 0.2575 Х бензол
5	4.370	26.93	8.637	0.026 0.023 Н
6	5.552	290.61	185.393	0.278 0.494 Х
7	6.157	19.48	5.244	0.019 0.014 Н
8	7.217	18160.35	6962.821	17.401 18.5535 н-бутанол
9	7.756	7631.88	3837.418	7.313 10.2254 Х толуол
10	9.129	873.94	228.357	0.837 0.6085 Н бутанол
11	9.906	1804.62	1273.263	1.729 3.3928 Б- Х этилоргидрин
12	10.407	17.48	3.053	0.017 0.00814 Н
13	10.882	469.11	112.738	0.449 0.3004 Б
14	11.362	16796.94	3979.194	16.094 10.6032 этилбензол
15	11.773	41503.16	15517.785	39.767 41.3496 м-ксилол
16	13.000	11996.58	3510.793	11.493 9.3551 Х о-ксилол
17	14.729	45.33	14.441	0.043 0.0385 Н стирол
18	15.440	141.98	48.917	0.136 0.1303
19	16.219	57.86	18.598	0.055 0.0496
20	16.943	57.29	20.522	0.055 0.0547
21	17.798	391.18	104.969	0.375 0.4929 псевдокумол
22	20.761	215.03	144.807	0.206 0.3859 мезитилен
23	22.100	82.80	73.958	0.079 0.1971
24	23.991	33.47	20.929	0.032 0.0558
25	25.128	54.47	57.517	0.052 0.1533 Б-
		104366.27	37528.260	100.00 100.0000

РИС. 2 ХРОМАТОГРАММА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА ПРИ КОНТАКТЕ С ПОКРЫТИЕМ 7416 Sigmaprime 200

Таблица 3

Исследование миграции химических компонентов в контактирующие среды из двухкомпонентного покрытия Hempadur 15400 (основа 15409, отвердитель 95100) в процессе нанесения и отверждения

Наименование компонента	Миграция химических компонентов в воздушную среду из неотвержденного материала, мг/м ³		ПДКр.з., мг/м ³	Миграция химических компонентов из ЛКП в модельную среду (дистиллированная вода), мг/л		ДКМ, мг/л
	20 °С	40 °С		20 °С	40 °С	
Эпихлоргидрин	н.о.	0,09 ± 0,01	1,0	н.о.	н.о.	0,01
Дифенилолпропан	н.о.	н.о.	5,0	н.о.	н.о.	0,01
Бутанол	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01	10,1	0,02 ± 0,003	0,06 ± 0,007	0,5
Этилбензол	0,1 ± 0,01	0,15 ± 0,02	50,0	н.о.	н.о.	0,01
Ксилолы	0,1 ± 0,01	0,13 ± 0,02	50,0	0,2 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,05
Мезитилен	н.о.	н.о.	10,0	н.о.	н.о.	-
Псевдокумол	н.о.	н.о.	10,0	н.о.	н.о.	-
Полиэтилен-полиамины	н.о.	н.о.	-	н.о.	0,001	0,005
1-метокси-2-пропанол	н.о.	н.о.	10,0	0,05 ± 0,006	0,25 ± 0,1	0,5
Цинк	н.о.	н.о.	-	0,01 ± 0,001	0,03 ± 0,004	1,0
Кадмий	н.о.	н.о.	0,05/0,01	н.о.	н.о.	0,001
Свинец	н.о.	н.о.	0,01/0,005	н.о.	н.о.	0,01
Окисляемость мг O ₂ /л	-	-	-	0,2 ± 0,02	0,3 ± 0	4,0
Бромирующиеся	-	-	-	На уровне контроля-		

* н.о. - не обнаружено

могут существенно отличаться качественным составом мигрирующих компонентов. В таблице 3 приведены результаты изучения миграции химических компонентов из 2-х компонентного покрытия Hempadur 15400 (основа 15409, отвердитель 95100) в неотвержденном (воздушная среда) и отвержденном (дистиллированная вода) состоянии.

10. При обнаружении миграции химических компонентов в модельные среды в количествах, превышающих допустимые нормы, можно применять обработку исследованных образцов горячей дистиллированной водой (до 80° С) или проветривание их в течении 3-х месяцев. Эти гигиенические мероприятия могут служить рекомендациями при эксплуатации покрытий в условиях их применения.

Таким образом, проведенные исследования позволили дополнить и усовершенствовать методические подходы к регламентации отвержденных лакокрасочных покрытий, предназначенных для использования в водоснабжении и хранения питьевой воды на транспортных объектах., представляющие риск для здоровья работающих

Выводы

1. Пластмассы и синтетические покрытия, используемые в практике хозяй-

ственно-питьевого водоснабжения, характеризуются большим разнообразием технологии их изготовления, рецептур, исходного сырья и различных добавок. Особой спецификой отличаются отвержденные лакокрасочные покрытия (ЛКП), которые применяются для окрашивания внутренних поверхностей емкостей для хранения питьевой воды на судах, железнодорожных вагонах и др. транспортных объектах.

