

Anna MUSZ-POMORSKA¹ i Marcin K. WIDOMSKI¹

ANALIZA PORÓWNAWCZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH MIGRUJĄCYCH Z RUR PEHD DO WODY

COMPARATIVE ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS MIGRATING FROM HDPE PIPES TO WATER

Abstrakt: Przewody wodociągowe z tworzyw sztucznych, w tym z polietylenu dużej gęstości (PEHD), w wyniku degradacji materiału, mogą uwalniać do wody różnego rodzaju związki organiczne: przeciwutleniacze, stabilizatory oraz produkty ich degradacji. Celem prezentowanych badań jest jakościowe i ilościowe porównanie związków organicznych migrujących do wody z dwóch nowych rur PEHD o średnicy 32 mm i grubości ścianki 3,0 mm, zakupionych u różnych producentów. Pomiary laboratoryjne wykonywane były za pomocą wielokanałowego chromatografu gazowego Trace Ultra Thermo sprzężonego ze spektrometrem mas Polaris Q. Przeprowadzone badania wykazały, iż badane rury różnią się względem siebie i zawierają różne związki organiczne, co wskazuje na potrzebę badań rur wykonanych z tych samych materiałów, ale pochodzących od różnych producentów. Porównanie związków organicznych migrujących do wody oraz ich stężeń w wodzie potwierdziło występowanie różnic pomiędzy badanymi materiałami. Z obu rur do wody zaobserwowano migrację przeciwutleniacza butylohydroksytoluenu (BHT), naftalenu, styrenu i benzenu. W pracy dokonano również wstępnej analizy ilościowej uwalniania BHT z materiału rur do wody. Na podstawie zmierzonych stężeń BHT w wodzie oraz pomierzonej wartości stężenia badanego przeciwutleniacza w materiale przewodu czas jego wymywania z materiału do wody oszacowano na około 29 lat.

Słowa kluczowe: BHT, rury PEHD, migracja związków organicznych

Wprowadzenie

Do produkcji przewodów z tworzyw sztucznych, w tym do rur z polietylenu dużej gęstości PEHD, dodaje się szeregu substancji dodatkowych, takich jak stabilizatory, w tym przeciwutleniacze, barwniki, plastyfikatory, które w wyniku degradacji materiału pod wpływem działania różnych czynników zewnętrznych: środowiskowych, mechanicznych, fizykochemicznych, mogą być wymywane z materiału rur do wody [1-9]. Badania literaturowe (m.in. [2, 3, 10]) potwierdzają uwalnianie z rur PEHD i PE-X do wody około 100 różnych związków organicznych, w tym przeciwutleniaczy, które mają za zadanie zwiększenie odporności na utlenianie, depolimeryzację czy procesy degradacji materiału [11]. Niektóre z wymywanych związków, głównie lotne związki organiczne, wpływają negatywnie na parametry jakości wody, szczególnie na smak i zapach [12]. Jak wskazują badania prowadzone przez Anselme i in. [1], Skjevraak i in. [3], obecność butylohydroksytoluenu (BHT) w wodzie może powodować m.in. niepożądany jej zapach. Natomiast obecność w wodzie związków zaliczanych do grupy węglowodorów aromatycznych, powszechnie stosowanych do produkcji tworzyw sztucznych [13], ze względu na właściwości toksyczne może negatywnie wpływać na zdrowie ludzi [14]. Przeprowadzony przez Skjevraak i in. [3] test na migrację na przewodach z PEHD potwierdził uwalnianie z materiału rur do wody takich związków, jak: 2,4-di-tert-butylofenyl, 2,6-di-tert-butylobenzochinon oraz estrów, aldehydów, ketonów

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 81, email: a.musz@wis.pol.lublin.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

i węglowodorów aromatycznych. Związki te są produktami degradacji przeciwutleniaczy o nazwie handlowej Irganox 168, Irganox 1010 oraz Irganox 1076 [3]. Badania prowadzone przez Broca i in. [2] wykazały wymywanie 20 związków organicznych, złożonych głównie z fenolowego pierścienia i związanych z nim grup alkilowych z różnego rodzaju polietylenu (polietylenu sieciowanego PEX, polietylenu średniej gęstości PEMD, polietylenu małej gęstości PELD oraz pierwotnego polietylenu w postaci granulki) do wody.

