



Научная статья

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ НАДЕЖНОСТИ ОЦЕНКИ ФАКТОРОВ РИСКА ЗДОРОВЬЮ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

А.В. Алексеева, О.Н. СавостиковаЦентр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью,
Россия, 119121, г. Москва, ул. Погодинская, 10, стр. 1

Пластиковые трубы и покрытия могут содержать добавки, в том числе металлические стабилизаторы и антиоксиданты, предназначенные для защиты материала во время его производства и использования. Некоторые химические соединения могут выделяться из этих пластиковых труб и оказывать влияние на качество питьевой воды. Представлены результаты анализа различных подходов к исследованию полимерных материалов на предмет оценки миграции химических веществ в питьевую воду, положенных в основу методик их гигиенической оценки.

Миграция оценивалась в одинаковых условиях по двум типам миграционных процессов: непрерывному процессу миграции и последовательному процессу миграции. Эти два типа процессов миграции имитируют условия различных режимов потока в трубопроводах питьевой воды: ситуации непрерывного застоя в системе и стандартного состояния потока с регулярным обновлением воды в водопроводных сетях. В воде для тестирования идентифицировано более 20 органических соединений. Большинство из них определяются в незначительных концентрациях (за исключением бутиламида бензенсульфоновой кислоты). Причем многие из этих соединений не имеют нормативов и референсных концентраций в питьевой воде и, следовательно, необходимой токсикологической оценки. В связи с этим классическая оценка риска для здоровья человека от воздействия данных веществ практически невозможна.

Показано также, что высвобождение химических соединений значительно различается при разных способах постановки эксперимента. Результаты последовательных испытаний на миграцию указали на тенденцию изменения интенсивности миграции из полимерных материалов труб с течением времени, в то время как результаты, полученные в ходе испытаний на непрерывную миграцию, показали, что в условиях застоя качество питьевой воды может быстро ухудшаться из-за миграции органических веществ.

Ключевые слова: водоснабжение, питьевая вода, гигиеническая оценка полимерных материалов, полимеры, миграция, полиуретановые покрытия, хромато-масс-спектрометрические исследования, водный риск.

Полимерные трубы и полимерные покрытия, предназначенные для защиты внутренних поверхностей трубопроводов и для ремонта и восстановления (реконструкции) существующих систем питьевого водоснабжения, все чаще используются для магистральных и разводящих водопроводных сетей из-за более низкой стоимости и более простой установки по сравнению с металлическими альтернативами. К сожалению, пластиковые трубы и покрытия могут содержать добавки, такие как металлические стабилизаторы, пластификаторы и другие антиоксиданты, предназначенные для защиты материала во время его производства и использования. Поскольку молекула пластификатора и других добавок обычно химически

не связана с полимерной цепью, она может высвободиться при производстве полимера или позднее при его повседневном использовании. Миграция пластификаторов из пластмасс в течение срока службы может вызвать загрязнение окружающей среды и причинить вред здоровью человека [1–7].

Со временем загрязнение органическими веществами питьевой воды будет становиться все более актуальной проблемой в связи с переходом трубопроводных сетей на современные полимерные покрытия. На данный момент полуволетучие органические соединения (SVOC) уже являются повсеместно распространенными и токсичными загрязнителями окружающей среды [8–10]. В од-

© Алексеева А.В., Савостикова О.Н., 2022

Алексеева Анна Венидиктовна – кандидат медицинских наук, начальник отдела гигиены (e-mail: AAlekseeva@cspmpz.ru.; тел.: 8 (495) 540-61-71; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0422-8382>).

Савостикова Ольга Николаевна – кандидат медицинских наук, начальник отдела физико-химических методов исследования и экотоксикологии (e-mail: OSavostikova@cspmpz.ru; тел.: 8 (495) 540-61-71; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7032-1366>).

ной из работ S. Zhang с соавт. [11] была выявлена значительная корреляция содержания SVOC в питьевой воде с размером экономики и населением городов Китая, что говорит о возрастании проблемы с увеличением научно-технического прогресса и возможностей химической промышленности в частности. Однако появление полуволетучих органических соединений в водопроводной воде и связанные с этим потенциальные риски для здоровья недостаточно изучены [12], при том, что эти соединения могут оказывать неблагоприятное воздействие на человека даже при низких концентрациях. Для оценки этого воздействия и расчета риска необходимы испытания на токсичность. Однако данных о токсичности для многих соединений нет, а если они и доступны, то требуют специального поиска в литературных источниках.

Миграцию органических соединений в питьевую воду возможно отследить в натуральных исследованиях [13–20]. На динамику миграции загрязняющих веществ в водопроводной воде потенциально влияют различные типы жилья с точки зрения конструкции системы подачи и распределения воды, вариантов потребления и других гидравлических факторов. Содержание органических соединений в водопроводной воде, как оказалось, значительно зависит в том числе и от этажности жилой застройки [18]. Миграция органических компонентов пластиков значительно уменьшается в течение первых месяцев эксплуатации системы водоснабжения здания. Однако время застоя питьевой воды в трубах также оказывает немалое влияние на содержание органических соединений. Количество органических соединений, мигрировавших из материалов в питьевую воду, растет с увеличением времени застоя. В работе A. Pelto-Huikko [19] представлена инструкция для пользователей, в которой указана необходимость слива определенного количества воды перед тем, как использовать ее для питьевых целей.

