

С.П. Высоцкий, д-р, техн. наук, проф.¹, Т.И. Степаненко²

1 – Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка, 2 – Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

При подготовке питьевой воды коагуляцией солями алюминия в очищенной воде содержится остаточный алюминий. Употребление воды, содержащей катионы алюминия, может привести к распространению болезни Альцгеймера. Обоснованы причины повышения концентрации соединений алюминия у железа и меди после предочистки в системах подготовки питьевой воды. Нецелесообразно использование подогретой в газовых колонках воды для питьевых целей из-за опасности отравления соединениями меди.

Ключевые слова: питьевая вода, болезнь Альцгеймера, загрязнение природных вод, алюминий, железо, медь, показатель рН.

Введение

Загрязнение природных вод, основных источников водоснабжения населения, приобрело за последние годы угрожающие размеры. Обеспечение населения доброкачественной питьевой водой является одной из актуальнейших проблем современности.

Применяемые же в настоящее время в технологии водоподготовки коагулянты на основе соединений алюминия и железа не способны глубоко очищать воду от органических соединений, особенно в весенне-зимний период при низких температурах очищаемой воды.

Количество видов загрязнителей, на наличие которых осуществляется контроль в общественных системах водоснабжения, ограничен. При отсутствии проверки на содержание загрязняющего вещества, последнее не будет найдено, даже если это вещество присутствует в воде. В соответствии с требованиями агентства по охране окружающей среды (EPA) в США осуществляется контроль на наличие 30 видов загрязнителей. Следует отметить, что общее количество загрязнителей питьевой воды составляет около 12 тысяч и это число каждый год значительно возрастает. В последние годы в мировой практике появились более полумиллиона новых химических соединений, причем многие из них являются токсическими и канцерогенными.

Основным критерием качества питьевой воды является ее влияние на здоровье человека. Экспертами всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) установлено, что 80 % всех заболеваний в мире в той или иной степени обусловлены неудовлетворительным качеством питьевой воды и нарушением санитарно-гигиенических и экологических норм водоснабжения. Накопленные за последние годы данные свидетельствуют о практически повсеместном ухудшении санитарно-технического состояния распределительных водопроводных сетей и возможности, в связи с этим, вторичного загрязнения в них питьевой воды.

Цель работы

Определение факторов, влияющих на остаточное содержание в питьевой воде соединений алюминия, железа, меди и их влияние на здоровье человека.

Основной материал исследований

В питьевой воде техногенных регионов, к которым относится Донбасс, присутствуют десятки загрязнителей. В приведенном исследовании рассмотрена растворимость в воде таких металлов как алюминий, железо и медь в зависимости от одного из основных пара-

метров качества воды – показателя рН. Металлы в микроколичествах (от нескольких мкг/кг до 1-2 мг/кг) являются необходимыми для жизнедеятельности живых организмов, в то же время при относительно небольших концентрациях (несколько мг/кг) могут оказывать токсическое действие или вызывать неприятные органолептические свойства при потреблении питьевой воды.

В настоящее время в технологии подготовки питьевой воды используют минеральные соединения алюминия и железа. Кроме поступления загрязнителей в процессе очистки воды, в нее поступают соединения железа и меди в результате контакта воды с поверхностями трубопроводов, теплопередачи и арматуры. В ходе коагуляции воды соединениями алюминия, содержание этого металла в питьевой воде, особенно в период паводка и цветения водоемов, может увеличиваться в несколько раз. Коагулянты на основе алюминия наиболее распространены (сульфат алюминия, гидроксохлорид алюминия, композитный коагулянт на основе сульфата алюминия и др.) и удаляют от 60 до 80 % взвешенных веществ и часть загрязнений органической природы. Достоинствами применения коагулянтов является их дешевизна, доступность, изученность, длительная история применения в практике водочистки. Неблагоприятным фактором при использовании алюмосодержащих коагулянтов является поступление в обрабатываемую воду ионов алюминия, содержание которых регламентирует ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» на уровне 0,5 мг/дм³. Однако при высоких уровнях загрязнения источника алюминиевые коагулянты требуют больших дозировок, что приводит к увеличению в уже очищенной воде концентрации ионов алюминия [1].

Наличие в питьевой воде катионов алюминия представляет опасность для здоровья человека. Алюминий выполняет в живом организме важную биологическую роль: принимает участие в построении эпителиальной и соединительной тканей, участвует в процессе регенерации костной ткани, оказывает активирующее или ингибирующее действие на реакционную способность пищеварительных ферментов (в зависимости от концентрации в организме), участвует в обмене фосфора [2].

В то же время алюминий обладает способностью к накоплению в организме, вызывая ряд тяжелых заболеваний. Установлено, что алюминий (особенно минеральный) отрицательно влияет на обмен веществ, на функцию нервной системы, воздействует на размножение и рост клеток. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического действия относят нарушения двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорбцию фосфора, приводит к одновременному увеличению в 10–20 раз содержания алюминия в костях, печени, семенниках, мозге и в парацитовидной железе [3]. Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина, вызывает флюороз зубов и специфическое повреждение костей (костный флюороз); может вызвать или усилить новообразования костей [1, 2]. Физическими признаками отравления алюминием могут быть ломкие кости или остеопороз, нарушение почечной функции. Особенно склонны к негативному воздействию алюминия дети и пожилые люди. У детей избыток алюминия вызывает повышенную возбудимость, нарушения моторных реакций, анемию, головные боли, заболевание почек, печени, колиты. Гиперактивность, повышенная возбудимость, агрессивность подростков, нарушения памяти и трудности в учебе, могут быть результатом даже небольшого повышения количества ионов алюминия в организме. Алюминий обнаружен у некоторых пожилых людей, страдающих потерей памяти, рассеянностью или слабоумием, и может приводить к деградации личности. В некоторых исследованиях алюминий связывают с поражениями мозга, характерными для болезни Альцгеймера.

В мировой практике достаточно большое внимание уделяется проблеме здоровья людей, в частности влиянию соединений алюминия на возникновение болезни Альцгеймера. В западных странах проведены подробные исследования по распространению деменции. Учитывая отсутствие статистических данных по распространению этого заболевания в России и

Украине, в этой работе обработаны статистические данные распространения деменции в Австрии [4].

Распространенность деменции резко возрастает в пожилом возрасте. Если до 65 лет распространенность деменции составляет около 1 %, то с возрастом резко увеличивается и достигает почти 35 %, в возрастной группе от 95-ти до 99-ти лет достигает своего пика. Возраст, таким образом, является важнейшим фактором риска развития деменции. На рисунке 1 представлена зависимость распространенности болезни Альцгеймера от возраста в Австрии.

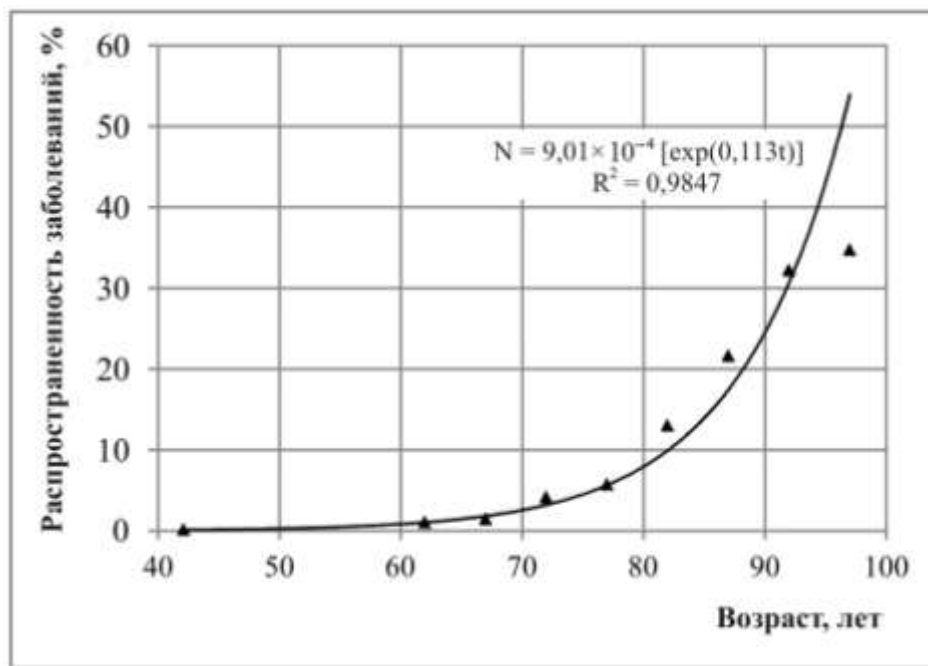


Рисунок 1 – Зависимость распространенности болезни Альцгеймера от возраста населения в Австрии [4]

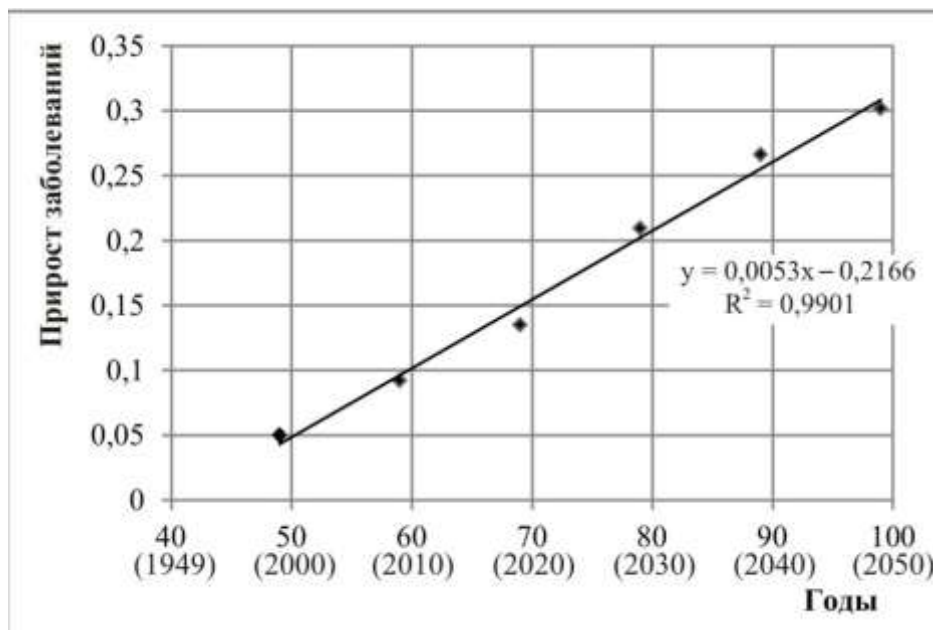
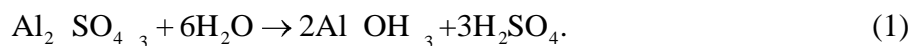


Рисунок 2 – Прогнозируемый прирост деменции на 1000 чел. населения в Австрии

Основываясь на международных эпидемиологических исследованиях, а также на данных австрийского статистического бюро, прогнозируемый прирост деменции в Австрии представлен на рисунке 2.

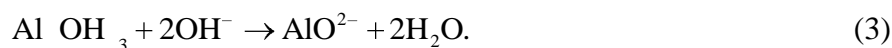
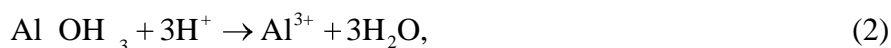
При введении в воду солей алюминия, в результате реакций гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды алюминия:



Образующаяся в процессе гидролиза серная кислота должна быть нейтрализована, иначе равновесие реакции будет сдвинуто влево.

При введении в воду неорганических коагулянтов (солей алюминия, железа и др.) происходит снижение агрегатной устойчивости системы под действием электролита (введенной соли), сорбция ионов на поверхности частиц и образование в результате химической реакции нового малорастворимого соединения, концентрация которого в воде значительно выше его растворимости, приводит к выделению твердой фазы коагулятора из пересыщенного раствора (кристаллизация) [5].

Гидроксид алюминия, образующийся при гидролизе солей алюминия, является типичным амфотерным соединением. В кислой и щелочной среде гидроксид алюминия растворяется по приведенным уравнениям [6]:



В общем виде содержание алюминия, железа и меди в водных растворах зависит от активности водородных ионов или pH раствора, константы диссоциации кислоты, полученной при гидролизе солей и произведения растворимости осадка [5, 6].