Dane literaturowe wskazują, iż czas wymywania przeciwutleniaczy z matrycy materiałów polimerowych jest ściśle powiązany z warunkami prowadzenia badań [5, 15-19]. Opisane w literaturze wyniki badań czasu wymywania przeciwutleniacza z warstwy wewnętrznej materiału przewodu PEHD 80 i 100 do wody dotyczą badań prowadzonych w warunkach podwyższonej temperatury, zawartości w wodzie chloru oraz braku przepływu [5, 15-19]. Przykładowo, badania prowadzone przez Hoàng i Lowe [18] wskazują, iż czas wymywania przeciwutleniaczy dla wewnętrznej i zewnętrznej ściany przewodu wodociągowego o średnicy 32x3,0 mm, wykonanego z polietylenu dużej gęstości PEHD 100, wynosi odpowiednio 194 i 151 lat dla wody o temperaturze 10°C, 69 i 56 lat dla 20°C oraz 42 i 35 lat dla 25°C.

Celem prezentowanych badań było jakościowe i ilościowe porównanie związków organicznych migrujących do wody z dwóch nowych rur PEHD 80 o średnicy 32 mm i grubości ścianki 3,0 mm, zakupionych u różnych producentów. Dodatkowo dla jednej z rur na podstawie pomierzonych stężeń BHT w wodzie oraz zmierzonej wartości stężenia badanego przeciwutleniacza w materiale przewodu podjęto próbę określenia czasu wymywania przeciwutleniacza z materiału do wody.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na nowych przewodach wykonanych z PEHD 80 o średnicy 32x3,0 mm, produkowanych w Polsce zgodnie z normą PN-EN 12201-2:2011 [20]. Rury zakupiono bezpośrednio u dwóch różnych producentów przewodów i do czasu prowadzenia analiz składowano w ciemnym pomieszczeniu o zapewnionej stałej temperaturze otoczenia. Badane przewody w dalszej części pracy opisane są jako rury A i B. Podstawowe właściwości materiału rur PEHD zastosowanych w badaniach były następujące: gęstość - 0,945 g·cm⁻³, minimalna wymagana wytrzymałość (MRS) - 8 MPa, temperatura użytkowania od -30 do +85°C.

Badania materiału rury B wykazały, iż jest ona stabilizowana przeciwutleniaczem - butylohydroksytoluenem (BHT). Zawartość BHT w materiale przewodu wynosi od 300 do 530 mg·kg⁻¹, a w warstwie wewnętrznej przewodu średnio 260 mg·kg⁻¹, co wskazuje na brak homogeniczności materiału i niejednorodne wymieszanie składników.

Związki organiczne zidentyfikowane w rurze A oraz ich stężenia zostały opisane w pracy Kowalska i in. [20].

Test na migrację - identyfikacja związków organicznych migrujących z materiału do wody

Test na migrację przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w PN-EN ISO 8795:2003 [21] oraz PN-EN 12873-1:2003 [22]. Badania te miały na celu identyfikację związków organicznych migrujących do wody oraz ich ocenę ilościową.

Do badań przygotowano odcinki rur o długości od 0,25 do 0,5 m każdy i stosunku powierzchni do objętości od ok. 9,1 do 14 dm⁻¹.

