

Читать
онлайн
Read
online

Алексеева А.В., Савостикова О.Н.

Вопросы безопасного использования современных цементных материалов в практике питьевого водоснабжения

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Федерального медико-биологического агентства, 119121, Москва, Россия

Введение. В настоящее время значительные изменения претерпевают технологии подготовки цементных смесей и бетона, в их состав вводят новые компоненты, поскольку традиционные материалы не в полной мере удовлетворяют требованиям строительства гидротехнических сооружений, в том числе внутреннего покрытия труб и резервуаров для питьевой воды. Однако помимо улучшения характеристик цементных смесей добавки могут оказывать негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, вымываясь из цемента в питьевую воду. Определение лишь основных компонентов, указанных в «Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)»¹ (далее — Единые требования), при проведении гигиенической оценки не даёт полной информации о химической безопасности цементных материалов.

Материалы и методы. Выполнено исследование одиннадцати образцов цементных смесей, изготовленных различными производителями для ремонта железобетонных изделий и конструкций общестроительного и специального назначения, в том числе контактирующих с питьевой водой, а также применяемых для санации внутренних поверхностей стальных трубопроводов (включая системы горячего водоснабжения) и ремонтно-восстановительных работ. Оценка образцов выполнена с учётом Единых требований, дополнительно определены показатели, не являющиеся обязательными для оценки данных материалов.

Результаты. Гигиеническая оценка цементных смесей показала, что в некоторых вытяжках присутствовал литий в концентрации от 20 до 0,18 мг/л — максимальное превышение составило 666 раз по отношению к предельно допустимой концентрации (0,03 мг/л). Также в двух образцах отмечено незначительное превышение допустимой концентрации хрома — 0,065 и 0,09 мг/л (ПДК = 0,05). В водных вытяжках обнаружены железо и цинк в незначительных концентрациях, в одном из образцов наблюдалось превышение концентрации марганца в 2 раза. В одной водной вытяжке присутствовали силикаты в концентрации 34,24 мг/л, что превышает их допустимые уровни в питьевой воде. Также при анализе идентифицирован ряд органических соединений, относящихся к кислородосодержащим (спирты, производные фенола, кетоны, эфиры, фталаты), для большей части которых ПДК не установлены.

Ограничения исследования. Исследование проведено на одиннадцати образцах цементных смесей при стандартных условиях: настаивании в модельных средах в течение 30 сут при комнатной температуре в соотношении: 1 см² поверхности образца к 1 см³ воды. Отбор проб проводили на 1-е, 3-и, 5-е, 10-е, 20-е и 30-е сутки исследований без смены тестовой воды. Аналогичные исследования необходимо провести в условиях эксперимента, приближенных к условиям эксплуатации данных материалов.

Заключение. Оценивая эффективность миграции из цементно-связанных материалов, необходимо учитывать их капиллярно-пористую структуру и способность со временем улучшать свойства покрытия за счёт преобразования гидроксида кальция, присутствующего в недавно нанесённом покрытии, в более плотный гидрокарбонат кальция. Миграцию химических веществ из цементно-связанных материалов необходимо оценивать с учётом конкретных условий их применения в практике питьевого водоснабжения, а оценку вносимых добавок проводить на тестовых цементных образцах, так как теоретически невозможно рассчитать скорость миграции компонентов из готового материала.

Ключевые слова: водоснабжение; материалы для питьевого водоснабжения; цементные смеси; гидробетон; цементно-песчаное покрытие

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует заключения комитета по биомедицинской этике.

Для цитирования: Алексеева А.В., Савостикова О.Н. Вопросы безопасного использования современных цементных материалов в практике питьевого водоснабжения. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(12): 1458-1463. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-12-1458-1463> <https://elibrary.ru/etxdhx>

Для корреспонденции: Алексеева Анна Венедиктовна, канд. мед. наук, начальник отд. гигиены ФГБУ «ЦСП» ФМБА России. E-mail: AAlekseeva@cspmrz.ru

Участие авторов: Алексеева А.В. — концепция и дизайн исследования, написание текста, сбор материала и обработка данных, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Савостикова О.Н. — концепция и дизайн исследования, написание текста, сбор материала и обработка данных, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

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

Финансирование. Исследования проводились в рамках государственного задания по теме «Совершенствование государственной системы контроля и обеспечения химической безопасности окружающей среды для здоровья населения с учётом процессов трансформации веществ» в ФГБУ «ЦСП» ФМБА России.

Поступила: 27.10.2022 / Принята к печати: 08.12.2022 / Опубликована: 12.01.2023

¹ Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Утверждены решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299.

Anna V. Alekseeva, Olga N. Savostikova

Problems of the safe use of modern cement materials in the practice of drinking water supply

Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia, Moscow, 119121, Russian Federation

Introduction. Recently, there have been increasing changes in the technology of preparation of cement mixtures and concrete, the use of new components in their composition, since traditional materials are not quite suitable for the construction of hydraulic structures, including the internal coating of pipes and drinking water tanks. However, in addition to improving the characteristics of cement mixtures, additives can have a negative impact on the environment and human health by leaching out of cement into drinking water. The definition of only the main components specified in the “Universal sanitary-epidemiological and hygienic requirements for goods subject to sanitary-epidemiological supervision (control)” (hereinafter — the Universal Requirements) does not provide complete information about the chemical safety of cement materials during the hygienic assessment.

Materials and methods. There were studied eleven samples of cement mixtures from various manufacturers repaired of reinforced concrete products and structures of general and special purpose, including those in contact with drinking water, and used for the sanitation of the internal surfaces of steel pipelines (including hot

water supply systems) and repair and restoration work. The evaluation of samples was carried out taking into account Universal requirements, and indicators that are not mandatory for the evaluation of these materials were investigated.

Results. Hygienic assessment of cement mixtures showed lithium to be detected in some extracts in concentrations from 20 mg/L to 0.18 mg/L, which is 666 times higher than its maximum permissible concentration – 0.03 mg/L. Also, two samples showed a slight excess of the permissible chromium concentration – 0.065 mg/L and 0.09 mg/L (MPC < 0.05). Iron and zinc in insignificant concentrations were found in aqueous extracts; in one of the samples a 2-fold excess of the manganese concentration was observed. One water extract contains silicates at a concentration of 34.24 mg/L, which exceeds their permissible levels in drinking water. The analysis also identified a number of organic compounds related to oxygen-containing compounds (alcohols, phenol derivatives, ketones, esters, phthalates), for most of which no MPC has been established.

Limitations. The study was carried out on eleven samples of cement mixtures under standard conditions: infusion in model media for 30 days at room temperature in the ratio: 1 cm² of the sample surface to 1 cm³ of water. Sampling was carried out on the Days 1, 3, 5, 10, 20 and 30 of research, without changing the test water. It is necessary to conduct similar studies under experimental conditions close to the operating conditions of these materials.

Conclusion. Assessing the efficiency of migration from cement-bound materials, it is necessary to take into account their capillary-porous structure on the one hand and the ability to improve the coating properties over time by converting calcium hydroxide present in freshly applied cladding into denser calcium bicarbonate. The migration of chemicals from cement-bound material is to be evaluated by taking into account the specific conditions of their use in the practice of drinking water supply, and the assessment of the additives introduced should be carried out on test cement samples, since it is impossible to theoretically calculate the migration rate of the components from the finished material.

Keywords: water supply; materials for drinking water supply; cement mixtures; hydraulic concrete; cement-sand coating

Compliance with ethical standards. The study does not require the conclusion of the Biomedical Ethics Committee.

For citation: Alekseeva A.V., Savostikova O.N. Problems of the safe use of modern cement materials in the practice of drinking water supply. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(12): 1458-1463. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-12-1458-1463> <https://elibrary.ru/etxdhx> (In Russian)

For correspondence: Anna V. Alekseeva, MD, PhD, Head of the Hygiene Department of the Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia, Moscow, 119121, Russian Federation. E-mail: AAlekseeva@csprm.ru

Information about authors:

Alekseeva A.V., <https://orcid.org/0000-0002-0422-8382> Savostikova O. N., <https://orcid.org/0000-0002-7032-1366>

Contribution: Alekseeva A.V. – the concept and design of the study, writing the text, collecting material and processing data, editing; Savostikova O.N. – concept and design of the study, writing the text, collecting material and processing data, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: October 27, 2022 / Accepted: December 8, 2022 / Published: December January 12, 2023

Введение

Цементные вяжущие смеси используются людьми в качестве строительного материала длительное время. С развитием технических задач к вяжущим веществам предъявляются всё новые требования. Их широкое применение связано с высокой надёжностью в разнообразных погодных условиях и долговечностью. Их вводят в состав бетонных смесей для промышленного и гражданского строительства. Для каждой отрасли используются свои марки, обладающие необходимыми свойствами. Традиционные компоненты бетона, такие как цемент и минеральные заполнители, не представляют угрозы для окружающей среды. В последнее время наблюдаются изменения в технологии производства бетона, использование в рецептуре новых компонентов, так как стандартный бетон не в полной мере подходит для строительства резервуаров питьевой воды и других гидротехнических сооружений. При строительстве гидросооружений обычно используют гидробетон [1]. Основными характеристиками, которые отличают гидробетон и которые ему придают дополнительно вносимые компоненты, являются устойчивость к воздействию воды, повышенный уровень водонепроницаемости, морозостойкость, прочность на растяжение и сжатие [2, 3].

От других вяжущих веществ цемент отличается тем, что он набирает прочность и монолитность в условиях повышенной влажности и даже под водой. При благоприятных внешних условиях твердение цементного камня продолжается в течение многих лет, но за стандартный срок твердения цемента принят период в 28 дней, когда прочность нарастает наиболее быстро. Гидротехнические бетоны обычно содержат минеральные добавки (золу, соли), суперпластификаторы, например, сильнодействующую добавку, повышающую стойкость подводных бетонов к вымыванию, удерживающую воду в бетонной смеси для предотвращения сильного выщелачивания цементного теста и обеспечения высокой прочности [4–6].