Растворимость алюминия в воде при значениях pH, близких к оптимальной величине (pH = 7), как для более низких, так и более высоких величин pH имеет разные причины и описывается разными уравнениями. На рисунке 3 показана зависимость логарифма соотношения текущей концентрации алюминия к ее минимальному значению в области pH = 7 от величины показателя pH.

Увеличение pH приводит к тому, что основное количество соединений Al находится в растворе в виде гидратированных катионов. В этом случае растворимость соединений алюминия в растворе представлена в виде $\text{Al}_2\text{O}_3 = f(\text{pH})$.

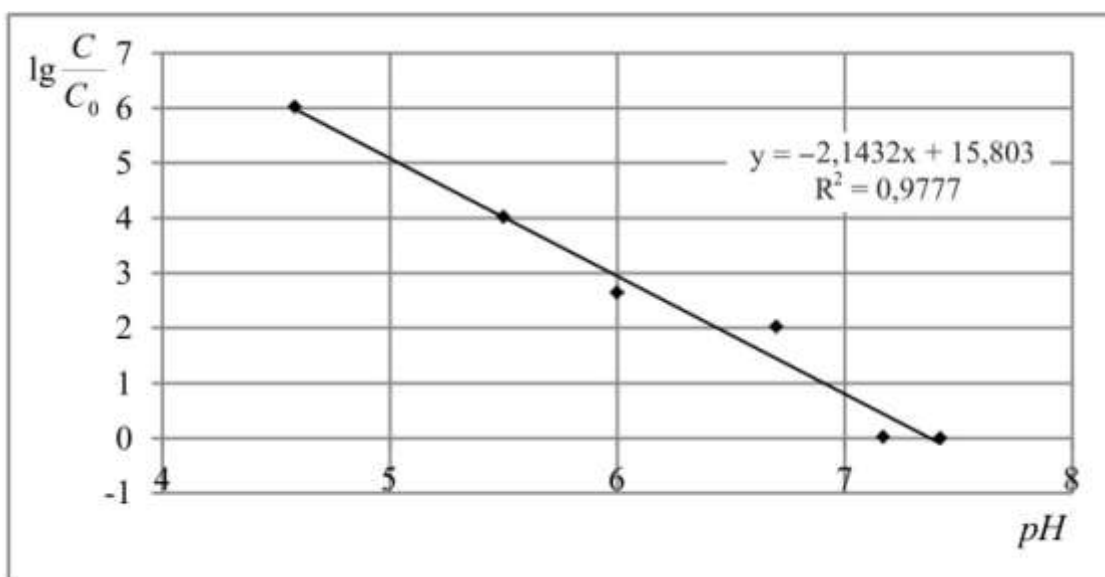


Рисунок 3 – Зависимость логарифма соотношения текущей концентрации алюминия к его минимальному значению при значениях pH < 7,5

На рисунке 4 представлена зависимость растворимости гидроксида алюминия в воде (в пересчете на Al_2O_3) от pH при различных температурах.

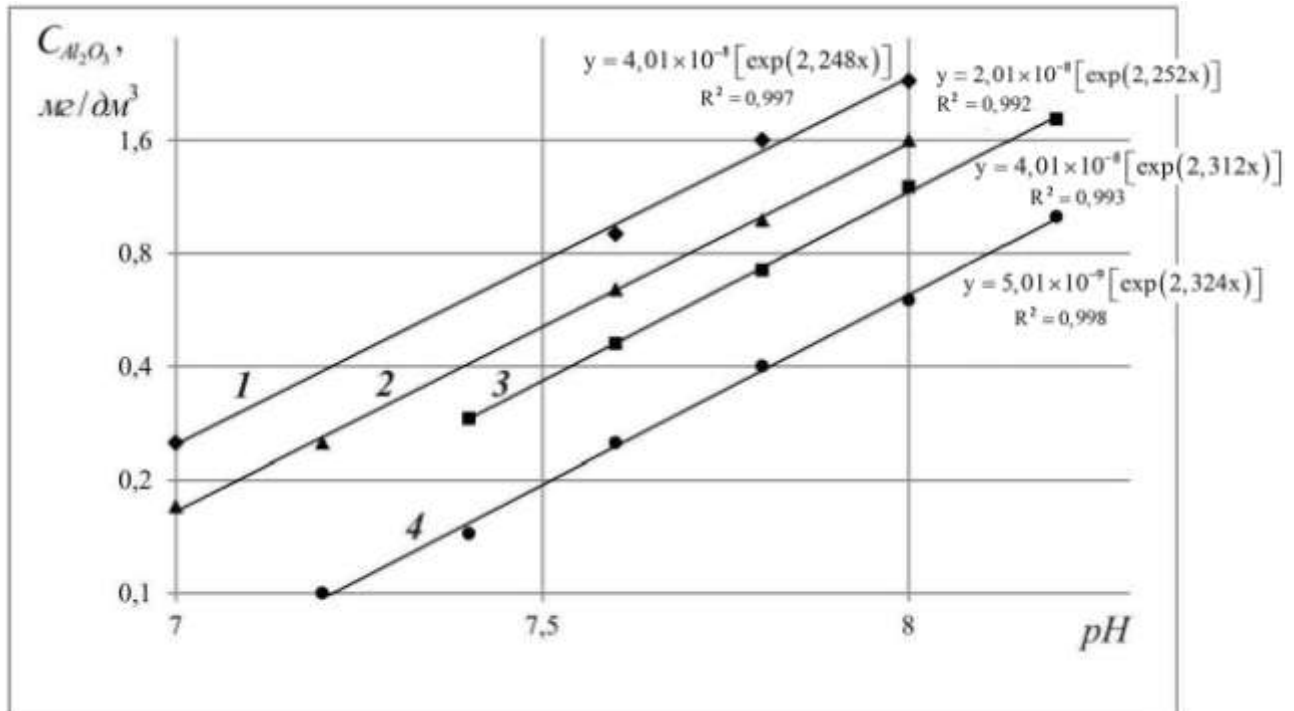


Рисунок 4 – Зависимость растворимости гидроксида алюминия от температуры при различных pH (температура воды: 1 – 10 °C; 2 – 20 °C; 3 – 26 °C; 4 – 30 °C)

Приведенные на рисунке 4 данные показывают, что растворимость соединений алюминия существенно возрастает при понижении температуры обрабатываемой воды и увеличении значений pH. Повышение содержания алюминия в холодные периоды года способствует также снижению уровня pH обрабатываемой воды в результате увеличения содержания углекислого газа в исходной воде. В периоды повышенного содержания взвешенных веществ в обрабатываемой воде происходит также снижение уровня pH в межмицеллярном пространстве взвешенного осадка в осветлителях или отстойниках вследствие так называемого эффекта Паллмана. Это также дополнительно сказывается на качестве обрабатываемой воды (не по содержанию взвешенных веществ, а по остаточному содержанию алюминия).

Оптимальная величина активности водородных ионов (pH) очень важна, так как даже незначительное изменение pH приводит к довольно большому изменению содержания металла в растворе [7, 8]. Изменение показателя pH на единицу в допустимых пределах нормы ВОЗ приводит к изменению концентрации алюминия более чем в 11 раз. При изменении гидратной щелочности воды в пределах нормируемых величин от 0 до 0,3 мг·экв/л, равновесное содержание железа меняется в 25–30 раз.

Соединения железа обладают менее выраженными амфотерными свойствами. Однако также существует значительное влияние pH на остаточное содержание соединений железа. Снижение показателя pH ниже и выше оптимальных значений приводят к увеличению концентрации железа в воде. На рисунке 5 показана зависимость логарифма соотношения текущего содержания железа в воде к минимальному значению при оптимальной величине pH от текущего значения pH обрабатываемой воды.

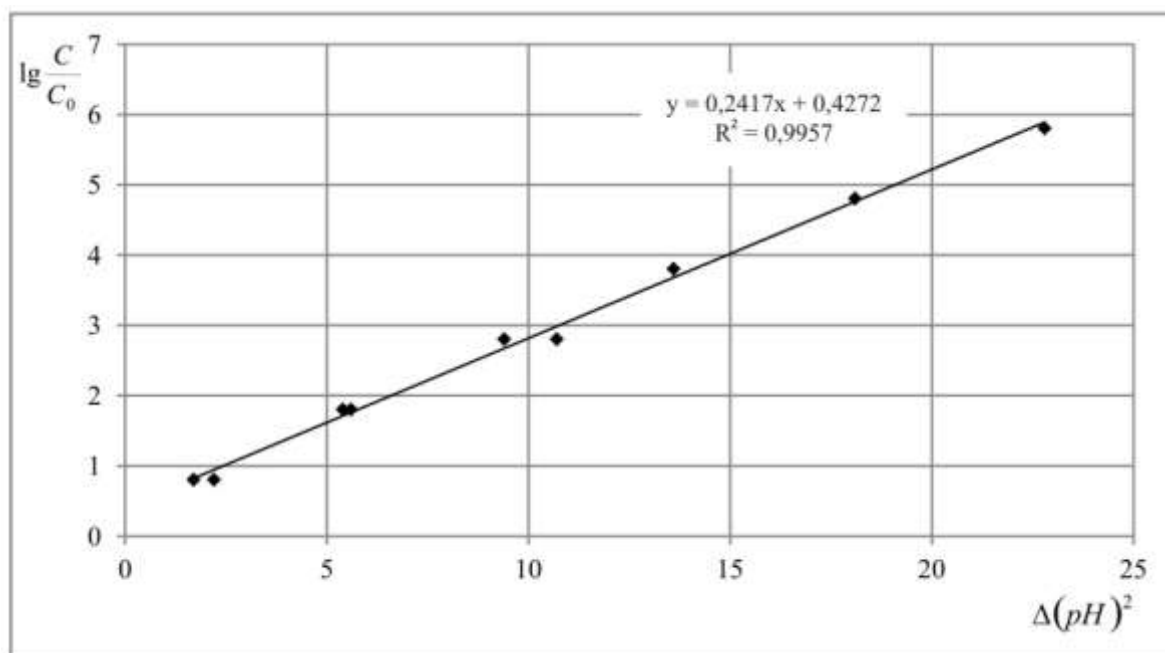


Рисунок 5 – Зависимость растворимости катионов Fe^{3+} от параметра $\Delta(\text{pH})^2$

По эксплуатационным данным систем водоподготовки содержание железа после предочистки воды составляет 75–150 мкг/л, т. е. больше указанного выше значения в 3500–7500 раз. Это обусловлено как отклонением рН от оптимальных значений, так и неполным окислением соединений двухвалентного железа, присутствующего в природной воде, в трехвалентное соединение. Для снижения содержания железа в обрабатываемую воду необходимо, в подавляющем большинстве случаев, дозировать окислитель, например, хлорную известь.

Относительно большая трудоемкость по определению равновесного содержания алюминия и металлов в зависимости от рН подчеркивает целесообразность аналитического решения указанной задачи. При этом важным, с практической точки зрения, является определение более точного влияния изменения рН вблизи области оптимальных значений этого показателя. Для отдельных металлов оптимальные значения показателя рН, при которых имеет место минимальное равновесное содержание этих металлов, изменяются в очень широких пределах: от примерно 7 для алюминия, до 11,2 для кадмия и 11,7 для двухвалентного железа. Таким образом, активность ионов водорода при этом изменяется более чем в 50 тысяч раз. Если для отдельных металлов среда в растворе является достаточно кислой для нахождения металла в виде моноиона, то для других этот уровень рН соответствует образованию в растворе соответствующих гидроксильных комплексов.

Одним из загрязнителей, который повсеместно может присутствовать в питьевой воде, особенно при ее прохождении через нагревательные устройства, содержащие медные сплавы, является медь.

При исследовании растворимости меди в воде при разных значениях показателя рН установлена показательная зависимость между отношением текущей концентрации меди в воде C и ее минимальным значением (при оптимальной величине рН) C_0 от произведения квадрата разности текущего и оптимального значения рН на текущую величину рОН. Указанная зависимость, представленная на рисунке 6, описывается уравнением:

$$\frac{C}{C_0} = 0,316 \Delta \text{pH}^2 \cdot \text{pOH}^{0,69} \quad (4)$$

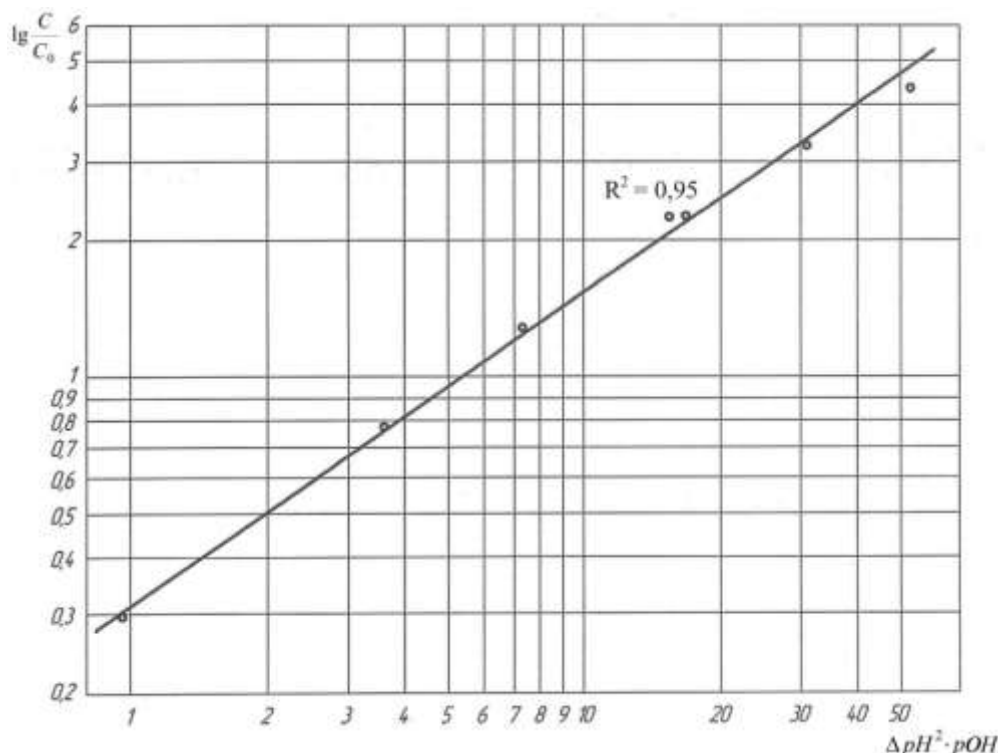


Рисунок 6 – Зависимость растворимости катионов меди в питьевой воде от параметра $\Delta pH^2 \cdot pOH$

Следует отметить, что при нормируемых значениях рН питьевой воды от 6,5 до 7,5 растворимость меди составляет, соответственно, 4,62 и 2,10 мг/дм³, что существенно превышает рекомендуемый показатель СанПиН – 1 мг/кг. Это значение обеспечивается только при повышении рН питьевой воды до 8. Однако при таком уровне рН в воде значительно увеличивается содержание ионов алюминия.

Таким образом, при пользовании газовыми колонками, содержащими радиаторы из медных сплавов, использование подогретой воды для питьевых целей противопоказано.

Выводы

1. Показано, что деменция провоцируется увеличением содержания катионов алюминия в питьевой воде.
2. Установлена аналитическая зависимость влияния возраста населения на возникновение деменции.
3. В периоды паводков на источниках водоснабжения может иметь место повышенное содержание алюминия в очищенной воде водопроводных станций в результате снижения рН обрабатываемой воды (при отсутствии корректировки рН за счет дозирования щелочи), в результате снижения температуры исходной воды и за счет эффекта Паллмана.
4. Выявлено влияние температуры обрабатываемой воды на остаточное содержание соединений алюминия в ней.
5. Остаточное содержание алюминия в обработанной воде ниже оптимального значения рН и выше этой величины описываются различными аналитическими зависимостями.
6. При коагуляции воды соединениями трехвалентного железа соотношение текущей и минимальной его концентрации является экспоненциальной функцией квадрата отклонений значения рН от оптимальной величины.
7. Использование подогретой воды в газовых колонках или после подогревателей, оборудованных трубками из медных сплавов, для питьевых целей не рекомендуется вследствие опасности появления повышенных концентраций меди.

Список использованной литературы

1. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Опасность и риск как характеристики особых состояний экологических и техногенных систем // Экологічна безпека. 2008. № 2. С. 22–30.
2. Vrijheid M., Dolk H., Armstrong B. Hazard Potential Ranking of Hazardous Waste Sites and Risk of Congenital Anomales // Occupational Environmental Medicine. 2002. № 59 (II). 768–776 p.
3. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей [и др.] // Экологическая химия. 2012. Т. 21, № 3. С. 172–186.
4. Greßler S., Fries R. Aluminium – Toxikologie und gesundheitliche Aspekte körpernaher Anwendungen // Bundesministerium für Gesundheit. Sektion II. Wien, 2014. 156 s.
5. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987. С. 48–79.
6. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 464 с.
7. Aube B. The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents [Электронный ресурс]. Québec, Canada, 2004. 21 p. URL: <http://www.infomine.com/publications/docs/Aube.pdf>.
8. Gameiro M. L. F., Pereira M. F. C., Farelo F. Nano Seed-Mediate Precipitation of Iron as Crystalline Natrojarosite / Centre for Chemical Processes, IST, Technical University of Lisbon. Portugal, 2011. P. 4.

С.П. Высоцкий¹, Т.И. Степаненко²

1 – Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка, 2 – Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Проблемы загрязнения питьевой воды соединениями алюминия, железа и меди

Нарушение качества питьевой воды происходит в результате первичного загрязнения – поступления в поверхностные водные источники большого количества различных химических соединений и вторичного – при растворении в воде реагентов, используемых для обработки воды при ее очистке, и металлов, контактирующих с водой при ее транспортировке к потребителю.

Проанализирована возможность развития болезни Альцгеймера в результате повышения содержания соединений алюминия в питьевой воде. Основными причинами увеличения концентрации алюминия являются отклонения показателя рН от оптимальных значений, а также понижение температуры обрабатываемой воды.

Показатели растворимости соединений алюминия при значениях рН менее и более 7 обусловлены образованием отличающихся по природе соединений и выражаются аналитически разными формулами.

Показатели растворимости соединений железа выражаются показательной функцией квадрата разности текущих и оптимальных значений рН. Растворимость соединений меди в воде является показательной функцией произведения квадрата разности текущего и оптимального значений рН на текущее значение рОН.

Определены оптимальные уровни рН для снижения содержания в питьевой воде соединений алюминия, железа и меди. Установлено, что использование для питьевых целей подогретой воды в устройствах, содержащих соединения меди, противопоказано.

ПИТЬЕВАЯ ВОДА, БОЛЕЗНЬ АЛЬЦГЕЙМЕРА, ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД, АЛЮМИНИЙ, ЖЕЛЕЗО, МЕДЬ, ПОКАЗАТЕЛЬ рН

S.P. Vysotskiy¹, T.I. Stepanenko²

1 – Automobile and Highway Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka,

2 – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka

Problems of Drinking Water Pollution by Aluminum, Iron and Copper Compounds

Imbalance of drinking water quality is the result of the primary contamination – inflow of a large number of various chemical compounds into surface water sources – and secondary contamination by dissolving in water reagents used for the water treatment and metals being in contact with water during its transportation to the consumer.

The analysis of the possible causes of Alzheimer's disease including the increase of the aluminum compounds content in drinking water is carried out. The main reasons of the aluminium concentration increase are deviations from the optimal pH values, as well as lowering of the treated water temperature.

The solubility number of aluminum compounds at pH values less and higher than 7, is caused by the formation of compounds differed in nature and can be expressed analytically by different formulas.

The solubility number of iron compounds is expressed by an exponential function of the squared difference of current and optimum pH values. The copper solubility in water is the exponential function of the product of the squared difference of the current and optimum pH values and the current pOH value.

Optimum pH levels for the content reduction of the aluminum iron and copper compounds in drinking water are determined. It is shown that the use of hot water for drinking in devices containing copper compound is contraindicated.

DRINKING WATER, ALZHEIMER'S DESEASE, CONTAMINATION OF NATURAL WATERS, ALUMINUM, IRON, COPPER, pH VALUE

Сведения об авторах

С.П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Телефон: 0506498436
Эл. почта: kf-ebg@adidonntu.ru

Т.И. Степаненко

SPIN-код: 2094-0277
Телефон: 0502161894
Эл. почта: tatyana_stepanenko@list.ru

Статья поступила 22.12.2015

© С.П. Высоцкий, Т.И. Степаненко, 2016

Рецензент к.х.н., доц. А.П. Карпинец