Przed wykonaniem testu przygotowane próbki rur były płukane strumieniem wody pochodzącej z instalacji wodociągowej przez 60 min, a następnie zostały napełnione wodą wodociągową i zamknięte z obu stron szklanymi pokrywkami (zgodnie z metodyką podaną w normie). Podstawowe parametry fizyczno-chemiczne wody użytej do przygotowania próbek były następujące: twardość ogólna - 375 mg(CaCO₃)·dm⁻³, przewodność elektryczna - 763 µS·cm, pH - 7,2, mętność - poniżej 0,2 NTU, barwa - poniżej 5 mg Pt·dm⁻³, zawartość chloru wolnego - 0,18 mg·dm⁻³. Próbkę pozostawiono w ciemnym pomieszczeniu na okres 72 godzin w temperaturze otoczenia 23±2°C. Po tym czasie woda z rur została przelana do szklanych butelek, a następnie poddana dalszym badaniom. Procedura ta została powtórzona trzykrotnie. W sumie łączny czas trwania badań wynosił 216 h. Po każdym zlaniu wody testowej próbki przemywano i ponownie zalewano wodą wodociągową.

Uzyskane próbki wody ekstrahowano do fazy stacjonarnej, a następnie poddawano analizom za pomocą chromatografu gazowego GC-MS.

Ekstrakcja do fazy stacjonarnej

Przygotowane próbki wody poddano ekstrakcji do fazy stacjonarnej przy użyciu niebieskiego włókna SPME (grubość filmu fazy stacjonarnej 65 µm, rodzaj fazy stacjonarnej polidivinylosiloksan/diwinylbenzen - PDMS/DVB), przez okres 40 min metodą Head Space w temperaturze 25°C. Następnie próbkę dozowano bezpośrednio z włókna na dozownik chromatografu gazowego i przez 10 min w temperaturze dozownika 270°C prowadzono desorpcję w opcji splitless. Wynikiem analiz były chromatogramy (pole powierzchni pod pikiem po jonie charakterystycznym - base peak) i widma masowe potwierdzające obecność badanego związku.

Warunki pracy chromatografu gazowego GC-MS

Badania wybranych związków organicznych zostały wykonane za pomocą wielokanałowego chromatografu gazowego Trace Ultra Thermo sprzężonego ze spektrometrem mas Polaris Q. Warunki pracy urządzenia były zgodne z opisanymi w [23]. Granica wykrywalności BHT w wodzie dla metody GC-MS wynosiła 0,0027 mg·dm⁻³, a oznaczalności (QL) 0,0081 mg·dm⁻³.

Wyniki analiz laboratoryjnych i ich dyskusja

Nazwy wszystkich zidentyfikowanych w wodzie związków organicznych oraz ich stężenia zmierzone w kolejnych etapach testu na migrację dla rur A i B przedstawiono odpowiednio w tabelach 1 i 2. Próbkę zawierającą wodę z instalacji wodociągowej opisano jako „woda z instalacji”. Próbkę wody testowej z testu na migrację oznaczono cyframi rzymskimi od I (I moczenie) do III (III moczenie). Podane dla nich wartości są średnimi uzyskanymi z trzech powtórzeń. Kolorem szarym w tabeli zaznaczono związki wymyte do wody z obu rur.







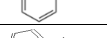
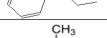


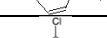

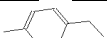



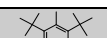


Tabela 1
Związki organiczne zidentyfikowane w wodzie oraz ich stężenia w kolejnych etapach testu - rura A

Table 1
Organic compounds identified in water and their concentration in successive tests - pipe A

Wzór strukturalny	Związek organiczny	Stężenie w kolejnych etapach testu [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]			
		I	II	III	Woda z instalacji
	Akrylonityl	4,20±0,52	3,80±0,29	3,40±0,29	< LOD
	Benzen	17,0±1,2	6,82±0,56	6,58±0,57	4,15±0,33
	Toluen	17,44±0,95	9,60±0,68	8,24±0,72	6,72±0,56
	Ksylen	23,1±1,2	19,2±1,1	15,1±1,1	12,1±1,4
	Styren	74,0±2,4	21,6±2,1	12,30±0,89	< LOD
	1-etylo-2-metylobenzen	13,10±0,76	0,95±0,09	< LOD	< LOD
	Fenol	7,30±0,86	3,80±0,29	0,90±0,12	< LOD
	Mezytylen	15,30±0,87	1,80±0,06	0,90±0,08	< LOD
	Metylostyren	29,40±0,99	6,20±0,58	< LOD	< LOD
	4-fenylo-1,3-dioksan	4,14±0,52	< LOD	< LOD	< LOD
	<i>t</i> -butylo metylofenol	11,80±0,65	0,90±0,05	< LOD	< LOD
	Indan	0,75±0,09	< LOD	< LOD	< LOD
	Metyloindeno	0,29±0,08	< LOD	< LOD	< LOD
	BHT (butylohydroksytoluen)	9,80±0,84	3,60±0,29	< LOD	< LOD
	3-fenylo-1-penten	3,60±0,54	< LOD	< LOD	< LOD
	Naftalen	0,21±0,09	0,17±0,09	0,19±0,09	0,18±0,09
	Dihydronaftalen	0,19±0,09	< LOD	< LOD	< LOD
	2-fenylo-4-pental	6,32±0,61	0,90±0,09	< LOD	< LOD
	3,4-butylfenol	12,24±0,89	2,80±0,72	2,60±0,57	< LOD

< LOD - stężenie poniżej progu wykrywalności

Tabela 2
Związki organiczne zidentyfikowane w wodzie oraz ich stężenia w kolejnych etapach testu - rura BTable 2
Organic compounds identified in water and their concentration in successive tests - pipe B

Wzór strukturalny	Związek organiczny	Stężenie w kolejnych etapach testu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]			
		I	II	III	Woda z instalacji
	Metylobenzen	19,00	7,00	3,00	6,33
	Benzen	23,33	16,33	3,33	< LOD
	Etylobenzen	4,66	1,16	0,33	1,0
	1,4-dimetylobenzen	6,33	1,63	0,6	1,43
	Styren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1,2-dimetylobenzen	5,66	2,00	0,6	0,13
	Propylobenzen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1,3,5-trimetylobenzen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1-etylo-2-metylobenzen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1,4-dichlorobenzen	15,66	10,33	3,66	4,26
	1-etylo-4metylobenzen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1-metylnaftalen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1,2,3-trichlorobenzen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	BHT (butylohydroksytoluen)	11,00	8,00	4,00	6,66±2,33
	1-metylnaftalen	<LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	Naftalen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	2,4,4-trimetyloheksan	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	2,4-DTBP (2,4-di- <i>t</i> -butylofenol)	13,00	7,33	8,66	< LOD
	2,6-Bis(1,1-dimetyloetylo) -4-(1-oksopropylo)fenol	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

< LOD - stężenie poniżej progu wykrywalności

W próbkach wody będącej w kontakcie z materiałem przewodów zidentyfikowano po 19 związków organicznych (tab. 1 i 2). Przy czym w wodzie będącej w kontakcie z rurą B oznaczono ilościowo (stężenie powyżej granicy wykrywalności) 7 związków organicznych. Przedstawione w tabelach 1 i 2 wyniki wskazują, iż pomimo badania dwóch rur wykonanych z tego samego materiału (PEHD 80) do wody mogą być uwalniane różne związki organiczne. Może to wynikać z nieznacznie różnych warunków prowadzenia procesu produkcji (inna temperatura, ciśnienie) obu rur lub różnic w zawartości poszczególnych składników dodatkowych dodawanych do materiału w procesie ich wytwarzania. Z obu rur do wody zaobserwowano migrację BHT, naftalenu, styrenu i benzenu.

