

УДК 504.75.05

## Новые экологические проблемы качества питьевой воды

### New environmental problems drinking water quality

*Л.Ю. Крюкова,  
канд. хим. наук,  
ст.науч.сотр.,*

*Н.Г. Залозная  
ФГБВОУ ВО Академия  
гражданской защиты  
МЧС России*

*L. Yu. Kryukova,  
Ph.D. of Chemical Sciences,  
Senior Research Officer*

*N. G. Zaloznaya  
Civil Defence Academy  
EMERCOM of Russia*

#### Аннотация:

В статье рассмотрены новые экологические проблемы, вызванные вероятным увеличением количества ультрадисперсных суспензий тяжелых металлов, сплавов и их оксидов в пресной воде. На основании анализа литературных данных авторами оценено влияние ионных форм, ультрадисперсных суспензий тяжелых металлов и их оксидов на качество питьевой воды. Обращено внимание на возможность химического взаимодействия наночастиц с антропогенными примесями, присутствующими в воде. Приводятся литературные данные о негативном влиянии наночастиц на здоровье человека. Определен круг проблем и рассмотрены пути их решения.

**Ключевые слова:** питьевая вода, экология, тяжелые металлы, наночастицы, мониторинг.

#### Abstract:

The article deals with new environmental problems caused by the probable increase in the amount of ultrafine suspensions of heavy metals, alloys and their oxides in fresh water. Based on the analysis of the literature data, the authors assess the influence of ion forms, ultrafine suspensions of heavy metals and their oxides on the quality of drinking water. Literature data on the negative impact of nanoparticles on human health are presented. Determine the range of problems is defined and the ways of solving, the problems are considered.

**Key words:** water, ecology, heavy metals, nanoparticles, control.

Средняя потребность одного жителя России в питьевой воде по разным данным ряда авторов составляет 30 - 40 тыс. м<sup>3</sup> в год. Причем часть населения пользуется водой, которая не соответствует санитарным стандартам [1, 2].

По информации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) зависимость числа инфекционных и неинфекционных заболеваний населения Планеты от качества пресной воды постоянно возрастает и уже в 2014 г. достигла 58% (ВОЗ, 2014 г.).

Природные пресные воды постоянно загрязняются токсичными соединениями тяжелых металлов. Попадая в воду со сточными водами предприятий, с твердыми отходами, пестицидами и удобрениями, они поступают в организм человека.

Тяжелые металлы относят к приоритетным загрязняющим агентам во всех странах. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПин 2.1.4.1074-01 четко регламентируют содержание различных тяжелых металлов, которые присутствуют в наших источниках водоснабжения (таблица 1).

**Таблица 1 Содержание тяжелых металлов, поступающих в источники водоснабжения**

Показатели	Единицы измерения	Нормативы ПДК, не более	Показатель вредности	Класс опасности
1	2	3	4	5
Алюминий (Al <sup>3+</sup> )	мг/л	0,5	с.-т.	2
Железо (Fe, суммарно)	-	0,3 (1,0) <sup>2</sup>	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	-	1,0	орг.	3
Свинец (Pb, суммарно)	-	0,03	с.-т.	2
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	-	0,05	с.-т.	3
Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	-	5,0	орг.	3
Серебро (Ag, суммарно)	-	0,05	с.-т.	2

Самыми опасными соединениями для человека являются те из них, которые хорошо или полностью растворяются в воде, так как в растворенном состоянии они быстро достигают свои биологические мишени в организме и поражают их либо путем блокирования, либо путем воздействия на метаболические процессы. Внешне такую воду трудно отличить от чистой воды, их наличие можно установить лишь при проведении химического анализа

Основная группа соединений тяжелых металлов токсичных для организма животных и человека, при изменении кислотно-щелочного баланса воды находится в виде нерастворимых гидроксидов, которые быстро адсорбируются на различные поверхности материалов, взвесей, суспензий (таблица 2).

Как известно, токсичность тяжелых металлов и их соединений определяется рядом факторов: доза, общие свойства соединения (металла); сродство к биологическим системам; способность взаимодействовать с макромолекулами и биотрансформация, эффективность гомеостатических механизмов регулирования уровня элементов и, наконец, известный в химии и биохимии синергизм.

В организме человека атомы одного и того же элемента входят в состав самых различных соединений или находятся в водных растворах в виде катионов. Например, железо в крови входит в состав гемоглобина. В транспортном белке – трансферрине – оно находится в виде Fe<sup>3+</sup>. В кислой среде желудка имеются катионы как Fe<sup>2+</sup>, так и Fe<sup>3+</sup>. В щелочной среде кишечника железо выпадает в виде гидроксида.