Также помимо гидротехнических сооружений и резервуаров цемент применяется в составе цементно-песчаных

покрытий чугунных и стальных водопроводных труб. Нанесение цементно-песчаных покрытий на внутренние стенки трубопроводов выполняется центробежным или ротационным методом. Со временем свойства защитного покрытия не только не ухудшаются, но и улучшаются. Транспортируемая по санированному трубопроводу питьевая вода постепенно преобразует гидроксид кальция, присутствующий в свеженанесённой облицовке, в гидрокарбонат кальция. Таким образом, на границе слоя цементно-песчаного покрытия и воды остаётся всё меньше пор и трещин, и покрытие становится более плотным [7]. В результате обеспечиваются стабильные гигиенические и микробиологические свойства питьевой воды [8, 9]. Износ футеровки из цементного раствора оказывает значительное влияние на коррозию труб из ВЧШГ и дополнительно влияет на качество транспортируемой воды. Неповреждённая футеровка может обеспечить более высокий уровень pH для предотвращения коррозии металлов. Если повреждение небольшое, самовосстановление нанесённого слоя может в значительной степени восстановить его защитную способность [10, 11].

Характеристики цемента могут быть улучшены за счёт включения различных добавок и примесей [12–22]. Они повышают устойчивость цементного камня к температурным перепадам, агрессивным воздействиям воды, препятствуют возникновению трещин, обладают бактерицидными свойствами. В частности, полимерные добавки представляют перспективным компонентом, способным существенно изменить свойства бетонов и строительных растворов. В настоящее время наиболее популярными полимерными добавками являются суперпластификаторы, латексы и диспергируемые порошки, наноккомпозиты. Кроме того, исследованы полимерные волокна и вторичные полимеры, предназначенные для улучшения свойств композиционных добавок на основе бетона и повышающие устойчивость к растрескиванию [15, 17–19]. Все перечисленные выше виды полимерных материалов широко используются в строительной отрасли.

Однако добавки могут не только улучшать характеристики цементных смесей, но и оказывать негативное влия-

ние на окружающую среду и здоровье человека, вымываясь из цемента в питьевую воду, поэтому во многих странах различные организации приступили к созданию системы экологической оценки материалов, используемых в строительстве, которая должна учитывать в том числе и степень выделения тяжёлых металлов в окружающую среду [23–25].

В нашей стране санитарно-гигиенические требования к материалам, применяемым в питьевом водоснабжении, изложены в Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Данный документ распространяется на конструкционные материалы (трубы, полимерные и металлические ёмкости для хранения и транспортировки воды и т. д.), материалы, используемые для обработки поверхностей оборудования и конструкционных материалов и фильтрующие зернистые материалы, сорбенты и мембраны природного и искусственного происхождения. Однако в табл. 1 приложения 3.1 данного документа отсутствует перечень контролируемых показателей в водных вытяжках для материалов, содержащих цементные вяжущие смеси. В любом случае определены лишь приоритетных компонентов, указанных, например, для песка и гравия (с учётом Единых санитарных требований), не сможет дать полной информации при проведении гигиенической оценки, так как современные составы цементных смесей сложны, включают добавки как органических, так и неорганических соединений, и зачастую производители не спешат озвучивать полный набор используемых компонентов.

Цель исследования – гигиеническая оценка образцов цементных смесей, предназначенных для ремонта и восстановления конструкций специального назначения, контактирующих с питьевой водой, а также для защиты внутренних поверхностей трубопроводов, по контролируемым и неконтролируемым в рутинных исследованиях параметрам.

Материалы и методы

Проведено исследование 11 образцов цементных смесей различных производителей.

Образцы 1–5 – смеси сухие ремонтные (5 модификаций), изготовленные в соответствии со стандартом организации для ремонта железобетонных изделий и конструкций специального назначения, контактирующих с питьевой водой. В состав входят песок, портландцемент, фибра эластичная металлическая (до 1,3%), полимер на основе поликарбоната, диоксид кремния (до 0,15%), фибра полимерная (полиакрилонитрил) (до 0,15%).

Образец 6 – смесь сухая гидроизоляционная, изготовленная в соответствии со стандартом организации, для кольматации пор и дефектов материала конструкций, используемых в питьевом водоснабжении. В состав входят песок, портландцемент, винная кислота 0,15–0,25%, пластификатор до 0,25%.

Образец 7 – смеси сухие ремонтные с модифицирующими добавками, предназначенные для проведения ремонта железобетонных изделий и конструкций общестроительного и специального назначения, в том числе контактирующих с питьевой водой. В состав входят фракционированный песок, портландцемент, полимерная составляющая на полиакрилатной основе, минеральная ультрадисперсная добавка на основе диоксида кремния, пластифицирующая уплотняющая водоредуцирующая добавка на поликарбонатной основе.

Образец 8 – смесь сухая быстротвердеющая ремонтная для проведения срочного ремонта конструкций общестроительного и специального назначения, в том числе контактирующих с питьевой водой. В состав входят песок, портландцемент, фибра металлическая (до 5%), добавка на основе поликарбоната (до 0,15%), фибра полимерная (до 0,1%), винная кислота, карбонат лития до 0,5%.

Образец 9 – смесь сухая ремонтная для ремонта железобетонных изделий и конструкций специального назначения, контактирующих с питьевой водой. В состав входят песок, портландцемент, фибра эластичная (до 1,3%), полимер на основе поликарбоната (до 0,15%), фибра полимерная (полиакрилонитрил) (до 0,15%).

Образец 10 – смеси сухие быстротвердеющие ремонтные, предназначенные для проведения срочного ремонта бетонных покрытий, ремонта железобетонных изделий и конструкций общестроительного и специального назначения, в том числе контактирующих с питьевой водой. В состав входят песок, портландцемент, фибра металлическая (до 5%), полимер на основе поликарбоната, диоксид кремния (до 0,15%), фибра полимерная (полиакрилонитрил) (до 0,1%), винная кислота, карбонат лития (до 0,5%).

Образец 11 – цементно-полимерное покрытие на основе специализированной двухкомпонентной сухой строительной смеси для антикоррозионной защиты, используемое при санации внутренних поверхностей стальных трубопроводов (в том числе систем горячего водоснабжения) и проведение ремонтно-восстановительных работ. В состав входят песок, портландцемент, фибра полимерная (полиакрилонитрил) (до 0,09%), пластификатор (до 0,15%), добавка (2%). Разработанный состав цементно-полимерного покрытия обладает высокой прочностью, низким водопоглощением, морозостойкостью, «нулевой» водопоглощаемостью, высокой адгезией к бетонной и стальной поверхности, химической стойкостью в нормативных агрессивных средах.

Исследования проводили в соответствии с требованиями МУ 2.1.4.2898–11 «Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки». Образцы, изготовленные из сухих ремонтных смесей, испытывали по истечении 28 сут после набора прочности материала. Методика приготовления водных вытяжек включала следующие этапы: отмывка готовых брусков, полученных из сухих ремонтных смесей, настаивание в воде в соотношении 1 см² поверхности образца к 1 см³ воды. В качестве исходной воды для приготовления водных вытяжек (опыт) использовали московскую водопроводную воду (серия 1 исследований) и дистиллированную воду (серия 2 исследований). В качестве контроля использовали вышеуказанные типы вод для адекватной гигиенической оценки. Отбор проб опытной (водная вытяжка) и контрольной воды проводили на 1-е, 3-и, 5-е, 10-е, 20-е и 30-е сутки исследований. Ёмкость с погружённым в воду образцом исследуемого материала в течение всего срока была закрыта стеклянкой крышкой во избежание излишнего испарения воды.

Оценку образцов проводили в следующих направлениях: органолептические исследования, изучение миграции из готового материала химических веществ, в том числе органических соединений и металлов. В физико-химических исследованиях оценивали органолептические показатели качества водных вытяжек, определяли окисляемость перманганатную, pH, содержание нитратов, нитритов и аммиака.

Идентификация и количественное определение труднолетучих органических веществ в воде выполнены хромато-масс-спектрометрическим методом. Исследования проводили на хромато-масс-спектрометре Focus GC с DSQ II (США) в соответствии с действующими методическими документами по контролю органических веществ. Анализ неорганических веществ в водных вытяжках проводили на 30-е сутки опыта (вытяжка из материала на дистиллированной воде при температуре плюс 20 °С) по ГОСТ 31870–2012² методом атомной спектроскопии.

² Межгосударственный стандарт ГОСТ 31870–2012 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии» (введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1619-ст).

Обобщённые результаты исследований органолептических, физико-химических, контролируемых (ЕврАзЭС) и неконтролируемых показателей в водных вытяжках из цементных брусков**Generalized data on the results of studies of organoleptic, physical-chemical, controlled (EurAsEC) and uncontrolled indicators in water extracts from cement bars**

№ образца цементной смеси No. of cement mixture	Контролируемые показатели, превышающие установленные нормативы для питьевой воды Controlled indicators exceeding the established standards for drinking water		Неконтролируемые показатели в водных вытяжках Uncontrolled indicators in water extracts
	органолептические и физико-химические organoleptic and physical-chemical	в водных вытяжках (для песка) in water extracts (for sand)	
1–5	pH до 10.2 pH up to 10.2	В одной из модификаций марганец – 0.2 мг/л In one of the modifications Manganese – 0.2 mg/L	До 8 органических соединений, в том числе сложные спирты, фталаты Up to 8 organic compounds, including complex alcohols, phthalates
6	pH до 11.12 аммонийный азот 1.8 мг/л pH up to 11.12 Ammonium nitrogen 1.8 mg/L	–	До 10 органических веществ, в том числе сложные спирты, суммарная концентрация которых определялась на уровне 0.286 мг/дм ³ , сложные эфиры этилен и пропиленгликоля – 0.145 мг/л, фталаты – 0.11 мг/л, литий – 0.23 мг/л Up to 10 organic substances, including complex alcohols, the total concentration of which was determined at the level of 0.286 mg/dm ³ , ethylene and propylene glycol esters – 0.145 mg/L, phthalates – 0.11 mg/L, Lithium 0.23 mg/L
7	pH до 10.4 pH up to 10.4	Хром – 0.065 мг/л Chromium – 0.065 mg/L	До 14 органических соединений, сложные эфиры пропиленгликоля – 0.136 мг/л, фталаты – 0.1 мг/л, литий – 0.20 мг/л Up to 14 organic compounds, propylene glycol esters – 0.136 mg/L, phthalates – 0.1 mg/L, lithium – 0.20 mg/L
8	pH до 10.8 pH up to 10.8	–	До 10 органических соединений, в том числе сложные спирты, суммарная концентрация которых определялась на уровне 0.2 мг/дм ³ , литий – 20 мг/л Up to 10 organic compounds, including complex alcohols, the total concentration of which was determined at the level of 0.2 mg/dm ³
9	pH до 10.26 pH up to 10.26	–	Сложные спирты, суммарная концентрация которых определялась на уровне 0.155 мг/дм ³ , этокси-соединения – 0.054 мг/л, фталаты – 0.089 мг/л, литий – 0.38 мг/л, силикаты – 32.74 мг/л Complex alcohols, the total concentration of which was determined at the level of 0.155 mg/dm ³ , ethoxy compounds – 0.054 mg/L, phthalates – 0.089 mg/L, lithium – 0.38 mg/L, silicates – 32.74 mg/L
10	pH до 10.4, Мутность: до 9.6 ЕМФ, цветность до 14 гр. Перманганатная окисляемость – 5.3 мгО ₂ /л pH up to 10.4, Turbidity: up to 9.6 EMF, chromaticity up to 14 gr Permanganate oxidizability – 5.3 mgO ₂ /L	–	До 14 органических соединений, этокси-соединения – 0.3 мг/л, сложные эфиры этиленгликоля и пропиленгликоля – 0.26 мг/л, и пентаоксапентадекан-16-ол – 0.146 мг/л, литий – 18.2 мг/л To 14 organic compounds, ethoxy compounds – 0.3 mg/L, ethylene and propylene glycol esters – 0.26 mg/L, and pentaoxapentadecane-16-ol – 0.146 mg/L, lithium – 18.2 mg/L
11	pH до 11.04 pH up to 11.04	Хром – 0.09 мг/л Chromium – 0.09 mg/L	До 10 органических веществ, в том числе монометилловый эфир трипропиленгликоля – 0.017 мг/л, 4,5-Диметил-1,3-диоксан-4-метанол – 0.13 мг/л и др., литий – 0.28 мг/л Up to 10 organic substances, including monomethyl ether of tripropylene glycol – 0.017 mg/L, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxane-4-methanol – 0.13 mg/L, etc., lithium – 0.28 mg/L

Результаты

Исследуемые образцы (см. таблицу) в лабораторных условиях не ухудшали запаха водных вытяжек, не оказывали влияния на показатели цветности и мутности, кроме одного образца, где в вытяжке мутность поднималась до 9,6 ЕМФ, а цветность московской водопроводной воды в процессе настаивания доходила до 14 градусов. В процессе контакта всех образцов с водой водородный показатель изменялся в щелочную сторону и достигал 10,26–11,12 усл. ед., то есть превышал рекомендуемый норматив (от 6,0 до 9,0). В некоторых пробах наблюдали выраженный мелкозернистый осадок белого цвета либо мутный осадок.

Изучение возможной миграции органических веществ показало, что в исследуемых водных вытяжках величина перманганатной окисляемости одного из образцов возрастала и несколько превышала установленный гигиенический норматив 5 мгО₂/л. Это может свидетельствовать о возможной миграции легкоокисляющихся органических веществ (см. таблицу). Также наблюдался рост аммонийного азота до 1,8 мг/л, что на 0,3 мг/л выше ПДК.

Анализ неорганических химических загрязнений водных вытяжек, выполненный атомно-абсорбционным методом на 30-е сутки опыта, показал, что миграция токсичных металлов I и II класса опасности (кадмия, никеля, кобальта и др.) практически отсутствовала. В водных вытяжках из пяти

образцов обнаружен литий в концентрации от 20 до 0,18 мг/л, то есть максимальное превышение ПДК (0,03 мг/л) составило 666 раз. В двух образцах отмечено небольшое превышение допустимой концентрации хрома – 0,065 и 0,09 мг/л (ПДК = 0,05) (см. таблицу). Из металлов, влияющих на органолептические свойства воды, в водных вытяжках обнаружены железо и цинк в незначительных концентрациях. В одном из образцов наблюдалось превышение концентрации марганца в 2 раза. В одной водной вытяжке присутствовали силикаты в концентрации 34,24 мг/л, что превышает их допустимые уровни в питьевой воде.

При анализе водных вытяжек на дистиллированной воде идентифицирован ряд органических соединений (см. таблицу), относящихся к кислородсодержащим соединениям (спирты, производные фенола, кетоны, эфиры, фталаты), для большей части которых не установлены ПДК.

Наибольший вклад в загрязнение водных вытяжек вносили сложные спирты (в том числе 4,5-диметил-1,3-диоксан-4-метанол – катализатор тонкого органического синтеза), суммарная концентрация которых определена на уровне 0,2 мг/дм³ у образцов № 6, 8, 9, 11, этокси-соединения (компоненты материалов на основе эпокси-двухкомпонентных смол) – 0,3 мг/л, сложные эфиры этиленгликоля и пропиленгликоля – 0,26 мг/л, пентаоксапентадекан-16-ол – 0,146 мг/л в образце 10.

Суммарная концентрация органических соединений составила 0,8 мг/л – в образце 6; 0,64 мг/л в образце 8; 0,63 мг/л в образце 10.

Обсуждение

Показано, что при следовании требованиям, приведённым в Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (раздел 3, глава II), ни один из исследованных образцов не получил бы положительной санитарно-гигиенической оценки даже на основании лишь водородного показателя. С нашей точки зрения, стандартная пробоподготовка образцов, длительность экспозиции, условия постановки эксперимента, описанные в МУ 2.1.4.2898–11, и контролируемые показатели не подходят для этой группы материалов. Все цементно-связанные материалы имеют щелочную реакцию по своему происхождению, то есть при современной технологии производства цемента в составе клинкера всегда содержится определённое количество щелочных соединений. Количество щелочей зависит от их содержания в исходных сырьевых материалах и способе обжарки в печи. При гидратации цементных материалов щелочные фазы взаимодействуют с водой и в виде гидратированных соединений накапливаются в жидкой фазе. Содержание цемента в покрытии стальных и чугунных труб поддерживает щелочную реакцию, препятствующую развитию коррозии металла. Также щелочная реакция среды предотвращает образование биоотложений при транспортировке пресной воды, что улучшает гидравлические характеристики и повышает микробиологическую безопасность питьевой воды. Использование цементно-песчаных покрытий труб не вызывает зашлакачивания питьевой воды в результате их эксплуатации, но повышенный показатель рН вытяжки при оценке материала приводит к несоответствию данной группы Единым санитарным требованиям.

Контакт цементных брусков с водой в течение 30 сут привёл к образованию солевого осадка, связанного с вымыванием водорастворимых солей из капиллярно-пористой структуры цемента. В вытяжках определялись высокие концентрации калия, натрия, лития и в меньшей степени кремния и кальция. При длительном нахождении в воде в структуре цемента могут происходить физико-химические изменения, что способствует вымыванию металлов.

Добавки в бетон солей используются повсеместно [12–22]. Карбонат калия вводится очень активно в качестве противоморозной добавки, эта соль с сильно выраженными

ми щелочными свойствами ускоряет отверждение цементов за счёт образования с продуктами его гидратации двойных солей. Карбонат лития ускоряет время схватывания в 14 раз, используется при пониженных температурах. Диоксид кремния улучшает качественные характеристики бетонных смесей: прочность, морозостойкость, проницаемость, химическую стойкость, сульфатостойкость, износостойкость, что позволяет им длительное время противостоять техногенным воздействиям. Формиат и нитрит натрия обеспечивают быстрый набор прочности бетона.

Заметим, что производители не всегда предоставляют полную информацию о входящих в рецептуру добавках. Так, ни в одной из представленных нам рецептур добавка солей калия не значилась, но возможно её наличие в составе комплексных добавок, имеющих сложный состав, не разглашаемый производителями. Если большинство перечисленных выше солей не будут в дальнейшем влиять на качество питьевой воды за счёт высоких допустимых нормативов в питьевой воде, то добавка лития при определённых условиях способна сделать воду непригодной для использования.

Хромато-масс-спектрометрические исследования выявили, что при невысоком общем уровне концентраций химических соединений в водных вытяжках список определяемых веществ достаточно обширен. Проведение гигиенической оценки исследуемых образцов цементно-связанных материалов показывает, что из всех образцов, предназначенных для строительства и ремонта железобетонных изделий и конструкций, в том числе контактирующих с питьевой водой, в модельную среду (дистиллированная вода) мигрируют различные органические вещества, привносимые в материал с пластифицирующе-водоредуцирующими добавками. При анализе водных вытяжек идентифицировано от 8 до 15 органических соединений, для большинства из которых не установлены предельно допустимые уровни содержания в питьевой воде, нет данных токсикологических исследований [26]. Найденные соединения относятся преимущественно к кислородсодержащим. Среди них необходимо отметить спирты, производные фенола, кетоны, эфиры, фталаты. Набор органических соединений наверняка зависит от качества и объёма применяемых технологических добавок (например, пластифицирующая уплотняющая водоредуцирующая добавка на поликарбоксилатной основе), а также от условий изготовления образцов и, безусловно, связан с пористой структурой цемента.

Заключение

Оценивая миграцию из цементно-связанных материалов, необходимо учитывать их капиллярно-пористую структуру и способность со временем улучшать свойства покрытия за счёт преобразования гидроксида кальция, присутствующего в свеженанесённой облицовке, в более плотный гидрокарбонат кальция.

На интенсивность миграции будут влиять многие физико-химические факторы, к которым относятся форма образца и факторы окружающей среды (химический состав воды, температура, время контакта с водой, площади соприкосновения сред и другие факторы). На уровень миграции добавок из цементного образца также влияют его состав и водоцементное отношение. Подбор компонентов бетона, количество и тип цемента, водоцементное отношение являются факторами, определяющими водонепроницаемость, устойчивость к химической агрессии, морозостойкость и прочность, то есть долговечность бетона, и влияющими на выщелачиваемость тяжёлых металлов в окружающую среду в течение всего жизненного цикла бетона [27, 28]. Поэтому миграцию химических веществ из цементно-связанных материалов нельзя оценить без учёта конкретных условий их применения в практике питьевого водоснабжения. Также не следует оценивать отдельно безопасность добавок, потому что невозможно теоретически рассчитать их возможную миграцию.

