

А. Р. Галимова, Ю. А. Тунакова

ПОСТУПЛЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ И ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ НА ОРГАНИЗМ

Ключевые слова: водоснабжение, питьевая вода, токсичность, физико-химические свойства компонентов питьевых вод, металлы.

Представлен литературный обзор основных физико-химических свойств, путей поступления металлов в питьевую воду из систем централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения и опасности поступления металлов в организм водным путем.

Keywords: water, drinking water, toxicity, physico-chemical properties of the components of drinking water, metals.

Presented a literature review of basic physical and chemical properties, routes of metals in drinking water from centralized drinking water supply and the dangers of metal input into the body by water.

Введение

Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды в своей основе содержат три известных методологических принципа, при стандартизации качества питьевой воды. Она должна быть: а) безопасной в эпидемиологическом и радиационном отношении; б) безвредной по химическому составу и в) иметь благоприятные органолептические свойства. Этим требованиям вода должна соответствовать перед её поступлением в распределительную сеть, а также в точках водоразбора наружной и внутренней водопроводной сети.

Экспериментальная часть

По данным анализа ФИФ СГМ за 2009 – 2011 гг., к числу приоритетных веществ, загрязняющих питьевую воду систем централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, относят:

- соли кальция и магния, железо, аммиак, кадмий, марганец и его соединения, мышьяк и его соединения, нитраты, свинец и его неорганические соединения, фториды, хром трехвалентный, цинк, ионы стронция, меди и др. (за счет поступления из источника водоснабжения);

- алюминий, железо, хлор (за счет загрязнения воды в процессе водоподготовки);

- аммиак, железо (за счет загрязнения воды в процессе транспортировки) [1,2].

Катионный состав питьевых вод подлежит систематическому контролю ввиду доминирующего водно-пищевого пути поступления химических элементов в организм человека. Согласно биогеохимической теории академика В.И. Вернадского, существует биогенная миграция атомов по цепочке почва → вода → пища → человек, в результате которой практически все элементы, окружающие человека, в большей или меньшей степени попадают внутрь его организма. В таблице 1 показано преобладание поступления металлов в организм водно-пищевым путем по сравнению с поступлением с вдыхаемым воздухом. Опасность поступления металлов заключается в

склонности к депонированию в организме, длительном периоде полувыведения (табл.2).

Таблица 1 – Суточное поступление металлов в организм человека

Металл	Суточное поступление:		Резорбция, %
	Водно-пищевым путем, мг	С воздухом, мг	
Cd	0,15	0,001	55
Pb	0,1	0,01	8-20
Sr	1,9	-	10-60
Cr	0,15	0,0001	до 70
Mn	3,7	0,002	1-4
Cu	3,5	0,02	5-30
Zn	13	0,1	20-30
Fe	40	0,03	10

Таблица 2 – Суточное выведение металлов из организма

Металл	Суточное выведение:				Период полувыведения
	с мочой, мг	с потом, мг	с калом, мг	прочее, в том числе волосы, мг	
Cd	0,1	-	0,05	-	до 47 лет
Pb	0,05	0,65	0,3	0,03	до 33 лет
Sr	0,34	0,02	1,5	0,0002	до 2,5 лет
Cr	0,07	0,001	0,08	0,0006	-
Mn	0,03	0,04	3,6	0,002	до 40 сут.
Cu	0,05	0,4	3,4	0,0003	до 51 час.
Zn	0,5	0,8	11	0,03	до 245 сут.
Fe	0,25	0,5	15	0,01	до 5,5 лет

Каждый элемент имеет присущий ему диапазон безопасной экспозиции, который поддерживает оптимальные тканевые концентрации и функции и у каждого элемента имеется свой токсический диапазон, когда безопасная степень его экспозиции превышена. Рассмотрим подробнее основные физико-химические свойства, пути

попадания в питьевую воду и степень негативного воздействия на организм элементов, присутствующих в питьевой воде.