**Таблица 2 pH осаждения гидроксидов и оксидов металлов**

Вещество	Значение pH		
	Начало осаждения при исходной концентрации иона равной		Полное осаждение (остаточная концентрация меньше 10 <sup>-5</sup> М)
	1 М	0,01 М	
Zn(OH) <sub>2</sub>	1,3	2,25	3,75
HgO	1,3	2,4	5,0
Fe(OH) <sub>3</sub>	1,5	2,3	4,1
Al(OH) <sub>3</sub>	3,3	4,0	5,2
Cr(OH) <sub>3</sub>	4,0	4,9	6,8
Zn(OH) <sub>2</sub>	5,4	6,4	8,0
Ag <sub>2</sub> O	6,2	8,2	11,2
Fe(OH) <sub>2</sub>	6,5	7,5	9,7
Cd(OH) <sub>2</sub>	7,2	8,2	9,7

Токсичность железа попадающего в организм, зависит не от общего его количества, а от количества его наиболее токсичных форм, например, количества катионов в двух и трехвалентном состоянии.

На молекулярном уровне человеческий организм имеет следующий состав: вода (60%), органические соединения (34%), неорганические вещества (6%). Элементный состав органических компонентов тела в качественном отношении единообразен для всех индивидуумов: водород, углерод, азот, фосфор, сера. Весьма большой индивидуальной вариативностью отличается качественный элементный состав минеральных компонентов тела, биологическая активность которых немыслима без воды. Наряду с постоянно присутствующими 15 элементами: Ca, P, Na, Mg, S, Cl, K, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, I, по мере усовершенствования аналитических методов обнаруживают все новые и новые элементы, жизненно необходимые организму.

Воздействие токсичных тяжелых элементов на человека осуществляется постоянно в процессе естественной биосферной циркуляции последних. В результате чего подвергаются изменениям их химические формы.

Важными групповыми признаками элемента являются:

1. электроотрицательность;
2. растворимость в воде;
3. энергия Гиббса реакции образования различных соединений с другими элементами;
4. способность к образованию биоэнергетических комплексов.

Как видим, растворимость в воде занимает второе место.

Характер токсического и стимулирующего действия металлов и их соединений определяется химическими свойствами элемента и его биологическим влиянием на организм.

Следует отметить, что физико-химические свойства элементов, а следовательно и скорость их поступления в организм существенно зависят от наличия в среде природных веществ, образующих с ними комплексные соединения. Известно, например, что катионы ртути конкурируют за лиганды и при метилировании метилкобаламином скорость сильно зависит от присутствия в среде таких лиганд, как фосфаты и тиолы.

Взаимодействие между токсичными веществами и чувствительными к ним биосистемами организма неспецифично и весьма сложно. На токсичность соединений влияет: доза, общие свойства, способность системы абсорбировать и трансформировать к клетке органа-мишени; способность соединения взаимодействовать с макромолекулами клетки; эффект гомеостатических механизмов регулирования уровня вещества, связанного с водой в организме.

Большие дозы малотоксичных веществ могут нарушать нормальные клеточные или физиологические процессы из-за неспецифической активности. Так, при действии хлорида натрия, сульфата магния резко возрастает осмотическое давление, изменяется рН среды, наблюдаются физические расстройства желудочно-кишечного тракта.

Наиболее чувствительными к интоксикации токсичными веществами и элементами являются нуклеиновые кислоты и белки, мембраны клеток, системы биосинтеза. Они могут замедлять важные метаболические функции и процессы вплоть до их прекращения и гибели организма.

На биологическую активность и токсичность весьма сильное влияние оказывает растворимость соединений (элементов) и особенно неорганических в воде и липидах. Простые соли необходимых элементов, как правило, растворимы в воде. Нерастворимые в воде оксиды более опасны и токсичны, чем более растворимые хлориды или нитраты того же элемента.

Катионы токсичных элементов в жидких биологических средах действуют как кислоты Льюиса. Силу кислот Льюиса оценивают параметрами мягкости, который был использован Пирсеном в концепции жестких и мягких оснований. Параметр мягкости тем выше, чем больше значение константы образования соли Льюиса, то есть координационного соединения  $[ML_x]^{n+}$ .