Przedstawione w tabelach 1 i 2 wyniki stężeń poszczególnych związków organicznych zmierzone w kolejnych etapach testu na migrację potwierdzają występowanie różnic w ich wymywaniu do wody. Spośród czterech związków organicznych wspólnych dla obu rur, w wodzie mającej kontakt z rurą B zaobserwowano stężenie styrenu i naftalenu poniżej progu detekcji, podczas gdy w wodzie mającej kontakt z rurą A stężenie styrenu osiągało wartości od $74,00 \pm 2,43 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (I moczenie) do $12,30 \pm 0,89 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (III moczenie), a w przypadku naftalenu w I i III moczeniu jego stężenie nieznacznie przekraczało wartość tła (odpowiednio o 0,03 i 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najwyższe stężenie BHT ponad tło uzyskano po I moczeniu rury A - $9,80 \pm 0,84 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast w przypadku benzenu najwyższe jego stężenie uzyskano po I moczeniu rury B - $23,33 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. W większości przypadków najniższe stężenia uzyskiwano dla III moczenia, co wskazuje na wymycie do wody związków organicznych z wewnętrznej (granicznej) warstwy materiału.

Benzen i jego pochodne (m.in. metylobenzen, etylobenzen, 1,2-dimetylobenzen, 1,4-dimetylobenzen obecne w wodzie mającej kontakt z rurą B czy 1-etylo-2-metylobenzen obecny w wodzie mającej kontakt z rurą A) wykazują właściwości rakotwórcze i drażniące skórę i drogi oddechowe. W obu przypadkach stężenie benzenu w wodzie przekraczało wartość dopuszczalną ($1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) określoną dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [24].

Wśród pozostałych związków zidentyfikowanych w wodzie można wyróżnić produkty degradacji stabilizatorów: *t*-butylo metylofenol, 3,4-butylofenol, 2,4-di-*t*-butylofenol, które również mogą przyczyniać się do powstawania niepożądanego smaku i zapachu wody, oraz liczne węglowodory aromatyczne [3].

Tabela 3

Stężenie oraz średnie dobowe wymywanie BHT do wody mającej kontakt z rurą B

Table 3

The concentration and average daily leaching of BHT to water in contact with pipe B

Etap badań	Średnie stężenie BHT w wodzie ponad tło [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]		Średnia zawartość BHT w wodzie [μg]	Średnie dobowe wymywanie BHT do wody [$\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$]
	O	I		
I moczenie	$6,66 \pm 2,33$	4,34	2,17	0,31
II moczenie	$6,66 \pm 2,33$	1,34	0,67	
III moczenie	$6,66 \pm 2,33$	0	0	

Dodatkowo podjęto próbę oszacowania czasu wymywania BHT z wewnętrznej warstwy materiału do wody. Na podstawie zmierzonych jego stężeń w wodzie

w kolejnych etapach testu na migrację określono wartość średniego dobowego wymywania BHT z materiału do wody (tab. 3), a następnie, przyjmując zmierzoną jego zawartość w warstwie zewnętrznej materiału, oszacowano jego czas wymywania.