Механизм повреждающего действия различных металлов на организм человека во многом сходен. Общим свойством многих металлов является склонность к образованию комплексов с многочисленными радикалами (аддендами), в том числе с компонентами клеток, белков, аминокислот. Патогенное действие металлов (кадмий, свинец, ртуть и ряда других) выражается в блокировании сульфгидрильных (SH) групп более 100 ферментов, причем наиболее существенно поражаются ферментные системы, участвующие в энергетическом обмене. Металлы, реагирующие с SH-группами, могут влиять на биокаталитические процессы – клеточное дыхание, окислительное фосфорилирование. В результате нарушается структура и функция биологических мембран, внутриклеточных ферментов, отмечается неконтролируемое усиление перекисного окисления липидов, сопряженное с угнетением иммунного ответа [3]. Опасность избыточного поступления металлов заключается в их высокой устойчивости, способности к биогеомиграции, невозможности самостоятельной деструкции и элиминации из организма человека.

Наличие катионов железа в подземных водах связано с широким распространением этого элемента в природе. Обычно отмечается избыточное содержание железа почти все водоносные горизонты пресных вод, независимо от принадлежности к тому или иному артезианскому бассейну. В основных напорных горизонтах железо часто превышает предельно допустимые концентрации (ПДК, установленная по органолептическому признаку 0,3 мг/л) в 5-20 раз и более, а в грунтовых водах это превышение иногда возрастает в 40-60 раз (до 12-18 мг/л). [4]

Значительные количества железа поступают в поверхностные воды со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками. В питьевой воде железо может присутствовать также вследствие использования на муниципальных станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов, которые применяют для осветления поступающей воды, либо из-за коррозии водопроводных труб. При непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо окисляется, придавая воде желтовато-бурую окраску. Уже при концентрациях железа выше 0,3 мг/л такая вода способна вызвать появление ржавых потеков на сантехнике и пятен на белье при стирке. Железо не только придает воде неприятную красно-коричневую окраску, но и, вызывает развитие железобактерий, отложение осадка в трубах и их засорение. При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. Все это делает такую воду практически непригодной для питьевого водоснабжения [5].

Железо в организме человека относится к числу биоэлементов, входящих в состав подавляющего большинства веществ, участвующих в реакциях терминального окисления [6].

Относительно большие дозы железа подавляют всасывание других микроэлементов в тонкой кишке (Cu, Mn и др.) и могут оказывать неблагоприятный эффект на здоровье. Главной причиной повышенного выделения этих МЭ из организма при высоком уровне железа в пище является наличие конкуренции между данными металлами за трансферрин – белок, транспортирующий металлы от слизистой оболочки кишечника в органы и ткани организма, причем предпочтение отдается иону железа, который обладает более высоким сродством к трансферрину [3].

Повышенное содержание ионов стронция в подземных водах является результатом особенностей геологического строения водовмещающих пород. В биологическую миграцию ежегодно вовлекаются десятки миллионов тонн стронция. Средняя концентрация в речной воде составляет 0,08 мг/л. Общетоксическое действие стронция, связанное с нарушением минерального обмена в условиях длительного поступления (более 3-х месяцев), проявляется при концентрациях стронция около 80 мг/л и его содержание в воде 20-30 мг/л вызывает лишь обратимые изменения функционального состояния костной ткани. При повышенном содержании стронция в организме возникает «Уровская болезнь», вследствие вытеснения ионов кальция ионами стронция из костной ткани.

Норматив содержания стронция в питьевой воде установлен на уровне 7,0 мг/л, а порог привкуса для воды ощущается при концентрации 12 мг/л. Значительное более жесткие нормативы содержания стронция в воде приняты в некоторых других странах, например, в США рекомендуемый норматив содержания стронция для питьевой воды составляет 22 мг/л.

Обследование детей, проживающих в регионах Республики Татарстан с содержанием стронция в воде 7-8 мг/л, выявило гипоплазию эмали зубов у 51% детей при 24% в контрольной группе (стронций в воде 1,2 — 2,4 мг/л). Длительное пользование водой из источников с содержанием стронция 10 мг/л и выше отражается на росте детей, видимо, вследствие стимуляции обмена кальция [6].

Ионы марганца являются постоянным компонентом природных вод и также поступают в воду с промышленными стоками и из материалов водопроводных конструкций. Марганец содержится в сточных водах металлургических, машиностроительных и химических производств. В водах марганцеворудных обогатительных фабрик концентрация марганца может достигать 35 мг/л [7]. Средние уровни марганца в питьевой воде обычно колеблются от 0,005 до 0,025 мг/л. При концентрациях 0,2 мг/л в трубопроводах образуется осадок и при стирке наблюдается окрашивание белья. ПДК марганца в воде источников питьевого

водоснабжения равно 0,1 мг/л и она установлена по изменению цветности воды [6].