2. Источниками выделения вредных веществ из ЛКП при контакте с водой являются, в основном, растворители и пленкообразующие, используемые в рецептуре материала. Наиболее приоритетными загрязнителями воды являются формальдегид, стирол, эфиры фталевой и акриловой кислот, ароматические углеводороды, фенол, эпихлоргидрин, представляющие риск для здоровья работающих.

3. Исследованные ЛКП подвергали комплексным токсиколого-гигиеническим исследованиям в соответствии с действующим санитарным законодательством Украины. Эти исследования включали одориметрические, санитарно-химические, токсикологические и другие исследо-

вания по расширенной программе по отношению к действующим методическим документам.

4. В процессе изучения миграции химических компонентов из ЛКП был применен комплексный методический подход, включающий такие химико-аналитические методы как газовая хроматография, фотоэлектроколориметрия, спектрохимические методы, метод парофазного концентрирования проб с последующим разделением химических соединений методом газовой хроматографии.
5. Проведенные исследования позволили изучить характер, установить некоторые особенности и закономерности миграции токсических веществ из ЛКП в воду, что позволяет дополнить и усовершенствовать методические подходы к регламентации отвержденных лакокрасочных покрытий, предназначенных для использования в водоснабжении и хранения питьевой воды на транспортных объектах.

Литература

1. Ухарцева И.Ю., Гольдаде В.А. Современные упаковочные материалы в пищевой промышленности (обзор) //Ж. Пластические массы.- №6.- 2006.- С. 42-50.
2. Фрейтаг В, Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: ПРОФЕС-СИЯ, 2007 г.
3. Алцибеева А.И., Виноградов П.А., Кучинский В.Н. Покрытия и ингибиторы - эффективные средства защиты металлов от коррозии. Рига.-1985.- С.195-203.
4. R.E. Melchers, X. Jiang. Estimation of models for durability of epoxy coatings in water ballast tanks. Ships and Offshore Structures, Volume 1, Issue 1, 2006, Pages 61 – 70
5. Сова Р.Ю., Зинченко Т.М. Миграция компонентов полимерных материалов, используемых в водоснабжении и мелиорации, как гигиеническая проблема. /Матеріали науково-практичної конференції „Актуальні проблеми екогієни і токсикології”, 28-29 травня 1998 р., Київ, Ч.2.-С. 246-250.
6. ДСанПіН України №136/1940. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання.- К.:МОЗ України, 1997 р.
7. СанПин 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения, контроль качества»
8. Калугина Е.В., Горбунова Т.Л. Защита здоровья. Требования к контролю полимерных материалов, контактирующих с питьевой водой //Ж. Пластические массы.- №9.-2007.- С. 53-56.
9. Note for guidance for petitioners presenting an application for the safety assessment of a substance to be food used contact materials prior to its autorisation» 30.11.2004, Amsterdam
10. Directive 82/711/EEC, Directive 93/8/EEC, Directive 97/48/EC, Directive 85/572/EEC
11. Курляндский Б.А. Основные тенденции развития профилактической токсикологии в России. //Тези доповідей II з'їзду Токсикологів України, Київ. 12-14 жовтня 2004 р., Київ.-2004.- С.11.
12. Герт Н.В., Субботина О.Ю., Соловьев А.С., Бурындин В.Г. Особенности формирования защитных покрытий на основе различных пленкообразующих веществ.//Ж. Лакокрасочные материалы и их применение.-№05.- 2008.- С.29-34.
13. Dwight G.W. Failure analysis and degree of cure//PCE, July 2005, p. 48-55
14. Серди И.В. Особенности токсиколого-гигиенической экспертизы водно-дисперсионных красок //Современные проблемы токсикологии.-№1.- 2001.-С. 42-47.