Przyjmując zawartość BHT w warstwie wewnętrznej w wysokości ok. $260 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (stąd $3,27 \text{ mg}$ BHT jest w warstwie wewnętrznej rury B o długości $L = 0,25 \text{ m}$) oraz obliczone średnie dobowe jego wymywanie, czas wymywania badanego przeciwutleniacza oszacowano na $10\,548 \text{ dób}$, tj. około 29 lat. Porównując czas wymywania BHT z warstwy wewnętrznej materiału rur z danymi literaturowymi, uzyskanymi m.in. przez Hoàng i Lowe [18], widać, iż oszacowany czas wymywania (29 lat) jest prawie 1,5 raza niższy od wartości przez nich uzyskanej (dla warstwy wewnętrznej przewodu z polietylenu dużej gęstości PEHD 100 czas wymywania wynosi 42 lat dla wody o temperaturze 25°C). Ze względu na szereg uproszczeń, m.in. pominięcie migracji BHT w materiale przewodu, przyjęcie średniej dobowej wartości wymywania przeciwutleniacza, obliczony czas wymywania należy traktować jako wartość orientacyjną. Dokładne oszacowanie czasu wymywania przeciwutleniacza ze ścianki przewodu wymaga przeprowadzenia specjalistycznych badań starzeniowych w dłuższym okresie w różnych warunkach.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników można stwierdzić, iż rury wykonane z tego samego materiału (PEHD 80) mogą uwalniać do wody różne związki organiczne. Z obu rur do wody zaobserwowano migrację przeciwutleniacza butylohydroksytoluenu (BHT), naftalenu, styrenu i benzenu. Pozostałe zidentyfikowane związki są charakterystyczne dla danej rury. W obu przypadkach są to przede wszystkim produkty degradacji stabilizatorów (*t*-butylo metylofenol, 3,4-butylofenol - rura A, 2,4-di-*t*-butylfenol - rura B) oraz węglowodory aromatyczne, które, jak wskazują dane literaturowe, przyczyniają się do powstawania smaku i zapachu wody. Ilość uwalnianych związków organicznych jest również cechą indywidualną dla konkretnego przewodu. Najwyższe stężenie BHT ponad tło uzyskano po I moczeniu rury A - $9,80 \pm 0,84 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast w przypadku benzenu najwyższe jego stężenie uzyskano po I moczeniu rury B - $23,33 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. We wszystkich próbkach testowych stężenie benzenu w wodzie przekraczało wartość dopuszczalną ($1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) określoną dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [24]. Widoczne różnice prawdopodobnie wynikają z różnych warunków prowadzenia procesu produkcji oraz różnej zawartości poszczególnych związków dodawanych do materiału na etapie jego wytwarzania. Duża różnorodność wymywanych związków wskazuje również na konieczność badania rur wykonanych z tych samych materiałów, ale pochodzących od różnych producentów.

Oszacowany na podstawie stężenia w wodzie czas wymywania BHT z wewnętrznej warstwy materiału do wody wynosi około 29 lat. Uzyskany czas jest niższy od wartości literaturowych, m.in. od czasu podanego dla rury wykonanej z PEHD 100 o średnicy 32 mm. Przyjęty sposób określania czasu wymywania jest uproszczony ze względu na liczne uogólnienia, dając zaniżone wartości, i może służyć jedynie jako przybliżona wartość szacunkowa.