Марганец относится к важнейшим микроэлементам и является компонентом целого ряда ферментов, выполняя в организме многочисленные функции. Среднесуточная потребность в марганце человека составляет 2-5 мг. Оптимальная интенсивность поступления марганца в организм 3-5 мг/день; уровень, приводящий к дефициту, и порог токсичности оцениваются в 1 и 40 мг/день соответственно [8].

При наличии избытка ионов марганца в организме человека наблюдаются различные функциональные нарушения работы печени, желудочно-кишечного тракта и нервной системы [9].

Жесткость воды определяется содержанием в воде солей кальция и магния. При употреблении вод, жесткость которых превышает 10 мг-экв/л, происходит усиление местного кровотока, изменяется процесс фильтрации и реабсорбции в почках. Данное явление служит защитной реакцией организма, но из-за продолжительного влияния возникает истощение регулирующих систем и может развиться мочекаменная болезнь и/или гипертоническая болезнь [6].

ПДК магния в воде составляет 50 мг/дм. Воды характеризуются следующим его распределением: кларк океанической воды - 0,12 г/дм³, речных - $4,1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³. Для сульфатных и гидрокарбонатно-сульфатных вод рек земного шара содержание магния колеблется в более широких пределах - от 0,5-101 мг/дм³. В озерных водах содержание магния связано со степенью солености. В грунтовых водах концентрации магния колеблются в широких пределах: сульфатные и хлоридные соленые 1600 мг/дм³, пресные 24 мг/дм³; гидрокарбонатно-кальциевые 8 мг/дм³, гидрокарбонатно-кремнеземные 3,3 мг/дм³.

Избыток магния в организме приводит к вымыванию (замещению) других необходимых микроэлементов.

Концентрация кальция в поверхностных водах имеет заметные сезонные колебания: весной содержание ионов кальция повышено, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и пород. В речных водах содержание кальция редко превышает 1 г/л. Обычно же его концентрация значительно ниже. ПДК кальция составляет 180 мг/л.

Поступают ионы кальция в природные воды при растворении известняков и гипса. Растворение известняков, а также содержащих кальций алюмосиликатов происходит под действием присутствующей в воде углекислоты. Реакция эта обратима, концентрация образующихся гидрокарбонатных ионов зависит от содержания в воде равновесной углекислоты; при уменьшении ее количества протекает обратный процесс выделения в осадок нерастворимого карбоната кальция. Такие явления наблюдаются при выходе на поверхность богатых $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ подземных вод с образованием туфов. Огромные количества гидрокарбоната

кальция выносятся реками в моря и океаны, где в результате частичной потери углекислоты образуются пересыщенные растворы CaCO_3 .

Потребность в кальции зависит от возраста. Для взрослых в возрасте 19-50 лет и детей 4-8 лет включительно дневная потребность (RDA) составляет 1000 мг [10], а для детей в возрасте от 9 до 18 лет включительно - 1300 мг в сутки. В подростковом возрасте потребление достаточного количества кальция очень важно из-за интенсивного роста скелета.

Избыточные дозы кальция и витамина D могут вызвать гиперкальцемию. Максимальная безопасная доза для взрослых в возрасте от 19 до 50 лет включительно составляет 2500 мг в сутки.

Ионы свинца и кадмия относят к категории тиоловых ядов. При отравлении свинцом поражаются в первую очередь органы кроветворения, нервная система, почки и органы пищеварения. При остром отравлении кадмием повреждаются дыхательные пути либо желудочно-кишечный тракт. Существуют данные о возможном канцерогенном эффекте.

Концентрация свинца в природных водах может достигать 25 мкг/л. Он содержится в сточных водах металлургических, машиностроительных, химических и многих других производств. Средняя концентрация свинца в сточных водах машиностроительных предприятий составляет 450 мкг/л [7].

Появление свинца в питьевой воде обычно происходит вследствие его поступления в водопроводные системы с загрязненных территорий или из свинцово-медных водопроводных систем. Такие системы до сих пор существуют во Франции и Великобритании. В России избыточное поступление свинца в питьевую воду возможно в населенных пунктах, расположенных вблизи плавильных производств. Норматив свинца в воде водоисточников составляет 0,03 мг/л по санитарнотоксикологическому показателю (Рекомендация ВОЗ — 0,01 мг/л) [6].