При том, что смена воды является признанным методом снижения концентрации загрязняющих веществ в питьевой воде, разногласия и недостаточность освещения темы в научной литературе усложняют прогнозирование того, какой объем воды может потребоваться для снижения вторичного органического загрязнения.

Результаты одной из работ [20] показывают, что потребуются, возможно, несколько дней непрерывной промывки для достижения удаления загрязняющих веществ ниже нормативных уровней.

На современном этапе развития с помощью математического молекулярно-динамического моделирования диффузии можно теоретически рассчитать миграцию добавок для различных соотношений «поверхность / объем» и концентраций вводимых в полимер соединений на поверхности материала.

Точные данные о коэффициентах диффузии добавок в полимере позволяют спрогнозировать миграцию в питьевую воду в течение определенного времени [21–23]. В ранее проведенных в нашей стране исследованиях показано, что снижение уровня миграции во времени происходит по экспоненциальной кривой¹. Установлено, что наиболее интенсивное вымывание химических соединений из полимерных материалов наблюдается в первые дни контакта с водой, а затем уровни выделения токсичных веществ снижаются.

Изучение процессов миграции химических соединений, расчет коэффициентов диффузии добавок в полимере позволяют спрогнозировать динамику возможного вторичного загрязнения питьевой воды. Анализ полученных данных лежит в основе разработки различных подходов к гигиенической оценке полимерных материалов. Это достаточно серьезная методическая проблема, так как корректная оценка экспозиции материала в водной среде важна для интерпретации результатов и для последующей оценки риска здоровью, одного из важных методов гигиенической оценки. Дело в том, что количество различных факторов, которые могут изменить состав, концентрацию и, следовательно, токсичность набора мигрирующих соединений и, в конечном счете, точность методов прогнозирования, делают оценку риска данного набора соединений для здоровья человека и окружающей среды и так крайне сложной задачей. Помимо этого исследования по оценке риска смеси веществ столкнутся с недостаточным набором токсикологических данных и пробелами в знаниях о синергетическом воздействии смесей загрязнителей [24].

К аналогичным выводам пришли в работе по оценке водного риска [25]. Авторами был сделан вывод, что большинство веществ не встречаются в концентрациях, которые по отдельности представляют заметный риск для здоровья человека. Однако отмечено, что нельзя исключать опасность для здоровья найденных ими винилхлорида, трихлорэтилена, бромдихлорметана, фенола, 2-хлорбензоламина и других соединений. Для части отобранных веществ оценка токсикологического риска для питьевой воды не могла быть выполнена, поскольку отсутствовали данные о токсичности. Авторами предложено при отсутствии необходимых данных применять подход «Порог токсикологического беспокойства» (ТТС) для оценки риска на уровне скрининга.

Возвращаясь к корректной оценке экспозиции материала в водной среде, необходимо отметить, что гигиеническая оценка полимерных материалов в таких странах, как Великобритания, Германия и некоторых других, проводится со сменой воды, и анализируются вытяжки с двух- или трехдневных пе-

¹ Шефтель В.О., Дышиневиц Н.Е., Сова Р.Е. Токсикология полимерных материалов. – Киев: Здоров'я, 1988. – 210 с.

риодов контакта материала с питьевой водой, то есть в основе лежит последовательный процесс миграции, имитирующий условия нормального (стандартного) состояния потока с регулярным обновлением воды в водопроводных сетях.

В нашей стране в основу гигиенической оценки материалов, используемых для питьевого водоснабжения, согласно МУ 2.1.4.2898-11 «Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки»², положено изучение непрерывного процесса миграции, имитирующего ситуацию непрерывного застоя воды в водопроводной системе.

Таким образом, **цель исследования** – изучение и сравнение различных подходов к гигиеническому анализу полимерных материалов на предмет оценки миграции химических веществ в питьевую воду. Миграция оценивалась в одинаковых условиях по двум типам миграционных процессов: непрерывному процессу миграции и последовательному процессу миграции. Эти два типа процессов имитируют условия различных режимов потока в трубопроводах питьевой воды: ситуации непрерывного застоя в системе и нормального состояния потока с регулярным обновлением воды в сетях питьевого водоснабжения.

Материалы и методы. Проведено исследование двухкомпонентного полиуретанового покрытия европейской страны-изготовителя. Данный материал, согласно техническим документам, имеет разрешение для использования в питьевом водоснабжении на территории страны-изготовителя. Согласно инструкции изготовителя покрытие используется в магистральных трубах диаметром от 100 до 610 мм.

Готовые образцы представляли собой гладкие плотные, но эластичные пластины серого цвета, толщиной от 0,3 см, не обладающие запахом.

Проведены две серии исследований для подтверждения ранее выдвинутых предположений [26, 27]. В первой серии изучался непрерывный процесс миграции. Оценка двухкомпонентного полиуретанового покрытия выполнена с учетом «Единых требований...» (ЕврАзЭС «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)»³ (2010)). Также были исследованы показатели, не являющиеся обязательными для оценки полимерных материалов, используемых в питьевом во-

доснабжении. Образцы предварительно подготавливались в соответствии с методическими указаниями МУ 2.1.4.2898-11 «Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки»².