Лиганды, содержащие атомы элементов с высокой электроотрицательностью, например,  $F^-$ , являются жесткими основаниями. Легко поляризуемые лиганды, например,  $J^-$ ,  $R-S^-$ ,  $R-Se^-$ , относятся к мягким основаниям. Как правило, мягкие кислоты токсичны, например, соли свинца, ртути, кадмия и таллия. Они в биологических средах образуют наиболее прочные связи с мягкими основаниями  $-SH$  и  $-SR$ .

Токсичные неорганические ионы конкурируют за связывание с хелатирующим агентом. Например, замещение в порфириновом кольце железа на  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , в карбоангидразе  $Zn^{2+}$  на  $Hg^{2+}$  резко изменяет функции нативных молекул.

Действие токсичных неорганических ядов на металлопротеины и белки, активируемые металлами, различно. В первом случае происходит потеря биологической активности, а в другом - ингибирование ферментов со всеми вытекающими последствиями.

Структура клеточных мембран прямо зависит от концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Токсичные ионы, такие например, как  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$  прочно связываются с тиолигандами и белковой составляющей. Происходящие при этом конформационные изменения оказывают большое влияние на функционирование мембран клеток, при котором резко снижается проницаемость, эластичность и пространственная активность приводящих к нарушениям биохимических процессов.

В настоящее время экологические проблемы, связанные с увеличением количества ультрадисперсных суспензий тяжелых металлов, сплавов и их оксидов в водоемах с пресной водой становятся актуальными. Вероятное увеличение числа наночастиц в окружающей среде связывают с производством, переработкой и утилизацией наноматериалов, а также с использованием нанотехнологий в потребительских товарах (текстильных изделиях, косметике, спортивных товарах, строительных материалах) [3]. По данным французского агентства по санитарной безопасности только при стирке антибактериальных носков в пресную воду попадает 18 т наносеребра в год, из солнцезащитных кремов – 230 т наночастиц оксида титана [4].

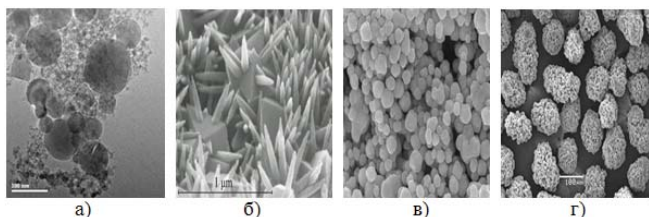


Рис. 1. Электронная микрофотография нанопорошков фракции 40-100 нм: а) FeO, б) TiO<sub>2</sub>, в) Ag, г) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JEOL JEM 2100).

Наночастицы обладают значительной кривизной удельной поверхности, а также высокой свободной поверхностной энергией и напряженностью электростатического поля у поверхности (рис. 1).

Очевидно, что форма, размеры и химический состав наночастицы определяют механизмы стабилизации, агрегации, деградации, миграции в воде и ее биологическую активность.

В отличие от более крупных частиц тяжелых металлов, наночастицы могут значительно легче вступать в химические взаимодействия с другими загрязнителями, присутствующими в воде. Растворенные в воде органические вещества способны вызывать как агрегацию частиц, так и их стабилизацию (гуминовые кислоты, поверхностно-активные вещества и др.) [4].

В опубликованных работах [3-7] содержатся данные, касающиеся потенциальной опасности наночастиц для гидробионтов и человека. Отмечается способность наночастиц к аккумуляции. Из-за малых размеров  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  м) многие наночастицы не распознаются защитными системами организма, не подвергаются биотрансформации и не выводятся из организма. Они проникают в межклеточные структуры за счет диффузии через мембраны, фагоцитоз и последующий эндоцитоз (рис. 2).

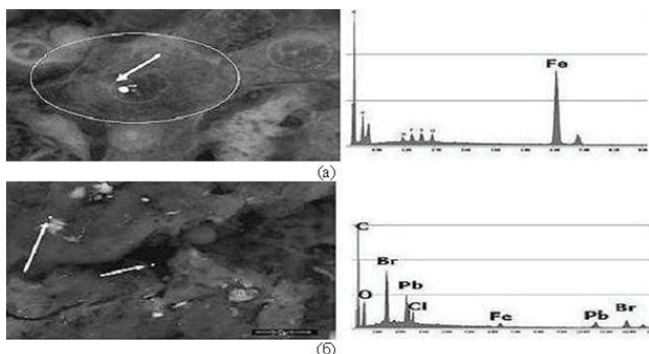


Рис. 2. Результаты электронной просвечивающей микроскопии и физико-химического анализа гистологических срезов раковой ткани печени с наночастицами железа (а) и лимфоузла больного лимфомой с наночастицами железа и свинца (б).