Свинец, поступивший в организм, распространяется в виде соединений с фосфатными продуктами белкового распада. Он накапливается в мембранах эритроцитов, соединяясь со свободными SH-группами белков [11] или откладывается в клетках нерастворимых комплексов с гемоглобином. Вначале действие свинца на организм человека проявляется изменениями на молекулярном уровне, причем раньше всего на воздействие свинца реагируют ферменты [12]. Он подавляет активность дыхательных ферментов, снижает процессы окислительного декарбокслирования, действует на SH-содержащие ферменты [13].

В природных водах кадмий (II) содержится на микрограммовом уровне. При использовании в водопроводе пластмассовых труб кадмий иногда обнаруживается в питьевой воде. Он содержится в сточных водах металлургических, машиностроительных, химических и других производств [7].

Кадмий относится к токсичным микроэлементам. В организм человека в сутки поступает 10-20 мкг кадмия. Однако считается, что оптимальное поступление должно составлять не более 1-5 мкг. Дефицит может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (0,5 мкг/сутки и менее), а порог токсичности составляет 30 мкг/сутки.

Повышенные уровни мышьяка в воде могут быть связаны с его поступлением от естественных минеральных формаций, содержащих мышьяк, со сточными водами плавильных производств и при использовании мышьяк-содержащих пестицидов. Мышьяк появляется как в трехвалентном, так и в пятивалентном состоянии, так же как и в органических формах. Трехвалентные соединения обычно более токсичны, чем пятивалентные соединения.

Случаи избытка хрома в питьевой воде обычно являются результатом загрязнения промышленными свалками. Трехвалентный хром относительно нетоксичен, но шестивалентный хром оказывает токсическое воздействие на почки, печень, кожу и желудочнокишечный тракт. Шестивалентный хром также канцерогенен и мутагенен. Трехвалентный хром может превращаться в шестивалентный хром в условиях окисления, возникающего во время хлорирования.

Этот микроэлемент вызывает специфические поражения кожи (дерматит, язвы), изъязвления слизистой оболочки носа, неблагоприятно протекающую, склонную к перфорации и пенетрации язву желудка и двенадцатиперстной кишки, нарушает регуляцию сосудистого тонуса и сердечной деятельности [14].

В повышенных дозах хром способен проявлять аллергическое, мутагенное, канцерогенное, нефро- и общетоксическое действие [15]. Соединение хрома при пероральном поступлении вызывают раздражение и воспаление с гиперплазией клеток и гипертрофией слизистой оболочки кишечника, усиление его секреторной и моторной функции. По результатам эксперимента, проведенного Т.Д. Здолик, Л.В. Шустаевой [16] пероральное поступление бихромата калия в дозе 5 мг/кг давало местный и резорбтивный эффект. Местное действие заключалось в раздражении слизистой оболочки тонкой кишки, что проявлялось усилением секреции фермента энтероцитов – мальтазы. Резорбция соединения хрома оказывала токсическое действие на поджелудочную железу с нарушением гидролиза крахмала. Порог токсичности хрома составляет 5 мг/день.

В природных водах и источниках водоснабжения в основном содержится порядка нескольких мкг/л меди (II). Она присутствует в сточных водах металлургических, металлообрабатывающих, химических и других производств, например, концентрация меди в сточных водах молибдено-вольфрамовых заводов может достигать 27 мг/л [7].

Медь участвует в процессах тканевого дыхания и кроветворения. При дефиците меди в

организме уменьшается абсорбция железа, увеличивается скорость обмена железа плазмы и внедрения его в эритроциты, развивается микроцитарная анемия, гипохромия, гипохромия, уменьшается продолжительность жизни эритроцитов [17]. Медь участвует не только в кроветворении, но и необходима также для нормального течения многих физиологических процессов – пигментации, остеогенеза, формирования миелина, репродуктивной функции [18]. Недостаток меди приводит к деструкции кровеносных сосудов, патологическому росту костей, дефектам в соединительных тканях и поражению центральной нервной системы.

Избыток меди (II) вызывает нарушения работы мозга, печени, вестибулярного аппарата, приводит к недостатку цинка в организме, а при очень больших содержаниях - к летальному исходу [9].

Считается, что оптимальная интенсивность поступления меди в организм составляет 2-3 мг/сутки. Дефицит меди в организме может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/сутки и менее), а порог токсичности для человека равен 200 мг/сутки.