15. Семанина И.А., Колосова Г.В. Преимущество применения противокоррозионного покрытия „Анкор” в танках пресной воды на судах /В сб. «Санэпиднадзор на транспорте – 99». Материалы 2-й международной научно-практической конференции по совершенствованию системы санэпиднадзора на транспорте. Ильичевск, 1999 г. С. 238.
16. Проценко В.Н., Гончаренко Н.Г., Бабичева О.Ф. Гігієнічна оцінка поліуретанових покриттів//Ж. Довкілля та здоров'я.- №2(33).-2005.-С. 65-66.
17. Gabriele Meyer; Birger Neubauer; Bernd-Fred Schepers Contamination of tap water on an ocean-going vessel. International Journal of Environmental Health Research, Volume 17, Issue 2, 2007, Pages 157-159.
18. Шефтель В.О., Дышиневич Н.Е., Сова Р.Е. Токсикология полимерных материалов.-К.: Здоров'я, 1988.
19. Стрикаленко Т.В. Эколого-гигиенические проблемы качества питьевой воды для работников транспорта / Материалы 1-го международного симпозиума „Актуальные проблемы транспортной медицины”, 27-28 июля 2000 г., Одесса.-С. 263-265.
20. Шафран Л.М., Лобуренко А.П., Покура Л.И., Серди И.В. Методические подходы к гигиенической экспертизе лакокрасочных материалов /Матеріали науково-практичної конференції „Актуальні проблеми екогієни і токсикології”, Київ, 28-29 травня 1998 р, -Київ.-Ч 2.-С. 300-308.
21. Волощенко О.І., Макаренко К.М., Молявко Л.І. Санітарно-гігієнічний контроль за використанням полімерних матеріалів// В сб. Гигиена населенных мест. Вып. 45, Киев.-2005.-С.206-208.
22. Gail M. Haberlin; Robert Jennings Heinsoh. Predicting solvent concentration from coating the inside of bulc storage tanks. American Industrial Hygiene Association Journal, Volume 54, Issue 1, 1993, Pages 1 – 9.
23. M. Giacomelli Penon, S.J. Picken, M. Wubbenhorst, J. van Turnhout. Water sorption in UV degraded clear and pigmented epoxy coatings assessed by dielectric sorption analysis/ Polymer Degradation and Stability, Volum 92, Issue 7, July 2007.- Pages 1247-1254
24. Norman S. Allen, Michele Edge, Amaya Ortega. Degradation and Stability of polymers and coatings :nano versus pigmentary titania particles. Polymer Degradation and Stability, Volum 85, Issue 3, September 2004.- Pages 927-946.
25. Калугина Е.В., Горбунова Т.Л. К вопросу о миграции вредных веществ из полимерных материалов. Обзор. // Пластические массы.-№8.-2007.-С.52-55.
26. МВ 8.8.2.4.-097-02 Гігієнічна регламентація лакофарбових матеріалів, призначених для застосування у будівництві., Київ.-2002.-30 с.
27. Методические указания по комплексной токсиколого-гигиенической оценке и санитарному контролю за применением лакокрасочных и вспомогательных материалов на транспорте. №22 от 06.06.96 г., Киев.-1996.-86 с.
28. Герцюк М.М., Кравченко Т.І., Кривенчук В.С. Сучасні тенденції розвитку хіміко-аналітичних досліджень у визначенні речовин, що виділяються з полімерних матеріалів. /Матеріали науково-практичної конференції „Актуальні проблеми екогієни і токсикології”, Київ, 28-29 травня 1998 р, -Київ.-Ч 2.-С. 64-70.
29. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. М., №880-71.-1972 г.
30. Инструкция по санитарно-химичес-

кому дослідженню виробів з полімерних матеріалів, призначених для використання в господарсько-питвевому водопостачанні та водному господарстві. №4259-87 от 5 03 1987 г.

31. Методические указания по гигиеническому контролю за изделиями из синтетических материалов, предлагаемых для использования в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения, №2349-81.
32. Методы санитарно-химических исследований полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. Сборник методических рекомендаций. Киев.-Т.1.-№2497-81.- С. 172-178.
33. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций ароматических аминов и изоцианатов по стандартному веществу. М.:МЗ СССР, выпуск 11, №5813-91, 1992 г.]
34. Третьяков А.М. Моделирование комбинированного действия свинца и цинка на организм маляра /Тези доповідей II з'їзду Токсикологів України. Київ, 12-14 жовтня 2004 р., С.42-43.

Резюме

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ЩОДО ГІГІЄНИЧНОЇ ОЦІНКИ ОТВЕРДЖЕНИХ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ У ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОМУ ВОДОПОСТАЧАННІ ТРАНСПОРТНИХ ОБ'ЄКТІВ

Басалаєва Л.В., Шафран Л.М.

Наведені дані літератури щодо стану гігієнічної проблеми застосування лакофарбових матеріалів у питному водопостачанні на транспорті в Україні та за кордоном. Проаналізовано також результати особистих досліджень ЛФМ, призначених для контакту з водою у транспортних засобах, перш за все, суднових тан-

ках. Особливу увагу приділено проблемам міграції пластифікаторів, металів, ароматичних сполук. Проведені дослідження щодо вивчення характеру, встановлення деяких особливостей та закономірностей міграції токсичних речовин з лакофарбових покриттів у воду дозволяють доповнити та вдосконалити методичні підходи і методики санітарно-гігієнічних досліджень ЛФМ, призначених для використання у водопостачанні та збереженні питної води на транспортних об'єктах.

Summary

PERFECTION OF METHODOLOGICAL APPROACHES TO A HYGIENIC ESTIMATION OF THE DRYED PAINTS COVERINGS USED IN DRINKING WATER SUPPLY OF TRANSPORT OBJECTS

Basalaeva L.V., Shafran L.M.

The given literatures on a condition of hygienic problem of paint application in drinking water supply on transport of Ukraine and abroad are resulted. It is carried out also analysis of own researches results of the paints intended for contact to water on transport means, first of all, ship water tanks. The special attention is given to a problem of migration of softeners, metals, aromatic compounds. The carried out researches on studying of the character, peculiarity and laws of toxic substances migration from the painted surfaces in water allow to add and to improve methodical approaches and techniques of sanitary-and-hygienic researches of the paints intended for use in water delivery and water storing on transport objects.

Вперше поступила в редакцію 18.06.2008 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 4 от 27.06.2008 г.).