Показано, что наночастицы размером 100 нм могут проникнуть в легкие за 60 с и добраться до печени за 60 мин; размером 30 нм - в кровь и клетки мозга человека. Для достижения эффекта всасывания в желудочном тракте размер частиц должен быть менее 500 нм [3, 4].

Установлен ряд токсичных наночастиц тяжелых металлов (по убыванию их цитотоксичности): Cu, Zn, Fe, Cr, Al, Ag. Отмечается, что наночастицы оксидов цинка, меди и серебра токсичнее наночастиц других металлов и их оксидов.

Детально изучено биологическое действие наночастиц железа размером 20-40 нм, и показано, что при попадании в желудочно-кишечный тракт токсическое действие их проявляется в изменении показателей углеводного, липидного и белкового обмена [5, 6]. Сильными токсическими свойствами обладают наночастицы алюминия размером  $30 \cdot 10^3$  нм. Превышение количества марганца ведет к болезням нервной системы, щитовидной железы, кариесу, холециститу и появлению камней в почках [7]. Особо заметим, что результаты исследований подтверждают, что наночастицы тяжелых металлов при попадании в организм человека могут вызывать злокачественное перерождение клетки.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по биологическим методам тестирования наночастиц. В рамках регламента оценки безопасности по отношению к искусственным наноматериалам в Российской Федерации создана система нормативно-правовых документов и определены приоритетные наночастицы для контроля их обращения в окружающей среде [8]. Разработаны методы определения и идентификации элементов и веществ в наномасштабном диапазоне с помощью микро- и наносистемной техники [10].

Вывод: Для решения одной из главных задач обеспечения населения качественной питьевой водой необходим мониторинг содержания ультрадисперсных суспензий тяжелых металлов, сплавов и их оксидов с размерами частиц до 500 нм.

Требуют уточнения показатели вредности и классы опасности при совместном присутствии в воде ионов и частиц тяжелых металлов, сплавов и определения их для оксидов в Санитарно-эпидемиологических правилах и нормативах СанПин 2.1.4.1074-01.

В сложившейся ситуации, весьма актуальным, является также поиск природных коагулянтов для осаждения всех форм тяжелых металлов в пресноводных водоемах.



В качестве дополнительных мер, следует оценить возможность дополнительного применения методов обратного осмоса и ультразвуковой очистки для улучшения качества питьевой воды.

Указанные проблемы подчеркивают необходимость научных исследований в данной области и их освещения в научной литературе.

### Литература

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения" (с изменениями на 2 апреля 2018 года).
2. Эльпинер Л.И. Влияние водного фактора на формирование здоровья человека // Вода: химия и экология. 2009. N 3, С.6-10.
3. Gatti A.M. Risk assessment of micro and nanoparticles and the human health // Chapter of Handbook of Nanostructured biomaterials and their applications ed American Scientific Publisher USA. 2005. N 12. P. 347-369.
4. Rusnanoforum.ru. Ученые исследовали экологические риски, связанные с наноматериалами. <http://www.bioinformatix.ru/interesnoe/uchyonyie-issledovali-ekologicheskie-riski-svyazannyie-s-nanomaterialami.html>
5. Иванов С.Д. Железо и рак: роль ионов железа в процессе канцерогенеза и при лучевой терапии опухоленосителей // Успехи современной биологии. 2013. N 5. С. 481-494.
6. Дурнова Н.А., Василиадис Р.А., Лосев О.Э., Чесовских Ю.С., Чеботарева Е.Г., и др. Изучение биологического действия наночастиц железа // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. N 3-4. С. 86-93.
7. Song H.M. Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs surfaces // Langmuir. 2007. N 23. P. 9472-9480.
8. Зайцева Н.В., Землянова М.А., Звездин В.Н., Лебединская О.В., Меленин С.В., и др. Морфологические особенности тканей внутренних органов и систем при воздействии нанодисперсного оксида марганца (3, 4) // Вестник Российской академии медицинских наук. 2013. N 2. С. 18-23.
9. Оценка безопасности наноматериалов in vitro и в модельных системах in vivo: Методические рекомендации. – Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2010. 71 с.
10. Сергеев И.Ю., Повышение эффективности радиационного мониторинга закрытого административного территориального образования с объектами атомной промышленности и прилегающих территорий // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2018. № 3 (10). С. 9-12.