Во второй серии исследований использовался метод, принятый в DWI (Директорат по контролю за качеством воды, Великобритания), в качестве примера изучения последовательного процесса миграции. Образцы промывали проточной водой в течение 1 ч и погружали в воду для тестирования. Использовали следующую выдержку (периоды контакта с водой (ST)): ST1 – 1 ч, ST2 – 23 ч, ST3 – 24 ч, ST4 – 24 ч, ST5 – 72 ч, ST6 – 72 ч. По истечении каждого периода контакта с водой (ST) образец вынимали и помещали в свежую воду (дистиллят) на следующий период. Образцы с ST2, ST3 и ST6 брали на анализ.

Соотношение объема материала к объему контактирующей воды составляло 1 см²: 1 см³. В качестве исходной воды для приготовления водных вытяжек (опыт) использовались московская водопроводная и дистиллированная вода. Вытяжки настаивались при температуре 20 °С. В качестве контроля использовали вышеуказанные типы воды для адекватной гигиенической оценки. Отбор проб опытной (водная вытяжка) и контрольной воды в первой серии исследований проводился на 1-е, 3-и, 5-е, 15-е и 30-е сутки исследования.

Оценка вытяжек проводилась в следующих направлениях: органолептические исследования, изучение миграции органических соединений и металлов. В физико-химических исследованиях оценивали органолептические показатели качества водных вытяжек (запах, привкус, цветность, мутность); определяли окисляемость перманганатную, рН.

Исследования, ориентированные на идентификацию и количественное определение труднолетучих органических веществ в воде, выполнены хромато-масс-спектрометрическим методом, позволяющим надежно идентифицировать и количественно определять с чувствительностью на уровне и ниже гигиенических нормативов широкий спектр органических веществ C1–C40 в воде с неизвестным составом загрязняющих веществ, на хромато-масс-спектрометре Focus GC с DSQ II (США) в соответствии с действующими методическими документами по

² МУ 2.1.4.2898-11. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки / утв. Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации; введ. в действие 12.07.2011 (взамен МУ 2.1.4.783-99) [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200089967> (дата обращения: 11.02.2022).

³ Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (с изменениями на 22 февраля 2022 года) / утв. Решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299 [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902249109> (дата обращения: 13.03.2022).

контролю органических веществ. Также определены показатели, обязательные для оценки материалов согласно Единым санитарным требованиям, – формальдегид и ацетальдегид, спирт метиловый, этиленгликоль.

Анализ неорганических веществ в водных вытяжках проводился по ГОСТ 31870-2012⁴ методом атомной спектроскопии.

Результаты и их обсуждение. В первой серии исследуемый материал практически не изменял запах и привкус водной вытяжки. Мутность и цветность московской водопроводной воды в процессе настаивания существенно не возрастали. При контакте исследуемого материала с водой водородный показатель не отличался от контрольных величин.

Анализ данных по изучению возможной миграции органических веществ из указанного материала показал, что в исследуемой водной вытяжке рост показателя перманганатной окисляемости практически не отличался от такового в контрольной пробе и не превышал гигиенический норматив.

Для аналитического исследования миграции органических соединений в качестве исходной воды для приготовления водных вытяжек использовалась дистиллированная вода при температуре 20 °С. Исследования, ориентированные на идентификацию и количественное определение органических веществ в воде выполнены на 1-е, 3-е и 5-е сутки эксперимента хромато-масс-спектрометрическим методом. При анализе водных вытяжек из образцов двухкомпонентного полиуретанового покрытия идентифицировано до 27 органических соединений (табл. 1).

Некоторые из идентифицированных веществ обнаружены в незначительных концентрациях, у большинства из них не установлены предельно допустимые уровни их содержания в питьевой воде. Соединения относятся в основном к кислородсодержащим, среди которых кетоны, эфиры и фталаты. В наибольшей концентрации были выявлены диметиловый эфир гексаэтиленгликоля – 0,227 мг/л и диметокситетраэтиленгликоль – 0,149 мг/л, данные соединения идентифицированы условно и не имеют ПДК в питьевой воде (ПДК этиленгликоля – 1 мг/л). Кроме того, идентифицированы азотсодержащие соединения в незначительных концентрациях и азот-, серосодержащее соединение – бутиламид бензилсульфоновой кислоты (CAS No. 3622-84-2) в концентрации, превышающей его предельно допустимую, – 0,123 мг/л (4,1 ПДК). Бутиламид бензилсульфоновой кислоты нормирован по санитарно-токсикологическому показателю вредности, 2-й класс опасности.

Анализ неорганических веществ в водной вытяжке на 30-е сутки опыта (вытяжка из материала на

дистиллированной воде при температуре 20 °С) показал, что миграция токсичных элементов I и II класса опасности – свинца, никеля, кобальта, лития – практически отсутствовала.

В водных вытяжках также проведен анализ таких органических загрязнений, как ацетальдегид и формальдегид. Миграция ацетальдегида происходила на уровне 0,75 ПДК, остальные определяемые соединения находились на более низком уровне.

Из металлов в вытяжке выявлена незначительная концентрация хрома – 0,0005 мг/л (0,005 ПДК) и кадмия – 0,00003 мг/л (0,03 ПДК).

При анализе водных вытяжек из образцов полиуретанового покрытия во второй серии исследований (при изучении последовательного процесса миграции) идентифицировано 21 органическое соединение (табл. 2). Все вещества обнаружены в незначительных количествах. Уровень их миграции оценивается как стабильный или убывающий. Бутиламид бензилсульфоновой кислоты обнаружен в концентрациях 0,023; 0,006 и 0,005 мг/л, что не превышает ПДК данного соединения и характеризует убывающий характер миграции.

В водных вытяжках также проведен анализ обязательных показателей для оценки материалов согласно «Единым санитарным требованиям...» – формальдегид и ацетальдегид, спирт метиловый, этиленгликоль. Миграция ацетальдегида происходила на уровне 0,25 ПДК (в периодах ST2 и ST3), остальные определяемые соединения находились на более низком уровне.

Анализ неорганических веществ в водных вытяжках показал, что миграция токсичных элементов I и II класса опасности и металлов, влияющих на органолептические свойства воды, практически отсутствовала.

Выводы. Основной проблемой при гигиенической оценке полимерных материалов является потенциальное увеличение риска для здоровья человека от употребления в питьевых целях водопроводной воды, загрязненной мигрирующими из пластика органическими соединениями.

С одной стороны, тенденция замены металлических трубопроводов на полимерные оправдана: более низкая стоимость, более простая установка, отсутствие коррозии и многое другое.

С другой стороны, на современном уровне развития химической промышленности миграция органических соединений из пластика в питьевую воду практически неизбежна. Проводятся исследования по разработке новых пластификаторов, поиск соединений, обеспечивающих хорошие механические свойства материала, но с ограниченной, нулевой миграцией, устойчивостью к экстракции и низкой

⁴ ГОСТ 31870-2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии: межгосударственный стандарт / принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 15 ноября 2012 г. № 42); введ. в действие 01.01.2014 [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200097409> (дата обращения: 13.03.2022).

Таблица 1

Органические соединения, идентифицированные в водных вытяжках из материала на основе полиуретана (при температуре 20 °С) при изучении непрерывного процесса миграции

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	CAS	Концентрация, мг/дм ³		
				1-е сутки	3-и сутки	5-е сутки
1	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀		0,003	–	0,004
2	Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄		0,002	0,004	0,004
	Спирты					
3	Гексадеканол	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	0,003	–	0,003
4	Гептадеканол	C ₁₇ H ₃₆ O		0,006	–	–
	Фенолы					
5	4,4-Изопропилиден дифенол	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	80-05-7	0,003	0,006	–
6	2,6-Ди-трет-бутил-4-этилфенол	C ₁₆ H ₂₆ O	4130-42-1	0,004	–	–
7	Пара-трет-бутилфенол	C ₁₀ H ₁₄ O	98-54-4	0,005	0,002	–
8	2,4-Ди-трет-бутилфенол	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	–	0,003	–
	Простые эфиры					
9	2,5,8,11-Тетраоксадодекан*	C ₈ H ₁₈ O ₄	112-49-2	0,056	0,016	–
10	Пентаоксапентадекан	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	–	–	–	0,023
	Кетоны					
11	Бензофенон	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	0,004	0,004	0,008
	Карбоновые кислоты					
12	Тетрадекановая	C ₁₄ H ₂₈ O	544-63-8	–	0,005	0,004
13	Гексадекановая	C ₁₆ H ₃₂ O	57-10-3	0,011	0,019	0,016
	Сложные эфиры					
14	Диметилэтил метил пропандиловый эфир 2-метилпропановой кислоты	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	74381-40-1	0,005	0,014	0,011
15	Диизобутиловый эфир адипиновой кислоты	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	141-04-8	0,030	0,025	0,014
16	Диметокситетраэтиленгликоль*	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	143-24-8	0,018	0,64	0,149
17	Метилловый эфир тетрапропиленгликоля*	C ₁₃ H ₂₈ O ₅	20324-34-9	0,012	–	–
18	Диметилловый эфир гексаэтиленгликоля*	C ₁₄ H ₃₀ O ₇	1072-40-8	0,035	0,050	0,227
19	Трибутилацетилцитрат	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	77-90-7	–	–	0,022
	Фталаты					
20	Диметилфталат	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	0,001	0,003	–
21	Диизобутилфталат	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	84-69-5	0,032	0,026	0,033
22	Дибутилфталат	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	84-69-2	0,021	0,019	0,078
23	Монобутилфталат	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	131-70-4	0,063	0,023	0,084
	Азотсодержащие соединения					
24	Акридин	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	0,006	0,003	0,014
25	1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроакридин	C ₁₃ H ₁₇ N	1658-088-8	0,003	0,003	0,003
26	4-Пиперидиол-1-метил-4 (2-метил-2-пропенил)*	C ₁₀ H ₁₉ NO	–	0,034	–	–
	Азот-, серосодержащие соединения					
27	Бутиламид бензенсульфоновой кислоты	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	3622-84-2	0,044	0,075	0,123

Примечание: * – идентификация условна.