В Единых требованиях не прописаны контролируемые показатели для цементно-связанных материалов (только отдельно для песка), что, с учётом особенностей их структуры, не гарантирует безопасности применения данных материалов для здоровья населения.

Помимо предложений к подходам по оценке миграции химических веществ, изложенных ранее в наших статьях [29–31], необходимо обратить внимание на логически вытекающий из результатов проведённых исследований запрет на применение в рецептуре цементно-песчаных покрытий для футеровки чугунных и стальных труб малых диаметров литиевых добавок, примесей, волокон, так как невозможно

предотвратить их попадание в питьевую воду в значительных концентрациях.

В то же время для бетонных труб с большим внутренним диаметром (более 30 см), бетонных ёмкостей, цементного раствора для облицовки, ремонтных растворов, бетонных труб для водоводов в рецептуре допустимо использовать неорганические и органические добавки, пластификаторы, примеси, если постоянство их состава обеспечивается контролем качества, исходные компоненты допущены к использованию в практике питьевого водоснабжения, а материалы прошли все необходимые исследования.

Литература

(п.п. 2–11, 15–25, 27, 28 см. References)

1. Сайгашова Е.Е. Особенности бетонов для строительства гидротехнических сооружений. *Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова*. 2017; (20): 41–3.
2. Смирнягина Н.Н., Цыренов Б.О., Урханова Л.А. Термодинамическое моделирование процессов гидратации портландцемента в присутствии углеродного наномодификатора. *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2018; (2–3): 39–44. <https://doi.org/10.18101/2306-2363-2018-2-3-39-44>
3. Шведова М.А., Артамонова О.В., Останкова И.В. Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO₂ и суперпластификатора. *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2021; (3): 83–93. <https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-10>
4. Кудяков А.И., Симакова А.С., Штешенко А.Б. Цементные композиции с комплексными модифицирующими добавками на основе водного раствора глиоксала. *Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии*. 2021; 18(6): 760–71. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>
26. Р.1.2.3156–13. Оценка токсичности и опасности химических веществ их смесей для здоровья человека. М.; 2014.
29. Алексеева А.В., Савостикова О.Н., Мамонов Р.А. Сравнительный анализ методов оценки возможности применения полимерных материалов в питьевом водоснабжении, закрепленных в законодательствах России и Германии. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2019; (10–2): 263–7.
30. Алексеева А.В., Савостикова О.Н. Гигиеническая оценка полиуретановых покрытий в практике питьевого водоснабжения. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(5): 487–92.
31. Алексеева А.В., Савостикова О.Н. Методические подходы к повышению надежности оценки факторов риска здоровью при использовании полимерных материалов в системе питьевого водоснабжения. *Анализ риска здоровью*. 2022; (2): 38–47.

References

1. Saygashova E.E. Peculiar features of concrete for construction of hydraulic structures. *Vestnik Khakasskogo gosudarstvennogo universiteta im. N.F. Katanova*. 2017; (20): 41–3. (in Russian)
2. Heniegall A.M., El Salam Maaty A.A., Agwa I.S. Simulation of the behavior of pressurized underwater concrete. *Alex. Eng. J.* 2015; 54(2): 183–95. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.017>
3. Horszczaruk E., Brzozowski P. Bond strength of underwater repair concretes under hydrostatic pressure. *Constr. Build. Mater.* 2014; 72: 167–73. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.020>
4. Lee T., Lee J., Jeong J., Jeong J. Improving marine concrete performance based on multiple criteria using early Portland cement and chemical superplasticizer admixture. *Materials (Basel)*. 2021; 14(17): 4903. <https://doi.org/10.3390/ma14174903>
5. Gojević A., Ducman V., Netinger Grubeša I., Baričević A., Banjad Pečur I. The effect of crystalline waterproofing admixtures on the self-healing and permeability of concrete. *Materials (Basel)*. 2021; 14(8): 1860. <https://doi.org/10.3390/ma14081860>
6. Hassan A.A., Hashemi M., Hossein K.M. The effect of metakaolin and microsilicon on the durability of self-compacting concrete. *Cem. Concr. Compositions*. 2012; 34: 801–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.013>
7. Osman K.M., Taher F.M., Abd EL-Tawab A., Faried A.S. Role of different microorganisms on the mechanical characteristics, self-healing efficiency, and corrosion protection of concrete under different curing conditions. *J. Build. Eng.* 2021; 41: 102414. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102414>
8. Perez C., Lors C., Floquet P., Erable B. Biodeterioration kinetics and microbial community organization on surface of cementitious materials exposed to anaerobic digestion conditions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021; 9(4): 105334. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105334>
9. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars. *Constr. Build. Mater.* 2017; 150: 738–46. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054>
10. Jain J., Neithalath N. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. *Cem. Concr. Compos.* 2009; 31(3): 176–85.
11. Müller W.E.G., Tolba E., Wang S., Li Q., Neufurth M., Ackermann M., et al. Transformation of construction cement to a self-healing hybrid binder. *Int. J. Mol. Sci.* 2019; 20(12): 2948. <https://doi.org/10.3390/ijms20122948>
12. Sмирнягина Н.Н., Тсыренов Б.О., Урханова Л.А. Термодинамическое моделирование гидратации портландцемента с углеродным наномодификатором. *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2018; (2–3): 39–44. <https://doi.org/10.18101/2306-2363-2018-2-3-39-44> (in Russian)
13. Shvedova M.A., Artamonova O.V., Ostanokova I.V. Efficiency of modifying cement hardening systems with nanoadditive based on SiO₂ and superplasticizer. *Vestnik Inzhenernoy shkoly Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta*. 2021; (3): 83–93. <https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-10> (in Russian)
14. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. *Vestnik Sibirskoy gosudarstvennoy avtomobil'no-dorozhnoy akademii*. 2021; 18(6): 760–71. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771> (in Russian)
15. Akhmetov D.A., Pukharenko Y.V., Vatin N.I., Akhazhanov S.B., Akhmetov A.R., Jetpisbayeva A.Z., et al. The effect of low-modulus plastic fiber on the physical and technical characteristics of modified heavy concretes based on polycarboxylates and microsilica. *Materials (Basel)*. 2022; 15(7): 2648. <https://doi.org/10.3390/ma15072648>
16. Statkauskas M., Grinys A., Vaičiukynienė D. Investigation of concrete shrinkage reducing additives. *Materials (Basel)*. 2022; 15(9): 3407. <https://doi.org/10.3390/ma15093407>
17. Grzesiak S., Pahn M., Schultz-Cornelius M., Harenberg S., Hahn C. Influence of fiber addition on the properties of high-performance concrete. *Materials (Basel)*. 2021; 14(13): 3736. <https://doi.org/10.3390/ma14133736>
18. Fan J., Li G., Deng S., Deng C., Wang Z., Zhang Z. Effect of carbon nanotube and styrene-acrylic emulsion additives on microstructure and mechanical characteristics of cement paste. *Materials (Basel)*. 2020; 13(12): 2807. <https://doi.org/10.3390/ma13122807>
19. Blazy J., Drobiec L., Wolka P. Flexural tensile strength of concrete with synthetic fibers. *Materials (Basel)*. 2021; 14(16): 4428. <https://doi.org/10.3390/ma14164428>
20. Du H., Du S., Liu X. Strength characteristics of concrete with nanosilicon. *Constr. Build. Mater.* 2014; 73: 705–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>
21. De Belle N., Sutos M., Grunt E. Properties of fresh and hardened concrete containing additional binders. Report of the RILEM 238-SCM Technical Committee, Working Group 4. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer; 2018.
22. Grzesiak S., Pahn M., Schultz-Cornelius M., Harenberg S., Hahn C. Influence of fiber addition on the properties of high-performance concrete. *Materials (Basel)*. 2021; 14(13): 3736. <https://doi.org/10.3390/ma14133736>
23. Saedi A., Jamshidi-Zanjani A., Darban A.K. A review of additives used in the cemented paste tailings: Environmental aspects and application. *J. Environ. Manage.* 2021; 289: 112501. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112501>
24. Wojtasik B., Zbawicka M., Grabarczyk L., Juzwa W. Flow cytometric approach to evaluate the impact of hydro-technical concrete compounds' release to the freshwater microbiome. *Environ. Monit. Assess.* 2021; 193(11): 698. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09481-5>
25. Król A. Mechanisms accompanying chromium release from concrete. *Materials (Basel)*. 2020; 13(8): 1891. <https://doi.org/10.3390/ma13081891>
26. Guide R.1.2.3156–13. Assessment of the toxicity and hazards of chemical substances and their mixtures for human health. Moscow; 2014. (in Russian)
27. Liu Y., Tian Y., Zhang R., Guo H., Zhao W., Huang J. Corrosion behavior and mechanism of ductile iron with different degrees of deterioration of cement mortar lining in reclaimed water pipelines. *RSC Adv.* 2020; 10(65): 39627–39. <https://doi.org/10.1039/d0ra08042j>
28. Wee T.H., Zhu J., Chua H.T. Resistance of blended cement pastes to leaching in distilled water at ambient and higher temperatures. *ACI Mater. J.* 2001; 98(2): 184–93.
29. Alekseeva A.V., Savostikova O.N., Mamonov R.A. Methodical issues of assessment of possibility of application in drinking water supply of polymeric materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2019; (10–2): 263–7. (in Russian)
30. Alekseeva A.V., Savostikova O.N. Hygienic assessment of polyurethane coatings in the practice of drinking water supply. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(5): 487–92. (in Russian)
31. Alekseeva A.V., Savostikova O.N. Methodical approaches to raising the reliability of health risk assessment when using polymer materials in drinking water supply. *Analiz riska zdorov'yu*. 2022; (2): 38–47. (in Russian)