Literatura

- [1] Anselme C, Nguyen K, Bruchet A, Mallevalle J. *Environ Technol Lett.* 1985;6(11):477-488. DOI: 10.1080/09593338509384366.
- [2] Brocca D, Arvin E, Mosback H. *Water Res.* 2002;36:3675-3680. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00084-2.
- [3] Skjevraak I, Due A, Gjerstad KO, Herikstad H. *Water Res.* 2003;37:1912-1920. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00576-6.
- [4] Lehtola MJ, Miettinen IT, Keina'nen MM, Kekki T, Laine O, Hirvonen A, et al. *Water Res.* 2004;38(17):3769-3779. DOI: 10.1016/j.watres.2004.06.024.
- [5] Denberg M, Arvin E, Hassager O. *J Water Supply: Res Technol AQUA.* 2007;56(6-7):435-443. DOI: 10.2166/aqua.2007.020.
- [6] Kowalska B, Kowalski D, Kwietniewski M, Musz A. Oddziaływanie materiału rur polietylenowych na jakość wody w sieci wodociągowej. W: Zimoch I, Sawiniak W, Pieczykolan B, Barbusiński K, redaktor. *Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody.* Vol. 2. Gliwice: Politechnika Śląska; 2011.
- [7] Widomski MK, Kowalska B, Kowalski D. Badania modelowe rozprzestrzenienia się butylohydroksytoulenu (BHT) migrującego z rury polietylenowej (PE-HD) do wody. *Ochr Środ.* 2012;3(34):33-37. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BPOB-0051-0005>.
- [8] Widomski M, Kowalska B, Kowalski D, Czerwiński J, Kwietniewski M. *Urban Water.* 2012;49-62. DOI: 10.2495/UW120051.
- [9] Musz A, Kowalska B, Widomski MK. *Gaz, Woda Technika Sanit.* 2015;1:2-6. DOI:10.15199/17.2015.1.1
- [10] Pospíšil J, Habicher WD, Pilař J, Nešpůrek S, Kuthan J, Piringer GO, et al. *Polym Degrad Stabil.* 2002;77(3):531-538. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00112-X.
- [11] Hassinen J, Lundback M, Ifwarson M, Gedde UW. *Polym Degrad Stabil.* 2004;84:261-267. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.009.
- [12] Heim TH, Dietrich AM. *Water Res.* 2007;41(4):757-64. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.028
- [13] Harper CA. *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance.* New York: McGraw-Hill Companies, Inc. 2006.
- [14] Laidler KJ, Meiser JH, Sanctuary BC. *Physical Chemistry.* 3rd ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 1999.
- [15] Smith GD, Karlsson K, Gedde UW. *Polym Eng Sci.* 1992;32(10): 658-667. DOI: 10.1002/pen.760321004.
- [16] Viebke J, Hedenqvist M, Gedde UW. *Polym Eng Sci.* 1996;36(24):2896-2904. DOI: 10.1002/pen.10691.
- [17] Viebke J, Gedde UW. *Polym Eng Sci.* 1997;37(5):896-911. DOI: 10.1002/pen.11733
- [18] Hoàng EM, Lowe D. *Polym Degradat Stability.* 2008;98(8):1496-1503. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.008.
- [19] Montes JC, Cadoux D, Creus J, Touzain S, Gaudichet-Maurin E, Correc O. *Polym Degradat Stability.* 2012;97(2):149-157. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.007.
- [20] Kowalska B, Kowalski D, Rozej A. *J Water Supply: Res Technol AQUA.* 2011;60(3):137-146. DOI: 10.2166/aqua.2011.004.
- [21] Polska Norma PN-EN 12201-2:2012 - Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do przesyłania wody Polietylen (PE), Część 2: Rury. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-12201-2-2012p.html>.
- [22] Polska Norma PN-EN 12873-1:2005 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 1 - Metoda badania wyrobów produkowanych fabrycznie z materiałów innych niż metalowe i cementowe. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-12873-1-2005p.html>.
- [23] Kowalska B, Kowalski D. Zmiany jakości wody w instalacji badawczej wykonanej z polietylenu sieciowanego. *Gaz, Woda Technika Sanit.* 2012;9:369-374. <http://docplayer.pl/37366952-Zmiany-jakosci-wody-w-instalacji-badawczej-wykonanej-z-polietylenu-sieciowanego.html>.
- [24] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2015, poz. 1989). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20150001989>.

COMPARATIVE ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS MIGRATING FROM HDPE PIPES TO WATER

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Water pipes made of plastics, including high density polyethylene (HDPE), as a result of their material degradation may release to water the various types of organic compounds: antioxidants, stabilizers and products of their degradation. The aim of the presented studies was to compare the organic compounds migrating into the water from the new PEHD pipes with diameter of 32 mm and wall thickness of 3.0 mm. The tested pipes were purchased directly from different manufacturers. Our laboratory measurements were performed with application of a multi-channel gas chromatograph Ultra Trace Thermo coupled with mass spectrometer Polaris Q. The conducted studies showed that the tested pipes were different from each other and contained various organic compounds. Thus, the need for testing the pipes produced of the same materials but made by the different manufacturers was underlined. The qualitative comparison of organic compounds migrating into the water confirmed the differences between the two tested materials. The migration of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT), benzene naphthalene and styrene was observed for both tested pipes. The preliminary analysis of the quantitative release of BHT from pipe material into the water was also included in this paper. Basing on the measured concentration of BHT in water and the measured value of the concentration of the tested antioxidant in the material, the elution time from the material into water was estimated for approximately 29 years.

Keywords: BHT, PEHD pipes, migration of organic compounds