Таблица 2

Органические соединения, идентифицированные в водных вытяжках из материала на основе полиуретана (при температуре 20 °С) при изучении последовательного процесса миграции

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	CAS	Концентрация, мг/дм ³		
				ST2	ST3	ST6
1	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀		0,003	–	0,002
2	Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄		0,002	0,004	0,002
	Спирты					
3	Гексадеканол	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	0,003	–	0,003
4	Гептадеканол	C ₁₇ H ₃₆ O		0,006	–	–
	Фенолы					
5	4,4-Изопропилиден дифенол	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	80-05-7	0,003	0,006	–
6	2,6-Ди-трет-бутил-4-этилфенол	C ₁₆ H ₂₆ O	4130-42-1	0,004	–	–
	Простые эфиры					
7	2,5,8,11-Тетраоксадодекан*	C ₈ H ₁₈ O ₄	112-49-2	0,056	0,016	–

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	CAS	Концентрация, мг/дм ³		
				ST2	ST3	ST6
Кетоны						
8	Бензофенон	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	0,004	0,004	–
карбоновые кислоты						
9	Тетрадекановая	C ₁₄ H ₂₈ O	544-63-8	–	0,005	0,004
10	Гексадекановая	C ₁₆ H ₃₂ O	57-10-3	0,011	0,019	0,016
Сложные эфиры						
11	Диметилэтил метил пропандиловый эфир 2-метилпропановой кислоты	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	74381-40-1	0,005	0,014	0,011
12	Диизобутиловый эфир адипиновой кислоты	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	141-04-8	0,030	0,025	0,014
13	Диметокситетраэтиленгликоль*	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	143-24-8	0,018	0,016	0,018
14	Метилловый эфир тетрапропиленгликоля*	C ₁₃ H ₂₈ O ₅	20324-34-9	0,012	–	–
Фталаты						
15	Диметилфталат	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	0,001	0,003	–
16	Диизобутилфталат	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	84-69-5	0,032	0,026	0,033
17	Дибутилфталат	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	84-69-2	0,021	0,019	0,016
18	Монобутилфталат	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	131-70-4	0,063	0,023	–
Азотсодержащие соединения						
19	1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроакридин	C ₁₃ H ₁₇ N	1658-088-8	0,003	0,003	0,003
20	4-Пиперидиол-1-метил-4 (2-метил-2-пропенил)*	C ₁₀ H ₁₉ NO	–	0,034	–	–
Азот-, серосодержащие соединения						
21	Бутиламид бензенсульфоновой кислоты	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	3622-84-2	0,023	0,006	0,005

Примечание: * – идентификация условна.

летучестью⁵. Но на данный момент времени, что видно и по результатам нашего эксперимента, необходимо принимать во внимание влияние мигрирующих органических соединений на здоровье человека.

Результаты оценки двухкомпонентного полиуретанового покрытия, уже получившего разрешение для использования в питьевом водоснабжении на территории своей страны-изготовителя, показали, что концентрации химических соединений в тестируемой воде значительно различаются при разных способах постановки эксперимента. Динамика содержания органических соединений в результате последовательных испытаний на миграцию указала на тенденцию снижения интенсивности миграции из полимерных материалов труб с течением времени, в то время как результаты, полученные в ходе испытаний на непрерывную миграцию согласно МУ 2.1.4.2898-11², продемонстрировали, что в условиях длительного застоя качество питьевой воды может быстро ухудшаться из-за продолжающихся процессов миграции.

В воде для тестирования идентифицировано более 20 органических соединений. Большинство из них в незначительных концентрациях (за исключением бутиламида бензенсульфоновой кислоты). Причем многие не имеют нормативов и референсных концентраций в питьевой воде и, следовательно, необходимой токсикологической оценки [28]. В связи с этим классическая оценка риска для здоровья человека от

воздействия данных веществ практически невозможно. Необходимы дополнительные исследования для уточнения параметров риска и токсичности для конкретных загрязняющих веществ, а также для изучения способа взаимодействия между обнаруженными химическими веществами.

В работе подтверждена необходимость гигиенической оценки материалов, приближенной к реальным условиям их применения и использования в практике питьевого водоснабжения. Это касается оценки площади контакта материала с тестовой водой, оценки последовательного или непрерывного процесса миграции соединений и набора обязательных контролируемых показателей. Это в очередной раз указывает на потребность проведения актуализации и апробации методик оценки материалов, планируемых для применения в питьевом водоснабжении, в том числе, в зависимости от вида материала и его функционального назначения.

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

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

⁵ П 1.2.3156-13. Оценка токсичности и опасности химических веществ и их смесей для здоровья человека: руководство / утв. врио Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 27 декабря 2013 г. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии, 2014. – 639 с.

Список литературы

1. Dibutyl phthalate release from polyvinyl chloride microplastics: Influence of plastic properties and environmental factors / Y. Yan, F. Zhu, C. Zhu, Z. Chen, S. Liu, C. Wang, C. Gu // *Water Res.* – 2021. – Vol. 204. – P. 117597. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117597
2. Cortina-Puig M., Hurtado-Fernandez E., Lacorte S. Plasticizers in drinking water and beverages // *Curr. Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 14, № 4. – P. 344–357. DOI: 10.2174/1573411013666170922145949
3. Pharmaceuticals, hormones, plasticizers, and pesticides in drinking water / S.Y. Wee, N.A.H. Ismail, D.E.M. Haron, F.M. Yusoff, S.M. Praveena, A.Z. Aris // *J. Hazard. Mater.* – 2022. – Vol. 424 (Pt A). – P. 127327. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127327
4. Occurrence of multiclass endocrine disrupting compounds in a drinking water supply system and associated risks / S.Y. Wee, A.Z. Aris, F.M. Yusoff, S.M. Praveena // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 17755. DOI: 10.1038/s41598-020-74061-5
5. Wee S.Y., Aris A.Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication // *Environ. Int.* – 2017. – Vol. 106. – P. 207–233. DOI: 10.1016/j.envint.2017.05.004
6. Hamed Z., Moulay S., Lacorte S. Migration of plasticizers from poly (vinyl chloride) and multilayer infusion bags using selective extraction and GC–MS // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2018. – Vol. 156. – P. 80–97. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.04.011
7. Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase / X. Ye, P. Wang, Y. Wu, Y. Zhou, Y. Sheng, K. Lao // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* – 2020. – Vol. 27, № 4. – P. 42082–42091. DOI: 10.1007/s11356-020-10136-0
8. Semi-volatile organic compounds in tap water from Hangzhou, China: Influence of pipe material and implication for human exposure / H. Jin, W. Dai, Y. Li, X. Hu, J. Zhu, P. Wu, W. Wang, Q. Zhang // *Sci. Total. Environ.* – 2019. – Vol. 677. – P. 671–678. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.387
9. Oral bioaccessibility of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in settled dust: A review of measurement methods, data and influencing factors / G. Raffy, F. Mercier, P. Glorennec, C. Mandin, B. Le Bot // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – Vol. 352. – P. 215–227. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.035
10. Assessing exposure of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in car cabins: Current understanding and future challenges in developing a standardized methodology / J. Lexén, M. Bernander, I. Cotgreave, P.L. Andersson // *Environ. Int.* – 2021. – Vol. 157. – P. 106847. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106847
11. Occurrence of seventy-nine SVOCs in tapwater of China based on high throughput organic analysis testing combined with high volume solid phase extraction / S. Zhang, N. Zhu, H. Zheng, Y. Gao, H. Du, M. Cai, X.-Z. Meng // *Chemosphere.* – 2020. – Vol. 256. – P. 127136. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127136
12. Liu Z.H., Yin H., Dang Z. Do estrogenic compounds in drinking water migrating from plastic pipe distribution system pose adverse effects to human? An analysis of scientific literature // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* – 2017. – Vol. 24, № 2. – P. 2126–2134. DOI: 10.1007/s11356-016-8032-z
13. Faust D.R., Wooten K.J., Smith P.N. Transfer of phthalates from c-polyvinyl chloride and cross-linked polyethylene pipe (PEX-b) into drinking water // *Water Supply.* – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 588–596. DOI: 10.2166/ws.2016.164
14. Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: Kinetics and molecular-size dependence of diffusion / B. Sun, Y. Hu, H. Cheng, S. Tao // *Water Res.* – 2019. – Vol. 151. – P. 215–225. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.017
15. DinCH and ESBO actual migration from PVC infusion tubings used in an oncopediatric unit / L. Tortolano, H. Matmati, M. Bourhis, K. Manerlax, F. Lemare, J. Saunier, N. Yagoubi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2018. – Vol. 135, № 36. – P. 46649–46656. DOI: 10.1002/app.46649
16. Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality / V. Lund, M. Anderson-Glenna, I. Skjevrak, I.-L. Steffensen // *J. Water Health.* – 2011. – Vol. 9, № 3. – P. 483–497. DOI: 10.2166/wh.2011.165
17. Kalweit C., Stottmeister E., Rapp T. Contaminants migrating from crossed-linked polyethylene pipes and their effect on drinking water odour // *Water Res.* – 2019. – Vol. 151. – P. 341–353. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.001
18. Tap water contamination: Multiclass endocrine disrupting compounds in different housing types in an urban settlement / S.Y. Wee, A.Z. Aris, F.M. Yusoff, S.M. Praveena // *Chemosphere.* – 2021. – Vol. 264, Part 1. – P. 128488. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128488
19. Migration of Volatile Organic Compounds (VOCs) from PEX-a Pipes into the Drinking Water during the First Five Years of Use / A. Pelto-Huikko, M. Ahonen, M. Ruismäki, T. Kaunisto, M. Latva // *Materials (Basel).* – 2021. – Vol. 14, № 4. – P. 746. DOI: 10.3390/ma14040746
20. Hauptert L.M., Magnuson M.L. Numerical Model for Decontamination of Organic Contaminants in Polyethylene Drinking Water Pipes in Premise Plumbing by Flushing // *J. Environ. Eng. (New York).* – 2019. – Vol. 145, № 7. – P. 10. DOI: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001542
21. Inorganic and organic contaminants in drinking water stored in polyethylene cisterns / T. de Oliveira Moura, F. Oliveira Santana, V. Palmeira Campos, I.B. de Oliveira, Y.D.P. Medeiros // *Food Chem.* – 2019. – Vol. 273. – P. 45–51. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.03.104
22. Molecular dynamics simulation of three plastic additives' diffusion in polyethylene terephthalate / B. Li, Z.-W. Wang, Q.-B. Lin, C.-Y. Hu // *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* – 2017. – Vol. 34, № 6. – P. 1086–1099. DOI: 10.1080/19440049.2017.1310398
23. Holder S.L., Hedenqvist M.S., Nilsson F. Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes // *Water Res.* – 2019. – Vol. 157. – P. 301–309. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.084

24. Risk assessment of environmental mixture effects / K.A. Heys, R.F. Shore, M.G. Pereira, K.C. Jones, F.L. Martin // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, № 53. – P. 47844–47857. DOI: 10.1039/C6RA05406D

25. Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern / K.A. Baken, R.M.A. Sjerps, M. Schriks, A.P. van Wezel // Environ. Int. – 2018. – Vol. 118. – P. 293–303. DOI: 10.1016/j.envint.2018.05.006

26. 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. – С. 263–267.

27. Алексеева А.В., Савостикова О.Н., Мамонов Р.А. Необходимость проведения актуализации и апробации методик оценки материалов, планируемых для применения в питьевом водоснабжении, в зависимости от вида материала и его функционального назначения с учетом международного опыта // Материалы I Национального конгресса с международным участием по экологии человека, гигиене и медицине окружающей среды «СЫСИНСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2020»: сборник тезисов. – Москва, 19–20 ноября 2020 г. – С. 16–19.

28. Czogała J., Pankalla E., Turczyn R. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration // Materials (Basel). – 2021. – Vol. 14, № 4. – P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844

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. – С. 38–47. DOI: 10.21668/health.risk/2022.2.04

UDC 614.7

DOI: 10.21668/health.risk/2022.2.04.eng



Research article

METHODICAL APPROACHES TO RAISING THE RELIABILITY OF HEALTH RISK ASSESSMENT WHEN USING POLYMER MATERIALS IN DRINKING WATER SUPPLY

A.V. Alekseeva, O.N. Savostikova

The Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks, bldg. 1, 10 Pogodinskaya Str., Moscow, 119121, Russian Federation

Plastic pipes and coatings may contain additives, including metal stabilizers and antioxidants, designed to protect the material during manufacture and use. Some chemical compounds can be released from these plastic pipes and affect quality of drinking water. The article focuses on analyzing various approaches to examining polymer materials with the aim to assess migration of chemicals into drinking water. These approaches usually underlie methodologies of hygienic assessment developed for polymers.

Migration was assessed under the same conditions as per two types of migration processes, a continuous and a sequential one. These two types of migration processes emulate conditions typical for different flows in drinking water pipelines: situations of continuous stagnation in the system and a standard flow when water is renewed regularly in water supply networks. More than 20 organic compounds were identified in tested water samples. Most of them occurred in small concentrations (excluding benzenesulfonic acid butyl amide). Moreover, many of these chemicals are not regulated in drinking water, there no standards or reference concentrations fixed for them or a relevant toxicological assessment. Given that, it is practically impossible to assess health risks caused by exposure to these chemicals according to conventional assessment procedures.

© Alekseeva A.V., Savostikova O.N., 2022

Anna V. Alekseeva – Candidate of Medical Sciences, Head of the Hygiene Department (e-mail: AAlekseeva@cspmrz.ru; tel.: +7 (495) 540-61-71; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0422-8382>).

Olga N. Savostikova – Candidate of Medical Sciences, Head of the Department for Physical and Chemical Research Methods and Ecotoxicology (e-mail: OSavostikova@cspmrz.ru; tel.: +7 (495) 540-61-71; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7032-1366>).

It was also shown that release of chemicals differed considerably under different experimental designs. The results produced by successive migration tests indicated that intensity of migration from polymer materials the pipes were made from tended to change over time whereas the results of continuous migration tests showed that in case of stagnation quality of drinking water could deteriorate rather rapidly due to migration of organic compounds.

Keywords: water supply, drinking water, hygienic assessment of polymer materials, polymers, migration, polyurethane coatings, chromato-mass spectrometric studies, water risk.

References

1. Yan Y., Zhu F., Zhu C., Chen Z., Liu S., Wang C., Gu C. Dibutyl phthalate release from polyvinyl chloride microplastics: Influence of plastic properties and environmental factors. *Water Res.*, 2021, vol. 204, pp. 117597. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117597
2. Cortina-Puig M., Hurtado-Fernandez E., Lacorte S. Plasticizers in drinking water and beverages. *Curr. Anal. Chem.*, 2018, vol. 14, no. 4, pp. 344–357. DOI: 10.2174/1573411013666170922145949
3. Wee S.Y., Ismail N.A.H., Haron D.E.M., Yusoff F.M., Praveena S.M., Aris A.Z. Pharmaceuticals, hormones, plasticizers, and pesticides in drinking water. *J. Hazard. Mater.*, 2022, vol. 424 (Pt A), pp. 127327. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127327
4. Wee S.Y., Aris A.Z., Yusoff F.M., Praveena S.M. Occurrence of multiclass endocrine disrupting compounds in a drinking water supply system and associated risks. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 17755. DOI: 10.1038/s41598-020-74061-5
5. Wee S.Y., Aris A.Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environ. Int.*, 2017, vol. 106, pp. 207–233. DOI: 10.1016/j.envint.2017.05.004
6. Haned Z., Moulay S., Lacorte S. Migration of plasticizers from poly (vinyl chloride) and multilayer infusion bags using selective extraction and GC–MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018, vol. 156, pp. 80–97. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.04.011
7. Ye X., Wang P., Wu Y., Zhou Y., Sheng Y., Lao K. Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2020, vol. 27, no. 4, pp. 42082–42091. DOI: 10.1007/s11356-020-10136-0
8. Jin H., Dai W., Li Y., Hu X., Zhu J., Wu P., Wang W., Zhang Q. Semi-volatile organic compounds in tap water from Hangzhou, China: Influence of pipe material and implication for human exposure. *Sci. Total. Environ.*, 2019, vol. 677, pp. 671–678. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.387
9. Raffy G., Mercier F., Glorennec P., Mandin C., Le Bot B. Oral bioaccessibility of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in settled dust: A review of measurement methods, data and influencing factors. *J. Hazard. Mater.*, 2018, vol. 352, pp. 215–227. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.035
10. Lexén J., Bernander M., Cotgreave I., Andersson P.L. Assessing exposure of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in car cabins: Current understanding and future challenges in developing a standardized methodology. *Environ. Int.*, 2021, vol. 157, pp. 106847. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106847
11. Zhang S., Zhu N., Zheng H., Gao Y., Du H., Cai M., Meng X.-Z. Occurrence of seventy-nine SVOCs in tapwater of China based on high throughput organic analysis testing combined with high volume solid phase extraction. *Chemosphere*, 2020, vol. 256, pp. 127136. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127136
12. Liu Z.H., Yin H., Dang Z. Do estrogenic compounds in drinking water migrating from plastic pipe distribution system pose adverse effects to human? An analysis of scientific literature. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2017, vol. 24, no. 2, pp. 2126–2134. DOI: 10.1007/s11356-016-8032-z
13. Faust D.R., Wooten K.J., Smith P.N. Transfer of phthalates from c-polyvinyl chloride and cross-linked polyethylene pipe (PEX-b) into drinking water. *Water Supply*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 588–596. DOI: 10.2166/ws.2016.164
14. Sun B., Hu Y., Cheng H., Tao S. Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: Kinetics and molecular-size dependence of diffusion. *Water Res.*, 2019, vol. 151, pp. 215–225. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.017
15. Tortolano L., Matmati H., Bourhis M., Manerlax K., Lemare F., Saunier J., Yagoubi N. DinCH and ESBO actual migration from PVC infusion tubings used in an oncopediatric unit. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, vol. 135, no. 36, pp. 46649–46656. DOI: 10.1002/app.46649
16. Lund V., Anderson-Glenna M., Skjevrak I., Steffensen I.-L. Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality. *J. Water Health*, 2011, vol. 9, no. 3, pp. 483–497. DOI: 10.2166/wh.2011.165
17. Kalweit C., Stottmeister E., Rapp T. Contaminants migrating from crossed-linked polyethylene pipes and their effect on drinking water odour. *Water Res.*, 2019, vol. 151, pp. 341–353. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.001
18. Wee S.Y., Aris A.Z., Yusoff F.M., Praveena S.M. Tap water contamination: Multiclass endocrine disrupting compounds in different housing types in an urban settlement. *Chemosphere*, 2021, vol. 264, part 1, pp. 128488. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128488
19. Pelto-Huikko A., Ahonen M., Ruismäki M., Kaunisto T., Latva M. Migration of Volatile Organic Compounds (VOCs) from PEX-a Pipes into the Drinking Water during the First Five Years of Use. *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14, no. 4, pp. 746. DOI: 10.3390/ma14040746
20. Hauptert L.M., Magnuson M.L. Numerical Model for Decontamination of Organic Contaminants in Polyethylene Drinking Water Pipes in Premise Plumbing by Flushing. *J. Environ. Eng. (New York)*, 2019, vol. 145, no. 7, pp. 10. DOI: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001542

21. De Oliveira Moura T., Oliveira Santana F., Palmeira Campos V., de Oliveira I.B., Medeiros Y.D.P. Inorganic and organic contaminants in drinking water stored in polyethylene cisterns. *Food Chem.*, 2019, vol. 273, pp. 45–51. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.03.104
22. Li B., Wang Z.-W., Lin Q.-B., Hu C.-Y. Molecular dynamics simulation of three plastic additives' diffusion in polyethylene terephthalate. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.*, 2017, vol. 34, no. 6, pp. 1086–1099. DOI: 10.1080/19440049.2017.1310398
23. Holder S.L., Hedenqvist M.S., Nilsson F. Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes. *Water Res.*, 2019, vol. 157, pp. 301–309. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.084
24. Heys K.A., Shore R.F., Pereira M.G., Jones K.C., Martin F.L. Risk assessment of environmental mixture effects. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 53, pp. 47844–47857. DOI: 10.1039/C6RA05406D
25. Baken K.A., Sjerps R.M.A., Schriks M., van Wezel A.P. Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern. *Environ. Int.*, 2018, vol. 118, pp. 293–303. DOI: 10.1016/j.envint.2018.05.006
26. Alekseeva A.V., Savostikova O.N., Mamonov R.A. Methodical issues of assessment of possibility of application in drinking water supply of polymeric materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2019, no. 10–2, pp. 263–267 (in Russian).
27. Alekseeva A.V., Savostikova O.N., Mamonov R.A. The need for update and approval of methods for evaluating materials planned for application in drinking water supply, depending on the type of material and its functional designation in consideration with international experience. *Materialy I Natsional'nogo kongressa s mezhdunarodnym uchastiem po ekologii cheloveka, gigiene i meditsine okruzhayushchei sredy «SYSINSKIE ChTENIYA – 2020»: sbornik tezisov*. Moscow, November 19–20, 2020, pp. 16–19.
28. Czogała J., Pankalla E., Turczyn R. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14, no. 4, pp. 844. DOI: 10.3390/ma14040844

Alekseeva A.V., Savostikova O.N. Methodical approaches to raising the reliability of health risk assessment when using polymer materials in drinking water supply. Health Risk Analysis, 2022, no. 2, pp. 38–47. DOI: 10.21668/health.risk/2022.2.04.eng

Получена: 23.03.2022

Одобрена: 19.05.2022

Принята к публикации: 21.06.2022