Концентрация цинка (II) в природных водах варьирует в широком диапазоне. Он содержится в сточных водах горнодобывающих комбинатов, металлообрабатывающих, химических, цементных и других производств. Концентрация цинка в сточных водах обогатительных фабрик цветной металлургии может достигать 50 мг/л [7].

Особое внимание к цинку связано с тем, что он является компонентом многих ферментов, от него зависит действие ряда гормонов. Считается, что оптимальная интенсивность поступления цинка в организм 10-15 мг/день. Дефицит цинка может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента в организм (1 мг/день и менее). Усвоению цинка препятствуют медь, марганец, железо и кальций (в больших дозах). Кадмий способен вытеснять цинк из организма [18].

При недостатке цинка в организме человека происходит медленное заживление ран, выпадение волос, ухудшение памяти, замедление роста и многие другие нарушения здоровья [19].

Избыточное поступление в организм цинка оказывает канцерогенное влияние и токсическое действие на сердце, кровь, гонады и другие органы. Цинк проявляет токсические свойства при дозе 150-600 мг, летальная доза - 6 г [9].

Рассмотренные нами пути поступления металлов в питьевую воду, опасность высоких содержаний металлов в потребляемой питьевой воде для организма человека обосновывает необходимость доочистки питьевых вод от катионов металлов в домах и квартирах.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации в 2011 году».

2. Доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Республике Татарстан в 2011 году».
3. В.В. Насолодин, В.Л. Широков, А.В. Люсин. Взаимодействие микроэлементов в процессе их обмена в организме. *Вопросы питания*, **4**, 10-13 (1999).
4. И.В. Самойлов. *Как очистить воду*, Феникс, Ростов-на-Дону, 2000. 128 с.
5. А.Я. Ковалев. Еще раз об обезжелезивании воды. *Вода*, сентябрь (2003).
6. Б.А. Ревич, С.Л. Авалиани, Г.И. Тихонова, *Окружающая среда и здоровье населения: Региональная экологическая политика. Проект пособия*, ЦЭПР, Москва, 2003. 149 с.
7. Я.М. Глушко, *Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник*, Химия, Ленинград, 1979. 160 с.
8. Istvan Pais, J. Benton Jones, Jr., *The Handbook of Trace Elements*, Taylor & Francis, 1997. 240 с.
9. А.П. Авцин, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова, *Микроэлементозы человека*, Медицина, Москва, 1991. 496 с.
10. U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Health and Human Services Dietary Guidelines for Americans, 7th. U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 2010. P. 76.
11. Д.Д. Зербино, Т.М. Соломенчук, Ю.О. Поспишил, Свинец – этиологический фактор поражения сосудов: основные доказательства, *Архив патологии*. **1**, 9-12 (1997).
12. А.А. Мамырбаев, Б.А. Абеуов, Г.А. Садыкова, Л.Н. Окшина, С.Х. Бейсебаева Энтеросорбционная терапия при свинцовой интоксикации, *Медицина труда и промышленная экология*, **2**, 41-42 (1993).
13. Б.А. Ревич. Химические элементы в волосах человека как индикаторы воздействия загрязнения производственной и окружающей среды, *Гигиена и санитария*, **3**, 55-59 (1990).
14. В.Л. Сусликов. Современные проблемы и перспективы медицинской микроэлементологии, *Микроэлементы в медицине*, **1**, 1, 9-15 (2000).
15. T.D. Eppright, S.J. Vogel, E. Horwitz, H.D. Tevendale. Results of blood lead screening in children referred for behavioral disorders, *Mo. Ved.* **6**, 94, 295-297 (1997).
16. Т. Д. Здольник, Л. В. Шустаева. Сравнительная оценка влияния хрома и молибдена на функцию пищеварения, *Гигиена и санитария*, **5**, 61-63 (2000).
17. А.В. Покровский. *Клиническая ангиология*, Медицина, Москва, 2004. 808с.
18. M.T. Ruel et al. Impact of zinc supplementation on morbidity from diarrhea and respiratory infections among rural Guatemalan children, *Pediatrics*, 1997.
19. Ю.Н. Кукушкин. Химические элементы в организме человека, *Соросовский образовательный журн.*, **5**, 54 – 58 (1998).

© А. Р. Галимова – асс. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ; galimovaalina585@rambler.ru;
 Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru.