



СЕРИЯ "БИБЛИОТЕКА ЭКОЛОГА"

2002

E081я7  
Д 138

С.Л. Давыдова  
В.И. Тагасов

# ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

как супертоксиканты

## XXI века



Москва Издательство Российского университета дружбы народов

С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов

# **ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК СУПЕРТОКСИКАНТЫ XXI ВЕКА**

**Допущено**  
**Министерством образования Российской Федерации**  
**в качестве учебного пособия**  
**для студентов высших учебных заведений,**  
**обучающихся по направлению «Экология и природопользование»,**  
**а также специальностям «Экология» и «Природопользование»**

**Москва**  
**Издательство Российского университета дружбы народов**  
**2002**

Е 022я4

ББК 28.081 + 24

Д 138

Утверждено  
РИС Ученого совета  
Российского университета  
дружбы народов

**Рецензенты:**

профессор, доктор химических наук С.И. Петров

профессор, доктор химических наук Е.Р. Милаева

**Давыдова С.Л., Тагасов В.И.**

**Д 13 Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века:**  
Учеб. пособие. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.: ил.

ISBN 5-209-01318-9

Рассматриваются современные проблемы загрязнения окружающей среды в связи с наличием тяжелых металлов – свинца, ртути, кадмия, ванадия, никеля и многих других – в атмосфере, гидросфере, почвенном и растительном царстве, пищевых продуктах, что угрожает состоянию здоровья населения России и других стран. При этом речь идет не только о степени загрязнения тяжелыми металлами разных сфер, но и методах нейтрализации их вредного воздействия на среду обитания.

Для студентов и аспирантов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Экология» и «Природопользование», а также химических и биологических направлений. Пособие может быть рекомендовано экологам, инженерам и технологам, занятым в различных отраслях промышленности.

ISBN 5-209-01318-9

ББК 28.081 + 24

© Издательство Российского университета дружбы народов, 2002

© С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов, 2002

**ЧЕЛЯБИНСКИЙ  
ГОСУНИВЕРСИТЕТ  
БИБЛИОТЕКА**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Поступление тяжелых металлов в окружающую среду –  
серьезная угроза природе и человеку**

*Берегите эти земли, эти воды,  
даже малую былиночку любя,  
Берегите всех зверей внутри Природы,  
Убивайте лишь зверей внутри себя.*  
Е. Евтушенко (1977)

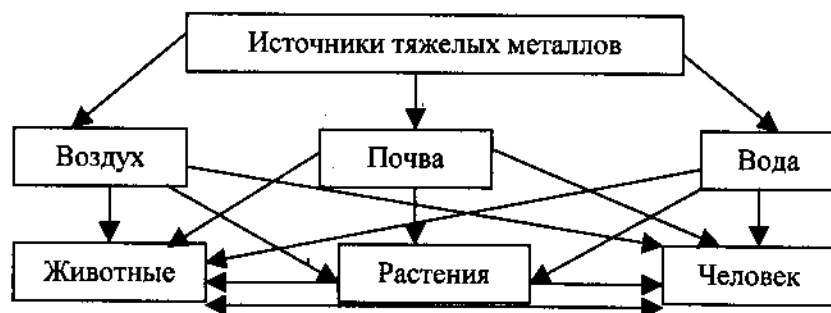
Вот уже десять лет в литературе на русском языке широко используется приставка *super* (чрезмерно, сверх – англ.), как-то: «супермаркет», «суперавто» и пр. Появилась эта приставка и в научной литературе, стали писать «супер-катализаторы» «суперрастворители», а затем – и «супертоксиканты». Этот термин попал в заголовок книги применительно к тяжелым металлам неслучайно: многие тяжелые металлы (они получили свое название по причине их сравнительно высоких атомных весов) являются сегодня не только опасными, но и «суперопасными» для здоровья населения и природы в целом. К настоящему времени уже накопилось много данных о вредном воздействии тяжелых металлов на человека, животных, растения. И прежде всего – это ртуть, мышьяк, кадмий, хром, свинец, список этот можно продолжить до 20 наименований!

Человек сам, сначала своими руками, потом машинами, добыл металлические элементы из недр земли, произвел из них продукцию различного назначения (от промышленных изделий до лекарств или пищевых добавок). При этом в отношении одних тяжелых металлов довольно давно (например, мышьяк и ртуть), а других – сравнительно недавно (например, кобальт и хром) стало известно, что тяжелые металлы могут представлять для взрослого, тем более для ребенка, смертельную опасность.

Источники эмиссии тяжелых металлов и пути их проникновения в окружающую среду отличаются разнообразием, но в основном они имеют техногенное происхождение как последствия урбанизации и индустриализации. Развитие промышленности, сельского хозяйства, энергетики и транспорта, интенсивная добыча полезных ископаемых – все это привело к поступлению в воздух, воду, почву, растения сотен высокотоксичных (ежегодно еще и новых) химических веществ, в том числе и «металлических» загрязнителей. За этим следует их проникновение в организм человека и животных, а это уже «достижение» последних десятилетий. В телах эскимосов или высокогорных швейцарцев, замерзших сотни лет назад, или в тканях египетских мумий ученым не удалось обнаружить никаких современных металлотоксикантов даже и в следовых количествах.

В последнее время накоплению разных тяжелых металлов в организме человека сильно способствовало повсеместное применение бытовых химических средств – растворителей, моющих и чистящих составов, пищевых красителей, ароматизаторов, консервантов и т.п. Взаимосвязи источников «металлических» токсикантов, природной среды и человека стали необычайно широкими, а это еще больше увеличивает ареал их опасности (схема 1).

Схема 1



Уже более четверти века назад ООН был принят список наиболее опасных для человека веществ, среди которых оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), серы ( $\text{SO}_x$ ) и углерода ( $\text{CO}_x$ ), углеводороды и хлорорганические соединения (ДДТ, ПХБ), нитраты

( $\text{MNO}_3$ ) и нитриты ( $\text{MNO}_2$ ), аммиак, ртуть, свинец, кадмий, а также взвешенные в воздухе пылевые частицы, концентрирующие на своей поверхности тяжелые металлы.

К настоящему времени установлены и действуют во всем мире предельно допустимые концентрации (ПДК) почти для всех металлических элементов и их соединений: примерно для 1000 веществ в воздухе и такого же количества – в воде и почве. Эти данные многократно уточнялись, дополнялись и к настоящему времени достаточно стабильны; они являются довольно жесткими во всем мире, но далеко не всегда и не везде в России соблюдаются! Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) в рамках Международной программы химической безопасности установила «Гигиенические критерии состояния окружающей среды» для многих металлов. Данные токсичности и биологической переносимости химических элементов показаны в табл. 1, где на фрагменте Периодической системы Д.И. Менделеева выделены три блока элементов: для непереходных *s* и *p* два верхних блока и для переходных *d* и *f* нижний блок.

Таблица 1

Данные токсичности и биологической переносимости *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева

<i>s</i> -элементы		<i>p</i> -элементы					
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	
Li Na K Rb	Be Mg Ca Sr Ba	Al Ga In Tl	Si Ge Sn Pb	P As Sb Bi	S Se Te Po	Cl Br I At	
<i>d</i> - и <i>f</i> -элементы							
IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
							II B
							Zn
							Cd
							Hg

Различают высокотоксичные элементы, имеющие I и II классы опасности, и общетоксичные – с более низким клас-

сом опасности III; кроме того есть еще слабоизученные, с неясной токсичностью. Среди металлов по биологической важности существуют такие жизненно необходимые, как натрий, калий, магний, кальций, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, а также возможно жизненно важные, но пока слабо изученные. Среди последних известны металлы с уже установленными полезными функциями для некоторых растений и животных (алюминий, мышьяк, литий, никель, рубидий, селен, стронций, титан, ванадий), а также и с прогнозируемыми свойствами (бериллий, кадмий, кремний, хром, скандий, барий, цезий). В табл. 1 выделены металлы, достоверно признанные остроотоксичными: мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, хром, ванадий, никель.

Но само медико-санитарное воздействие химических элементов на жизнедеятельность пока изучено недостаточно: ПДК (и другие нормы) выведены эмпирически, при отсутствии общей теории. Не учитываются особенности химизма природных и техногенных систем, не всегда конкретные токсичные свойства отнесены к определенным соединениям или формам элемента. Неизвестно суммарное влияние нескольких токсикантов, т.е. эффектов их «антагонистического» или «синергического» взаимодействия. Хотя именно эти проблемы являются наиболее острыми, так как обычно в любой экосистеме одновременно присутствуют разные токсичные металлы; более того, антагонизм и синергизм могут даже сменять друг друга при различных условиях.

По хозяйственным и территориальным признакам источники металлотороксикантов подразделяют на *локальные* и *пространственные*, а по скорости эмиссии в окружающую среду и объекты живой природы – на *регулярные* и *залповые*.

Особую опасность для окружающей среды представляют так называемые **распределенные в пространстве** источники тяжелых металлов, поскольку именно они загрязняют сравнительно большие территории. К этой группе относятся автомобильный транспорт, сельскохозяйственные угодья (после обработки смешанными синтетическими удобрениями или содержащими металлы пестицидами), домашние печи, использующие уголь или дрова, содержащие тяжелые металлы. Наличие или отсутствие таких источ-

ников металлотороксикантов сильно зависит от отношения администрации данного региона к обеспечению экологической безопасности своего населения. В регионах и даже странах, где отсутствует контроль за содержанием тяжелых металлов в промышленной или пищевой продукции, тяжелые металлы становятся суперопасными.

Так, например, чрезвычайно велико негативное влияние все возрастающего автомобильного парка на загрязнение городов России, причем не только ядовитыми полиароматическими углеводородами и бензопиренами, но и свинцовыми ядами. Общий объем выбросов загрязняющих веществ от автомобильного транспорта в Российской Федерации составляет уже более 80% от общего количества антропогенного загрязнения воздуха (порядка 5,5 тыс. т соединений свинца в год). Результат общеизвестен – широко распространенные заболевания верхних дыхательных путей у жителей российских городов.

Печальный опыт наших больших городов показывает, что чрезвычайно опасны для человека также и промышленные и бытовые отходы, в особенности те, которые содержат тяжелые металлы, и не только при складировании или захоронении, но особенно при их сжигании. Долгое время в России неоправданно считалось, что термическая технология на мусоросжигающих заводах позволяет эффективно обезвреживать любые токсичные отходы с образованием нетоксичных веществ.

Данные последних лет свидетельствуют о том, что сжигание отходов является источником залпового поступления тяжелых металлов в окружающую среду в виде оксидов свинца ( $PbO$  и  $PbO_2$ ), меди ( $CuO$ ), цинка ( $ZnO$ ), олова ( $SnO_2$ ) и др. Вот почему в более развитых странах уже приняты законодательные акты, которые наложив запрет почти на все способы термического уничтожения отходов, содержащих токсичные химические, в том числе и металлические вещества, ибо тяжелые металлы имеют уникальную и до конца неизвестную биологическую активность. Они распространяются в окружающей среде далеко за пределы



своей первоначальной эмиссии, уже на уровне микропримесей оказывая воздействие на все живые организмы.

В отличие от иных техногенных загрязнителей, влияние тяжелых металлов на среду обитания и человека десятилетиями оставалось незамеченным. Это было обусловлено отсутствием высокочувствительных методов анализа большинства тяжелых металлов. Когда появились новые инструментальные методы аналитического контроля за содержанием тяжелых металлов в объектах окружающей среды, в пищевых продуктах и живых тканях, стало ясно, что «металлическая» опасность страшно серьезна, особенно с учетом того, что металлы-токсиканты обладают самой высокой стабильностью во времени, и для полного их разложения требуются не годы, а столетия.

Подчеркнем, что воздействие тяжелых металлов на окружающую среду зависит не только от их химических свойств, но в равной мере и от свойств продуктов их деструкции и от концентрации тех и других в выбросах и сбросах. Важнейшим параметром, определяющим масштаб распространения металла как загрязнителя в атмосфере, является время жизни в атмосфере, исходя из которого загрязняющие выбросы делятся на следующие группы:

1) часть приводит к загрязнению *глобального масштаба*. Сюда относятся выбросы веществ (оксидов металлов, например  $PbO_2$ ) с длительным временем жизни в атмосфере (многие годы) или способные быстро распространяться в окружающей среде всей планеты, благодаря их высокой летучести (метилртуть  $Hg(CH_3)_2$  и диметилртуть  $Hg(CH_3)_2$ );

2) другая часть приводит к загрязнению *в региональном масштабе*. Это выбросы веществ с ограниченным (до нескольких суток) временем жизни в атмосфере. Они способны приводить к загрязнению района, за пределами которого концентрация токсичного металла быстро падает, однако следовое количество металла, например  $Ni(OH)_2$ , может еще распространяться на большие расстояния;

3) некоторые приводят к загрязнению *в локальном масштабе*, на сравнительно небольшой территории, это выбросы веществ с малым временем жизни в атмосфере. К за-

грязнителям этого типа принадлежат грубодисперсные аэрозоли оксидов металлов  $M_xO_y$ .

В зависимости от периодичности различаются выбросы *постоянные* (или непрерывные) и *периодические*, в том числе *аварийные* и даже *катастрофические*. Так, газообразные соединения тяжелых металлов и их аэрозоли выбрасываются в атмосферу через дымовые трубы и вентиляционные устройства на разное расстояние — в зависимости от высоты источника тяжелых металлов. Спуск сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, в водоемы может быть *сосредоточенным* или *рассеивающим*, а также *поверхностным* или *подводным*, *прибрежным* или *удаленным* от берега. Подводный и рассеивающий спуск на значительном удалении от берега наиболее желателен, так как приводит к максимальному разбавлению концентрированного раствора тяжелого металла.

Высокая заселенность Московского региона определяет, например, строгость его химического мониторинга: сеть контроля насчитывает 20 стационарных постов, 5 автоматических станций, 1 пункт лазерного зондирования атмосферы. Забор воды осуществляется 40 станциями в местах водозабора и исследуется в 120 химических лабораториях (рис. 1). Общегородская система экомониторинга по тяжелым металлам в Москве во многом повторяет действующие в Германии, Японии и США, но уступает им по количеству точек измерения, частоте наблюдений и надежности аппаратуры по причине недостаточного финансирования и малой эффективности. Такая система соответствует сегодняшнему реальному уровню природоохранной деятельности в Москве, но вовсе не отвечает современным требованиям к системам высокоразвитых мегаполисов. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду будет, несомненно, увеличиваться в XXI веке — по причине их незаменимости в современном промышленном производстве. Ситуация с загрязнением тяжелыми металлами уже и сегодня является напряженной, она представляет собой прямую угрозу для здоровья населения Московского региона. Все сказанное относится и к другим большим городам и промышленным районам Российской Федерации.

## ГЛАВА 1

### СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОПАСНОСТЬ

*The dilution is the solution of the chemical pollution!*  
*Разбавление – вот решение проблемы химического*  
*загрязнения!*

(Общеизвестное выражение)

Естественно, что ни один из химических элементов не остается индифферентным по отношению к окружающей среде. Какие бы проблемы (экологические, геологические, биологические и т.д.) ни решало общество, оно должно иметь данные:

- относительно распространенности данного элемента;
- о формах его существования в любой сфере, воздушной или водной, почве, растениях, животных, энергоносителях, в хозяйственных и промышленных отходах;
- о нормальных и экстремальных концентрациях данного элемента в указанных сферах;
- о содержании интересующего элемента в космических телах или объемах его в природных ресурсах нашей планеты и многом другом.

Но в первую очередь следует обладать информацией, касающейся особенностей электронного строения, отличающего, например, металл от неметалла или металл данного типа от прочих металлов.

#### Особенности строения, переменные степени окисления, слабая биоразлагаемость

При описании опасных для окружающей среды металлов необходимо учитывать их деление на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Исчерпывающие данные по этому поводу можно найти в 6-томной серии В.В. Иванова «Экологическая геохи-

мия элементов» (М.: Недра, 1994–1996). Приведем из этих книг несколько данных об общем характере главных групп металлических элементов. Важной особенностью *p*-элементов является тот факт, что ни один из них не зарегистрирован в качестве природного элемента, имеющего глобальное экологическое значение, – большинство определяют региональное или локальное состояние различных экологических сред (тем самым, возможно, и само существование отдельных народов). Другая особенность *p*-элементов заключается в большом разнообразии их физико-химических свойств: здесь известны химические элементы от близких к щелочным (Тl) до кислотных неметаллов (S); от элементов катионогенных (Al) до анионогенных (Se, As, Sb, Bi); от высоко химически активных (As) до инертных. Интересно, что именно с *p*-элементами был связан тот или иной «прорыв» в научно-техническом развитии человечества (Sn, Pb, As, в более позднее время Bi, Al).

Исходя из электронного строения и свойств комплексных и иных соединений металлов, предлагаются различные оценки степени и характера токсичности описываемых металлов, например,  $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$ . Они легко соединяются с биомолекулами (например, с белками, пептидами, липидами, аминокислотами) – в основном через S-, N-, O-атомы лигандов. Причем  $\text{Cu}^{1+}$ , Cd, Hg, Pb предпочитают реагировать с серосодержащими группами; Cu, Ni, Co – с азотными группами;  $\text{Mn}^{2+}$ , Mg, Ca, Sr, Ba – с кислородсодержащими группами. Подчеркнем, что через реакции комплексообразования с тяжелыми металлами  $\text{M}^{n+}$  и протекают все главные химические процессы в живых организмах.

Для важнейших процессов в живой природе и окружающей среде играет роль способность тяжелых металлов к перемене степеней окисления, например,  $\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+} \rightleftharpoons \text{V}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{1+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$ , хотя менять свою степень окисления могут и такие металлоиды, как  $\text{N}^{3+} \rightleftharpoons \text{N}^{5+}$ ,  $\text{S}^{2+} \rightleftharpoons \text{S}^{6+}$ . Перемена степени окисления тяжелого металла в ходе химических превращений сказывается сильнейшим образом, например, на степени их токсичности. Так, ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в трехвалентном состоянии являются малотоксичными, при  $\text{pH} < 4$  эти ионы существуют в форме гексаакваионов, и по мере увеличения pH образуют уже гидроксокомплексы и по-

лидерные комплексы с кислородными мостиками. Шестивалентный хром  $\text{Cr}^{6+}$  более токсичен. В нейтральных растворах он существует в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ , хотя в человеческом организме, загрязненном его солями,  $\text{Cr}^{6+}$  может снова переходить в нетоксичный  $\text{Cr}^{3+}$ . Перечисленные выше свойства тяжелых металлов часто упускают из виду при рассмотрении экологических проблем с их участием.

Человечество долгое время надеялось, да и надеется по сей день на великое свойство Природы — ее способность к самоочищению. Сбрасывая веками в воды озер, рек и морей громадные объемы отходов, сваливая на почву или закапывая в землю твердые или жидкие отбросы, обитатели планеты долгое время считали, что все это разложится и нейтрализуется благодатными силами воды и земли. Увы, эти времена давно прошли, способность Природы к самоочищению уже далеко превышена. И если органические загрязнители могут за какое-то, не столь длительное время (это зависит от химического строения) разложиться до малотоксичных продуктов, то металлам-загрязнителям присущи такие колоссальные сроки их разложения, что тут уже и речи нет по поводу самоочищения, например, почвы от тяжелых металлов. Известно, что почва является совершенно особой формой биосферы, она не только накапливает все загрязнения, в том числе и металлические, но и выступает как природный переносчик химических токсикантов и в атмосферу, и в гидросферу, и в живое вещество. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но сколь трудно и медленно они из нее удаляются! По мнению разных авторов, сроки полужизни разные, но в среднем период полужизни из почвы для кадмия  $\text{Cd}$  составляет до 155 лет, цинка  $\text{Zn}$  — до 500 лет, свинца  $\text{Pb}$  — до нескольких тысяч лет.

Ниже приводятся данные о средней концентрации тяжелых металлов в почве (в мг/кг).

Железо	55000	Кобальт	1–5	Ртуть	0,3
Марганец	5000	Сурьма	4	Скандий	7
Хром	3000	Мышьяк	6	Селен	0,2
Ванадий	20–25	Барий	500	Серебро	0,1
Никель	10–80	Бериллий	6	Теллур	10
Цинк	10–100	Кадмий	0,06	Олово	10
Медь	2–100	Свинец	10		

### Катализ тяжелыми металлами химических реакций, протекающих в окружающей среде

Способность тяжелых металлов катализировать многочисленные органические и неорганические реакции, — по видимому, одна из самых главных характеристик данного класса соединений в вопросе сохранения природной окружающей среды. Именно это свойство переходных, способных изменять свою степень окисления металлов — практически всех, особенно распространенных: меди, железа, никеля, хрома, кобальта и благородных платины и палладия — сильно осложняет понимание различных химических превращений любых субстратов в разных сферах. Способность металлов к катализу химических реакций в биосфере делает практически непредсказуемым характер экологической опасности. Течение некоторых известных процессов еще можно описать, о наличии же других можно только догадываться.

Само греческое слово «катализ» означает деструкцию, распад, оно сначала предлагалось для описания ускорения разложения органических соединений в присутствии определенных металлов (когда сами металлы остаются неизменными). И хотя диапазон катализируемых металлами химических процессов за последние десятилетия невероятно расширился, сам термин «катализ» прижился, его употребляют теперь для описания любых химических реакций, протекающих с ускорением в присутствии тяжелых металлов. В результате происходит образование новых химических веществ и регенерация исходного катализатора — металла. По сравнению с растворимыми комплексами тяжелых металлов, сами металлы, их оксиды и соли недостаточно селективны в катализе. Однако этот их недостаток компенсируется практическими удобствами, такими как работа с термоустойчивыми формами металла, возможность проведения непрерывных процессов, легкая регенерация катализатора и др.

Известна причина, по которой металлы ускоряют катализируемую химическую реакцию в окружающей природной среде: это наличие у них вакантных  $d$ -орбиталей, что и дает возможность взаимодействия металла (например никеля) с непредельным или двунепредельным углеводородом. Но одно дело, когда данная реакция идет в колбе или в реакторе и



протекает направленно. Иная ситуация, когда определенная реакция протекает спонтанно, в присутствии нескольких (иногда неизвестно сколько и каких) металлов, да еще наряду с другими, еще неопознанными реакциями. Ограничимся простым перечислением химических реакций, способных протекать в окружающей нас природной среде под действием тяжелых металлов. Для органических соединений это — циклизация и изомеризация непредельных углеводородов, приводящие к образованию совершенно новых, в том числе и токсичных, органических молекул. Полимеризация — образование полимерных крупных макромолекул, гидрирование — восстановление непредельных, окисление предельных или непредельных углеводородов и многие другие. Разнообразны реакции с участием оксида углерода (угарный газ CO), как-то: гидроформилирование, карбонилирование и т.п.

Все перечисленные процессы способны протекать и протекают в окружающей среде одновременно с иными процессами, с неизвестными последствиями для живых организмов. Особый случай — активация тяжелым металлом (например, кобальтом или железом) молекулярного кислорода — одного из самых активных компонентов окружающей среды. Координированный тяжелым металлом, кислород не только извлекается из сферы своего пребывания и функционирования, но и вступает в последующие, еще мало рассмотренные химические реакции, как некаталитические (например, окисление SO<sub>2</sub>, CO, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и др.), так и каталитические (например окисление предельных углеводородов). Перечисленные последними реакции («металлоферментного» катализа) конкурентны, даже опасны для протекающих в живых организмах нормальных ферментативных процессов.

#### Кларки (распространенность) тяжелых металлов

Для характеристики техногенного воздействия на окружающую среду, помимо оценки количества того или иного вовлекаемого металла, целесообразно использовать и другие показатели. Например, «технофильность» химических элементов [N], которая представляет собой отношение средней ежегодной добычи элемента (в тоннах) к кларку литосферы и характеризует степень использования данного элемента. Для

оценки возможного влияния «техногенеза» на живые организмы введен показатель деструкционной активности элементов (A<sup>d</sup>) как отношение веса элемента в годовой добыче (плюс поступление его в окружающую среду при сжигании горючих ископаемых) к весу этого же элемента в годовой биологической продукции наземной растительности. Хотя вопрос о геохимических кларках требует специального подхода, в первом приближении в качестве кларков можно рассматривать средневзвешенное содержание элементов в атмосфере, гидросфере, живом веществе и верхней части литосферы. Отношение количества вовлекаемого в «техногенез» элемента к кларку подчеркивает, что некоторые элементы, в том числе и металлы, поступают в техногенную миграцию не только из литосферы, но и из других сфер Земли. Степень рационального использования элемента может быть показана с помощью коэффициента полноты техногенного использования (P), который представляет собой процентное отношение количества добытого элемента к его общему количеству, вовлеченному в «техногенез».

При рассмотрении общих закономерностей миграции данного элемента можно определить средний модуль «техногенного геохимического давления» на Земле в целом, который будет равен M/S, где M — общее количество мобилизованного элемента, S — площадь поверхности Земли. Этот средний модуль используется в качестве определенного эталона при сравнении техногенного воздействия элемента в разных промышленных районах.

Геохимическая миграция осуществляется в виде перемещения различных объектов питания, сырья и иных продуктов производства. Из всего многообразия этих мигрантов можно выделить семь основных, которые и определяют в целом геохимическую миграцию.

Ниже представлены основные виды сырья и продуктов производства, перевозимых за год в мире.

Уголь, т	$2,7 \times 10^9 - 3,3 \times 10^9$	Древесина, т	$1 \times 10^9$
Нефть, т	$2,6 \times 10^9 - 3 \times 10^9$	Минеральные удобрения	$0,2 - 0,5 \times 10^9$
Газ, м <sup>3</sup>	$1600 \times 10^9$	Руда, строительные материалы	$1,5 \times 10^9$
Сельскохозяйственная продукция	$2,5 \times 10^9$		

Из приведенных цифр видно, что при техногенной миграции химических элементов приходится оперировать фактическим материалом различной степени детальности. Если для первых шести мигрантов имеется достаточное количество статистических данных по их производству и перевозкам, то в отношении руды и строительных материалов таких показателей в масштабе всего мира значительно меньше. Также обстоит дело и с химическим составом: если состав угля, нефти, газа, сельхозпродуктов и древесины изучен достаточно хорошо, то для удобрений это известно в меньшей степени. С ними попутно мигрирует большое количество различных металлов, но данных об их содержании в удобрениях очень мало. Это касается и миграции металлов с рудой, чей состав чрезвычайно разнообразен. Зато перевозки руды происходят на относительно небольшие расстояния, и влияние ее на окружающую среду имеет место лишь в пределах района, поэтому в первом приближении оценивают только миграцию извлекаемых из недр металлов.

На основании данных о добыче полезных ископаемых, производстве сельскохозяйственной продукции и содержании элементов можно рассчитать общее количество металлов, вовлеченных в техногенную миграцию с тем или иным видом сырья и продукции. С углем в основном мигрируют: Be, Fe, Al, Si, K, Ca, Se, Bi, Sr, V, Mo, U, Cd, Sn, W, Ti, Mn, Co, Ga, As, Sc; с нефтью – калий, кадмий, ртуть; с рудами – кремний и кальций; с сельскохозяйственной продукцией – магний и калий. Естественно, что такие расчеты относятся только к техногенной миграции в глобальных масштабах. Такое распределение элементов по модулям «техногенного давления» характеризует вторичное обогащение биосферы этими элементами. Следовательно, для санитарно-гигиенических и экологических целей в дальнейшем станет необходим и расчет «техногенного давления» не только по конкретным элементам, но и по их соединениям (с учетом токсичности последних).

## ГЛАВА 2

### ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЖИВУЮ ПРИРОДУ И ЧЕЛОВЕКА

*Нам тучи вести принесли, что Волга синяя  
мелеет,  
Что жгут по Керженцу злодеи зеленохвой-  
ные кремли,  
Что зябь Арала в мертвой тине, и редки  
аисты на Украине.  
Н. Клюев (1937)*

Существуют пять типов веществ (в том числе и среди металлов) в зависимости от их поведения в живых системах. Необходимым считают вещество, при недостатке которого в организме возникают функциональные нарушения, устраняемые путем его введения. Необходимость элемента – свойство, зависящее от вида организма, и ее следует отличать от стимуляции. Известно много примеров, когда в качестве стимуляторов выступают необходимые ионы металлов. Многие ионы металлов при определенных концентрациях являются инертными, безвредными, они не оказывают действия на организм, поэтому инертные металлы тантал, платина, серебро и золото часто используют в качестве хирургических имплантатов. Ионы металлов могут служить и терапевтическими агентами; известно использование соединений ртути против паразитов, карбоксилатов цинка – в борьбе с бактериями (заболевание «ноги атлета»), лития – при маниакальной депрессии. При высоких концентрациях большинство металлов становятся токсичными, причиняют вред организму, иногда необратимый, что ведет к функциональным нарушениям, деформациям и нередко к смерти. В зависимости от концентрации и времени контакта один и тот же металл может выступать по одному из указанных типов и действовать по-разному, даже в одном и том же организме.

## Металлы жизни как незаменимые элементы. Медицинская география

Любой организм сильно откликается на увеличение концентрации ионов металла, поступающего в достаточном количестве, например с пищей. Сплошная кривая на рис. 2 указывает на немедленный положительный ответ с увеличением концентрации ионов металла. Предполагается, что поступающий необходимый металл насыщает места своего связывания и не вступает ни в какие иные взаимодействия (которые в реальном организме вполне возможны) и оптимальный уровень охватывает широкий интервал концентраций для разных ионов тяжелых металлов. Положительный эффект увеличения концентрации такого иона металла проходит через максимум и начинает падать до отрицательных величин, когда биологический ответ организма становится негативным, и металл переходит в разряд токсичных.

Штриховая кривая на рис. 2 демонстрирует биологический ответ организма на вредный металл, не проявляющий необходимого или стимулирующего эффекта. Некоторое запаздывание свидетельствует о том, что живой организм способен еще «мириться» с небольшими количествами токсиканта до тех пор, пока не будет превышена пороговая концентрация. Именно этот факт должен учитываться при производстве пищевых продуктов.

Сам живой организм поддерживает концентрацию любых химических веществ в оптимальном интервале посредством комплекса физиологических процессов, называемого гомеостазом. Концентрация всех без исключения необходимых ионов металлов находится под строгим контролем такого гомеостаза, но детальный механизм гомеостаза для многих ионов металлов остается все еще неисследованной сферой. Перечень ионов металлов, необходимых для организма человека и животных, представлен в табл. 2.

Поскольку техника экологического эксперимента все более совершенствуется, некоторые из металлов, считавшиеся ранее токсичными, теперь относятся к нейтральным и даже необходимым. Еще не доказано, что  $Ni^{2+}$ , например, необходим для человеческого организма; предполагается, что такие металлы, как олово и ванадий, можно также отнести к группе необходимых.

Таблица 2  
Необходимые ионы металлов для живых организмов

Ион металла	Форма при pH7	Содержание в организме человека	Концентрация в плазме крови	Дневное потребление
$Na^+$	$Na^+$	100 г	141 мМ	1–3 г
$K^+$	$K^+$	140 г	4 мМ	2–5 г
$Mg^{2+}$	$Mg^{2+}$	25 г	0,9 мМ	0,7 г
$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$	1100 г	1,3 мМ	0,8 г
$Cr^{3+}$	$Cr(OH)_2^+$	6 мг	0,5 мкМ	0,1 мг
$Mo^{6+}$	$MoO_4^{2-}$	9 мг	–	0,3 мг
$Mn^{2+}$	$Mn^{2+}$	12 мг	1 мкМ	44 мг
$Fe^{3+}$	$FeO(OH) \downarrow$	4–5 г	20 мкМ	10–20 мг
$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	4–5 г	20 мкМ	10–20 мг
$Co^{2+}$	$Co^{2+}$	1 мг	0,5 мкМ	3 мкг*
$Ni^{2+}$	$Ni^{2+}$	10 мг	0,05 мкМ	–
$Cu^{2+}$	$CuO \downarrow$	0,1 г	19 мкМ	3 мг
$Zn^{2+}$	$Zn^{2+}$	2 г	46 мкМ	15 мг

\* Витамин  $B_{12}$ .

В табл. 2 представлена форма, в которой данный ион металла находится при pH 7 и может встречаться в плазме крови до тех пор, пока не вступил во взаимодействие с лигандами организма. Заметим, что  $FeO(OH)$  и  $CuO$  (в такой форме) не встречаются в плазме, поскольку как  $Fe^{3+}$ , так и  $Cu^{2+}$  сразу образуют комплексы с белковыми макромолекулами. Здесь же приводится и типичное общее количество каждого из необходимых металлов, присутствующее в норме в организме взрослого человека, и даются концентрации металла в плазме крови.

Сравнительно недавно появился термин «медицинская география». Биосфера представляет собой результат эволюции неорганического и органического мира. Если на самых ранних периодах развития человечества его воздействие на окружающую среду было минимальным, то по мере роста производительных сил общества оно возрастало и сейчас по своим масштабам не уступает действию геологических процессов. Сегодня считают, что, по крайней мере, 11 элементов, называемых макроэлементами, необходимы для форм

жизни: углерод, водород, кислород, азот, кальций, сера, фосфор, калий, натрий, хлор, магний, так же как и 16 элементов (микроэлементы): железо, йод, медь, цинк, марганец, кобальт, никель, молибден, селен, хром, фтор, олово, кремний, мышьяк, ванадий, бор. Кроме этих 27 макро- и микроэлементов определены еще более 30, которые постоянно присутствуют в организме, однако формы их соединений еще мало изучены, а физиологическая роль их неизвестна.

В связи с бурным развитием промышленности глобальное техногенное загрязнение нашей внешней среды теснит природные, давно известные процессы и неизбежно накладывает на них свой искажающий отпечаток. В настоящее время вокруг многих промышленных предприятий образовались постоянно расширяющиеся «техногенные» участки с повышенным содержанием свинца, мышьяка, ртути, меди, марганца, никеля и других металлов, а средний уровень загрязнений W, Hg, Cd, Pb, Sb, Mo, Zn, Cu, Ni, Co в городах во много раз выше по сравнению с содержанием этих элементов в природных ландшафтах. Это позволяет рассматривать сами промышленные города в качестве «техногенных биогеохимических провинций», где среди загрязнителей преобладают тяжелые металлы с повышенной токсичностью. Наметила некая геохимическая мозаичность биосферы. Растительный и животный мир, неразрывно связанный с геохимической средой, получает отсюда все доступные элементы, и химический состав живых организмов изменяется соответственно составу внешней среды.

Проявления той или иной патологии человека, связанной с микроэлементами, крайне многообразны. Это послужило основанием для выделения нового класса болезней — **микроэлементозов**, т.е. заболеваний и синдромов, в этиологии которых главную роль играет недостаток или избыток в организме человека микроэлементов или их дисбаланс (в том числе аномальное соотношение микро- и макроэлементов). В учении о витаминах дефицит давно имеет четкую клиническую картину и доказан экспериментально. Именно авитаминозы и гиповитаминозы стали классическими примерами недостаточности элементов, а теперь к ним относят и гипомикроэлементозы. Примерами природных экзогенных микроэлементозов (эндемий) могут служить металлодефициты —

железодефициты и цинкодефициты и др., которые регистрируются и у людей и у животных.

**Железодефицит.** Железодефицитные состояния являются самыми распространенными микроэлементозами человечества. В некоторых странах они имеют чрезвычайно широкое распространение. В различных популяциях железодефицит колеблется от 20 до 95%. Так, в Индии и Центральной Африке более чем 50% популяции страдает анемиями, очень высокий показатель железодефицитных состояний зарегистрирован у населения Филиппин, Пакистана и Турции, в Западной Европе процент заболеваемости железодефицитной анемией у женщин и детей колеблется от 15 до 25.

**Цинкодефицит.** До недавнего времени считалось, что цинкодефицитные состояния у человека не встречаются. Впервые они были зарегистрированы в Иране у молодых мужчин в виде отставания в росте и половом созревании. Лабораторные исследования позволили установить пониженные концентрации цинка в плазме, эритроцитах и волосах, проведенное лечение сульфатом цинка оказалось эффективным.

Другой группой природных экзогенных микроэлементозов (эндемий) являются заболевания и синдромы, обусловленные избытком определенных металлов в биосфере. **Эндемический арсеноз** — заболевание, обусловленное избыточным поступлением в организм с питьевой водой (0,5–6 мг/л) и пищей неорганических форм мышьяка. В эндемических провинциях Аргентины при арсенозе отмечаются поражения кожи в форме гиперкератоза, гиперпигментации и рака кожи. Известно, что население Ахтубинского района на Волге потребляет воду, в которой количество железа превышает ПДК в 32 раза. Врачи констатируют признаки **ферриоза**, сопровождающегося язвой желудка и желчекаменной болезнью.

Мочекаменная болезнь представляет собой обширную группу различных по своей природе камнеобразующих болезней и синдромов, имеющих в некоторых регионах эндемический характер. В настоящее время выделен эндемический **кремниевый уролитиаз**, который рассматривается как проявление дезадаптации человека, находящегося в условиях повышенного поступления в организм кремния в сочетании с высоким содержанием в биосфере кальция и марганца.

В качестве других примеров могут служить такие заболевания, как получившие широкую известность во всем мире болезнь Минамата — **меркуриоз** и болезнь Итаи-Итаи — **кадмиоз**. Впервые эпидемия отравления алкилртутью была зарегистрирована в начале 50-х гг. у жителей, употреблявших в пищу рыбу, выловленную в водах залива Минамата, в дальнейшем подобное поражение было описано в 1964 г. в результате загрязнения реки Агано содержащими ртуть промышленными сточными водами. Клиническая болезнь Минамата проявлялась парестезиями, потерей чувствительности в конечностях, атаксией, сужением полей зрения, нарушением слуха. Известны морфологические изменения в ЦНС с деструкцией нейронов коры головного мозга и преимущественным поражением зрительных центров затылочных долей.

Болезнь Итаи-Итаи впервые выявлена в 1946 г. также в Японии. Было установлено, что повышенное содержание в организме кадмия связано с поступлением на рисовые поля воды из реки, в которую кадмий попадал из вышерасположенного рудника; при этом содержание кадмия в рисе достигало 1 мкг/г. В основе болезни Итаи-Итаи лежит специфическое поражение почек (кадмиевая нефропатия) с характерной  $b_2$ -микроглобулинурией (до 2600 мг/день). Кроме того, имеют место тяжелые поражения скелета в результате остеомаляции с частыми переломами костей, болями в мышцах и костях, деформации позвоночника.

Сегодня масштабы «металлических» загрязнений столь велики, что естественные процессы самоочищения окружающей среды в ряде районов земного шара не в состоянии нейтрализовать их вредное влияние. В промышленно развитых странах загрязнение окружающей среды достигает в ряде мест критических, опасных для здоровья населения величин. Это в первую очередь относится к городам и поселениям, перенасыщенным промышленными предприятиями и автотранспортом, где создаются экстремальные ситуации, сопровождающиеся «комплексной металлизацией»: когда в промышленной пыли и отходах концентрация ртути, свинца, кадмия, цинка, олова, меди, вольфрама, сурьмы, ванадия в сотни и тысячи раз выше, чем в природной среде. Необходимо иметь в виду, что патология в результате техногенного загрязнения характеризуется не столько резко выраженными

тяжелыми заболеваниями, сколько латентными формами нередко с минимальной симптоматикой. Примером этого может служить **микросатурнизм** — отравление малыми дозами свинца (0,6–0,7 мг/сут.; в норме — 0,3 мг/сут.).

Влияние как недостатка (гипометаллоз), так и избытка (гиперметаллоз) содержания тяжелых металлов на организм человека и животных диктует необходимость активного вмешательства:

- путем добавки в пищевой рацион недостающих ионов металлов, что уже хорошо освоено в клинической практике;
- путем уменьшения (или полного запрета) отходами промышленности или коммунального хозяйства выброса/сброса загрязненных тяжелыми металлами дыма и вод.

Токсичность иона металла обычно прямо не связана с его необходимостью для живого организма, однако, как правило, существует взаимозависимость обоих типов ионов металлов в общем вкладе в эффективность их действия. Доступность же необходимых ионов металлов для организма зависит от их взаимодействия с потребляемой пищей, и простая адекватность диеты этому не удовлетворяет. Так, например, железо из овощей адсорбируется организмом плохо из-за присутствия в них комплексообразующих лигандов, а избыток ионов цинка может ингибировать адсорбцию меди. Сходным образом токсичность кадмия проявляется ярче в системе с недостаточностью по цинку, а токсичность свинца усугубляется недостаточностью по кальцию. Такой взаимный антагонизм сильно осложняет попытки точно проследить и научно объяснить взаимосвязь необходимости и токсичности по металлам.

Итак, тяжелые металлы играют двойную роль в физиологии растений и животных. Если какие-либо металлы не распространены в нормальном природном окружении, они становятся токсичными при сравнительно низких концентрациях, и недостаток металла может рассматриваться как фактор, ограничивающий рост живых организмов. Важно, что переход от недостатка определенного металла к его токсичности (см. рис. 2) происходит в сравнительно узком интервале (примерно два порядка по количеству). Многие факторы, внешние и внутренние, влияют на реакцию организма по отношению к металлу; как следствие концентрация, не-



достаточная в одном случае, может оказаться токсичной при изменении условий. Поэтому указанные пределы недостаточности и токсичности могут в значительной мере перекрываться. Подчеркнем, что определение потребности организма в металле нуждается в самых высокочувствительных аналитических методах. Количественное определение следовых количеств требует дефицитных сверхчистых реактивов, абсолютного исключения пыли, высокой степени чистоты воды и наличия стеклянной посуды.

Перечень неорганических компонентов пищи, необходимых для растений и животных, содержит 16 металлов (табл. 3).

Таблица 3

Потребность в необходимых металлах для растений и животных

Металл <sup>1</sup>	Атомный номер	Потребность растений <sup>2</sup>	Потребность животных <sup>2</sup>
Селен	34	—	+
Мышьяк	33	—	+
Кремний	14	(++), ±	±
Натрий	11	(+)	++
Магний	12	++	++
Кальций	20	++	++
Ванадий	23	±	±
Хром	24	—	±
Марганец	25	+	+
Железо	26	+/++	+/++
Кобальт	27	±	±
Никель	28	(±)	±
Медь	29	+	+
Цинк	30	+	+
Молибден	42	±	±
Олово	50	—	±

<sup>1</sup> Потребность для человека — от 10–20 мг/сут. до менее 0,2 мг/сут.

<sup>2</sup> Потребность: ++ макро; + микро; ± потребность в очень малых количествах.

До сих пор нет данных о том, как фундаментальное различие в потребности в металлах связано со спецификой растительных либо животных биомеханизмов (за исключением различий, продиктованных какими-то уникальными

требованиями, например, молибдена для организмов, способных к фиксации азота). Больше число металлов считаются необходимыми для животных, а не для растений, но такой вывод может быть просто результатом применения более передовых методов в опытах для человека и животных в «ультрачистых» лабораториях мира.

Значительное количество металлов попадает извне в живой организм в ионной форме, далее они превращаются в комплексные соединения. Так, например, 4–5 г железа в норме присутствуют в теле человека с массой 70 кг, из них 10,5% — в гемоглобине; 3,2% — в миоглобине; 26% — в запасах ферритине и гемосидерине; 0,1% — в трансферрине; 0,1% — в цитохромах; 0,1% — в составе каталазы.

Таблица 4

Некоторые функции необходимых ионов тяжелых металлов

Элемент	Функции
Ванадий	Фиксация азота; окислительно-восстановительный катализ в превращениях эфиров; метаболизм железа
Хром	В животных организмах кофактор инсулина (глюкозный фактор толерантности)
Марганец	Окислительно-восстановительные реакции; фотосистема-2 в фотосинтезе; метаболизм жиров в диатомеях; мукополисахариды, их синтез в хрящах
Железо	Обратимые реакции Fe(II)/Fe(III), фундаментальные для многих процессов, метаболизм O <sub>2</sub> ; в концевых оксидазах, пероксидазах; необходимо для синтезов порфирина, в гемоглобине, миоглобине
Кобальт	В составе витамина B <sub>12</sub> ; необходим для метилирования, фиксации азота в синезеленых водорослях
Никель	Содержится в уреазе; стабилизирует структуру РНК и ДНК и структуру рибосом
Медь	Содержится в окислительно-восстановительных системах хлоропластов (пластоцианин); в аскорбат- и полифенолоксидазе, участвующих в метаболизме фенольных соединений; переносчик O <sub>2</sub> в реакциях сшивания коллагена и в образовании пигментов
Цинк	Входит в состав 70 цинксодержащих известных ферментов, включая карбоангидразу, дегидрогеназы, щелочную фосфатазу; участвует в усвоении силикатов, метаболизме нуклеиновых кислот и клеточном делении
Молибден	В составе нитратредуктазы, альдегидоксидазы; антагонист меди
Олово	Функции пока неизвестны

Ионы металла нужны для нормального функционирования всех биологически важных макромолекул, и некоторые из ключевых функций необходимых металлов приведены в табл. 4. Потребности организма в металлах находятся во взаимной зависимости друг от друга. Взаимодействие меди, цинка, кремния в их совместном влиянии на рост любого организма – хорошая иллюстрация такой зависимости.

### Экотоксикология.

#### Тяжелые металлы и здоровье человека

Развитие промышленности, сельского хозяйства и транспорта, урбанизация, геотехнические преобразования поверхности Земли, освоение Космоса и Мирового океана – все перечисленное привело к изменениям природных условий в локальном, региональном и глобальном объеме. Исследование поведения химических загрязнителей в экосистемах, их биологических эффектов и влияния на экологические взаимоотношения, разработка системы предупредительных мероприятий в отношении неблагоприятных последствий – предмет направления, называемого экологической токсикологией.

Особо опасными оказались металлосодержащие соединения, обладающие «трансформирующей активностью», т.е. могущие вызвать у живых организмов мутагенез, тератогенез, ингибирование роста, ускорение старения, нарушение иммунной системы. Разнообразен сам состав и содержание «трансформирующих соединений» при передвижении металлов-загрязнителей по водно-пищевым и воздушным цепям. Наблюдаются нарушения как механизмов обеспечения биохимического и геохимического гомеостаза, так и связей живых организмов со средой их обитания. Еще недавно считалось, что отравление тяжелыми металлами является главным образом профессиональным, но в настоящее время стало очевидным, что это касается не только лиц, работающих с «химией», но и всего населения в целом.

*Основными характеристиками поведения металлосодержащих веществ в окружающей среде считаются:*

- количество поступающего тяжелого металла,
- подвижность разных форм тяжелых металлов,

*– способность к накоплению и стойкость в живых организмах,*

*– различная токсичность металлов для разных организмов.*

Миграция металлосодержащих веществ в окружающей среде осуществляется многими путями. Она начинается с момента диспергирования оксидов  $M_xO_y$  (чаще всего) в окружающую среду, оседания на разных поверхностях почвы и далее включает перемещение в контактирующие среды вплоть до полного исчезновения из биосферы. Перенос веществ в самой биосфере осуществляется, прежде всего, такими «транспортными» средами, как воздух и вода.

В различных средах типы взаимодействия металл-организм имеют общие механизмы: это гидролиз, фотолиз, окисление, восстановление, образование других форм, разложение под влиянием микроорганизмов и др. Прямая и обратная миграция тяжелых металлов из почвы в сопряженные среды в значительной мере определяются процессами, происходящими на границах разных сред: это сорбция и десорбция, испарение и вторичное оседание на поверхности, накопление в иле, переход в воду и др. В последнем случае миграция в более глубокие слои приводит к загрязнению грунтовых вод, что ведет к опасному проникновению стойких тяжелых металлов и в межпластовые водоносные горизонты.

О самой токсичности тяжелых металлов для наземных и водных животных судят в основном по тем же критериям, что и в общей гигиенической токсикологии – по показателям острой, подострой и хронической токсичности, используя при этом морфологические, физиологические, биохимические и другие тесты для выявления ранних стадий воздействия этих металлов.

При определении действия оксидов металлов (и других веществ с участием металлов) на организм на различных уровнях (клетка, отдельный орган или организм в целом, популяция и экосистема) выявляют изменение состояния самого организма. Непосредственно связанными с экологической токсикологией являются фармакология и токсикология, а в последнее время все в большем объеме привлекается и эпидемиология. Сумма результатов, полученных на основе экологи-

химических и медицинских исследований, служат основой для полноценной характеристики конкретного вредного металла (по этому поводу см. приложение).

Баланс между прямым или косвенным поступлением металла, с одной стороны, и выведением — с другой, в большой степени зависит от способности организма к его накоплению и выделению, и некоторые живые организмы создали определенные механизмы поддержания процесса накопления металлов в определенных «переносимых» границах. Так, организм рыб способен регулировать содержание меди и цинка в мышцах, однако не реализует этого в отношении ртути (болезнь Минамата). Многие водные насекомые накапливают в своем теле медь и марганец на уровне концентрации в окружающей среде, но гибнут при ее превышении.

Живой организм обладает несколькими механизмами детоксикации, которые служат для ограничения или даже полного устранения токсиканта. Многие металлы переходят в организме в менее вредные формы путем образования нерастворимых комплексов в кишечном тракте и их выброса или за счет транспорта металла кровью в другие ткани, где он может быть иммобилизован (как, например, свинец в костях) или, наоборот, превращен в печени и почках в менее токсичную и более подвижную форму. В первую очередь в ответ на действие токсичных ионов кадмия, ртути, свинца на печень и почки человека увеличивают связывание их в металлотионины — белки невысокой молекулярной массы, в составе которых примерно 20 (из 61) аминокислотных остатков являются цистеином.

Токсичные ионы металлов распределяются между многими тканями, нанося серьезный ущерб живому организму, и нет никакой уверенности в том, что наибольший урон имеет место там, где содержание данного иона металла выше. Это, например, показано для ионов свинца: будучи более чем на 90% (от своего общего количества в организме) иммобилизованным в костях, свинец остается остротоксичным и за счет остаточных 10%, распределенных в иных тканях.

Так, в коре почек курящего человека обнаруживается высокая концентрация кадмийтионина, это приводит к хроническому почечному отравлению и необратимым нарушениям проксимальных трубчатых клеток почек. У курящих

обнаруживается увеличенное в два раза (по сравнению с некурящими) содержание кадмия в коре почек. Свыше 50% кадмия откладывается в виде металлотионинов, остальное связано с органическими лигандами иной природы. Содержание цинктионинов, как и медьтионинов, остается неизменным при увеличении количества кадмия в коре почек, а концентрация последнего постепенно повышается, что ведет к серьезным функциональным расстройствам.

Для оценки биологического воздействия тяжелых металлов использовались экспериментальные данные по различным типам и длительности их воздействия. Во многих странах оценка оказалась практически идентичной, а если такой информации было недостаточно, тогда проводили дополнительные измерения. Чтобы не останавливать полностью внедрение новой химической продукции, приходилось находить компромиссное решение между эколого-токсикологической информацией и практической реализуемостью. Заключительную оценку опасности и риска применения того или иного металлосодержащего соединения проводят в процессе сопоставления информации о его дозе воздействия (экспозиции) с его биологическим действием (иногда исходя из аналогий). Далее рассмотрим токсичное воздействие конкретных металлов и их соединений на организм человека.

**Ртуть Hg** обнаруживается в природе главным образом в рассеянном состоянии. Несмотря на малое содержание в земной коре ( $8,3 \times 10^{-6}\%$ ), она входит в состав многих минералов, нередко образуя месторождения. Сочетание уникальных физико-химических свойств (единственный жидкий металл при 20°C и атмосферном давлении) делает ртуть практически единственным природным веществом, пригодным для использования в измерительных приборах, а свойство высокой тепло- и электропроводности определяет ртуть как превосходный проводник и теплоноситель. Из-за способности адсорбировать нейтроны ртуть используют при изготовлении противорадиационной «брони». Соединения ртути широко применялись (ранее) в инсектицидах и других препаратах. Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные пресные воды, в 10 раз превышает ее содержание в природных источниках. Использование и последующая ликвидация ртутьсодержащих приборов сегодня яв-

ляются главным техногенным источником поступления ртути в окружающую среду, а на втором месте здесь – обработка различных металлов и сжигание углей.

Ртуть в природных водах может присутствовать в трех состояниях: элементарном  $\text{Hg}^0$ , одновалентном  $\text{Hg}^{+1}$  и двухвалентном  $\text{Hg}^{+2}$ ; формы нахождения этого металла в воде и их распределение зависят от pH среды. В водных системах ртуть образует большое количество устойчивых комплексных соединений с различными органическими лигандами. В промышленно загрязненных водах она находится в контакте с частицами молекулярного веса  $> 10000$ , а в природных водах ртуть интенсивно связывается с твердыми взвешенными частицами. Сорбция ртути и последующая седиментация играют важную роль в удалении ее из воды. Ртуть поступает в водные системы из антропогенных источников, преимущественно в виде элементарной ртути, двухвалентного иона  $\text{Hg}^{2+}$  и ацетата фенилртути  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})$ . Установлено, что метилированная ртуть является преобладающей формой, она обнаруживается в теле рыб даже при небольшом ртутном загрязнении; концентрация растворенной ртути в незагрязненных пресных водах колеблется в пределах  $0,02\text{--}0,1$  мкг/л. Уровни общего содержания ртути в атмосферных осадках изменяются от  $<0,01$  до  $> 1,0$  мкг/л, и максимальное содержание, как правило, характерно для промышленных районов. Ртуть, присутствующая в воздухе, может эффективно удаляться во время сильных ливней.

Ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей, так как легко вступает в реакции со многими белками крови и тканей, блокируя в них активные группы, в результате чего последние теряют свои биологические свойства. Поступившая в организм метилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) переносится током крови и аккумулируется в почках, печени и головном мозге, и, поскольку период выделения ртути довольно велик, это способствует ее накоплению в живых организмах. Соединения ртути не обладают канцерогенным и мутагенным действием. В связи со способностью ртути проникать через плаценту известны многочисленные случаи эмбриотоксического эффекта.

Свинец Pb принадлежит к числу малораспространенных элементов – его содержание (по весу) в земной коре со-

ставляет всего  $1,6 \times 10^{-3}\%$ . Производство и потребление свинца в XX в. было высоким и стабильным и, вероятно, будет оставаться на том же уровне еще длительное время. Свинец широко используется для производства припоя, красок, боеприпасов, типографского сплава и т.д. Громадное количество свинца ежегодно расходуется на изготовление кислотных аккумуляторов (примерно 60% от всего потребления).

При сжигании этилированного бензина в окружающую среду поступает не менее 80% всего антропогенного выброса этого металла. Важным источником антропогенного свинца являются выплавка и обработка металлов. Существенно поступление свинца в окружающую среду от горнодобывающей промышленности, в рудничных отходах концентрация свинца может достигать 2000 мг/кг.

Особенности нахождения и миграции свинца в природных водах обуславливаются осаждением и комплексобразованием с органическими лигандами, поэтому концентрация растворенного свинца в большинстве природных водных систем обычно не превышает 10 мкг/л, и интенсивность этих процессов зависит от pH среды, наличия лигандов и ряда других факторов. Так, изучение формы миграции свинца в реках показало, что в речной воде около 45% общего количества этого металла связано со взвешенными формами. Ионно-обменная форма свинца –  $\text{PbCO}_3$ , часть его приходится на  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ . Уровень общего содержания свинца в атмосферных осадках обычно колеблется от 1 до 50 мкг/л, но в промышленных районах он может достигать и 1000 мкг/л, приводя к угрожающему загрязнению снежного покрова и почв. Горнодобывающая промышленность является источником поступления свинца в донные отложения пресноводных систем, и в отдельных случаях его содержание достигает 6000 мг/кг сухого веса осадка.

Свинец является высокотоксичным металлом для живых организмов. Установлено, что неорганические соединения  $\text{Pb}^{2+}$  нарушают обмен веществ и выступают ингибиторами ферментов. Длительное потребление вод даже с низким содержанием этого металла является причиной хронических заболеваний, а способность замещать кальций в костях приводит к их повышенной хрупкости. Мутагенным действием свинец не обладает, однако его повышенное содержание в орга-

низме приводит к серьезным аномалиям развития плода (деформация скелета); он обладает способностью к аккумуляции и имеет чрезвычайно длительный период полувыведения.

**Никель Ni** – малораспространенный элемент, его содержание в земной коре не превышает  $8,0 \times 10^{-3}\%$ . Поведение  $Ni^{2+}$  в природных водах изучено недостаточно, и подвижность этого элемента, как и многих других металлов, в значительной степени зависит от количества органического вещества в воде, а также pH среды. Никель образует многочисленные комплексные соединения, наиболее прочными являются комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы азота. Ионы  $Ni^{2+}$  в водных растворах подвержены гидролизу в меньшей степени, чем катионы других металлов, ощутимый гидролиз никеля наблюдается лишь при  $pH > 9,0$ . К основным источникам поступления никеля в природную среду относят использование никельсодержащих сплавов, сжигание тяжелых нефтей и угля.

Содержание этого элемента в незагрязненных водах обычно колеблется в пределах 1–3 мкг/л, но под влиянием различных промышленных источников оно увеличивается до 10–15 мкг/л. В озерах Кольского полуострова, расположенных вблизи заводов по выплавке никеля, атмосферное его поступление обуславливает содержание в воде растворенного никеля свыше 180 мкг/л. Никель в микроколичествах необходим для человека, но любой избыток его уже опасен; все же по сравнению с другими тяжелыми металлами он менее токсичен. Эпидемиологические исследования показывают, что соединения никеля могут вызвать повышенную хрупкость костей, раковые опухоли носа и ряд других серьезных заболеваний.

**Хром Cr.** Его запасы в земной коре невелики, однако в технике он применяется очень широко, и выбросы хрома в окружающую среду становятся все более интенсивными. Хром в малых количествах входит в состав ДНК, отсутствие его в других структурах живых организмов вызвано, вероятно, низкой подвижностью и недостаточной устойчивостью комплексов с белковыми макромолекулами.  $Cr^{3+}$  – малотоксичный элемент из группы тяжелых металлов: млекопитающие, например, способны перенести 100–200-кратное увеличение содержания хрома в организме без видимых вредных последствий. Феррохромовые сплавы противостоят агрес-

сивным средам и высоким температурам, и не менее 20% их используется для производства огнеупоров; остальная часть потребляется химической промышленностью, где расходуется на изготовление красок и закрепителей в текстильной, дурильной и кожевенной промышленности, а также для хромирования, анодирования и травления.

Основные поставщики хромосодержащих выбросов (в порядке уменьшения масштаба) – это производство и переработка феррохрома, изготовление огнеупоров, сжигание угля и производство хромовых сталей, где уровень содержания аэрозолей хрома может достигать 1 мг/м<sup>3</sup> (при фоновом содержании  $10^{-6}$  мг/м<sup>3</sup>). Хотя его частицы могут разноситься на большие расстояния и выпадать на поверхность с атмосферными осадками, главный источник поступления антропогенного хрома – обработка металлов, а источник  $Cr^{6+}$  – это вода из циркуляционных систем охлаждения.

$Cr^{3+}$  – наиболее устойчивое состояние хрома в природных пресных водах, он образует относительно инертные комплексы с координационным числом 6. В обильно насыщенных кислородом водах, напротив, термодинамически более устойчив  $Cr^{6+}$  в виде взвеси и коллоидов, но в водных системах  $Cr^{6+}$  легко восстанавливается до  $Cr^{3+}$ . Для человека хром не является остроядовитым, однако ряд соединений шестивалентного хрома обладают канцерогенным действием.

### Как организм справляется с тяжелыми металлами

Теперь посмотрим на Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева через призму знаний сегодняшнего поколения. Античный мир знал о существовании только нескольких простых веществ и в основном металлов, а из токсичных – только олово, свинец, ртуть. Два века назад количество известных элементов увеличилось в полтора раза, а число известных металлов осталось почти тем же. В прошлом веке было охарактеризовано более пятидесяти химических элементов, и о токсичности некоторых из них знали уже достаточно; таким образом, информация о металлах несоизмеримо возросла по сравнению с предыдущими веками. К настоящему времени установлена распространенность, т.е. среднее содержание основных химических элементов в земной коре (и в других химических объектах) планеты, и среди



них таких металлов, как алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний.

Рассмотрим Периодическую систему Д.И. Менделеева и в другом аспекте — как группируются в ней геохимические типы элементов и среди них — металлы? 33 элемента называют литофильными (они содержатся в верхней части земной коры), а небольшую группу из 12 — сидерофильными (близкими к железу) химическими элементами, все они — металлы. Известно и 19 халькофильных элементов (с высоким сродством к сере). Обнаружено, что в организме животных и человека имеются разные механизмы защиты от всех типов.

*Существуют следующие механизмы защиты:*

— барьеры, мешающие войти во внутреннюю среду организма и защищающие особо важные органы (мозг, половые и другие железы внутренней секреции);

— транспортные механизмы для выведения металлического токсиканта из организма;

— ферментные системы, которые превращают любой токсикант в соединения менее токсичные и легче удаляемые из организма;

— тканевые депо, где как бы под «арестом» могут накапливаться некоторые токсичные металлы.

Барьеры, стоящие на страже внутренней среды организма, образованы одно- или многослойными пластинами клеток, и каждая клетка одета тончайшей мембраной, непроницаемой для многих веществ. Роль такого барьера в организме животных и человека играют, например, кожа и вся внутренняя поверхность желудочно-кишечного тракта, а также слизистая дыхательных путей. Если токсичный металл проникает в кровь, то в наиболее важных органах (в центральной нервной системе и железах внутренней секреции) он встретит гистогематические барьеры, т.е. барьеры между тканью и кровью. Но при повреждении барьерных клеток они становятся проницаемыми; быстрого роста загрязнения воздуха, воды и пищи различными ионами металлов барьеры не выдерживают. Опыты на животных показали, что сильнее всего повреждают барьеры соединения кадмия — одного из самых ядовитых «металлических» токсикантов. Транспортные же системы, выводящие тяжелые металлы из крови, обнаружены во многих органах человека, а наиболее мощные

находятся в клетках печени и почечных канальцах. Уже описано более двухсот разных химических соединений, способных опознавать и выводить токсиканты. Но и транспортные системы не всесильны, и при высокой концентрации токсиканта в крови, процесс переноса через мембраны (число их ограничено), достигнув определенной черты, затрудняется, причем некоторые металлы-загрязнители могут повреждать и сами транспортные клетки.

Следующий механизм защиты организма — ферментные системы, которые превращают тяжелые металлы в менее ядовитые и легче поддающиеся выводу соединения. Наиболее мощные ферментные системы находятся в клетках печени; это естественно, ведь кровь, оттекающая от кишечника со всеми попавшими в нее тяжелыми металлами, поступает в печень и клетки этого органа не должны дать им прорваться в общий поток. В большинстве случаев печень справляется с этой задачей и может обезвреживать опасные металлы. Правда, иногда в результате работы этих ферментов образуются продукты, гораздо более вредные, чем исходные, таким образом, система обезвреживания срабатывает как «производитель» ядовитого вещества.

В некоторых депо для металлов они накапливаются в определенных тканях и длительное время там сохраняются. Образуется комплексное соединение с ионом металла, поэтому последний избирательно удерживается. Но такое депонирование не является способом полной защиты, и даже если металл застревает там надолго, то в конце концов его отравляющее действие все же срабатывает. Системы защиты организма обладают удивительным совершенством: созданные в процессе эволюции для борьбы с природными ядами, они (пока) защищают нас и от антропогенных ядов. Но отрицательное действие окружающей среды может сохраниться и после полной «очистки» самим организмом от ионов металлов: и степень очистки и ее продолжительность зависят еще от свойств вредного металла и от уже полученной организмом суммарной дозы. Даже когда человек из экологически неблагоприятного района переселяется в условия относительно чистой внешней среды, на восстановление его «внутренней среды» могут уйти годы.

Таблица 5

## Токсическое действие металлов и связывающие их реагенты

Металл	Токсичность и физиологическое действие	Связывающий реагент
Натрий, калий, кальций	Повышение осмотического давления. Легко усваиваются кишечником. Избыток $\text{Na}^+$ вызывает синдром «китайских ресторанов»	$\text{Ca}^{2+}$ можно удалить с помощью аминополикарбоновых кислот, например ЭДТА
Бериллий	Поражает кожу и легкие. Не оказывает предпочтение О-донорам электронов по сравнению с N и S, поэтому действует на фосфатазы. Летальная доза – 1 мг на 1 кг массы тела	Алюминон
Железо	Избыток вызывает сидероз	$\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$
Кобальт	Подавляет активность SH-групп в ферментах. Вызывает полицитемию (увеличение числа эритроцитов)	Цистеин
Медь	Причина появления избытка металла – болезнь Вильсона (расстройство регуляции содержания меди). Медь отлагается в печени и других органах	Пеницилламин или $\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$
Цинк	Избыток Cu и Zn вызывает рвоту и раздражение стенок пищеварительного тракта	Дифенилтиокарбазон, однако избыток реагента токсичен; он разрушает комплекс Zn с цистеином

Продолжение табл. 5

Металл	Токсичность и физиологическое действие	Связывающий реагент
Магний	Нормальная концентрация в крови 1,5 мкМ Токсическая концентрация в крови 4,0 мкМ	BAL, или $\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$
Алюминий	Нормальная концентрация в крови 18 мкМ Токсическая концентрация в крови 90 мкМ	
Мышьяк, ртуть, кадмий, золото, свинец, висмут, сурьма, ванадий	Взаимодействуют с SH-группами важнейших ферментов. Комплексы Hg нейтральны, как, например, $\text{HgCl}_2$ , поэтому они легко проникают через стенки кишечника и очень токсичны	BAL (биоактивный лиганд), однако комплекс CdBAL токсичен, оказывает вредное воздействие на почки
Уран	Проникает через кожу, отлагается в костях. Однако его токсическое действие обусловлено постепенным переносом в почки, куда он попадает в виде бикарбонатного комплекса. Отлагается в почках и убивает клетки ткани, отравляя их ферменты	$\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$

Природа проявила большую заботу о поддержании чистоты во внутренней среде живого организма, поскольку обеспечить удаление отходов из клеток даже важнее, чем их накормить. Во всяком случае, питательные вещества доставляет одна система – кровеносная, а «металлические» отходы удаляют две – и кровеносная, и лимфатическая. Мелкие ионы металлов уходят прямо в кровь, а крупные соединения – в лимфу, и уже в лимфатических узлах идет очистка от токсичных металлов. И вся эта ни на секунду не прекращающаяся работа осуществляется в водной среде организма человека.

Сам термин «тяжелые металлы» давно закреплен за данной группой элементов (в связи с их высокими атомными весами). К середине же XX в. человечеству стало понятно, что указанные химические элементы действительно «тяжелые» – по причине их негативного воздействия на здоровье человека и животных. В табл. 5 приведены тяжелые металлы и способные нейтрализовать их в организме органические вещества.

### Гендерный аспект и возрастная зависимость

В настоящее время организм человека контактирует с целым «набором» соединений металлов из окружающей среды (при вдыхании загрязненного воздуха, потреблении химически загрязненной пищи и воды, через кожу и слизистые поверхности), подвергаясь сильному влиянию этих токсикантов. Комбинированное (сочетанное) воздействие токсикантов усложняет картину, поскольку живой организм отвечает по-разному: либо адаптацией (чаще временной), либо острой негативной реакцией; не исключен и весьма отдаленный ответ организма на отравление металлами. При обследовании людей, проживающих в экологически неблагоприятных районах, выявляются отчетливые изменения функциональных характеристик клеток крови (по сравнению с контрольными). Интересно, что признаки химической интоксикации обнаруживаются часто (иногда даже исключительно) у детей и лиц пожилого возраста. Отмечается и разная реакция на воздействие химических токсикантов в зависимости от принадлежности к тому или иному полу.

Давно нашел подтверждение тот факт, что сама жизнь у жителей Российской Федерации за последнее десятилетие сильно ухудшилась с экологической точки зрения. Главная причина этого заключается в неумеренном и неконтролируемом применении различных химических соединений, в том числе и тяжелых металлов и их комбинаций, как в промышленности, так и в быту.

**Гендер** – это различие по полу, но не по физиологическим, биологическим, а по социальным признакам. Понятие это вошло в отечественный научный лексикон недавно: и на английском, и на французском языках **gender** означает социальный пол. Необходимость введения такого понятия связана с тем, что в каждой культуре есть набор социальных ролей, которые накладываются на пол с рождения человека.

Гендерные различия при отравлении ртутью или ртутьсодержащими соединениями отмечены сравнительно недавно, а ведь губительное действие ртути на человека известно уже в течение многих веков. К сожалению, современные представители криминала, например, разбрызгивают ртуть в качестве «орудия немедленного действия». Ртуть и ее неорганические и органические производные действуют постепенно, начальные симптомы неспецифичны и выражаются чаще всего в расстройстве нервной системы. Поэтому сами пострадавшие от ртути вовсе не связывают эти проявления с истинной причиной отравления. Они продолжают работать в отравленной атмосфере, в результате чего поражение нервной системы усугубляется, вплоть до потери трудоспособности, поскольку последствия хронического отравления ртутью медленно и с большим трудом поддаются лечению.

При вдыхании воздуха с парами ртути или ее летучих производных (в том числе и ранее широко применявшихся нестицидов гранозана и меркурана) в концентрации даже не выше  $0,25 \text{ мг/м}^3$  воздуха ртуть полностью задерживается легкими. В случае же более высоких концентраций в воздухе существует дополнительный путь проникновения ртути в организм – через кожные покровы, даже неповрежденные. Понятно, что в зависимости от количества ртутных соединений и длительности их поступления в организм возможны как острые хронические отравления, так и микромеркуриализм.

**Микромеркуриализм** — это хроническое отравление ртутью (чаще у женщин), возникающее при воздействии в течение 5–10 лет даже очень низких концентраций металла или его производных. Задолго до появления первых клинических признаков этого заболевания происходит резкий сдвиг пороговой чувствительности к запаху различных веществ (это можно выявить с помощью специальных тестов). Понятно, что основанием для такой проверки должны быть повышенная утомляемость и возбудимость, необоснованная раздражительность и ослабление памяти. Если же воздействие паров ртути или ее соединений продолжается (работа на производстве или в химической лаборатории, а ранее с ртутными пестицидами), то микромеркуриализм может перейти в тяжелое хроническое отравление со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Ко всем указанным видам отравления ртутью наиболее чувствительны дети и женщины, и первые признаки проявления у них зависят от типа нервной системы. В результате появляются повышенная утомляемость и сонливость, общая слабость, головные боли и головокружения, равно как и эмоциональная неустойчивость (неуверенность в себе, подавленность, раздражительность). Может развиваться и ртутный тремор (дрожание пальцев рук, век и губ, а в тяжелых случаях и ног).

У женщин нарушается менструальный цикл, увеличивается вероятность выкидыша и преждевременных родов, а родившиеся в срок дети нередко с пониженной жизнеспособностью, ослабленные. Особо отметим, что последствия хронического отравления ртутью могут проявляться спустя продолжительное время, уже после прекращения контакта.

По данным химиков-экологов и врачей, ртутная опасность может стать одной из главных для окружающей среды и человека в XXI в. Из работ самого последнего времени следует, что «металлические» загрязнители, особенно летучие [не только  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , но и  $\text{PbCl}_4$  и  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ], легко сорбируются кожей открытых частей тела, т.е. на лице, голове, руках. Проникая вглубь, они воздействуют на нервные окончания, влияют на иммунную систему организма, вызывая рефлекторные ответы, в том числе и болевого характера. Более низкие пороги кожной болевой чувствительности у женщин (по сравнению с мужчинами) отмечались

также и при переохлаждении (по причине менее совершенной системы терморегуляции). Сказанное наблюдалось и при воздействии ртути на организм детей и особенно на восприимчивую часть общества — на женщин.

Гендерные различия при отравлении свинцом или свинцовыми соединениями привлекли внимание большинства медиков и химиков. Особенно это имело место при определении содержания свинца в крови людей профессиональной сферы (шахтеры, плавильщики, шоферы). К сожалению, даже и для данной категории исследуется на содержание свинца не кровь, а моча или волосы, а это некорректно с позиций сегодняшних представлений медицинской химии. Соотношение определений свинца (мужчина:женщина) составляет более 2:1, и это понятно с профессиональных позиций.

Интересно, что (независимо от пола) уровень свинца в крови работающих на производстве значительно выше для жителей развивающихся стран: администрация на производстве в таких странах заметно экономит на протекторной одежде, мониторинге среды, не отстраняет от работы уже заболевших рабочих. Отравление свинцом семей рабочих происходит по простым причинам: они живут вблизи производственных помещений, в более загрязненной зоне, отцы семейств заносят в дом свинцовую пыль (одежда, обувь, волосы, кожа). В этом отношении весьма показательны данные, полученные польскими эпидемиологами в 1993 г. (табл. 6).

Таблица 6

Содержание свинца в крови населения  
в зависимости от места проживания

Расстояние до производства, км	Количество свинца в крови, наномоль/л ( $10^{-9}$ моль/л)		
	Мужчины	Женщины	Дети до 10 лет
0,5	0,76±0,07	0,54±0,07	0,83±0,06
4,0	0,57±0,07	0,39±0,08	0,46±0,07
и далее по стране	0,30±0,08	0,20±0,09	0,27±0,09

В целом же уровень свинца в крови жителей разных стран Европы не разнится столь уж заметно, но он всегда существенно ниже у женщин. Эта разница может достигать 10 и даже 40% и составлять для женщин 0,2–0,5  $\mu\text{моль/л}$

(микромоль/л) по сравнению с мужчинами – 0,4–0,9 мкмоль/л крови. Однако темпы падения содержания свинца в организме у мужчин и женщин за период последнего десятка лет примерно одинаковы (рис. 3).

Отметим также, что уровень свинца в крови у детей никак не связан с принадлежностью к определенному полу, а величина прожитых лет важна только для взрослого населения. Так, разница в уровне свинца в крови прослеживается у мужчин только до 60 лет и у женщин до 45–55 лет, а потом быстро нивелируется. Пониженное содержание свинца в крови (по сравнению с мужчинами) у женщин репродуктивного возраста связано с ежемесячным освобождением его депозита в организме – из скелета в кровоток во время менструации. Возможно, это относится и к другим токсичным тяжелым металлам. У детей обоих полов уровень свинца в крови начинает падать по достижении 14 лет. Вполне возможно, что у детей меньшего возраста повышенный уровень свинца связан с гастроинтестинальной абсорбцией, он является как бы следствием «болезни грязных рук». Курильщики (0,1–0,4 мкмоль/л) и алкоголики (6,4 мкмоль/л) поглощают значительно больше свинца вместе с табачным дымом и спиртными напитками.

Вполне закономерен вопрос: откуда именно получает человек (вне сферы производственной деятельности) токсичные соединения свинца – в виде монооксида  $PbO$  и диоксида  $PbO_2$ , летучих хлоридов  $PbCl_4$ , тетраэтилсвинца  $Pb(C_2H_5)_4$  в составе «тиловой жидкости» и др.? Вовсе не с воздухом или водой, как это принято думать! Главный источник поступления свинца в человеческий организм в быту – это пища, куда он попадает из почвы, воды и воздуха. Далее, этот острый химический токсикант поступает в кровь, скорее всего, в виде двухвалентного  $Pb^{2+}$ , реже четырехвалентного  $Pb^{4+}$  металла.

Именно потому, что токсичный свинец (в любой химической форме) поступает в кровь (100%), наиболее корректным является его измерение в крови, а не в иных субстратах тела. Поступает свинец главным образом в эритроциты (до 94%), а именно – в гемоглобиновую их фракцию (до 80%) (табл. 7).

Таблица 7  
Относительное содержание свинца  
в различных фракциях крови

Цельная кровь  $Pb = 100\%$	Плазма	Белки (4,5%)	Альбумин (4%)
	$Pb = 6\%$	Жиры (1,3%)	Глобулины (0,5%)
	Эритроциты	Мембраны	–
	$Pb = 94\%$	(14%)	Карбоксилаты (9,5%)
		Гемоглобин	Сульфгидриды 2,5%)
		(80%)	Фосфолипиды (2%)
			–

Особенный же риск отравления свинцом возникает у жен рабочих во время беременности, риск этот велик и во время кормления новорожденного грудью, и в первые месяцы его жизни. Недаром среди женщин репродуктивного возраста из таких семей (жены, дочери) более чем половина из числа обследованных имела повышенный уровень свинца в крови, чаще всего на 10 мкмоль/л. Следовательно, маленьким детям в таких семьях загодя обеспечены повышенные показатели по содержанию свинца в организме.

Рассмотрим более подробно характер заболеваний, возникающих у человека при контакте с металлическим свинцом и его производными. Как уже упоминалось, попадая в организм человека и животных, свинец поступает в кровь, а оттуда – в другие органы, аккумулируясь в основном в костях, почках, печени и мозге. Какая-то часть его выводится вместе с мочой, часть накапливается в волосах и костях. Но свинец усваивается в разных количествах в зависимости от возраста, рациона питания и главное – от пола. Укажем на один важный фактор: для взрослого усвояемость свинца после приема пищи составляет лишь 6%, тогда как до приема пищи – 60–80%, а дети младшего возраста усваивают свинец до 50% даже после еды. И еще один фактор: свинец усваивается более активно при дефиците других ионов (железа, цинка, кальция) в организме. На рис. 4 видно, что этот токсикант оказывает негативное воздействие на нервную систему, почки, репродуктивную функцию; он вызывает также анемию, тормозит умственное и физическое развитие младшего поколения, может повышать кровяное давление. Высокие дозы



свинца в крови – для детей до 100 мкг/дл (микрограмм на декалитр), а для взрослых выше 150 мкг/дл – вызывают конвульсии и смерть. Повышенное же содержание свинца в окружающей среде (начиная с 1,5 ПДК) приводит к накоплению и выделению его с мочой, особенно у детей школьного возраста. Интерес вызывает тот факт, что установлена зависимость структуры болезней мочеполовой системы у детей от их пола: пиелонефрит и цистит чаще встречаются у девочек по сравнению с мальчиками; нефропатия и гломерулонефрит, напротив, чаще наблюдаются у мальчиков.

Допустимый уровень свинца в крови населения США был снижен за декаду почти в 4 раза – с 40 до 10 мкг/дл. Впрочем, это не означает, что последняя цифра гарантирует полную безопасность для человека, так как свинец и в более низких дозах вызывает у младшего поколения нарушение мочеиспускания и слуха, снижает интеллект (на рис. 4 индекс IQ – коэффициент интеллектуального развития). Все перечисленные нарушения необратимы! Ребенок и в дальнейшем будет испытывать отставание в развитии речи, чтении, неумение сосредоточиться (в школе в 6 раз чаще, а при поступлении в вуз в 7 раз чаще, чем у здоровых сверстников).

Выведение свинца из организма, как и других тяжелых металлов, до сих пор осуществляется методом хелатотерапии – приема органических соединений, способных связывать Pb в растворимые «клетнеобразные» вещества, особенно при очень высоких уровнях интоксикации (выше 25 и даже 40 мкг/дл). Но еще важнее профилактика отравления свинцовыми токсикантами, т.е. выявление источников поступления свинца в организм и решительные меры по снижению уровня токсиканта. С этой целью проводятся следующие мероприятия: тщательная очистка водопроводной воды, полный запрет на свинцовые красители, переход на «неэтилированный», а правильнее сказать, на «неосвинцованный» бензин для автотранспорта. Последнее кардинальное решение сразу дало о себе знать после запрещения (вернее, сильного ограничения) применения свинцовых добавок к топливу на всей территории США (рис. 5). Однако запрет на свинцовые добавки к топливу до сих пор осуществлен только в 4–5 странах мира, и Россия занимает здесь только 23-е место. Полный запрет освинцованного бензина должен

привести к существенному улучшению здоровья населения в глобальном масштабе.

*Отметим, что распоряжением мэра Москвы от 13 августа 1996 г. за №239/1-РМ «Об оперативных экологических мероприятиях» предусмотрен полный запрет на применение освинцованного автомобильного топлива в столице Российской Федерации. Совершенно очевидно, что неблагоприятная экологическая ситуация, в том числе и по тяжелым металлам, в нашей стране в целом (наряду, естественно, с социально-бытовыми условиями) отразилась и на снижении показателей продолжительности жизни: у мужчин – до 58 лет, женщин – 75,3 года.*

Гендерный подход нуждается в дальнейшем развитии в химической экологии с целью выработки нормативных показателей содержания тяжелых металлов – в различных органах и тканях и в разные периоды жизни человека, в зависимости от пола, возраста, социальной принадлежности, профессии и других параметров. И наоборот, гендерный подход к анализу воздействия на людей разнообразных химических загрязнителей позволит лучше понимать сферы действия токсикантов, равно как и найти правильные пути нейтрализации или выведения токсичных соединений из человеческого организма. По словам французского эколога Ренэ Дюбо, *«и сама эта проблема столь очевидна, столь хорошо определена. И причины здесь совершенно ясны, и пути борьбы с этим загрязнением понятны. Так что если мы не искореним данное социальное преступление – тогда наше сообщество просто заслуживает всех тех бед, что ему были предсказаны заранее».*

## Степени загрязнения тяжелыми металлами и химический риск для здоровья населения

Накопленные к настоящему времени клинические данные по воздействию химических факторов на человека указывают в зависимости от природы реагентов и условий их действия, на возможность следующих эффектов:

- аддитивное взаимодействие – результат равен независимой сумме эффектов от каждого действия;
- антагонистическое взаимодействие – результат действия меньше суммы эффектов от каждого из реагентов;
- синергическое взаимодействие – результат действия больше суммы эффектов от каждого из реагентов.

Однако для глубокого понимания сущности таких вопросов химической экологии, как воздействие загрязнителей на живой организм, совершенно необходимо умение определять низкие (следовые, суперследовые) количества химических токсикантов, в том числе и тяжелых металлов.

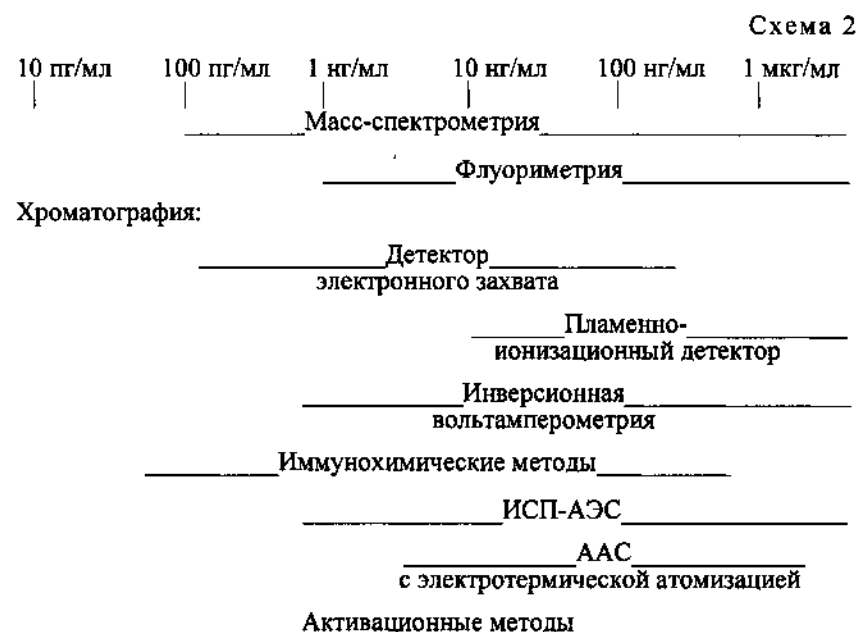
Нельзя сказать, что проблемам количественного определения металлов-суперэкоотоксикантов не уделяется должного внимания: такой анализ играет важную роль при решении задач охраны труда в атомной и химической промышленности, в осуществлении контроля за качеством пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Однако ранее работы этого плана по своей сути мало отличались от обычного определения примесей на уровне микро- и ультрамикроразнообразий. До настоящего времени не существует единого мнения относительно уровня концентраций, при которых становится оправданным применение для тяжелых металлов термина «следовые количества»: десятилетие назад таковым считалось их содержание в концентрациях 0,1% и менее. С повышением требований к чистоте веществ и чувствительности методов нижняя граница для большинства металлов еще заметно снизилась, и за следовые принимают концентрации от миллионных долей ( $10^{-4}\%$ ) и менее. В табл. 8 приведены единицы измерения для концентраций, наиболее часто применяющихся в экологическом анализе тяжелых металлов. Часто «следовые» методы могут быть использованы только после предварительного выделения тяжелых металлов из матрицы и их концентрирования.

Таблица 8  
Единицы измерения следовых количеств веществ\*

Массовая доля	Количество, %	Отношение масс
$10^{-6}$ (ppm)	$10^{-4}$	мкг/г (мг/кг)
$10^{-9}$ (ppb)	$10^{-7}$	нг/г (мкг/кг)
$10^{-12}$ (ppt)	$10^{-10}$	пг/г (нг/кг)
$10^{-15}$ (ppq)	$10^{-13}$	г/г (пг/кг)

\*мг – миллиграмм ( $10^{-3}$ ); мкг – микрограмм ( $10^{-6}$ ); нг – наногамм ( $10^{-9}$ ); пг – пикограмм ( $10^{-12}$ ); фг – фемтограмм ( $10^{-15}$ ) в образце.

Диапазоны рабочих концентраций для наиболее часто применяемых методов определения металлических суперэкоотоксикантов представлены на схеме 2.



Хотя в последние годы достигнут большой прогресс в совершенствовании инструментальных методов для экологического анализа и в приборном обеспечении, но пока еще не разработаны способы, которые позволили бы определять следовые количества высокотоксичных тяжелых металлов без всякого предварительного разделения и концентрирования, а последнее опасно возможными потерями и изменением состава

ва металлосодержащего вещества. Из схемы 2 видно, что важность экологических проблем заставляет привлекать все самые современные высокочувствительные методы анализа.

Для целей контроля за состоянием окружающей среды совершенно необходима справочная литература. Обращаем внимание читателя на справочник: «Контроль химических и биологических параметров окружающей среды» (Спб., 1999). В нем собраны все известные на сегодня экологические и гигиенические нормативы для параметров среды (воздух, вода, почва), методики и перечень аппаратуры; большое внимание уделено тяжелым металлам как супертоксикантам текущего века.

**Риск**, как известно, представляет собой меру вероятности появления нарушений соответствующей тяжести. Это означает, что при анализе химического риска необходимо определить вероятность данной дозы воздействия (экспозиции), т.е. концентрации и длительности воздействия, и на этой основе выявить вероятность вредного влияния на организм. Но даже в том случае, когда доза определяется сравнительно легко (прямо на рабочем месте), оказывается очень сложно экстраполировать токсикологические данные на такую дозу. При чисто токсикологических замерах стремятся определить риск нанесения вреда с точностью до единицы при объеме выборки 1 млн. человек. Это возможно пока лишь для немногих веществ, и экологический риск до настоящего времени определяется с большими погрешностями. Исключением здесь является «химия» сельскохозяйственного назначения (удобрения, пестициды и другие ядохимикаты), которую преднамеренно вносят в окружающую среду с определенной целью, в известной концентрации. Действие этих веществ полностью исследовано, а потому можно установить вероятность появления побочных нарушений. На всех стадиях проведения оценки химического риска главную роль иногда играют не научные, а общественные критерии, к которым можно отнести вопросы здравоохранения и экономики.

Итак, для критических ситуаций, связанных с угрозой безопасности здоровью и даже жизни людей со стороны факторов среды, большое принципиальное значение имеет оценка вероятности химического поражения, т.е. риска. Концепция «социально приемлемого риска» как средства для поиска

баланса между стратегиями экономического и экологического развития получила широкое распространение в индустриально развитых странах. С помощью этой концепции можно ответить на ключевой вопрос: какой уровень риска гарантирует экологическую безопасность? Известно, что население города всегда вынуждено мириться с тем или иным уровнем химического загрязнения окружающей среды и другими отрицательными влияниями, поскольку горожане имеют высокий выбор жизненных возможностей, достаточное количество и разнообразие рабочих мест, успешно решают задачи развития города за счет городского бюджета. Но экологический риск не единственный (а для некоторых территорий и не главный) вид риска для жизни, здоровья и благосостояния людей, поэтому он должен быть соразмерен с другими видами социального риска.

Что касается экологических факторов, связанных только с химическим загрязнением среды, то официальная информация на этот счет под углом зрения концепции риска довольно ограничена. Введены так называемые «стресс-индексы» для различных неблагоприятных воздействий среды, которые хотя и не равны, но пропорциональны значениям экологического риска (табл. 9).

Таблица 9  
Стресс-индексы для разных категорий химических загрязнителей

Загрязнители среды	Стресс-индекс
Пестициды	140
Тяжелые металлы	135
Транспортируемые отходы АЭС	120
Твердые токсичные отходы	120
Материалы от металлургии	90
Неочищенные сточные воды	85
Диоксид серы SO <sub>2</sub>	72
Разливы нефти	72
Химические удобрения	63
Органические бытовые отходы	48
Оксиды азота N <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	42
Хранилища радиоактивных отходов	40
Городской мусор	40
Фотохимические оксиданты	18
Летучие углеводороды	18
Оксид углерода	12

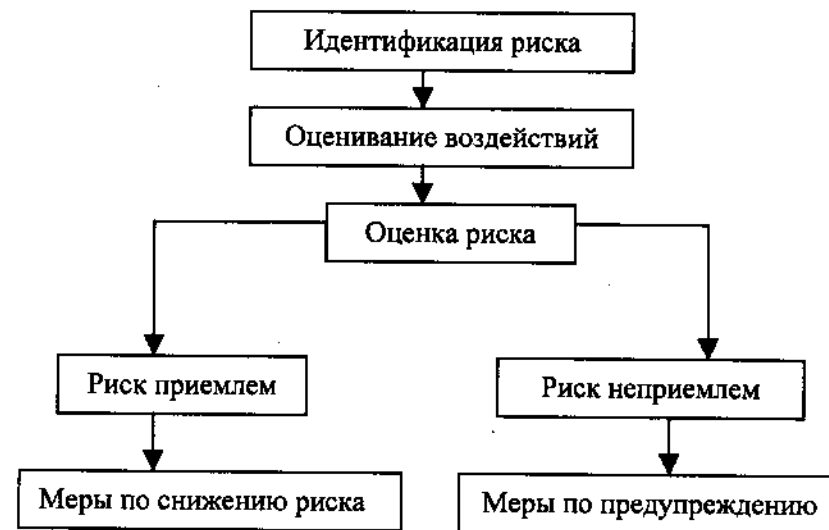
Тяжелые металлы и отходы АЭС (тоже содержащие тяжелые металлы) по данным табл. 9 занимают самые «призовые» места. Необходимо особо подчеркнуть, что по отношению ко многим неблагоприятным факторам окружающей среды (как факторам риска) объективные и субъективные оценки заметно расходятся. Специалисты часто сталкиваются со стойкими предубеждениями, которые способны оказывать серьезное влияние на эколого-экономические отношения. У нас это проявилось в отношении к развитию атомной энергетики после Чернобыльской аварии.

До Чернобыльской аварии преимущества безопасности АЭС и перспективность ядерной энергетики считались бесспорными. После Чернобыля в оценках риска реакторных радиационных катастроф вместо нуля появились значения от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$ . Самым распространенным доводом против АЭС стало количественное сопоставление экологической угрозы со стороны атомных и тепловых (нефтяных и угольных) электростанций, а также сравнение числа преждевременных смертей, связанных с топливными циклами – тепловым и атомным.

Нет ответа на вопрос: химическое или радиационное загрязнение биосферы более значительно и опасно? Считается, что каждая оценка экологического риска – это целое исследование, в котором факты используются для определения потенциально вредного воздействия на окружающую среду химических загрязняющих веществ (в том числе и тяжелых металлов). Управление экологическим риском является только процессом принятия решений, где учитываются экологический риск, а также технологические и экономические возможности его предупреждения. Для технологий с применением тяжелых металлов загрязнение биосферы ртутью является риском невидимым и неконтролируемым, а следовательно, с ним достаточно трудно бороться, сюда же относится сжигание угля (хотя с меньшей степенью «невидимости»). Что касается автомобильного свинца и свинцовых красок, то в обоих случаях этот риск – контролируемый (для свинцовых красок он выше) и тоже «невидимый» непосредственно при использовании (рис. 6).

Процесс оценки и управления риском в общем виде может быть представлен в виде схемы 3.

Схема 3



Понятно, что управление риском требует наличия информационной системы, позволяющей быстро повторять обработку исходных данных о предполагаемых направлениях хозяйственной деятельности и возможных экологических последствиях. Для установления допустимых пределов химического риска в настоящее время существуют два основных подхода:

- статистическая обработка больших массивов данных по экологической эпидемиологии, составление соответствующих прогнозов и аналитическое определение уровня риска, при котором прекращается рост числа соответствующих поражений;

- распространение токсикометрического анализа (подобно применяемому для установления ПДК или ПДУ) в случаях негативного влияния техногенных (химических) факторов на различные категории населения.

В качестве примера приведем оценку риска повышенного содержания свинца в крови детей, проживающих в некоторых городах России. На основе укрупненных данных были произведены расчеты среднего содержания свинца в крови детей дошкольного возраста. Одним из основных результатов, получаемых на основе использования так назы-

ваемой «кинетической модели», является прогноз среднего содержания свинца в крови детей (при поступлении его в организм различными путями). Применяемая для расчетов модель является «равновесной», т.е. при расчетах среднего содержания свинца в крови детей рассматривается установившееся равновесие между процессами поступления свинца, обмена в организме и выведения. Эта особенность модели ограничивает ее «прогностические» возможности, но если требуется усредненная оценка для больших популяций, ее использование оправданно: в таких случаях прогнозируемые значения достаточно адекватно отражают среднюю картину.

Расчетные значения среднего содержания свинца и диапазон изменения среднего значения в крови детей дошкольного возраста, в зависимости от загрязнения места их проживания, приведены в табл. 10.

Таблица 10  
Оценка среднего содержания свинца  
в крови детей дошкольного возраста в городах России

Характеристика городов	Среднее содержание в крови, мкг/дл	Диапазон изменения среднего содержания в крови детей различного возраста, мкг/дл
Города с относительно низким и средним уровнем загрязнения	10,3	9,0-12,1
Города с промышленными источниками выбросов свинца и повышенным уровнем загрязнения	18,9	12,4-21,1

Как видно из этих данных, среднее содержание свинца в крови детей для «чистых» городов (с невысоким содержанием свинца в окружающей среде) близко к контрольной норме 10 мкг/л. Но в городах с высоким содержанием свинца в окружающей среде этот норматив превышен вдвое. Исследователи считают, что главными путями, определяющими содержание свинца в крови детей, являются в первую очередь продукты питания, далее почва и пыль, существенно меньшую роль играют загрязненный воздух и питьевая вода. Результаты расчетов риска повышенного содержания свинца в крови городских детей приведены в табл. 11.

Таблица 11

Оценки риска повышенного содержания свинца в крови детей дошкольного возраста в 100 городах России

Характеристика городов	Среднее содержание свинца в крови, мкг/дл	Риск превышения уровня, %			
		10 мкг/дл	20 мкг/дл	45 мкг/дл	70 мкг/дл
Города с относительно низким и средним уровнем загрязнения	10,3	50,1	7,3	0,07	0,0
Города с промышленными выбросами свинца и повышенным уровнем загрязнения	18,9	88,5	42,7	3,1	0,25

Результаты расчетов свидетельствуют: у 2 миллионов детей в городах России могут возникать проблемы в поведении и обучении, обусловленные воздействием свинца; 400 тысяч нуждаются в лечении, здоровье около 10 тыс. детей находится в опасности и примерно 500 человек необходима неотложная медицинская помощь. Такая ситуация требует вмешательства не только ученых и неправительственных экологических организаций, но и государственных органов.

### ГЛАВА 3

#### ПУТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

*Огромное влияние живого существа на историю атмосферы связано не с нахождением его в газовой среде, но с газовым обменом – с созданием живым веществом новых газов, выделяемых в атмосферу, и с их поглощением.*

В. Вернадский (1950)

*Вода, у тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя невозможно описать. Тобою наслаждаются, не ведая, что ты такое! Нельзя говорить, что ты необходима для жизни: ты – сама жизнь!*

А. Сент-Экзюпери (1940)

#### Соединения тяжелых металлов в атмосфере

Воздействие тяжелых металлов на окружающую среду в целом определяется многими факторами и, в частности, их поведением в атмосфере. Химические превращения в атмосфере могут приводить к образованию более или, наоборот, менее токсичных форм (не первоначально выбрасываемых) и влиять на их сток из атмосферы. Размеры аэрозольных частиц, как уже говорилось, определяют время жизни тяжелых металлов в атмосфере и соответственно те расстояния, на которые они могут переноситься от источника выброса. Существует достаточно свидетельств тому, что загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами приняло крайне опасную форму, и срочная необходимость значительного снижения их выбросов в атмосферу стала очевидной. Однако выработка обоснованных мер, направленных на сокращение



этих выбросов, невозможна без понимания процессов миграции тяжелых металлов в атмосфере, начиная с их эмиссии и кончая осаждением на подстилающую поверхность.

Что касается разных форм существования тяжелых металлов в атмосфере, то поставщиками их могут быть как природные, так и антропогенные источники. К природным источникам относятся ветровая эрозия почв и горных пород, вулканическая деятельность, лесные пожары, диспергирование морской воды, некоторые биологические процессы. Биологическое происхождение имеют до 50% поступающих в атмосферу кадмия, меди, марганца, свинца, цинка, а также мышьяка и сурьмы, и свыше 50% селена и молибдена. Биологические источники включают процессы транспирации растений, поступление в атмосферу пылицы и спор. Но главным считается процесс микробиологического метилирования, приводящий к образованию летучих органических соединений тяжелых металлов, испаряющихся в воздух из почвы и с поверхности водоемов. В настоящее время метилирование установлено для ртути, свинца, мышьяка, олова, сурьмы и селена. В атмосфере количество тяжелых металлов биологического происхождения сильно зависит от антропогенного загрязнения среды. Последнее тоже приводит ко все возрастающему количеству метилированных соединений тяжелых металлов  $(CH_3)_xM$  в атмосфере. А основными источниками поступления тяжелых металлов за счет хозяйственной деятельности человека являются: сжигание органического топлива, угля и нефти; автотранспорт; первичная и вторичная обработка чугуна, стали и цветных металлов; производство ферросплавов, равно как химическая, нефтехимическая, цементная и горнодобывающая промышленность.

Из оценки годового поступления тяжелых металлов в атмосферу Европы следует, что по абсолютным величинам преобладающим является свинец, и в конце 80-х гг. в атмосферу стран Европы поступало порядка 33 тыс. т этого металла в год. За свинцом следуют цинк (13,2 тыс. т в год) и никель (5,6 тыс. т в год). Однако если оценивать антропогенный поток в атмосферу относительно запасов рассматриваемых элементов в литосфере, то первым в ряду окажется кадмий, а затем в порядке убывания свинец > мышьяк > цинк > > никель > кобальт > селен.

Что касается химического состава чистого сухого воздуха, то он содержит в основном азот, кислород и доли % аргона, все остальные газы лишь в следах. Для оценки поведения аэрозолей металлов в атмосфере и их влияния на состав и качество окружающей среды следует учитывать их форму и агрегатное состояние. Газообразные или сорбированные на твердых оксидах кремния  $SiO_2$  частицы солей свинца из выхлопа автотранспорта и пылевой металл из производственных процессов могут иметь размеры более 10 мкм и быстро оседают; от 5 до 0,1 мкм образуют устойчивые суспензии, а частицы менее 1 мкм ведут себя подобно газам. Отличительное свойство таких аэрозолей – их неустойчивость. Седиментация, испарение, конденсация, электромагнитные поля, броуновское движение, звуковые и другие волны способны вызывать изменения в аэродисперсной системе, и проявление каждого из этих факторов зависит от химических свойств самого аэрозоля.

Расчеты поступления тяжелых металлов в атмосферу из природных и антропогенных источников позволили оценить долю эмиссии металлов от каждого конкретного вида производства, а также и общий антропогенный вклад выбросов в атмосферу.

*Таким образом, основным источником свинца является сжигание автомобильного топлива; кадмия, мышьяка, меди и цинка – цветная металлургия; кобальта, никеля, ванадия и селена – теплоэнергетика; что касается ртути, то для нее источником являются цветная металлургия, сжигание топлива и химическая промышленность. Антропогенный вклад для большинства тяжелых металлов превышает 60% (а по некоторым оценкам – даже и выше) от общего их поступления в атмосферу.*

Промышленные процессы, в результате которых происходят выбросы, являются высокотемпературными. При этом значительная часть тяжелых металлов (вследствие их летучести) эмитирует в атмосферу в газообразной или мелкодисперсной форме, а более крупные частично удаляются золо- и пылеулавливающими устройствами. Но даже и при попадании в атмосферу крупные пылевые частицы не переносятся на большие расстояния, они оседают под действием

силы тяжести непосредственно вблизи источника. Безусловно, они отрицательно воздействуют на локальном уровне, однако они безвредны с точки зрения регионального или глобального загрязнения. Для человека наиболее опасными являются частицы размером от 0,5 до 5 мкм, так как более крупные задерживаются в полости носа, а более мелкие выдыхаются.

В настоящее время, когда количество выбрасываемых в окружающую среду химических веществ огромно (до 400 тыс. наименований) и их воздействие все чаще проявляется уже на уровне экосистем, возникла необходимость «приоритетного» перечня таких веществ в атмосфере, подлежащих первоочередному строгому контролю. В СНГ установлены следующие ПДК: для 145 веществ (и 20 их комбинаций) в атмосферном воздухе; почти 500 веществ – в водоемах санитарно-бытового использования, 32 веществ – в морском океане и только для нескольких веществ в почве. Таким образом, имеет место разная глубина исследования загрязнения сфер по схеме пресная вода > воздух > соленая вода > почва. В табл. 12 приведены значения ПДК для 7 типов металлических токсикантов в атмосфере.

Таблица 12  
Величина ПДК в воздухе  
для некоторых металлосодержащих токсикантов, мкг/м<sup>3</sup>

Соединение	ПДК	Соединение	ПДК
Шестивалентный хром Cr <sup>3+</sup>	4	Свинец Pb <sup>2+</sup> , Pb <sup>4+</sup> и его соединения	0,7
Пятиокись ванадия V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3	Ртуть металлическая Hg	0,3
Сернистый свинец PbS	2	Метилмеркаптан и его соли CH <sub>3</sub> SM <sub>x</sub>	0,009
Неорганические соединения мышьяка As <sup>3+</sup> и As <sup>5+</sup>	1		

Помимо размеров металлосодержащих частиц, огромную роль с экологической точки зрения играет растворимость в воде присутствующих в атмосфере соединений тя-

желых металлов: при выпадении на подстилающую поверхность только металлы в подвижных, легко растворимых формах свободно проникают и усваиваются живыми организмами, активно включаясь в миграционные процессы. Поскольку загрязнение почв, растительности и водоемов в фоновых районах происходит в основном через атмосферу, то особый интерес представляет оценка содержания подвижных форм тяжелых металлов в аэрозолях и атмосферных осадках, и не только в промышленных, но и в сельских местностях. Непосредственно после выброса в атмосферу большая часть тяжелых металлов находится, как правило, в нерастворимых в воде формах; соотношение растворимых и нерастворимых форм зависит не только от природы конкретного металла и профиля антропогенного источника. Например, с выбросами предприятий цветной металлургии металлы поступают в атмосферу практически в нерастворимых формах. При сжигании угля и нефти или городских отходов доля водорастворимых форм составляет до нескольких десятков процентов. Такое различие, естественно, связано с различием в химическом и дисперсном составе самих промышленных выбросов:

*Наиболее растворимыми из тяжелых металлов являются соединения опасного кадмия. В седиментационной пыли металлургического предприятия (она практически нерастворима в воде) доля водорастворимого кадмия составляет 2% (для сравнения: свинца – 0,04%, цинка – 0,02%). В атмосферных осадках водорастворимые формы находятся в следующих количествах: кобальт – 80%, хром – 80–95%, медь – 40–80%, никель – 80%, ванадий – 60%, цинк – 80–100%, сурьма – 60–70% и селен – 80–100%.*

Таким образом, большая часть поступающих на земную поверхность металлов находится в подвижном, биологически активном состоянии, поэтому они так легко включаются в миграционные процессы и оказывают негативное воздействие на биоту. Иная картина наблюдается для ртути, которая, в отличие от большинства тяжелых металлов, существует в атмосфере и в газообразном состоянии (до 90%), и в виде элементарной ртути, малорастворимой в воде. Факт сильной зависимости величины экологического воздействия того или

иного элемента от его химической формы в атмосфере проиллюстрирован ниже.

Анализ содержащих мышьяк выбросов свидетельствует о том, что наиболее распространенной его формой является трехвалентная. Пробы воздуха, взятые из плавлен или непосредственно в выбросах работающих на угле электростанций, содержат в основном  $As^{3+}$  как в газообразном, так и в аэрозольном виде. Это очень неблагоприятно сказывается на окружающей среде, поскольку соединения  $As^{3+}$  являются остротоксичными. В выбросах, содержащих кадмий, преобладают элементарный кадмий и его оксиды. Эти формы считаются наиболее токсичными, так же как и хлорид кадмия, обнаруженный в выбросах установок по сжиганию мусора. Взвешенный в воздухе селен существует в виде элементарного металла, нерастворимых его солей и диоксида селена, а доля газообразного селена в атмосфере может составлять от 25 до 60% от общего его количества.

В выхлопах автомобильного транспорта, являющегося основным поставщиком свинца в атмосферу, этот металл присутствует в двух формах – органической и неорганической, причем последняя составляет 70–75%. Основными соединениями в выбросах транспорта являются оксиды и смешанные галогениды  $PbBrCl$  и  $PbBrCl \cdot NH_4Cl$ , а уже в загрязненном атмосферном воздухе преобладает  $PbSO_4(NH_4)_2SO_4$ . Помимо этого автомобильные выхлопы содержат несгоревшие алкильные соединения свинца, а поскольку тетраметилсвинец термически мало стабилен и мало реакционноспособен, он тоже присутствует в загрязненной атмосфере.

Данных о химических превращениях различных соединений тяжелых металлов в атмосфере немного. Тяжелые металлы гораздо менее реакционноспособны в воздухе, чем большинство органических загрязнителей, и основное их взаимодействие с окружающей средой начинается при осаждении на поверхность земли, воды или растительности. Но и в воздухе все же часть тяжелых металлов вступает в химические реакции, вызывая, например, катализ многих органических процессов, как это обсуждалось в главе I.

Особенности характера минерального питания мхов позволяют использовать их в качестве биоиндикаторов атмосферных трансграничных выпадений тяжелых металлов.

Впервые такое определение загрязнения атмосферы тяжелыми металлами было сделано в Скандинавии, по Международной программе «Выпадение тяжелых металлов из атмосферы в Северной Европе». На приведенных схемах 4 и 5 видно сильное загрязнение мхов в скандинавских странах по причине трансграничного переноса, например, никеля (из «Североникеля» и «Печенганикеля» в России) на территорию Норвегии и Финляндии и свинца (из Великобритании и Дании) – на территорию главным образом Норвегии. Здесь повторим, что важнейшим параметром, определяющим масштаб распространения загрязнителя в атмосфере и его трансграничный перенос, является время его жизни в атмосфере. Исходя из этого, выбросы загрязняющих веществ приводят:

- к загрязнению *в глобальном масштабе*, сюда относятся не только выбросы оксидов металлов, например,  $PbO_2$  с большим временем жизни в атмосфере (годы, месяцы), но и способные распространяться в окружающей среде независимо от места их выброса, благодаря высокой летучести, как, например, монометилртуть  $HgCH_3$  или диметилртуть  $Hg(CH_3)_2$ ;

- к загрязнению *в региональном масштабе*, сюда относятся выбросы веществ с ограниченным (несколько суток) временем жизни в атмосфере, когда за пределами выброса концентрация металлического загрязнителя быстро падает, но в следовых количествах металл, например  $Ni(OH)_2$ , может наблюдаться повсеместно;

- к загрязнению *в локальном масштабе*, т.е. на сравнительно небольшой территории, сюда относятся выбросы веществ с малым временем жизни в атмосфере, грубодисперсные, например, MS- или MO-частицы.

Итак, мониторинг источников поступления тяжелых металлов в атмосферу и трансграничного их переноса показывает, что в районах активной человеческой деятельности доля антропогенного их вклада возрастает, а в фоновых районах содержание тяжелых металлов в атмосфере определяется природной составляющей. В табл. 12 приведены данные об интенсивности поступления тяжелых металлов в глобальную атмосферу из пяти источников.

Таблица 12

Интенсивность поступления тяжелых металлов в атмосферу  
( $10^3$  т/год)

Металлы	Природные источники			Антропогенные источники	
	вынос из океана	извержение вулканов	выветривание литосферы	сжигание топлива	прочие
Кобальт	0,2	0,1	7	0,9	2
Медь	5	6	10	2	50
Железо	50	300	$10^4$	2000	4000
Магний	$10^5$	80	3000	300	200
Марганец	7	9	200	8	400
Свинец	8	0,4	3	4	400
Иттрий	10	0,7	30	20	2
Цинк	8	10	80	80	200
Ртуть	4	0,004	0,24	—	0,11
Кадмий	—	0,17	0,4	—	0,055
Мышьяк	2	3	8,5	—	0,8

Среднее время пребывания в атмосфере для тяжелых металлов достоверно неизвестно; только для нескольких предприятий тепловой энергетики (на твердом или жидком топливе), черной и цветной металлургии, расположенных на европейской территории России, были многократно определены выбросы и выпадения вблизи источника по нескольким тяжелым металлам. Установлено, что доля тяжелых металлов, вовлекаемых в трансграничный атмосферный перенос, составляет 0,5–0,85. Наибольшие плотности выпадения наблюдаются в районе Верхней Волги и южной части Северного моря. На величину плотности выпадения тяжелых металлов влияют не только удаленность от промышленных центров, но и область выпадающих осадков: так, на Верхней Волге в течение нескольких последних лет наблюдалось содержание в атмосферных осадках 32 элементов! По этим данным составлен ряд металлов по убыванию их содержания в осадках и каждому элементу присвоен свой номер ( $N_{ос}$ ). Другой ряд для тех же металлов составлен по их содержанию в литосфере, также по мере убывания, и в этом ряду металл имеет свой номер ( $N_{лит}$ ). Для каждого металла легко найти ( $N_{ос} - N_{лит}$ ). Эта разность характеризует концентрирование (относительное) металлов в осадках по сравнению с лито-

сферой и составляет для: Se 11; Te 9; Sb и Zn 7; Bi, Cu, Hg и Ni 6; U 4; As 3; Co, Li и It 2; Au, Ba, Cr, Fe и La 0; Mn и Zr 1; Lu 5; Eu и Sc 6; Cs 7; Th 8; Sa 9; Ru 13.

Из приведенных данных следует, что среди элементов с положительными отклонениями от 0 существуют металлы с большой долей антропогенного выброса (медь, цинк, кобальт); с отрицательными отклонениями от 0 имеются трудноразлетучие и малоиспользуемые, например, лантаниды. В целом же высокая антропогенная загрязненность нашей атмосферы тяжелыми металлами и определяемая этим возможность трансграничного переноса превышают все допустимые пределы.

#### Тяжелые металлы поверхностных и подземных вод

Вода гидросферы составляет 0,03% массы всего Земного шара и 8% массы земной коры. Подавляющая часть всей воды (соленой) содержится в океанах (98%), которые занимают 71% всей поверхности суши (360 млн. км<sup>2</sup>), объемом 1,37 млрд. км<sup>3</sup>. В среднем количество солей металлов в океанах составляет 3,5%, в океан поступает приблизительно 50% всех осадков в виде дождя и стока рек. Наибольшее содержание солей металлов и самую высокую температуру воды имеют верхние слои океана; эти показатели уменьшаются с увеличением глубины (неравномерно). Соотношение содержания наиболее равномерно растворенных металлов (натрий, магний, кальций) остается примерно одинаковым для всех морей и океанов.

В последние десятилетия в результате интенсивного антропогенного воздействия заметно изменился химический состав не только поверхностных, но и подземных вод. Несмотря на относительно высокую защищенность (по сравнению с поверхностными) от загрязнения, в них уже обнаружены свинец, хром, ртуть, медь, цинк и т.д.; естественно, что концентрация тяжелых металлов (как и других загрязнителей) возрастает близ территории крупных городов и промышленных центров. Очевидным стало загрязнение пресных вод водоносного горизонта, где протяженность загрязненного потока подземных вод зависит не только от времени действия, но и от факторов, приводящих к снижению концен-

трации металлов (процессов фильтрации через почву, расщепления, адсорбции на почвах).

Химический состав внутренних вод, на которые сильнее всего оказывает воздействие человек, зависит еще от дождевых осадков, температуры, типа почвы и пород дна водоемов, морфологии флоры и фауны, а также от длительности воздействия перечисленных факторов. При рассмотрении потребности в воде следует различать понятия «использование воды» (с возвратом в стоки) и «водопотребление»; в зависимости от характера деятельности водопотребление может составлять до 1/4 всего количества воды.

Локальные загрязнения вод, включая прибрежные воды океана, оценивают, используя те же подходы, что и при оценке степени загрязнения атмосферы. Свои особенности здесь состоят:

- в более ограниченной доступности воды на поверхности земли и в менее эффективном распространении металлических загрязнений;

- в технологической подготовке воды для разных видов использования (питьевой воды, воды для котлов электростанций);

- в снижении концентрации растворенного в воде кислорода по сравнению с естественными водами. Рассмотрим последнее.

Под эвтрофикацией вод понимают «старение» водоемов из-за избытка питательных веществ, вызванное смытием с полей солей тяжелых металлов, азот- и фосфорсодержащих удобрений или их поступлением со сточными водами, в результате чего усиливается рост синезеленых водорослей. Растворенного в воде и полученного в результате обмена с атмосферой кислорода оказывается недостаточно для их аэробного разложения, поэтому создаются (прежде всего на дне) анаэробные (восстановительные) условия с образованием гниющего ила. Это в высшей степени нежелательно для человека, так как вода водоемов теряет потребительские качества и «умирает». Значительное ускорение этого процесса происходит при повышении температуры воды (и параллельно от снижения растворимости кислорода).

Стандарты качества воды определяются технологическими и экономическими возможностями, они отличаются

по районам, причем именно критерии качества воды для разного использования обуславливают специфику стандартов. Водопроводная вода может содержать большие количества идентифицируемых металлов, чем исходная вода, поступающая с глубины 30 м или из природного водоема. Несмотря на первоначальную обработку воды, направленную на улучшение ее качества по металлам, состав воды (например по железу), поступающий по металлическим трубам, может сильно ухудшаться. Расчет соответствия между расходами на очистку и риском загрязнения (при установлении предельно допустимых норм вредных веществ), а следовательно, и расчет эффективности системы очистки воды, должны учитывать также загрязнения, вызванные самим процессом ее очистки и доставки.

Первичная стадия очистки сточных вод проводится механическим способом, вторая стадия – это уже биологическая очистка с использованием активного ила. Для третьей стадии очистки существуют технологически отработанные биологические методы, например, от загрязнения фосфором – это осаждение последнего солями железа или алюминия, но оба эти металла, могут в свою очередь загрязнять воду. Разработаны следующие методы обработки сточных вод очищаемых промышленных стоков: флотация, флокуляция, отгонка, анодное окисление, адсорбция на активированных углях или искусственных смолах, ионный обмен, электролиз и обратный осмос. Состав природных подземных вод оказывает значительное влияние на миграцию металлов, поскольку в водах различного химического состава изменяется сама растворимость многих соединений тяжелых металлов-загрязнителей (табл. 13).

Таблица 13  
Диапазон содержания тяжелых металлов  
в подземных водах различного стока

Тип подземных вод	Mn	Cu	Fe	Al
до 1 г/л (смешанных М)	до первых единиц			
до 25 г/л $\text{HCO}_3\text{ClNa}$	0,2–5,0	0,2–8,0	0,2–2,0	1,5–35,0
до 150 г/л $\text{ClNa}$	3,7–20	5,2–10,7	2,0–15,0	15–25,0
25 – 250 г/л $\text{ClNaCa}$	4,5–18	5,0–97,0	3,4–40,0	12–32,0
70 – 300 г/л $\text{ClNaCa}$	2,3–28	0,2–29,0	3,4–214	13,5–32,0
300 г/л $\text{ClCaNa}$	0,0–5,0	0,8–18,0	0,5–6,2	0,5–5,0

Тяжелые металлы антропогенного происхождения могут мигрировать на значительные расстояния и в глубокие водоносные горизонты.

В самом общем виде процессы распространения тяжелых металлов в подземных водах делятся на 3 типа: массоперенос, массообмен и смешение. В пределах участков, занятых источниками загрязнения, одновременно проявляются все три типа, но на участках, где источник загрязнения отсутствует, преобладают два первых. Сорбционные процессы интенсивнее идут на глинистых минералах (благодаря большой внешней поверхности породы), и для глин характерны следующие ряды: ртуть > медь > свинец, цинк > скандий > натрий. Однако наиболее эффективными сорбентами для тяжелых металлов являются все же цеолиты: за период в тридцать лет образцы могут поглотить: медь — до 280, цинк — до 250, свинец — 150000, марганец — 3900 мг/100 г цеолита.

Металлы в гидросфере концентрируются главным образом в придонном осадке и биоте, тогда как в самой воде они остаются лишь в сравнительно небольших концентрациях. Так, планктон концентрирует свинец в 12000 раз, кобальт — в 16000 раз, а медь — в 9000 раз и более. Концентрация металлов в осадке на дне может быть на много порядков выше, чем в воде, например, для ртути, которая (при концентрации в воде 0,1–3,6 мкм) находится в основном в придонном осадке толщиной всего 100–150 мкм.

Тяжелые металлы попадают в гидросферу не только в результате прямого сброса, но и за счет атмосферных осадков. Выброс в атмосферу и последующий перенос в гидросферу в большинстве случаев не учитывается, считается, что он пренебрежительно мал. Между тем концентрация свинца в поверхностных водах северной части Атлантики за последние несколько десятилетий возросла с 0,01 до 0,09 мкг/л, а это значительный вклад в общее загрязнение гидросферы тяжелыми металлами.

*В условиях активной антропогенной деятельности загрязнение природных пресных вод именно тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Для тяжелых металлов в воде не существует надежных механизмов самоочищения: тяжелые металлы лишь перераспределяются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различ-*

*ными живыми организмами и повсюду оставляя видимые и крайне нежелательные последствия.*

Тяжелые металлы попадают в природные воды не только с использованными промышленными, но и с дождевой водой, фильтрующейся через отвалы, особенно при авариях различных химических установок и хранилищ. Для подземных вод негативное влияние имеет еще и закачка промтов в скважины, шахты и шурфы. В конце концов загрязненные металлами воды могут стекаться в открытый водоем и через «окна» в водоупорном слое проникать в водоносный горизонт. Имеет место и обратный процесс, когда тяжелые металлы мигрируют с подземными водами и через такие же «окна» попадают в поверхностный водоем. В настоящее время океаны и моря играют роль мировых «складов», в которые сбрасывается громадное количество отходов, в том числе содержащих металл и образующихся в результате активной человеческой деятельности.

Нефть — один из самых опасных загрязнителей океана, равно как пресных водоемов. Она содержит примерно 30 металлов (самые высокие концентрации, порядка долей %, у ванадия и никеля), и только 1 т нефти из одной только нефтескважины способна покрыть тонким слоем площадь моря в 1200 га! Нефтяная пленка не пропускает солнечные лучи и замедляет образование кислорода в воде, поэтому за последние 20 лет численность живых организмов в Мировом океане сократилась на 20–30%. Нет необходимости перечислять уже описанные в литературе крупные нефтяные катастрофы, и с уверенностью можно сказать, что загрязнение океана растет пропорционально увеличению перевозок нефти. Загрязнение нефтью приводит к серьезному нарушению биологического равновесия в океане. Например, личинки некоторых морских рыб не могут сделать первый глоток воздуха, так как нефтяная пленка покрывает водную поверхность; гибнут птицы, опускающиеся на воду, покрытую нефтью. Как писал Тур Хейердал, «государства могут поделить между собой сушу, но воздушный и водный океаны, которые всегда в движении и без которых невозможна жизнь, вечно будут всеобщими для всего человечества».

В последнем столетии потребность городов в воде увеличилась по самым скромным подсчетам в 10 раз. Современ-



ный город потребляет в расчете на одного человека 300–500 л воды ежедневно, что в 20 раз (особенно в России) превосходит минимальную норму, равную 25 л, необходимую для удовлетворения нужд человека. К тому же потребность в воде растет соответственно увеличению числа жителей планеты. За последние 100 лет расход воды в таких больших городах, как Париж, Рим, Москва, Берлин, Нью-Йорк, увеличился более чем в 100 раз, и к 2000 г. среднегодовое потребление воды на одного жителя в США возросло до 2,5 млн. л, а в СНГ – даже до 3 млн. л.

Большим потребителем пресной воды является сельское хозяйство, поскольку в настоящее время орошается более 200 млн. га земли. Орошаемый гектар земли ежесекундно «выпивает» 1 л воды; 1 га кукурузы за вегетационный период потребляет 3 млн. л воды, 1 га капусты – столько же, а 1 га ржи – от 12 до 30 млн. л воды. Мировое потребление воды к 2000 г. составило около 16 млрд. л, т.е. 70% разведанных запасов всей пресной воды. Водный дефицит необходимо восполнять, и прежде всего, за счет опреснения морской воды. Интенсивная и во многом неразумная деятельность человека продолжает загрязнять металлами не только моря и океаны, но и все имеющиеся источники пресной воды. Сейчас уже трудно найти источники чистой воды, так как она вся загрязнена нефтью и ее продуктами, металлическими ядами (олово, свинец, кадмий, ртуть), различными органическими компонентами, способными взаимодействовать с металлами с образованием комплексов и других опасных соединений. Известно, что для гидробионтов при концентрациях, превышающих ПДК, наибольшей токсичностью обладают свободные гидратированные ионы  $M(OH)_x$  и некоторые комплексы, а для металлов, подвергаемых процессу метилирования (ртуть, свинец, олово и др.), еще и металлорганические соединения. Ниже, в качестве примера приведены данные только о «судьбе» двух металлов в воде.

**Медь.** Содержание меди в земной коре относительно невелико, она нередко встречается как в самородном состоянии, так и в виде сульфидов. В поверхностных пресных водах количество меди колеблется в пределах от нескольких единиц до десятков и даже сотен микрограммов на 1 л. За всю историю существования человечества добыто громадное

количество меди (около 307 млн. т), из них порядка 80% пришлось на XX столетие. Сейчас поступление меди в атмосферу вместе с разнообразными аэрозолями составляет примерно 75000 т/год, из них 75% имеют антропогенное происхождение. Медьсодержащие аэрозоли распространяются на большие расстояния, постепенно выпадая вместе с осадками на земную поверхность; около 17 тыс. т меди, находившейся в отвалах, ежегодно выносятся в океаны.

Количество меди, связанной с твердыми частицами, может достигать 97% от общего ее содержания в речной воде. Около  $6,3 \times 10^6$  т ежегодно попадает в океан, из них 1% – в растворенной форме, 6% – в форме гидроксидов, 4,5% – в органической форме, 85% – с твердыми частицами, 3,5% – на взвешенных частицах. Темп сорбции меди зависит от количества глинистых частиц и железомарганцевых оксидов, pH среды, жесткости воды, от присутствия поверхностно-активных веществ. Содержание растворенных форм меди в незагрязненных пресных водах обычно колеблется от 0,5 до 1,0 мкг/л, но чудовищные концентрации меди (до 500–2000 мкг/л) характерны для всех горнорудных районов. Повышение содержания меди ( $\geq 1000$  мкг/кг) в донных отложениях водоемов часто связано именно с влиянием сточных вод рудников, поскольку незагрязненные пресные донные отложения содержат не более 20 мкг/кг меди на 1 кг сухого веса. Если говорить о токсичности, то медь не является острой токсичной для человека, хотя в некоторых случаях хронический избыток или недостаток ее в организме может вызвать интоксикации; мутагенные и канцерогенные свойства у меди пока не установлены.

**Цинк.** Этот металл принадлежит к числу широко распространенных в природе элементов, содержание его в земной коре составляет  $(1,0–2,0) \times 10^{-2}\%$  (по массе). Цинк образует комплексы разнообразной прочности, и среди малорастворимых соединений цинка гидрокарбонат  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  является наиболее устойчивой твердой фазой в насыщенных воздухом водах.

Цинк – элемент, жизненно необходимый для млекопитающих. Он входит в состав целого ряда ферментов, играет важную роль в синтезе нуклеиновых кислот ДНК и РНК. Широко применяется в технике, и по масштабу производства

(63 млн. т за последние 10 лет) занимает 4-е место вслед за сталью, алюминием и медью, а по содержанию в поверхностных водах находится на 2-м месте после марганца. В речных водах его концентрация колеблется в широких пределах — от нескольких микрограммов до десятков и (реже) сотен мкг/л. В загрязненных тяжелыми металлами водах, например, в озерах, расположенных в зоне влияния заводов по выплавке свинца, концентрация растворенного цинка превышена, а в реках, протекающих вблизи рудников, содержание его уже превышает 3000 мкг/л. Антропогенное поступление цинка в окружающую среду сильно превышает природное его содержание.

Токсичность цинка во многом определяется присутствием примесей других тяжелых металлов, особенно кадмия, повышенная аккумуляция которого может приводить к недостатку цинка в организме, что проявляется в подавлении ферментативных реакций. Избыток цинка сказывается на увеличении выработки молочной кислоты и, как следствие, повышении pH крови и нарушении функции почек.

Очистку сточных вод от тяжелых металлов подразделяют на деструктивную и регенеративную, и по первому методу, например, очищают промстоки от  $As^{3+}$  природным пирозитом, переводя его в менее токсичный  $As^{5+}$ . Если сточные воды содержат легковосстанавливаемые металлы, то используют восстановительную деструкцию, например, для удаления из сточных вод хрома, ртути и мышьяка. Так, токсичный  $Cr^{6+}$  восстанавливают сульфатами и сульфитами до менее токсичного  $Cr^{3+}$  с последующим осаждением в виде  $Cr(OH)_3$ . Ртутьнеорганические соединения в стоках сравнительно легко восстанавливаются сульфидами и сероводородом до металлической  $Hg^0$ . Процессы катодного восстановления используют для извлечения из стоков и тяжелых (свинец, ртуть, хром, олово), и редких металлов. Регенеративные методы, естественно, более желательны, нежели деструктивные, зато они требуют более трудоемких и дорогостоящих операций, а потому в нашей стране используются мало.

Итак, ионы металлов являются неизменными компонентами всех вод. В зависимости от условий среды (pH, окислительно-восстановительного потенциала, наличия органических лигандов) они существуют в разных степенях окисления

и входят в состав самых разнообразных соединений. Комплексные формы меди, кадмия, ртути, свинца менее токсичны, нежели свободные металлы, а токсичность взвешенных форм свинца, меди и никеля во многом определяется особенностями их поглощения биотой. Поэтому для понимания факторов, которые регулируют концентрацию тяжелых металлов в природных водах, их биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла. Однако определение формы металлов в природных водах представляет большие трудности — из-за их малой абсолютной концентрации и большого разнообразия комплексных форм. Используются различные методы с разной чувствительностью и селективностью. Одни методы (атомно-абсорбционные, эмиссионно-спектральные, нейтронно-активационные) позволяют измерять валовую концентрацию металла, другие (полярографические, потенциометрические, кинетические) — концентрацию отдельных форм металлов. Поэтому для оценки содержания этих металлов в водной среде применяют совокупность различных методов. Взвешенные формы обычно относительно просто выделяют центрифугированием при 7–8 тыс. об/мин либо фильтрацией через мембранный фильтр с диаметром пор 0–0,5 мк.

Ниже представлены максимально реализуемые концентрации акваионов наиболее распространенных металлов в природных водах для разных состояний окисления и при нейтральном среднем (для пресных вод) значении pH 7,6.

Металл в окисленной/восстановленной форме	Концентрация, г/ион/л
$Cu^{2+}/Cu^{1+}$	$10^{-7}/10^{-8}$
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$10^{-19}/10^{-2}$
$Mn^{3+}/Mn^{2+}$	$10^{-17}/10^{-1}$
$Co^{3+}/Co^{2+}$	$10^{-25}/10^{-8}$
$Cr^{3+}/Cr^{2+}$	$10^{-11}/10^{-7}$

При снижении pH водной среды, например, под действием кислотных дождей или промышленных выбросов концентрация многозарядных ионов резко возрастает. Так, при pH 5, когда погибают почти все виды беспозвоночных, предельные концентрации растворенных форм ртути, олова,

алюминия, хрома достигают соответственно  $10^{-8}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$  г-ион/л. Значения pH немаловажны и для нетоксичных металлов в водной среде, таких как распространенное железо. Например, соединения  $\text{Fe}^{3+}$  термодинамически более устойчивы и при pH 4,5–5 в водной среде они находятся преимущественно в форме гидроксокомплексов  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , а при pH 6 – уже в форме трис-гидроксокомплексов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Итак, формы ионов тяжелых металлов в водной среде значительно разнообразнее по сравнению с другими средами, и набор химических их превращений тоже шире в водной среде. Следовательно, очистка воды от избытка тяжелых металлов требует больших затрат сил и времени и, главное, понимания законов химической экологии, которые зачастую вовсе не учитываются.

### Тяжелые металлы в почве и растительности

В экосистемах Земли нельзя выделить более важные или менее значимые составные части, так как нормальное функционирование их возможно только в сбалансированном взаимодействии всех составляющих. Однако в нашей жизни имеет единственное звено, заботясь о котором, можно не потерять надежду на выживание человечества. Это звено – почва, ее природный пласт. Тонкий, всего в несколько сантиметров, этот пласт кормит нас, и, разрушив его, мы погубим все живое. Техногенное загрязнение почвы приводит не только к потере ее плодородия и уменьшению формирующейся в ней биомассы, но и последующему загрязнению других компонентов экосистем – через водные потоки и пищевые цепи, а это в конечном итоге отрицательно сказывается на качестве жизни человеческого общества в целом. Надо, чтоб морской сигнал SOS зазвучал в тех же регистрах и на суше.

В природе отсутствуют альтернативные ей ресурсы, использование которых позволило бы полностью удовлетворять первостепенные нужды человека. Почва, являясь составной частью литосферы, играет роль базиса всех наземных и пресноводных экосистем как естественных, так и антропогенных, и в сфере деятельности человека она – основное средство производства. «Мы не наследовали землю у наших родителей, а взяли ее в долг у наших детей» – гласит

народная индийская мудрость. Самая уязвимая часть Земли – наиболее активная ее верхняя оболочка, находящаяся на границе раздела атмосфера–литосфера, где протекают все жизненно важные процессы и реализуется уникальное свойство почвы – плодородие. Именно она подвержена воздействию различного рода загрязнителей, поступающих из атмосферы, поверхностных стоков и подпочвенных подземных вод. Примером может служить воздействие на почву автомобильного выхлопа, свинца, содержащегося в этилированном бензине (рис. 7). В 200-метровой зоне вдоль автостреды количество токсичного для всех живых организмов свинца превышает ПДК, и использование растений в пищу или на корм скоту с этих участков может привести к свинцовому отравлению. Уменьшение свинцового загрязнения почв вдоль автострад возможно только посредством снижения (или полного отказа) процента тетраэтилсвинца в качестве добавки к бензину. Сжигание растительной массы на загрязненных участках не дает положительного эффекта, так как оксиды свинца остаются в золе. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но как трудно и медленно из них удаляются! Период полуудаления (распада) из почвы цинка составляет приблизительно 500 лет, кадмия – 1100 лет, меди – 1500 лет, свинца – несколько тысяч лет.

*Для восстановления плодородия почвы, загрязненной попавшими в нее металлами, на практике используются только две химические реакции:*

- *выщелачивание легкоподвижных и потому удаляемых металлов, например кадмия и кобальта;*
- *перевод металла в почве в его трудноподвижную форму, например в случае загрязнения хромом.*

*Но универсальной методики очистки почвы нет и не будет, ибо «химическое действие» по удалению тяжелого металла всегда будет зависеть от характера данной почвы, ее свойств и степени загрязнения, от реакции произрастающих на ней растений и многих других факторов.*

Значительным источником загрязнения почвы тяжелыми металлами являются удобрения, изготовленные из шламов промышленных и канализационных очистных сооружений, содержащие, как правило, кадмий, свинец, ртуть и дру-

гие токсичные металлы. Поэтому такие удобрения из шламов должны регулярно контролироваться на содержание в них, по крайней мере, 10 наиболее токсичных металлов (кадмия, мышьяка, ртути, свинца, хрома, ванадия, никеля, бериллия, олова, молибдена) и только потом могут быть использованы в качестве удобрений.

В настоящее время у нас в стране практически отсутствует достоверная, доступная и понятная населению информация о загрязненности конкретных участков сельскохозяйственных угодий теми или иными техногенными веществами, а также о степени опасности выращивания продовольственной продукции на такой почве. Землепользователи не имеют картограмм загрязненности почв, а проводимая экологами оценка носит локальный характер и не направлена на практическое использование. Более того, в стране до сих пор нет общеприменимой «Концепции охраны и рационального использования почвенных ресурсов».

Все компоненты экосистем, включая почвы, растения, животных и человека, содержат фоновые количества тяжелых металлов, не оказывающие отрицательного влияния на нормальное функционирование каждого отдельного организма и системы в целом. Превышение естественного уровня концентрации тяжелых металлов в живых организмах приводит к нарушению метаболизма, вызывая у человека и животных ряд заболеваний. При естественной (фоновой) концентрации тяжелые металлы в почве прочно связаны с ее составными частями, труднодоступны для растений и не оказывают вредного воздействия, но как только условия позволяют токсичным металлам перейти в почвенный раствор, появляется прямая опасность загрязнения (и почвы, и всех других компонентов экосистемы). Наибольшей способностью удерживать тяжелые металлы в связанном состоянии, препятствовать их переходу в почвенный раствор и поглощению растениями обладают тяжелые суглинистые, высокогумусные, хорошо дренированные почвы с нейтральной реакцией. Легкие по механическому составу, а также кислые, переувлажненные и малогумусные почвы малоустойчивы к загрязнению тяжелыми металлами. Уникальная по прошлым и довольно заурядная по сегодняшним временам проблема – это восстановление плодородия почвы, испорченной попавшими

в нее металлами (такое ее загрязнение весьма устойчиво). Здесь так же, как и в гидросфере, для очистки используются две химические реакции: выщелачивание или связывание тяжелых металлов.

За вторую половину XX в. поверхность нашей планеты претерпела большие изменения, чем за всю предыдущую историю человечества! Только в России и СНГ площадь нарушенных земель достигает 2 млн. га. Основными причинами этого являются добыча торфа, цветных металлов, нерудных ископаемых, угля, нефти. Это отчуждение земельных участков под промобъекты и отвальные площадки, загрязнение прилегающих территорий (еще и воздушного и водного бассейнов), изменение гидрогеологических условий в данном районе, сейсмические нарушения и многое другое. В почвенных институтах разных стран (Институт «Боденкультур» в Австрии, Институт почвоведения в Польше, Институт им. В.В. Докучаева в России) разработаны и внедрены в практику следующие методы отбора и анализа проб перед началом восстановительных работ: складирование или нанесение гумусового слоя на отработанные участки рудника или карьера, биологическая водная и лесная рекультивация, добавка почвообразующих пород. И при правильно выбранной технологии можно достигнуть полного возвращения нарушенных земель в хозяйственную деятельность за несколько лет. В настоящее время площадь рекультивированных земель в Российской Федерации составляет только порядка 1/3 от общей площади нарушенных. А, например, японцы используют метод снятия (до 0,4 м) верхнего слоя почвы и захоронения его в горах – это, конечно, капитальная очистка но обходится она весьма дорого.

Что касается химической характеристики почвы, то ее компоненты могут существенно различаться по своему составу. Хотя кварц (песок), глина и частично известняк – основные минеральные составляющие почвы, именно количество глинистых минералов в значительной мере определяет ее характер. Взаимодействие твердых минералов и воды (в их порах и капиллярах) определяет перенос растворенных в воде металлов и органических веществ. Гумус (по Бреди) – это устойчивая смесь темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из остатков разложив-

шихся растений, животных и микроорганизмов, минеральных солей. Своеобразные физико-химические свойства делают гумус важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие, он также служит источником микроудобрений для растений. Кроме того, гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии.

Рассмотрим загрязнение почвы некоторыми тяжелыми металлами. Повышенная концентрация свинца чаще всего вызвана поглощением его из атмосферы – за счет выхлопных газов автомобилей или внесением компостных удобрений с металлами. Мышьяк находится во многих естественных почвах в низкой концентрации 10 млн.<sup>-1</sup>, однако его содержание может сильно возрастать; так, повышение концентрации до 120 млн.<sup>-1</sup> было отмечено в почвах фруктовых садов и огородов как следствие применения запрещенного теперь пестицида – арсената свинца. Ртуть обычно в почвах содержится в количестве от 90 до 250 мг/га; но из-за «ртутного» протравливания зерна она может достигать 5 г/га, еще примерно такое же количество ртути попадает в почву с дождями и снегом. Особенно чувствителен к перечисленным тяжелым металлам небольшой гумусовый плодородный слой почвы, интенсивно их накапливающий.

Наибольший урон земельным ресурсам наносят загрязнения почвенного покрова токсикантами промышленного производства. В 1993 г. в России насчитывалось около 74 млн. га почв, загрязненных промышленными токсикантами (без учета радиоактивных осадков), в том числе тяжелыми металлами и нефтепродуктами, тоже содержащими эти металлы. Регионами наибольшего техногенного загрязнения являются густонаселенные районы центра России, Северного Кавказа, Центральных черноземных областей, Среднего и Нижнего Поволжья. Количество токсичных металлов в почвах ряда районов превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) в 5–7 раз, а в некоторых местах даже достигает 100 и более ПДК, как это следует из данных для почв Московской области (табл. 14).

Таблица 14  
Тяжелые металлы в гумусовом горизонте почв Московской области

Металл	Содержание, мг/кг		
	максимальное	фоновое	ПДК
Стронций	6000	100	500
Марганец	15000	540	500
Свинец	15000	130	10
Цинк	4000	35	50
Никель	450	52	50
Молибден	1000	5	2
Кобальт	400	8	5
Ванадий	500	82	100
Хром	1000	72	50
Олово	1000	5	5
Медь	1000	51	20
Висмут	15	1,3	5
Ртуть	2,5	0,01	0,1
Серебро	30	0,1	1
Кадмий	100	–	0,5
Мышьяк	1500	–	0,1
Сурьма	100	–	10

Поскольку основными источниками поступления техногенных загрязнителей в почву являются выбросы и отходы промышленности (металлургических и химических комбинатов, нефте- и угледобывающих предприятий и т.п.), то максимальному загрязнению, естественно, подвергаются почвы, непосредственно прилегающие к этим источникам загрязнения. Повсеместно можно видеть земельные участки, используемые для выращивания продовольственных и кормовых культур или для выпаса скота вблизи промышленных предприятий, автодорог и других источников техногенного загрязнения почв. Среди загрязнителей промышленного происхождения наиболее массовыми являются тяжелые металлы с плотностью большей, чем у железа.

Сильное колебание природных концентраций тяжелых металлов обуславливает трудности при оценке (естественный фон обычно неизвестен) повышения исходной их концентрации за счет деятельности человека.

*Тяжелые металлы особенно опасны тем, что обладают способностью накапливаться, образуя высокотоксичные*

металлосодержащие соединения, и потом вмешиваться в метаболический цикл живых организмов. Быстро изменяя свою химическую форму при переходе из одной природной среды в другую, они не подвергаются биохимическому разложению, но вступают в химические реакции друг с другом и неметаллами. Кроме того, тяжелые металлы являются катализаторами известных (и неизвестных) химических реакций, в том числе и протекающих в почвах. Почва в свою очередь не только накапливает металлические загрязнения, но выступает как природный переносчик их в атмосферу, гидросферу и живую материю.

Понятно, что самое главное в жизни растительного мира — это взаимодействие химических элементов. Сбалансированность химического состава живых организмов — основное условие их нормального роста и развития, при этом имеет значение как недостаток, так и избыток металлических элементов. Взаимодействие может быть антагонистическим и синергическим, и именно несбалансированные реакции могут служить причиной химических стрессов у растений. Антагонизм возникает в тех случаях, когда совместное физиологическое действие двух (или более) ионов металлов меньше суммы действия каждого взятого в отдельности; синергизм, напротив, возникает, когда совместное действие двух (или более) ионов металлов больше такой суммы. Оба эти взаимодействия можно, скорее всего, связать со способностью одного из металлов ослаблять (ингибировать) или, напротив, усиливать (стимулировать) поглощение растением других металлов.

Эти процессы зависят от многих факторов, и их механизмы еще до конца непонятны (например, для кальция, фосфора и магния как главных антагонистов в отношении обмена многих микроэлементов). Взаимодействия, наблюдаемые в самих растениях, иногда проявляются как раз в присутствии железа, марганца, кобальта, цинка — ключевых элементов физиологии растений. При антагонистических отношениях к этой четверке металлов часто добавляются хром и селен; синергическое взаимодействие здесь наблюдается крайне редко.

Откуда растения берут тяжелые металлы? Главный источник — это их питательная среда, т.е. растворы из почвы.

Поглощение ионов металлов корнями растений может быть неметаболическим и метаболическим. В первом случае идет диффузия ионов из почвы в корень, а во втором — на биологический процесс уже необходимы затраты энергии самого растения. Поглощение металлов листьями (фолиарное) тоже имеет практическое значение, особенно при внекорневой подкормке, например, железом, марганцем, цинком, кобальтом, медью. Затем они переносятся в другие части растительной ткани и в корни (где избыточное количество металла идет в запас), а часть металлов из листьев вымывается дождем.

Около десятка металлов принято считать жизненно необходимыми для растений (K, Na, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn), еще несколько металлов необходимы только некоторым видам растений (Li, Ni, Al, V). Ионы всех этих металлов участвуют в ключевых метаболических процессах, таких как дыхание, фотосинтез, фиксация азота, ассимиляция серы. Они активизируют ферменты, входят в систему переноса электронов, а также катализируют изменение степени окисления металла в реакциях обмена веществ. Некоторые металлы — кобальт, марганец, медь, молибден, алюминий — выполняют специфические функции в защитных механизмах у морозостойких или у засухоустойчивых разновидностей растений. Просто поразительно, как сильно зависят растения от недостатка иона металла или от избыточной его дозы!

Металлы поступают в растительное царство отовсюду: из почвы, атмосферы и гидросферы. Растения могут быть пассивными и выступать коллекторами металлов, а также и обеспечивать движение металлов в биосфере посредством биохимических и физиологических реакций. И форма нахождения металла в растительной ткани (коллоиды, соли, комплексы), как и в почве, играет решающую роль в самом акте переноса металла в другие живые организмы. Рост различных растений с увеличением концентрации металла (в питательном растворе) сначала ускоряется, потом довольно быстро достигает предела, а затем угнетается (рис. 8).

Безусловно, тяжелые металлы, поступая из почвы в растения, неравномерно распределяются в их органах и тканях. Часто корневая система содержит больше цинка по сравнению с надземной, причем накапливается цинк лишь в старых листьях. Листовые овощи содержат его больше, чем



те, которые образуют плоды и корнеплоды; в корнеплодах моркови количество тяжелых металлов (кроме железа) убывает снизу вверх, а железо равномерно распределяется по всему корнеплоду. Цинк и свинец накапливаются в средней части, а медь, марганец, кадмий – в корневой. У свеклы содержание цинка и свинца выше в центральной части корнеплода, а остальных металлов – в нижней. В клубнях картофеля откладывается минимальное количество кадмия, цинка и свинца, а в кожце – повышенное содержание железа, меди и марганца распределяется равномерно. У капусты содержание всех металлов возрастает в 3–5 раз, начиная от внешних листьев к кочерыжке, у кабачка и тыквы в 3/4 плода, примыкающих к плодоножке, накапливается в 1,5–3 раза больше тяжелых металлов, но больше всего их находится в коре и сердцевине плода. Все это связано с кислотностью почвы, и внесение извести на кислых почвах уменьшает накопление тяжелых металлов до безопасных концентраций, поскольку связывает их в труднодоступные для растений соединения. Точные данные о концентрации тяжелых металлов в почве и овощной продукции получают на станциях химизации сельского хозяйства районных и областных центров, а также в лабораториях санэпидемслужбы.

### Наша пища и тяжелые металлы

Если судить о содержимом нашей еды, приготовленной как из растительного, так и животного сырья, только по рекламе, то можно считать, что мы потребляем внутри белки + жиры + углеводы + минеральные соли + витамины + пищевые отдушки. Химический анализ пищевого сырья и готовой пищи показывает, что в их состав входят также чуть ли не все известные металлы, и некоторые из них являются действительно природными, многие считаются индифферентными, могут присутствовать явно токсичные. Содержание в пище тяжелых металлов является в известной мере отражением их распространения в почве (табл. 15).

Таблица 15  
Средняя концентрация металлов [С] в почве, мг/кг

Металл	[С]	Металл	[С]	Металл	[С]
Железо	55000	Кобальт	1–5	Свинец	10
Марганец	5000	Молибден	–	Ртуть	0,3
Хром	3000	Сурьма	6	Скандий	7
Ванадий	20–25	Мышьяк	6	Селен	0,2
Никель	10–80	Барий	500	Серебро	0,1
Цинк	10–100	Бериллий	6	Теллур	10
Медь	2–100	Кадмий	0,06	Олово	10

Ответственным за производство и хранение пищевых продуктов, необходимо строго следить за тем, чтобы в них не было токсикантов-металлов, а необходимые металлы содержались в достаточных (но безопасных) количествах. В продуктах не должно быть металлов, вызывающих нежелательные биохимические процессы, поскольку даже следы тяжелых металлов железа, никеля, меди могут катализировать неизвестные реакции и, следовательно, влиять на фактуру и качество пищи. Не исключена также возможность существенного загрязнения еды из коробок, банок или контейнеров, сделанных из металлических материалов.

Во время переработки растительного сырья и приготовления пищи может появиться нежелательный цвет, например, комплексы меди при нагревании с растительными пигментами окрашивают продукты в сине-зеленые оттенки. По традиции овощи и фрукты готовили ранее в медной посуде, что придавало им зеленоватые, даже черные оттенки (в присутствии следов меди). Ионы железа тоже реагируют с антоциановыми красителями некоторых плодов, давая совсем уже глубоко-черное окрашивание, а шоколадные кремы приобретают серо-зеленый цвет. Алюминий и олово (их до сих пор используют при изготовлении кухонной посуды) тоже могут вызвать потемнение продуктов. Следы меди, железа и других металлов, действуя как катализаторы превращений в растительном сырье, вызывают резкое ухудшение качества готовых продуктов.

За последнюю четверть века неконтролируемое загрязнение пищевых продуктов и напитков ионами токсичных металлов заставило многие страны регулировать предельно до-

пустимую концентрацию ПДК токсичных металлов. В число обязательных металлов, подвергаемых контролю на внутреннем и международном рынке пищевых продуктов, включены 8 наиболее опасных: ртуть, свинец, олово, кадмий, медь, цинк, железо, мышьяк. Но это вовсе не означает, что иные металлы являются совершенно безвредными! Еще, по меньшей мере, такое же количество в определенных концентрациях может представлять реальную опасность для здоровья человека: Bi, Sb, Se, Be, Sr, Cr, Al, Ni.

Если ставить целью снижение вредного воздействия на организм указанных тяжелых металлов, содержащихся в рыбе или мясе, то следует употреблять в пищу их сочетание с овощным гарниром: растительные волокна заметно препятствуют всасыванию тяжелых металлов в кишечнике. Можно вводить в рацион питания антагонисты – для кадмия (ядовитый металл) таковыми являются соли цинка (необходимый металл). Но, облегчив таким образом «борьбу» с одним металлом, мы вмешиваемся в весьма сложный баланс всех прочих металлов! Цинк, например, взаимодействует в организме не только с кадмием, но и с медью, а она в свою очередь со свинцом и т.д. Поэтому неудивительно, что за много лет научных споров о допустимости (или недопустимости) различных сочетаний в разных пищевых продуктах (в том числе металлосодержащих) так и не был найден удовлетворительный ответ (рис. 9).

Для растительных продуктов питания оценка их химического состава основывается на данных о том, какие нежелательные металлы содержатся в исходных природных продуктах; они могут оказаться и обычными составляющими, и загрязняющими. В табл. 16 приведена рекомендуемая пища для полезного баланса тяжелых металлов. Приведем пример «природного» загрязнения. Если зерновые культуры выращивают на полях с высоким естественным содержанием селена Se, то сера S в аминокислотах (цистеин, метионин) замещается селеном, а образовавшиеся «селеновые» аминокислоты вызывают отравление животных и человека. Недостаток молибдена в почве приводит к накоплению в растениях нитратов, а в присутствии природных вторичных аминов и одновременно металлов начинается последовательность реакций, которые могут инициировать у теплокровных разви-

тие раковых заболеваний. Вносят металлы при выращивании (через удобрения) и переработке (различного рода добавки) продовольственных культур, металлы поступают в продукты питания из металлической посуды или из непригодной упаковки. В теперешних рыночных условиях опасность загрязнения пищевых продуктов выросла до колоссальных размеров, и важность их проверки трудно переоценить.

Значение ПСД (предельная суточная доза вредного вещества в пище) – это предельно допустимое количество, обеспечивающее безопасное, не сопряженное с риском для здоровья питание человека. На основе имеющихся в настоящее время данных устанавливают ПСД в мг/кг массы тела человека. Все анализы продуктов питания на содержание остатков металлов проводятся стандартными методами, и для выяснения степени потребления населением вредных веществ анализируются все потребляемые продукты. Главным образом проводится анализ «средней рыночной корзины», контролируют также готовые блюда в ресторанах и столовых. Такого рода анализы позволяют, однако, определить потребление вредных веществ населением лишь в общих чертах, так как до настоящего времени проблема отбора репрезентативных проб в нашей стране не решена. В табл. 17 приведены ПДК тяжелых металлов, содержащихся в продуктах питания.

Сегодня необходимо также и выполнение анализов тканей организма человека с целью выявления уровня потребления вредных веществ с пищей, так как в нескольких видах импортных продуктов, завезенных в Россию в начале 90-х гг., было обнаружено повышенное содержание тяжелых металлов. Сотрудниками Центра сертификации и метрологии Госстандарта России были забракованы по этой причине польская клубника (Hortex), бельгийский замороженный укроп (Ardovires), американские хлопья (General Food Inc.) и многое другое. В результате экспертизы выяснилось, что в этих продуктах значительно превышено содержание кадмия и цинка. К сожалению, в России пока не существует эффективной службы, контролирующей процесс уничтожения некачественных продуктов, и они так или иначе опять попадают на прилавки магазинов и рынков.

Таблица 16

## Пищевые продукты, рекомендуемые для полезного баланса тяжелых металлов

Металл	Лучшие пищевые источники	Роль в поддержании здоровья	Суточная потребность		Симптомы недостаточности	Симптомы избытка
			у мужчин	у женщин		
Алюминий	Следует избегать попадания алюминия в организм	Неизвестно ни одной биологической функции в организме	Нет	Нет	Нет	Возможно, ведет к болезни Альцгеймера
Железо	Субпродукты, нежирное мясо, сардины, яичный желток, огородная зелень	Входит в состав гемоглобина и многих ферментов, связанных с получением энергии	8,7 мг	14,5 мг	Одышка, усталость, железодефицитная анемия, сниженная устойчивость к инфекции	Отравление железом встречается редко
Марганец	Орехи, каши, коричневый рис, бобовые и хлеб из непросеянной муки	Важный компонент многих ферментов, участвующих в формировании костей и соединительной ткани	1,4 мг	1,4 мг	Симптомы неизвестны	Отсутствуют: избыток марганца легко выводится из организма

Продолжение табл. 16

Металл	Лучшие пищевые источники	Роль в поддержании здоровья	Суточная потребность		Симптомы недостаточности	Симптомы избытка
			у мужчин	у женщин		
Медь	Субпродукты, раки и моллюски (особенно устрицы) орехи и семечки, грибы, какао	Необходима для роста костей и формирования соединительной ткани. Способствует усвоению железа из пищи. Входит в состав многих ферментов, нейтрализующих свободные радикалы	1,2 мг	1,2 мг	Дефицит встречается редко и обычно наблюдается только у недоношенных младенцев	Попадание в организм большого количества меди маловероятно
Молибден	Субпродукты (особенно печень), дрожжи, бобовые, неочищенные крупы и зелень	Важный компонент ферментов, участвующих в синтезе ДНК и РНК; защищает зубы от разрушения	50–400 мкг	50–400 мкг	Недостаточность практически неизвестна	Подавляет усвоение меди

Металл	Лучшие пищевые источники	Роль в поддержании здоровья	Суточная потребность		Симптомы недостаточности	Симптомы избытка
			у мужчин	у женщин		
Селен	Мясо и рыба, молочные продукты, например, масло, бразильский орех, авокадо и чечевица	Антиоксидант: защищает клетки от повреждения свободными радикалами	75 мкг	60 мкг	Дефицит встречается редко; может замедлить рост, задержать половое созревание	Облысение, депигментация, утомляемость
Хром	Красное мясо и печень, яичный желток, морепродукты, крупы из цельных зерен и сыр	Важен для регуляции уровня сахара в крови; участвует в регуляции уровня холестерина в крови	25 мкг	25 мкг	Может вызвать непереносимость глюкозы и повышенный уровень холестерина в крови	Негативные симптомы неизвестны
Цинк	Устрицы, красное мясо, арахис и семечки подсолнечника	Важен для роста, размножения и иммунитета. Способствует работе многих ферментов	9,5 мг	7 мг	Потеря аппетита; у подростков замедленный рост и развитие	Избыток маловероятен, если не допускать передозировок искусственных препаратов

Таблица 17

ПДК тяжелых металлов в продовольственном сырье и продуктах, мг/кг

Пищевые продукты	Свинец	Кадмий	Мышьяк	Ртуть	Медь	Цинк
<i>Хлебобулочные и кондитерские изделия</i>						
Зерновые	0,5	0,1	0,2	0,03	10	50
Зернобобовые	0,5	0,1	0,3	0,02	10	50
Крупы	0,5	0,1	0,2	0,03	10	50
Мука, кондитерские изделия	0,5	0,1	0,2	0,02	10	0
Хлеб	0,3	0,05	0,1	0,01	5	25
Бараночные и сухарные изделия	0,5	0,1	0,2	0,02	10	30
Отруби пшеничные	1	0,1	0,2	0,03	20	130
Соль поваренная	2	0,1	1	0,01	3	10
Крахмал	0,5	0,1	0,1	0,02	10	30
Сахар-песок	1	0,05	0,5	0,01	1	3
Пектин	1	0,1	0,5	0,1	10	30
Желатин	2	0,03	1	0,05	15	100
Орехи (ядро)	0,5	0,1	0,3	0,03	20	50
Конфеты	1	0,1	0,5	0,01	15	30
Какао-порошок и шоколад	1	0,5	1	0,1	50	70
Печенье	0,5	0,1	0,3	0,02	10	30

Продолжение табл. 17

Пищевые продукты	Свинец	Кадмий	Мышьяк	Ртуть	Медь	Цинк
<i>Молочные изделия</i>						
Молоко, кисломолочные изделия	0,05	0,03	0,05	0,05	1	5
Молоко консервированное	0,3	0,1	0,15	0,015	3	15
Молоко сухое	0,05	0,03	0,05	0,005	1	5
Сыры, творог	0,3	0,2	0,2	0,03	4	50
Масло сливочное, жиры животные	0,1	0,03	0,1	0,03	0,5	5
Казеин	0,3	0,2			4	50
<i>Растительные продукты</i>						
Масло растительное	0,1	0,05	0,1	0,05	1	5
Мargarин и кулинарные жиры	0,1	0,05	0,1	0,05	5	10
Овощи свежие и свежемороженые	0,5	0,03	0,2	0,02	5	10
Фрукты, ягоды свежие и свежемороженые	0,4	0,03	0,2	0,02	10	10
Грибы свежие, консервированные и сухие	0,5	0,1	0,5	0,05		20
Чай	10	1	1	0,1	100	10
Консервы овощные в стеклянной таре	0,5	0,03	0,2	0,02	5	10
Консервы овощные в металлической таре	1	0,05	0,2	0,02	5	10
Консервы фруктовые, ягодные и соки в стеклянной таре	0,4	0,03	0,2	0,02	5	10
Консервы фруктовые, ягодные и соки в металлической таре	1	0,05	0,2	0,02	5	10
Овощи сушеные	0,5	0,03	0,2	0,02	5	10
Фрукты и ягоды сушеные	0,4	0,03	0,2	0,02	5	10
Специи и пряности	5	0,2	5,0			

Продолжение табл. 17

Пищевые продукты	Свинец	Кадмий	Мышьяк	Ртуть	Медь	Цинк
<i>Мясные продукты</i>						
Мясо и птица (свежие и мороженые)	0,5	0,05	0,1	0,03	5	70
Колбасы вареные из мяса и птицы	0,5	0,05	0,1	0,03	5	70
Консервы из мяса и птицы в стеклянной, алюминиевой и цельнотянутой жестяной таре	0,5	0,05	0,1	0,03	5	70
Консервы из мяса и птицы в сборной жестяной таре	2	0,1	0,1	0,03	5	70
Почки и продукты их переработки	1	1	1	0,2	20	100
Яйца	0,3	0,01	0,1	0,02	3	50
Яичный порошок	3	0,1	0,5	0,1	15	200
<i>Рыбные продукты</i>						
Рыба свежая и мороженая пресноводная:						
хищная	1	0,2	1	0,6	10	40
нехищная	1	0,2	1	0,3	10	40
Рыба свежая и мороженая морская	1	0,2	5	0,4	10	40
Рыба тунцовая свежая	2	0,2	5	0,7	10	40
Рыба консервированная в стеклянной таре:						
пресноводная	1	0,2	1	0,3	10	40
морская	1	0,2	5	0,4	10	40
тунцовая	2	0,2	5	0,7	10	40

Достаточное внимание к проведению анализа и выполнению «металлических» норм для нашей пищи вовсе не гарантирует ее безопасность для человеческого здоровья. Не защищает нас от потребления запрещенных продуктов и спецмаркировка на продуктах питания. Понятно, что установление норм качества продуктов питания находится в неразрывной связи с системой их снабжения, а также с глобальным объемом их производства. Качество питания в целом и степень его загрязнения (отражаемого ПДК) являются ключевыми вопросами и для экологов-химиков, и для пищевиков-экономистов (табл. 17).

#### Тяжелые металлы в домашней и рабочей обстановке

Всякому живому существу от природы дан спасительный страх, он заставляет его избегать тяжелых ситуаций. Однако неблагоприятное экологическое воздействие чаще всего нельзя увидеть, а раз человек не воспринимает опасность своими органами чувств, то он и не боится ее, тем более если она подстерегает его в собственном доме. Речь идет о «домашней экологии». В этом словосочетании присутствует некая тавтология: *ойкос* — по-греч. дом, место, где ты живешь, и... *логия* — наука об отношениях организмов и образуемых ими сообществ между собой и окружающей средой. Понятно, что здесь речь идет об окружающей нас среде, об ее опасностях, о том, как избежать последних — и дома, и на работе.

До недавнего времени мало кто представлял себе, как много надо знать о разнообразных рисках проживания в доме. Оказалось, что важнейший источник влияния на наше здоровье — качество окружающей среды в собственной квартире! Как известно, членами семьи с наиболее уязвимой иммунной системой являются дети, старики и, разумеется, больные люди, так как именно они проводят большую часть времени дома.

Статья 42 Конституции РФ гарантирует право на достоверную информацию об окружающей нас среде. Но такого рода информацию мы должны добывать сами, должны знать, что неблагоприятно для жизни в нашем доме, обнаружить

это и попытаться устранить. По статистическим данным объединения «Экологическая безопасность», 90% квартир в больших городах требуют устранения сразу нескольких факторов экологического риска — и химических, и физических. Что касается воды, поступающей к нам по водопроводу, то в ней присутствуют оксиды тяжелых металлов и другие неорганические взвеси, попадая в нее не из водохранилища, а по пути следования по изношенным трубам. В связи с этим степень загрязнения водопроводной воды в различных районах города неодинакова. В большинстве случаев воду перед употреблением кипятят (это освобождает ее от микроорганизмов, но отнюдь не от тяжелых металлов или нефтепродуктов), иногда ее вымораживают, сливая незамерзшую часть (это тоже не гарантирует полной очистки). Во многих семьях используют бытовые фильтры, но не все фильтры справляются со своей задачей, а неправильно подобранный фильтр может создать лишь иллюзию очистки воды (например, от тяжелых металлов) и тем самым принести вред. Фильтры на водопроводном кране могут очистить питьевую воду от тяжелых металлов только если они доброкачественные. Нельзя употреблять для питья воду из крана с горячей водой, так как это не питьевая, а техническая вода.

Что касается качества воздуха в нашем доме, то оно, естественно, зависит от района проживания, от уличной окружающей среды, от того, как часто проветривается помещение. В воздухе наших квартир обнаруживаются пары одного из самых токсичных металлов — ртути (например, в помещении был когда-то разбит термометр или тонометр). Может оказаться и свинец из запрещенных, но все еще применяемых добавок к бензинам; его оксиды проникают в квартиру с расположенной под окнами автомагистрали. Подоконники, стены и другие строительные конструкции могут содержать радиоактивные тяжелые металлы, попавшие туда из карьеров при изготовлении.

Обо всем этом надо осведомиться и при проживании, и при переезде на новую квартиру, в то время как чаще интересуются близостью метро, высотой потолка, но не интенсивностью автотранспорта на улице или величиной автостоянки во дворе. Именно поэтому после своего переезда (а лучше бы до него) следует обратиться в объединение «Эко-



логической безопасности» с просьбой проанализировать экологическое состояние своего нового жилища. Эти не столь уж дорогостоящие и долговременные мероприятия позволят существенно нормализовать «металлическую» или электромагнитную обстановку в любом помещении.

Итак, мы невольно превратили наши квартиры и дома в «химические камеры». Изменить этого часто уже нельзя, поскольку мы не можем отказаться ни от благ, предоставляемых цивилизацией, ни от водопровода, ни от многих приборов. Что же делать? Покупая любое изделие, нужно требовать сертификат, подвергать изделие органолептическому (запах, вид) анализу. Регулярно проветривать квартиру (лучше ночью), даже если она находится на оживленной улице. Установить фильтры для очистки воды, завести в квартире несколько горшков с цветами (гербера, герань, папоротник, филодендрон) — они поглощают химические токсины.

Многие товары и препараты, используемые в быту, содержат тяжелые металлы, например, неорганические пигменты красок. Соединения тяжелых металлов используются в качестве стабилизаторов и катализаторов при получении полимерных материалов, из которых изготавливают синтетические ткани, пластмассы, резину. Даже косметические препараты содержат тяжелые металлы, например, пудра — оксиды цинка и титана, тени для век — высокодисперсный порошок алюминия, краска для ресниц — оксиды железа и ртути и т.п. Тяжелые металлы из разных производственных процессов переходят в известном количестве в потребительские изделия. Но все же главные источники поступления тяжелых металлов в наш дом — водопроводная вода, выхлопные газы автомашин, используемые краски и пластики.

В большинстве установок для сжигания бытового мусора отсутствует контроль за содержанием тяжелых металлов, поэтому в доме, расположенном близко к предприятию по переработке отходов, существует вероятность воздействия летучих форм тяжелых металлов. В таком случае необходимо привлечь внимание администрации района и общественности к контролю за данным предприятием. Что касается проблемы, связанной с наличием тяжелых металлов в красках, то не следует использовать краску, содержащую свинец.

Если в доме или в офисе стены уже окрашены такой краской, нужно удалить старую облупившуюся краску, а затем покрыть поверхность краской на водяной основе. Краску, содержащую свинец, легко обнаружить по трещинам и характерному шелушению. Надо сделать все возможное, чтобы уберечь детей от воздействия свинца: дети в десять раз более подвержены воздействию свинца, чем взрослые.

Еще один из основных источников тяжелых металлов — это бытовой мусор. Нельзя выбрасывать аккумуляторные батареи любого типа в мусорный ящик, нужно найти организацию, которая принимает использованные батареи. Ртутные термометры, люминесцентные и ртутные лампы нельзя просто выбрасывать или разбивать! Термометры, лампы, а также разлитую (потом собранную) ртуть надо сдавать в соответствующие организации, имеющие возможность их обезвредить. Поверхность, на которой были собраны капли ртути, надо оставить на несколько часов под слоем порошка серы или влажной соли хлорид-иона (лучше  $\text{FeCl}_3$ ); при этом ртуть образует малорастворимые соединения, которые можно удалить механически, многократно протирая загрязненное место влажной тряпкой.

Опасность от тяжелых металлов существует и на дачном участке. Бордоская жидкость, используемая против парши, является препаратом меди и ядовита для человека: доза в 1 г при попадании через нос вызывает рвоту и тяжелые отравления. При отравлении наблюдаются сильный озноб и повышение температуры, область желудка болезненна, живот вздут. Железный купорос малотоксичен, однако при попадании в организм человека он вызывает тошноту и боли в желудке, рвоту, понос. Медный купорос, применяемый для дезинфекции ран плодовых деревьев и корней саженцев, еще более токсичен.

Большое значение чистого воздуха в любом рабочем помещении известно давно. Для защиты работающего персонала предусмотрены нормы ПДК (предельно допустимые концентрации в воздухе на рабочем месте), соблюдение которых защищает работника от воздействия любых, в том числе и «металлических», веществ. Принимаются также и такие меры, как, например, использование перчаток и другой защитной одежды, запрет на прием пищи на рабочем месте.

и др. Опасные металлы могут быть и в тех помещениях, где нет непосредственного производственного их контакта с работающими: они поступают из воздуха соседних помещений и могут сорбироваться на мебели и других предметах обихода. Примером может служить ртуть, пары которой оседают даже на волосах человека. Менее летучие металлосодержащие соединения накапливаются в помещениях на различных поверхностях, преимущественно на текстиле (одежда, занавеси, ковры). Воздействие химических веществ на человека, находящегося в закрытом помещении, происходит не только через воздух (при вдыхании), но и посредством кожного контакта. Снижению загрязнения воздуха в жилых и рабочих помещениях должно быть уделено самое серьезное внимание.

## ГЛАВА 4

### ЗАЩИТА ОБЩЕСТВА ОТ «МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ» УГРОЗЫ

*Вся наша жизнь попадает  
Под жесткий перекрестный огонь Природы.*  
Р. Карсон (1962)

*Сейчас мы изменяем Природу быстрее, чем  
успеваем понять, что мы делаем.*  
П. Вироусек, Г. Муни (1998)

Естественно, что ряд чувствительности животных и человека к воздействию металлов  $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al$  имеет самый общий характер и что единого порядка изменения чувствительности нет ни на видовом, ни на более высоком уровне.

Многие из тяжелых металлов проявляют токсическое воздействие на организм человека. Некоторые из них, такие как свинец, оказывают явно выраженное действие на разные органы, тогда как другие, например кадмий, имеют более ограниченную область токсического действия. Ряд металлов имеют канцерогенные свойства, была обнаружена высокая частота раковых заболеваний дыхательных путей среди рабочих никелевой промышленности. Разумеется, для каждого металла существует свой механизм токсического действия, часто из-за конкуренции, например, между необходимым и токсичным металлом за места связывания  $NH_2$ -,  $SH$ -,  $OH$ -групп в белковых макромолекулах. Такого типа конкурентные реакции существенным образом изменяют конформацию природных макромолекул и, следовательно, их свойства.

Интересно отметить, что живые организмы имеют особые механизмы детоксикации в отношении тяжелых металлов. Так, в ответ на токсическое действие двухвалентных свинца, кадмия, ртути печень и почки человека увеличивают

синтез тионинов – низкомолекулярных белков, в состав которых входит цистеин. Высокое содержание в последнем активных сульфгидридных SH-групп обеспечивает связывание указанных металлов в прочные комплексы, что и имеет следствием их детоксикацию.

Подчеркнем, что для оценки опасности тяжелых металлов недостаточно определить только их валовое содержание, необходимо дифференцировать и форму металла в зависимости от состава и структуры системы (окисленный, восстановленный, метилированный, закомплексованный металл). Наибольшую опасность представляют лабильные формы, которые характеризуются высокой биохимической активностью и накапливаются в биосфере (табл. 18).

Таблица 18  
Биогеохимические свойства тяжелых металлов

Свойства	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	–	В	–	–	В	–	–
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Подвижность	В	В	В	В	В	В	В
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	Н	В	В	Н	В	Н	В

Примечание. В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

По параметрам этой таблицы можно судить о степени опасности тяжелого металла, становится ясным, как именно следует защищаться от данной «металлической» угрозы.

Рассмотрим наиболее известные случаи вынужденной защиты окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами.

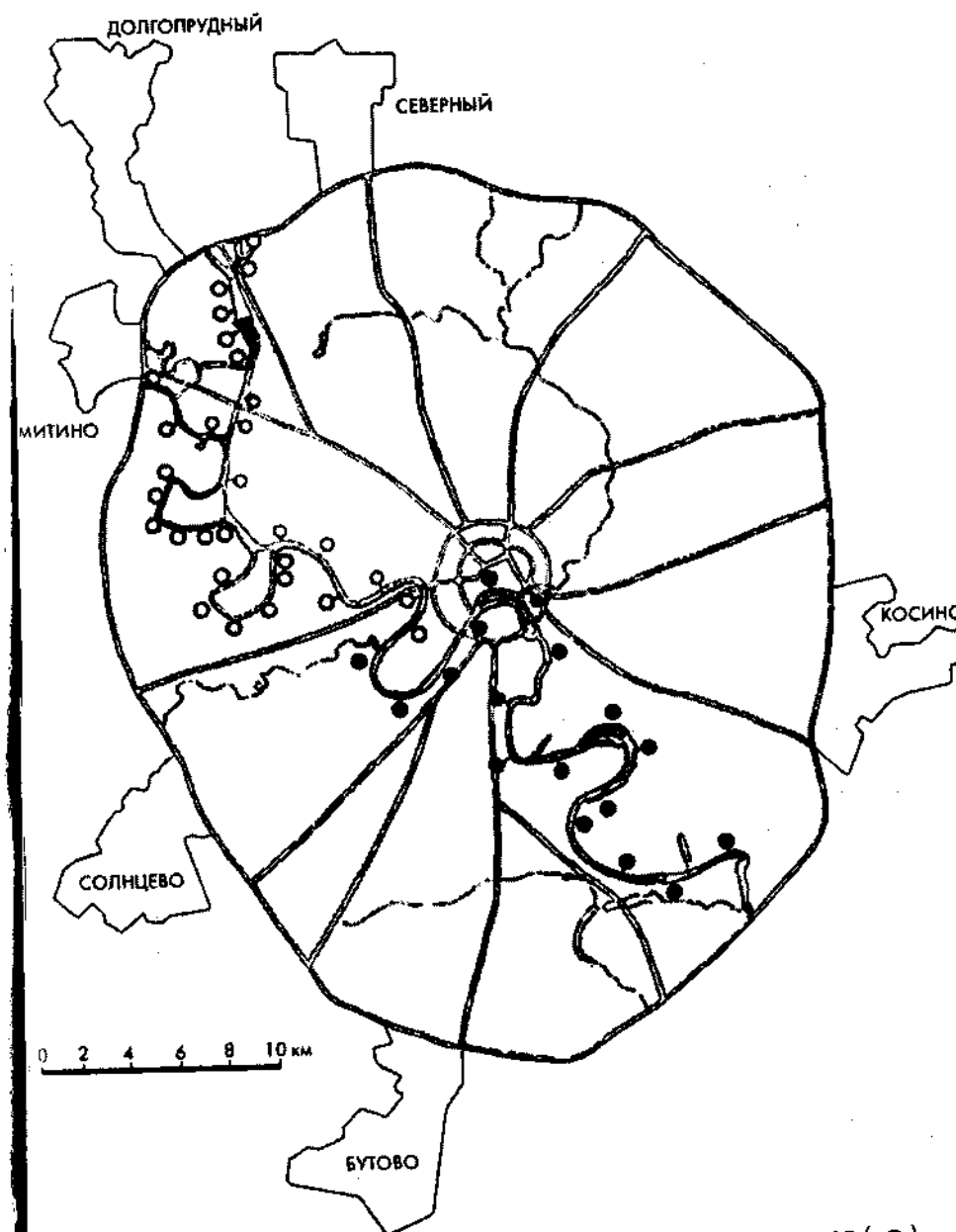


Рис.1. Станции контроля качества воздуха (●) и поверхностных вод (○) в г.Москве

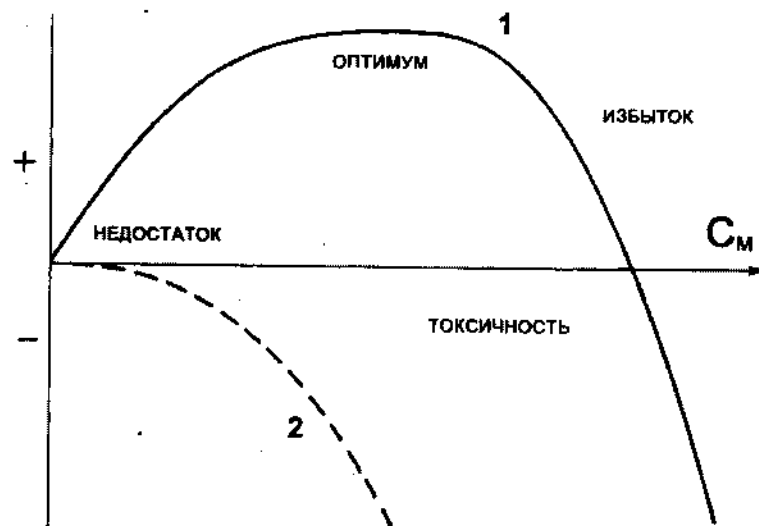


Рис.2. Биологический ответ организма в зависимости от концентрации необходимых (1) и токсичных (2) тяжелых металлов

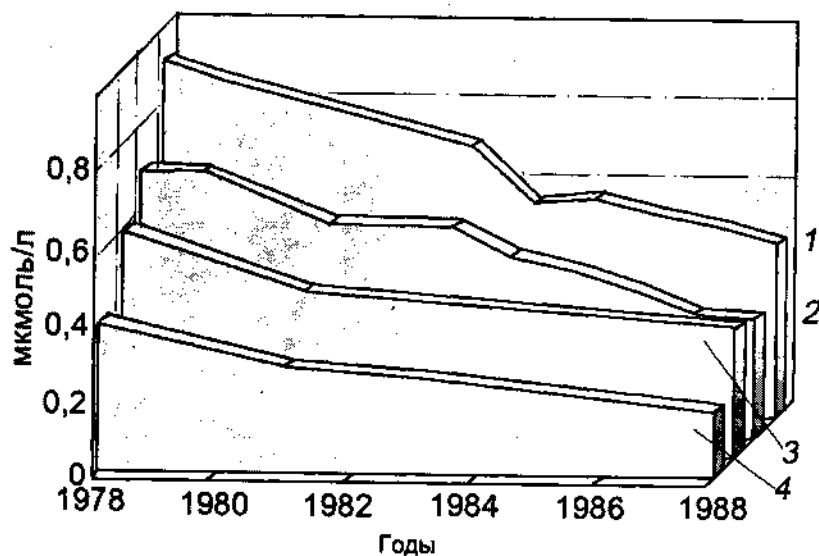


Рис.3. Гендерное содержание свинца в крови жителей Бельгии (1 - мужчины, 2 - женщины) и жителей Дании (3 - мужчины, 4 - женщины) за 10-летний период

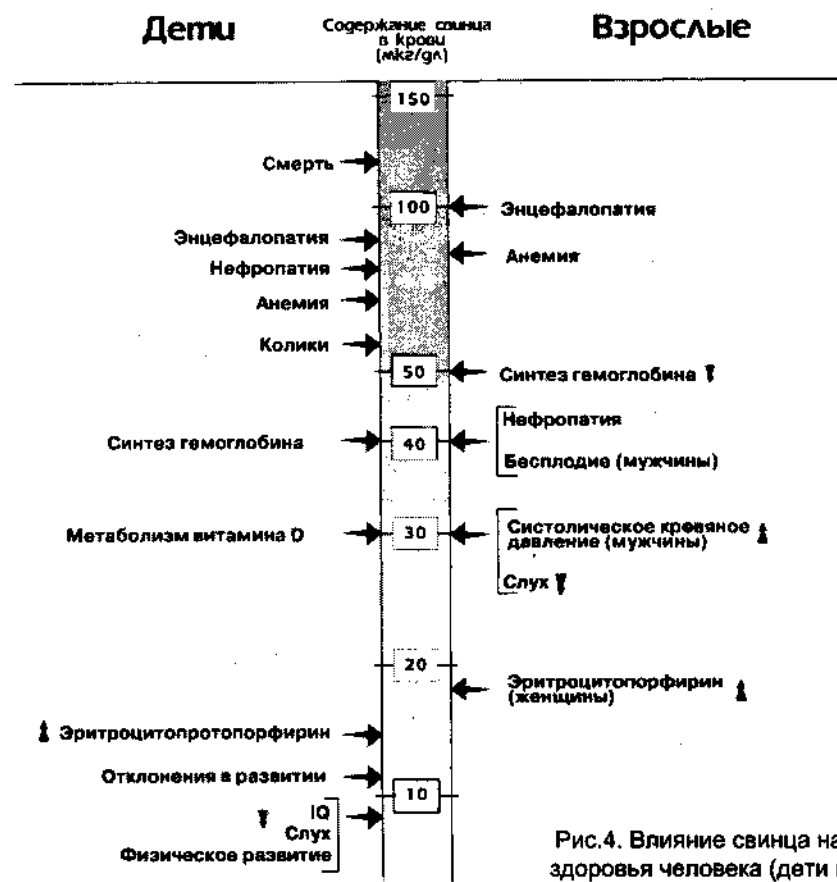


Рис.4. Влияние свинца на состояние здоровья человека (дети и взрослые)

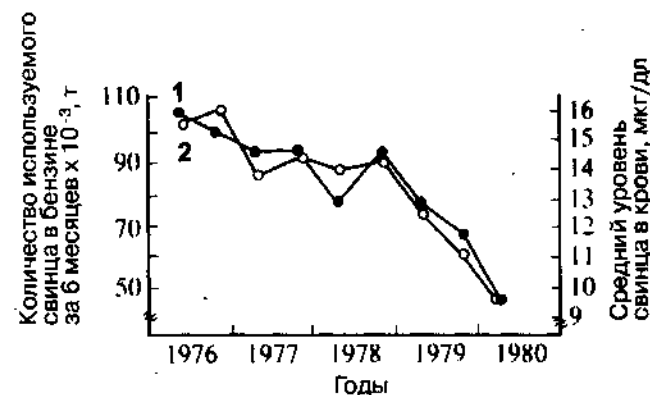


Рис.5. Снижение уровня свинца в крови (1) населения США в связи с сокращением использования этилированного бензина (2)

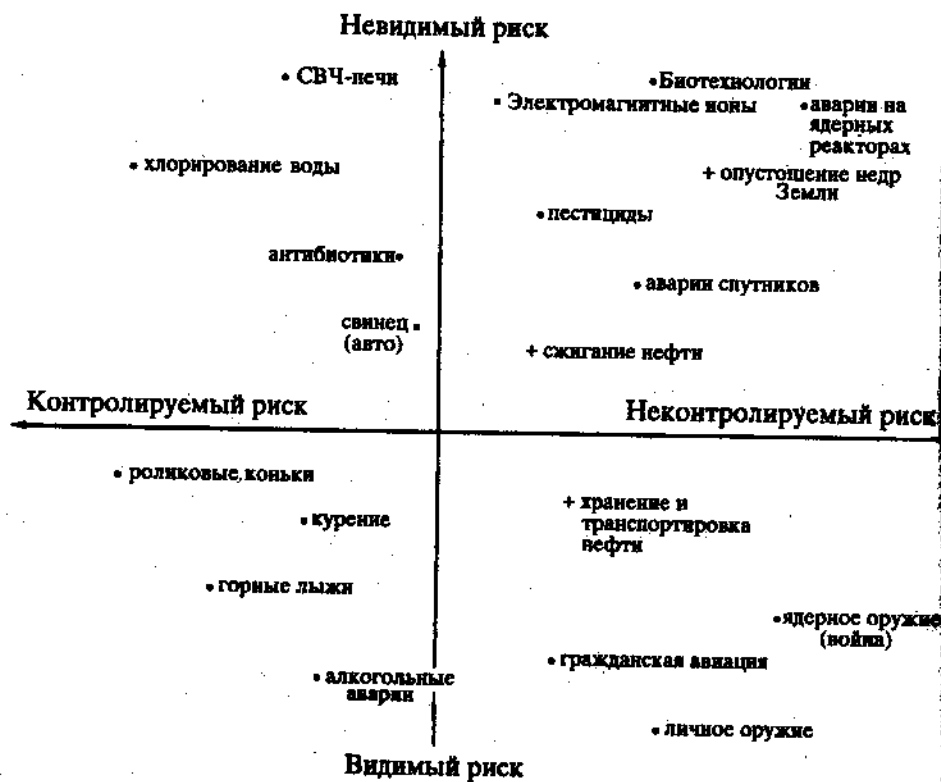


Рис. 6. Сфера химического риска (по Дж. Моргану)

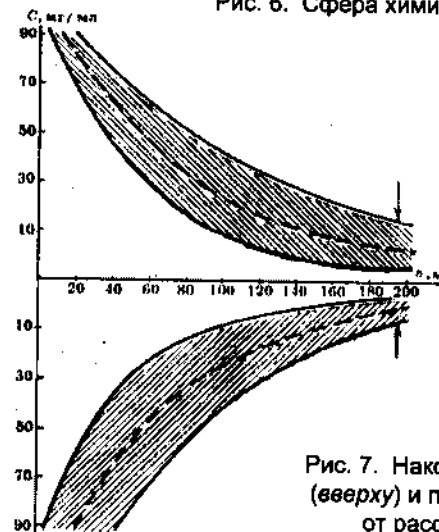


Рис. 7. Накопление свинца в растениях (вверху) и почве (внизу) в зависимости от расстояния до автостреды

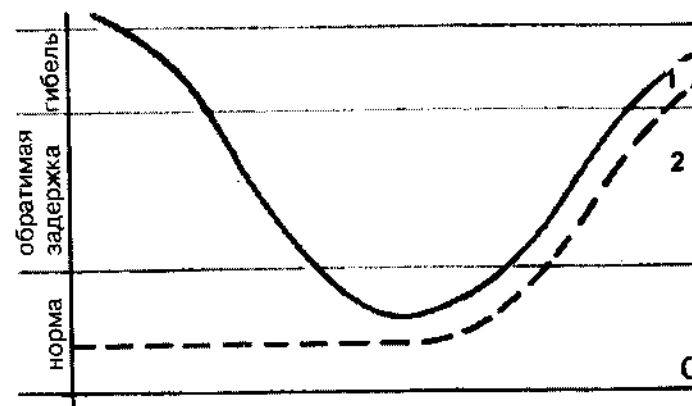


Рис. 8. Отклик растений на стрессы, вызванные недостатком или избытком металлов, имеющих (1) и не имеющих (2) жизненно важное значение

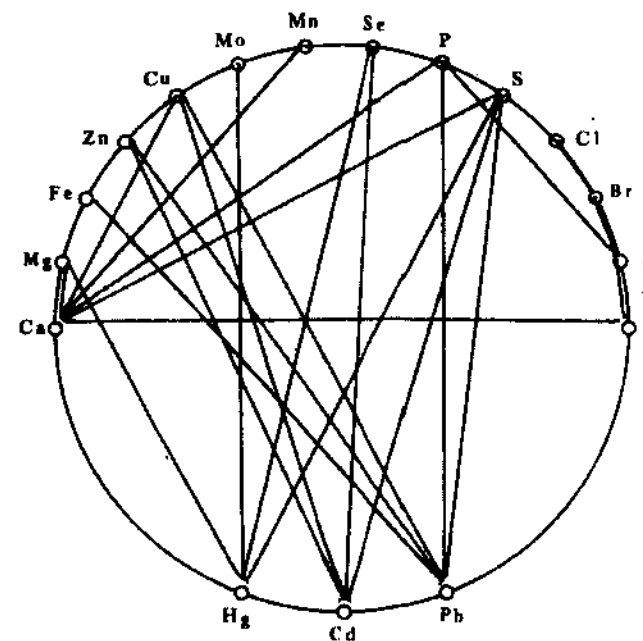


Рис. 9. Биохимическое взаимодействие в живом организме незаменимых тяжелых металлов (вверху) и токсичных тяжелых металлов (внизу)

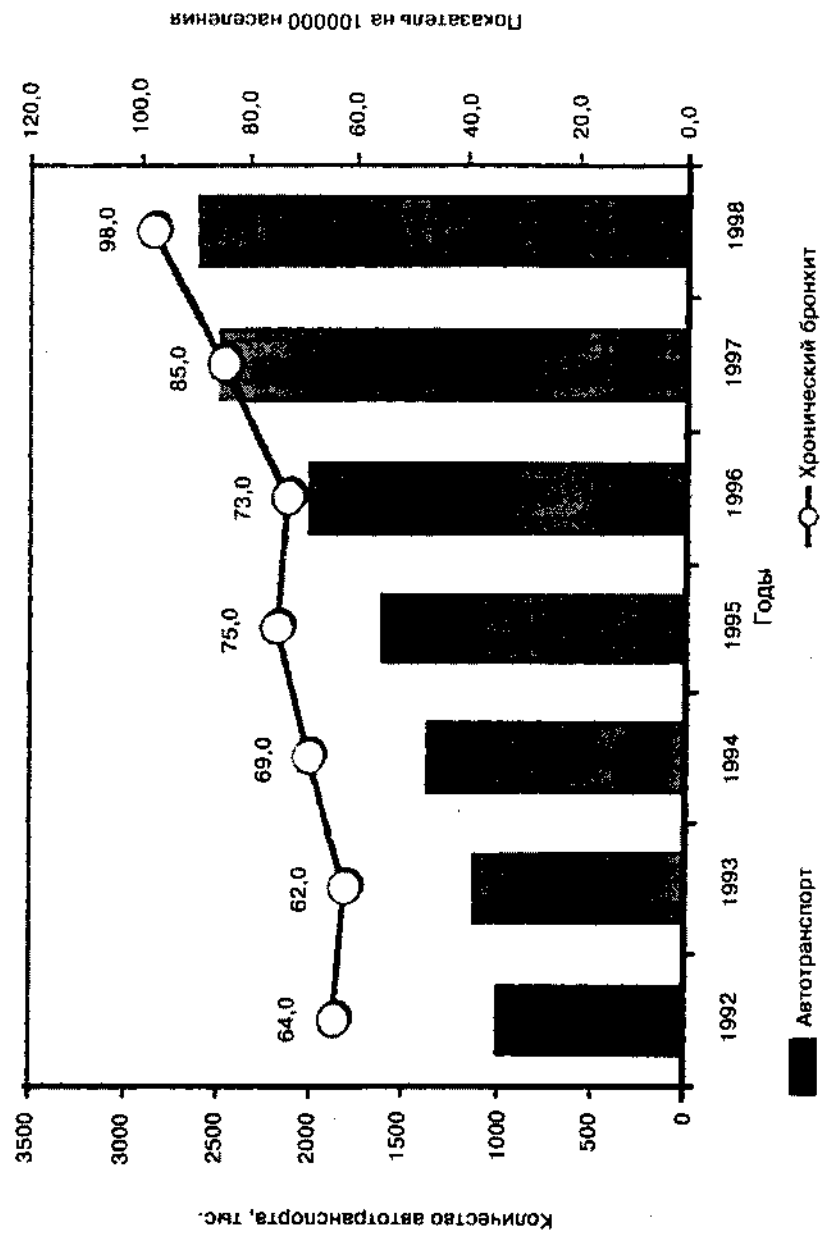


Рис.10. Связь заболеваемости хроническим бронхитом с увеличением числа автомобилей в г. Москве

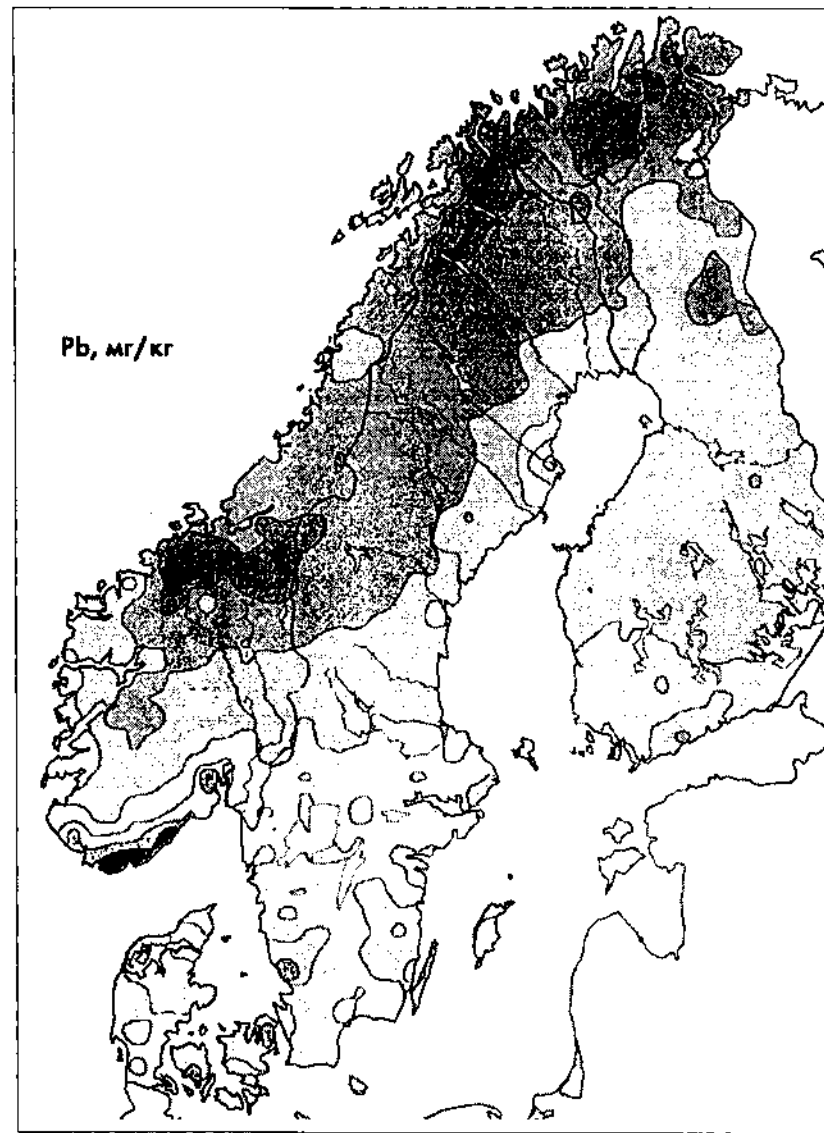


Рис.11. Карта загрязнения Скандинавии свинцом

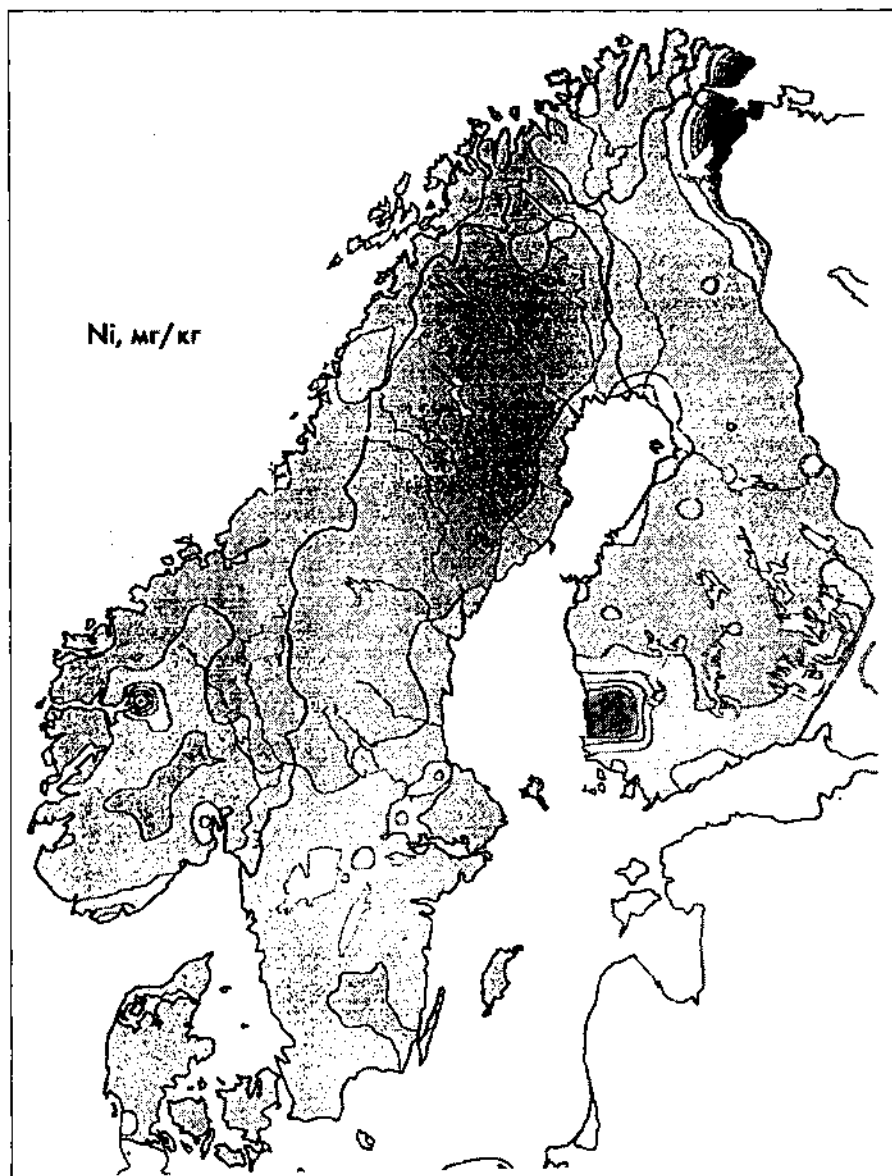


Рис.12. Карта загрязнения Скандинавии никелем

### Свинцовые добавки к автомобильному топливу

Основными антропогенными источниками поступления свинца в окружающую среду ранее считались свинцовые краски и литеры, свинецсодержащие пестициды (теперь запрещены), почва вокруг некоторых промышленных предприятий. Главным источником загрязнения окружающей среды свинцом к настоящему времени является автомобильное топливо. Автотранспорт выносит в атмосферу до 80% общего поступления свинца. Использование этилированного бензина (с высоким содержанием свинца) приводит к повсеместному загрязнению атмосферного воздуха.

В современных городах, перегруженных автотранспортом, концентрация свинца в атмосфере превышает фоновые значения в несколько десятков раз, а в уличной пыли содержится иногда до 1000 мкг/кг свинца. Так как оксиды и соли ряда тяжелых металлов со временем почти не разрушаются, они постепенно накапливаются в среде обитания человека. Из атмосферы через почву и воды такие ионы металлов мигрируют в растения, а из них по пищевым цепям в организм животных и человека. Сейчас уже достоверно известно, что помимо ртути, олова и мышьяка алкилированию под действием бактерий (как аэробных, так и анаэробных) и почвенных грибов подвержен и свинец, который способен переходить в высокотоксичные, очень летучие и губительные для живого организма формы даже в нанограммовых количествах. Накопление в природных объектах свинца (за счет увеличения транспортной нагрузки) приводит ко все возрастающему количеству его токсичных соединений в биологических объектах. Аккумуляция из почв тяжелых металлов, например в грибах, приводила к отравлению людей в ряде европейских стран, а именно в районах с высоким уровнем промышленного и транспортного загрязнения почвы. К 2000 г. количество автомобилей на земном шаре увеличилось примерно в 1,5 раза (в России в 4 раза). Настолько же усугубился и выброс свинца с выхлопными газами, что представляет серьезную угрозу для человечества.

Попадая в атмосферу с выхлопными газами автомобилей, а затем аккумулируясь в верхних слоях почвы, свинец затем попадает в организм человека через желудочно-кишеч-



ный тракт с продуктами питания, выращенными вблизи автомобильных дорог или при вдыхании дорожной пыли. Попав в организм, свинец поступает в кровь, а затем перераспределяется, откладываясь в костях, печени, почках и мозге. Свинец оказывает необратимое воздействие на нервную систему, вызывая нарушения в деятельности репродуктивной системы, почек, задержку умственного и физического развития у детей. Особенно опасно воздействие свинца на детский организм, так как дети поглощают свинец с пылью примерно в 5 раз больше, чем взрослые, и усвояемость этого металла у них выше в несколько раз (см. рис. 5).

Проблеме свинцовой интоксикации населения уделяется сейчас чрезвычайное внимание. Загрязнение воздуха свинцом от автотранспорта вошло в число трех основных факторов риска для здоровья населения стран Центральной и Восточной Европы. Комиссия по устойчивому развитию ООН считает повсеместное запрещение применения этилированного бензина как одну из первоочередных задач для сохранения здоровья населения планеты. Обсуждение плана полного прекращения производства этилированного бензина было главным вопросом повестки дня Конференции министров окружающей среды Европы в 1998 г. (Орхус, Дания). Например, у населения США наблюдается падение уровня свинца в крови в связи с сокращением использования этилированного бензина уже с середины 80-х гг. (см. рис. 6).

В странах Центральной Европы – Швеции, Австрии, Финляндии, Словакии – этилированный бензин уже не используется. Все выпускаемые там автомобили (кроме малолитражных из Франции), оборудованы каталитическими конвертерами. Некоторые страны использовали специальную налоговую политику для снижения цен на неэтилированный бензин. Согласно директиве Европейского сообщества к 2002 г. во всех без исключения странах должно быть прекращено использование этилированного бензина. И все же, несмотря на запреты, этилированный бензин все еще используется в Южной и Восточной Европе; особенно далека от разрешения эта проблема в странах СНГ. Так, в России (в результате применения этилированного бензина) приходится 117 г, а в странах Восточной Европы всего до 60 г свинца в год на душу населения.

В связи с продолжающимся ростом числа автомашин в странах СНГ угроза свинцовой интоксикации стала повседневной реальностью. Непринятие соответствующих срочных мер может обернуться массовым свинцовым отравлением, которое уже пережили развитые страны в 70-х гг. Отравление свинцом в странах бывшего СССР рассматривалось как профессиональное заболевание людей, занятых на производстве свинецсодержащей продукции, а влияние этилированного бензина на здоровье населения практически не учитывалось. Несмотря на запрещение еще в 70-х гг. в Москве, Санкт-Петербурге, столицах союзных республик, курортных зонах использования этилированного бензина, эта мера не дала желаемых результатов: запрещение не распространяется на соседние области, и в «чистых» городах курсируют автомашины, заправленные этилированным бензином.

И в настоящее время Россия все еще является одним из главных в мире потребителей этилированного бензина, а тетраэтилсвинец производится как для собственных нужд, так и на экспорт. Разрешенное содержание свинца в автомобильных бензинах России согласно ГОСТу составляет 0,17–0,34 г/л (в странах Европы 0,15 г/л, в США 0,5 г/л). Поскольку полный переход на неэтилированный бензин связан с реконструкцией технологических установок нефтеперерабатывающих заводов, в России разработана программа реконструкции таких предприятий нефтепереработки, но в современных экономических условиях ее выполнение полностью не реализуется.

В европейских странах в качестве октаноповышающих добавок вместо тетраэтилсвинца использовались также этанол, метилтретбутиловый эфир, этилтретбутиловый эфир и антидетонационные присадки на основе марганца. В СНГ промышленное производство новых октаноповышающих присадок не налажено. Кроме того, при переходе к использованию новых присадок требуется подробнее изучить их потенциальную экологическую опасность для здоровья человека и среды, а это требует времени и денег. Каталитические конвертеры – вот средство, позволяющее снизить уровень вредных веществ в выхлопных газах автомашин. Но их применение возможно только при использовании неэтилированного бензина, так как оксиды свинца, образующиеся при сжигании этилированного бензина, ведут к быстрому разру-

шению конвертера. К тому же при полном переходе на неэтилированный бензин потребуются строительство новых емкостей и мест хранения, чтобы препятствовать смешению его с этилированным бензином. Для России и стран СНГ (после резкого роста личного автопарка и выхода таксопарков из-под руководства государством) проблема загрязнения свинцом окружающей среды обусловлена также бесконтрольным выбросом отработанных свинцовых аккумуляторов, поскольку почти прекратились их централизованный сбор и переработка. Правда, в 1999 г. в Москве вновь появилось небольшое количество пунктов по приему отработанных аккумуляторов, но население об этом плохо информировано.

В США в скором времени планируется ввести «экологически чистые» пули взамен традиционных свинцовых. Свинцовая пуля долго и безотказно «служила» человечеству, однако теперь ее место в патроне займет конус из нетоксичного металла вольфрама. Как заверяют военные специалисты, вольфрамовая пуля будет не менее смертоносной и в то же время «менее вредной», чем ее предшественница, для окружающей среды. По аналогии с экологически чистыми технологиями, новая пуля уже названа «зеленой», поскольку, по-прежнему убивая, вольфрамовая пуля «будет щадить природу в целом». В 1997 г. Альянс за прекращение детского свинцового отравления (США) издал брошюру, озаглавленную «Мифы и реальности перехода на этилированный бензин» (приведены в табл. 19), из которой очевидны необходимость и, главное, возможность полного перехода на неэтилированный бензин во всем мире.

Синхронность роста заболеваемости хроническим бронхитом населения Москвы с увеличением числа автомобилей представлена на рис. 10. Особенно резкий скачок заболеваемости был отмечен после 1996 г., когда число автомобилей по сравнению с началом 90-х гг. увеличилось вдвое.

*Среди многих экологических проблем, стоящих перед нашей страной, ликвидация свинцового загрязнения окружающей среды (от использования этилированного бензина) позволит одновременно и улучшить экологическую обстановку, и повысить качество работы автомобилей, и, главное, сохранить здоровье будущих поколений.*

Таблица 19  
Мифы и реальности перехода на неэтилированный бензин\*

Мифы	Реальности
Свинцовое отравление не является проблемой, заслуживающей внимания	Воздействие свинца на здоровье человека чрезвычайно опасно и не подлежит сомнению
Применение этилированного бензина не является причиной свинцовых отравлений	Прямое соотношение между масштабами применения этилированного бензина и содержанием свинца в крови человека хорошо известно
Старые автомобили не могут использовать неэтилированный бензин	Интенсивные исследования и практический опыт подтверждают, что все автомобили могут работать на неэтилированном бензине
Единственный заменитель свинца — бензол является известным канцерогеном	Добавки к бензину большинства известных заменителей тетраэтилсвинца делают неэтилированный бензин более безопасным (по сравнению с этилированным)
Переход на неэтилированный бензин требует огромных материальных затрат	Переход на неэтилированный бензин экономически эффективен для владельцев автомобилей, нефтеперерабатывающих предприятий и общества в целом
Переход на неэтилированный бензин — практически неосуществимая задача для развивающихся стран	Переход на неэтилированный бензин несет в себе реальные преимущества именно для развивающихся стран

\* Рохов Д. Альянс за прекращение детского свинцового отравления. Нью-Йорк, 2000.

Успешный опыт ряда стран по переходу на неэтилированный бензин позволяет надеяться, что эта проблема будет решена и в России, но для этого уже сегодня необходимо предпринять ряд соответствующих мер:

— выявить реальные масштабы свинцового загрязнения окружающей среды и свинцовой интоксикации человека, а также осуществить стандартизацию нормативов качества окружающей среды по свинцу как в России, так и в странах СНГ;

— привлечь международные финансовые структуры к реализации программы реконструкции всех предприятий

нефтепереработки с целью производства высокооктановых неэтилированных бензинов и к разработке и внедрению альтернативных видов моторного топлива;

– срочно внедрить каталитические конвертеры для уменьшения содержания в выхлопных газах углеводородов, оксидов углерода и азота; ввести специальную налоговую политику, чтобы снизить различия в розничных ценах между этилированным и неэтилированным бензином;

– реализовать программу по созданию пунктов по сбору отработанных аккумуляторов (с целью их переработки) наряду с ценовой политикой, обеспечивающей заинтересованность населения в сдаче отработанных аккумуляторов.

### Особенности ртутного загрязнения

Ртуть – один из немногих химических элементов, которые отнесены к загрязнителям 1-го класса опасности во всех средах (атмосферном воздухе, природной и питьевой воде, почвах); отходы производства и потребления ртути тоже относятся к опасным отходам 1-го класса. Ртуть продолжает использоваться в экологически опасных химических производствах: в целлюлозно-бумажной, электротехнической, электронной, золотодобывающей промышленности, на предприятиях приборостроения, а также в медицине. Главные центры добычи и производства ртути находятся за пределами Российской Федерации (Украина, Киргизия), а основные предприятия, использующие ее, располагаются на территории России. Специфика большинства названных производств заключается в образовании ртутьсодержащих отходов и повышенной эмиссии ртути в окружающую среду, а ведь за всю историю отечественной промышленности было произведено и непосредственно использовано в народном хозяйстве 100 тыс. т! Количество металла, рассеянного в окружающей среде попутно (потери при добыче и производстве ртути, сжигание ископаемого топлива, производство цемента, цветных и черных металлов), точно не учтено, но, видимо, в несколько раз превышает указанную цифру.

Ртуть содержится в выбросах, стоках, отходах не только ртутного, но и других производств, в виде примеси она присутствует в сырье и топливе, содержится в изделиях и

приборах; во многих российских городах сформировались обширные и интенсивные зоны ртутного загрязнения окружающей среды. К тому же ртуть присутствует в колчеданных, полиметаллических, медных, золотых, серебряных, железорудных месторождениях; в процессе добычи и переработки она рассеивается (эмиссия составляет десятки тонн металла в год), а ртуть, присутствующая в газах и нефтях, в конечном счете тоже поступает в окружающую среду.

Общая эмиссия ртути в районе химических заводов (например по производству хлора, каустика, винилхлорида) за период его функционирования в 50 лет составляет сотню тысяч тонн! И есть несколько десятков крупных предприятий, на которых (в отвалах) накопились тысячи тонн ртутьсодержащих отходов, представляющих прямую угрозу здоровью населения, а ведь они могли бы быть при надлежащей организации не источником загрязнения природной среды, а полноценным вторичным сырьем.

Огромная часть территории страны (Урал, Сибирь, Дальний Восток) интенсивно загрязнена ртутью в результате применения ее при извлечении золота методом амальгамирования. Ртутьсодержащий пестицид гранозан широко использовался (сейчас запрещен) для протравливания зерна, которое засевали на миллионах гектаров, поэтому значительные объемы ртутного пестицида все еще находятся в хранилищах, не приспособленных для этого. Громадное количество ртутьсодержащих изделий обращается в быту и на производстве, и содержащаяся в них ртуть рассеивается в окружающую среду (люминесцентные лампы, сухие гальванические элементы, термометры, электротехнические приборы). Ежегодно из строя выходит до 500 тыс. термометров, а это составляет около 1 т ртути. В городах и поселках ртутью загрязнены помещения школ, дошкольных учреждений, больницы, химические и физические лаборатории, общественные здания и жилье.

Все это из-за непонимания опасности, неосторожного обращения. Ежегодно регистрируется до 50 случаев профессиональных ртутных заболеваний, причем 90% из них – хронические. Потребление ртути промышленностью в России на данном этапе в год оценивается в 300 т, и в ближайшее время она в не меньших объемах будет использоваться в химиче-

ской и в электротехнической промышленности. У населения и в организациях находится так же большое количество металлической ртути. Предприятие «Мерком» (Московская область) ежегодно принимает от организаций несколько тонн металлической ртути, и если эти показатели распространить на всю Россию, то получатся объемы, способные удовлетворить годовую потребность страны в металлической ртути. Отсутствие должного контроля за использованием ртути и ртутных приборов привело к тому, что она становится оружием для криминальных действий: известны случаи, когда из-за направленного разлива металлической ртути и необходимости немедленной демеркуризации закрывались суды. Известна история с «красной ртутью», когда с предприятий было вынесено значительное количество этого металла, потом поступившего в продажу. Поэтому среди множества ныне существующих российских «металлических» проблем особое место занимает проблема загрязнения окружающей среды ртутью, ее безопасное использование в промышленности и быту, утилизация ртутьсодержащих отходов производства и потребления. Правильное понимание и решение ртутной проблемы имеет не только экологическое, но и социально-экономическое значение.

Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе рабочего помещения составляет  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . В небольших количествах (менее ПДК) соединения ртути не ведут к острому отравлению, зато оказывают кумулятивное действие. Острое отравление вызывается высокой дозой, но и длительное вдыхание паров ртути в концентрациях, меньше ПДК, также имеет негативные последствия. В воздухе многих химических и физических лабораторий содержится до  $0,2 \text{ мг/м}^3$  паров ртути. Московские предприятия «Промотходы» и «Ртутьсервис» выявили превышение ПДК ртути в воздухе в 10% медицинских учреждений столицы, даже в предродовых и послеродовых отделениях больниц. При вдыхании воздуха с парами ртути или ее соединений ( $0,25 \text{ мг/м}^3$  и выше), она полностью задерживается в легких, а это особенно опасно для детей и подростков.

*В общем и целом возникновение ртутных отравлений в любом месте связано с нарушением правил работы с ртутью и бесконтрольным обращением с электротехнически-*

*ми, электронными и контрольно-измерительными приборами в промышленности, на транспорте и в быту. Все еще отсутствует единая эффективная система ртутной безопасности, предусматривающая оперативный контроль загрязнения окружающей среды этим металлом.*

В отдельных регионах (Москва, Новгород, Ярославль) имеются определенные достижения:

- разработана программа по демеркуризации помещений с учетом характера ртутного загрязнения, а также методы оценки эффективности обезвреживания;

- организовано экологически безопасное производство по переработке и утилизации вышедших из эксплуатации люминесцентных ламп, что позволяет охватить практически все количество отработанных ламп.

Однако опыт работы московских организаций «Промотходы», «Ртутьсервис», «Экотром» подтверждает тот факт, что действующая система ртутной безопасности до сих пор не охватывает всех звеньев городского хозяйства. Например, на тысячах мелких предприятий и организаций города образуется более 2,5 млн. единиц отработанных люминесцентных ламп в год, которые в настоящий момент не утилизируются и, следовательно, в окружающую среду поступает только по этим каналам до 250 кг ртути ежегодно! Только дальнейшее развитие городской инфраструктуры, экологически безопасной системы сбора, транспортировки и утилизации ртутьсодержащих отходов в любом регионе приведет не только к улучшению состояния здоровья его жителей, но и к положительным изменениям в состоянии российской природы в целом.

### **Опасности кадмиевого и оловянного загрязнений**

Примечателен рост потребления кадмия и его соединений в одних странах (особенно в Западной Европе и в бывшем СССР) и ограниченное распространение в других (особенно в Японии). Металлический кадмий и его соединения применяются преимущественно для производства красок и пигментов, нанесения защитных покрытий, в качестве стабилизаторов пластмасс, при изготовлении аккумуляторов и сплавов. В настоящее время замена кадмия в указанных об-

ластях применения иными химическими элементами хотя и возможна, но очень ограничена.

Оксид кадмия ( $\text{CdO}$ ) и карбонат кадмия ( $\text{CdCO}_3$ ) используются для окраски стекла, эмалей и глазури на керамике. Делаются попытки по применению красителей, не содержащих кадмия, однако они вряд ли будут успешными для процессов, в которых необходима термическая стабильность до температуры  $600^\circ\text{C}$ . Кадмирование существенно снижает коррозию на поверхности металлов, и в некоторых областях производства не существует альтернативы этому. При переработке пластмасс (особенно поливинилхлорида) важную роль играют кадмиевые соли жирных кислот: термические нагрузки, в особенности при переработке ПВХ, приводят к дегидрохлорированию и окислению полимера, а соли металлов — карбоксилаты кадмия и свинца, сульфо- и меркапто-соединения олова — замедляют такое автоокисление.

Никель-кадмиевые аккумуляторы и батареи, составленные из них, находят широкое применение благодаря их высоким потребительским характеристикам: высокой удельной энергии, скорости подзарядки и большому ресурсу работы, возможности использования в широком диапазоне температур. Наряду с промышленным применением (например, для запуска авиационных двигателей), они широко используются и для бытовой электроники. В настоящее время не имеется какой-либо альтернативы никель-кадмиевым аккумуляторам, кроме возможности повысить долю возврата кадмия путем организации сбора батарей. Сплавы меди с кадмием (0,3–1%  $\text{Cd}$ ) используются в электрических кабелях, автомобильных радиаторах и теплообменниках, а твердые припои могут содержать и до 95% кадмия. Соединения кадмия имеют место при изготовлении катализаторов полимеризации, радиолокационных, телевизионных и рентгеновских экранов, фотоэлектрических элементов, замедлителей нейтронов в ядерных реакторах, а также для приготовления биоцидных и антисептических материалов.

Принимая во внимание различные пути проникновения кадмия в организм (при вдыхании, с пищей и питьем), среднее загрязнение кадмием составляет на одного человека в сутки от 1,95 до 5,22 мкг — для сельской местности, от 1,96 до 5,24 мкг — для городов и от 4,23 до 6,44 мкг — для особо

загрязненных территорий. Из крови кадмий переносится в печень и почки, где его содержание составляет половину от всего кадмия в организме человека. Наличие кадмия в организме человека зависит от возраста: в среднем оно равно 30 мг в возрасте до 30 лет, 45 мг — в 30–50 лет и свыше 55 мг — до 60 лет. С 1955 г. широко известна болезнь Итай-Итай («ох-ох-ох» в переводе на русский), обнаруженная в реках долины Тойама (Япония) и вызываемая воздействием кадмия на скелет человека. Речь, прежде всего, идет о заболевании пожилых женщин, выражающемся в снижении содержания кальция в костях, а следовательно, в их размягчении. Болезнь проявляется сначала болями в бедрах и спине, затем боли распространяются, происходит деформация костей и внезапные переломы. В связи с ограниченным районом распространения болезни и близостью цинкового рудника, стоки из которого попадали в реку и использовались для полива рисовых полей, возникло предположение об интоксикации кадмием; в местной рыбе и рисе, а также в костях и органах умерших людей было обнаружено увеличенное содержание кадмия. Причиной болезни, вероятно, является еще и недостаток витамина D и кальция в продуктах питания, поскольку при назначении больным больших доз витамина D симптомы заболевания несколько смягчались. Меры для борьбы с кадмиевым загрязнением пока не сформулированы, а универсальных средств в мировой практике тоже заявлено не было.

Токсичность олова значительно ниже кадмиевой, поэтому не стоит останавливаться подробно на распространенности в природе этого элемента и его соединений. Отметим только, что содержание олова в земной коре относительно невелико ( $6 \times 10^{-4}$ ), а в организме взрослого человека оно составляет всего 17 мг. Человек контактирует с оловом и его сплавами (например, спьютерами) с древних времен, и хотя элементарное олово и его соединения давно применяются в промышленности и сельском хозяйстве, отравления носят всегда случайный характер. Однако в последнее десятилетие получил распространение процесс покрытия днища кораблей полимерными пленками с участием соединений олова (это делается в ходе борьбы с обрастанием днища судна ракушками, что существенно повышает скорость движения), что привело к отравлению морских и пресноводных животных.

Так, в устье Гаронны во Франции были отравлены оловом садки для производства устриц, а устрицы, подаваемые к столу, стали опасным блюдом (при поедании свыше десятка устриц). Постепенно вышла из употребления и оловянная столовая и кухонная посуда.

Поступившее в кровь человека олово быстро разносится по разным органам, но накапливается главным образом в костной ткани и печени, хотя и в небольших количествах (за исключением легких, но только при вдыхании летучих соединений олова). Выводится олово с мочой, время полувыведения 48 час., играет роль и фекальный путь его выведения. В случае употребления с пищей следов от оловосодержащих пестицидов (теперь запрещены), одним из главных симптомов отравления оказалась анемия, сопровождающаяся уменьшением числа гемоглобина и эритроцитов, что служит признаком опасного снижения эритропоэза. Поэтому медики стараются прояснить молекулярные механизмы оловянной токсичности и проанализировать пути отравления. Разумеется, необходимо полностью аннулировать выпуск посуды (не только оловянной, но и из оловянных сплавов), т.е. идти по пути запретительных мер, хотя бы в этой области.

### Ванадий и никель нефтей и нефтепродуктов

Ванадий и никель также являются опасными для окружающей среды. И хотя они имеют многие сферы применения в современной промышленности, в первую очередь следует иметь в виду исходящую от них опасность как от «главных» металлов нефтей ( $V \sim 10^{-3}$  и  $Ni \sim 10^{-4}\%$ ), тем более тяжелых нефтяных остатков ( $V \sim 10^{-1}$  и  $Ni \sim 10^{-2}\%$ ). Ванадий оседает в мягких тканях человека, дневная доза составляет 0,2 мг (с пищей и воздухом). Предполагается, но так до настоящего времени и не выяснена его необходимость для человека. Ванадий опасен для человека, так как ингибирует 13 ферментных систем, нарушая при этом нормальные циклы в организме, вызывает астму и сужение кровеносных сосудов.

Никель в организме человека главным образом присутствует в коже и слизистых, ежедневное его потребление 0,3–0,6 мг, в основном с растительной пищей и воздухом. Особое внимание уделяется никелю как канцерогенному элементу,

поскольку он способствует развитию рака носа и горла. Как и ванадий, этот металл блокирует ферменты и реагирует с нуклеиновыми кислотами; не исключено, что в следовых количествах он все же является необходимым элементом.

Большая часть ванадия концентрируется в тяжелых остатках нефтей: начиная с 200°C его содержание увеличивается и с ростом температуры кипения достигает максимума во фракциях при точках кипения 350, 470, 500°C (мазуты). В твердых нефтяных остатках количество ванадия достигает десятых долей процента; эти остатки, например коксы, можно считать перспективными в качестве сырья для получения ванадия в промышленных масштабах. Один из возможных путей концентрирования «нефтяного ванадия» – сжигание котельного топлива (мазута) и сбор золы, им обогащенной. Но здесь возникает проблема улавливания очень летучих и остротоксичных оксидов ванадия ( $V_2O_5$ ). При сжигании мазута в топках котельных установок (в зимний период) практически весь ванадий в виде соединений, обладающих сильным токсичным действием, рассеивается по всей территории региона. В производственных условиях оксид ванадия при температуре свыше 700°C заметно испаряется и дает устойчивые аэрозоли. Существующая технология сжигания мазута позволяет улавливать только 10% ванадия от его общего количества. Так, например, на ТЭЦ при сжигании высокосернистого мазута выделяется значительное количество ванадийорганических веществ, уносимых дымовыми газами. За одну только зимнюю кампанию количество оксидов ванадия, введенного с мазутом, составляет (на одну ТЭЦ) приблизительно 19 тыс. т, причем половина может уходить с дымовыми газами в атмосферу.

В настоящее время на каждые 3 т извлеченной нефти в среднем сжигается 1 т топлива, выбросы рассеиваются по всей территории, при этом тепло продуктов сгорания топлива используется недостаточно эффективно. При сжигании нефти на поверхности значительно загрязняется атмосфера и требуется дорогостоящее оборудование для ее защиты. Подчеркнем, что тяжелые нефти вообще представляют собой потенциальный источник вредных веществ даже при складировании отходов от топлива для электростанций (золы, шлаков, продуктов из установки для очистки дымовых газов), так как



при их элюировании тяжелые металлы попадают в грунт и воду. Концентрации тяжелых металлов, если рассматривать одноразовые выбросы продуктов сгорания, являются иногда незначительными, однако вследствие большого расхода и массового потока топлива возникает их накопление. Большая часть тяжелых металлов нефтей (таких как ванадий, никель, кадмий, хром, медь, свинец, цинк) находится в осажденной золе. Информация о том, в какой именно химической форме эти металлы содержатся в золе, отсутствует, поэтому трудно делать выводы в отношении угрозы, исходящей от золы, обогащенной тяжелыми металлами. Не опасны только формы, являющиеся стабильными по отношению к процессам элюирования (например силикатные соединения перечисленных металлов).

Обеспечение гигиенических норм по содержанию веществ нефтяного происхождения в приземном слое атмосферы в настоящее время, как правило, достигается за счет рассеивания выбросов в высоких слоях атмосферы. Однако строительство дымовых труб является весьма дорогостоящим мероприятием, поэтому для вновь проектируемых котлов ведутся интенсивные поиски конструктивных решений, направленных на совершенствование работы горелок, что позволит снизить вредные выбросы. На уже действующих котлах изыскиваются такие режимы, которые позволили бы снизить выбросы ванадия и никеля до возможного минимума без конструктивных изменений, что (особенно в сочетании с высокими дымовыми трубами) может оказаться вполне достаточным для обеспечения чистоты локального воздушного бассейна.

Поднимая вопрос о катастрофах, приводящих к выбросу в окружающую среду больших количеств нефтепродуктов, невозможно обойти молчанием последствия кризиса в Персидском заливе в результате боевых действий 1991 г. Большая часть нефтяных загрязнений отмечалась при спуске нефти из терминала Си-Айленда и разрушении сборников-очистителей Хафджи, а также при бомбардировке союзниками двух иракских танкеров. По оценкам комиссии ОПЕК, обследовавшей 150 береговых участков, количество загрязнившей их нефти составило 1,7 млн. баррелей (для очистки от такой массы требуется не менее 20 месяцев).

В результате военного конфликта в Персидском заливе сложилась следующая ситуация: общий объем пролитой нефти составил 2 млн. баррелей, из них 1,4 млн. было удалено из воды, а 30–40% нефти испарилось. Все еще актуален вопрос о 5 млн. баррелей пролитых нефтепродуктов, не говоря о мерах по очистке нефтяных отложений на морском дне. Другая не менее важная проблема связана с ликвидацией уже собранной нефти, содержащейся пока во временных емкостях, где скопилось огромное количество тяжелых металлов, в том числе ванадия и никеля.

Первые предпринятые попытки по очистке были направлены на то, чтобы предотвратить ее поступление (благодаря ветрам и течениям) от берегов обратно в море, с этой целью использовались боны и ловушки с песком, смываемым в море. Всего на ликвидацию последствий аварии было брошено 34 танкера различных габаритов, в результате удавалось извлекать за день по 25 тыс. баррелей разлитой нефти, а собранную нефть направляли к сливу в 5 км от места загрязнения. Всего на ликвидацию последствий кризиса в Персидском заливе Саудовской Аравией было ассигновано 450 млн. долл. – такова цена только экологических последствий и только одного вооруженного конфликта.

Еще один аспект загрязнения морской акватории нефтью и содержащимися в ней тяжелыми металлами – это все учащающиеся случаи аварий на нефтяных танкерах. Так, после крушения нефтеналивного танкера «Амоко-Кадис» у западной оконечности Бретани в 1978 г. (когда в море вылилось 233 тыс. т нефти) спустя несколько месяцев погибали морские птицы, а в ФРГ гибель птиц достигла невиданных масштабов. Конечно, как было сказано, были предприняты попытки бороться с разлившейся нефтью (боны и отсосы, разбрызгивание с самолетов или катеров нефтесвязывающих веществ, например Путидойла, коагуляция детергентами). Ясно, однако, что и сами эти химические средства уничтожения нефтяных пятен опасны для окружающей среды, в добавление к тяжелым металлам нефти (~30 наименований).

Универсальных способов борьбы с «нефтяными» металлами, в том числе ванадием и никелем, загрязняющими окружающую среду, нет. Человечеству остается только снизить шкалу расходов нефти и получаемых из нее продуктов.



Широко используемый слоган «The Dilution is the Solution of the Pollution [Разбавление – вот где решение проблемы химического загрязнения]» мало применим к загрязнению окружающей среды ванадием, никелем и иными металлами нефтей и нефтепродуктов.

### Металлическая компонента промышленных и бытовых отходов

Проблема токсичных отходов исключительно актуальна для России. На территории страны на начало 90-х гг. в отвалах, хранилищах, на полигонах и свалках было накоплено порядка 80 млрд. т твердых бытовых и промышленных отходов, из них токсичных и экологически опасных более 1,31 млрд. т. Особую опасность вызывают отходы 1-го класса опасности: гальванические (кадмий) и нефтяные (ванадий, никель) шламы, соединения ртути, хрома и др. Отсутствие на большинстве предприятий современных технологий по обезвреживанию таких отходов, а также необходимых мощностей и оборудования привело к тому, что из общего количества отходов 1-го класса опасности полностью обезвреживается только порядка 7,5%.

В сельском хозяйстве тоже существует проблема хранения отходов, например, пришедших в негодность или запрещенных пестицидов (в том числе металлосодержащих – свинец, олово, мышьяк, медь, цинк), что составляет примерно 13,5 тыс. т. Их физическое состояние, неопределенность химического состава, почти всегда неудовлетворительные условия хранения обуславливают опасность для природной среды и здоровья людей.

Серьезную проблему представляют свалки твердых бытовых отходов. В Российской Федерации ежегодно образуется более 140 млн. м<sup>3</sup> таких отходов, и из них лишь около 5% перерабатываются, а остальные вывозятся на полигоны для хранения. Отходы подвергаются сжиганию, и тогда источниками токсикантов становятся сами установки по сжиганию. Несмотря на широкое применение таких установок (в частности с использованием печей цементных заводов), ни одна из технологий не соответствует требованиям экологической безопасности. Главный аргумент против принятых техноло-

гий сжигания – загрязнение атмосферного воздуха токсичными веществами и создание новых, еще более опасных: летучей золы и шлама, требующих, в свою очередь, удаления на следующие свалки. Печи для сжигания опасных отходов – это те же свалки, но представляющие еще большую экологическую угрозу ввиду высокой концентрации в них тяжелых металлов.

В отношении промышленных отходов важнейшую роль играют методы складирования. Инертные материалы и промышленные металлические шламы практически полностью закладывают на долговременное хранение. Примерно 2/3 всех отходов бытового и производственного происхождения и 90% инертных отходов складывают в хранилищах (свалках). Большую часть специфических вредных веществ все же сжигают. Большая степень возврата на вторичную переработку (85%) достигнута только для отработанного масла и старых покрышек автомобилей. В Западной Европе примерно до 30% всех отходов сжигается в печах. Преимущества процесса сжигания состоят в существенном уменьшении объема отходов и действенном разрушении горючих материалов, остатки от сжигания (шлаки и зола) составляют лишь 10% от первоначального объема и 30% от массы сжигаемых материалов. Поэтому в удалении отходов, в том числе и металлических, термическая обработка наряду со складированием занимает важное место. Однако при неполном сгорании в окружающую среду попадают вредные вещества, в том числе и вновь образовавшиеся оксиды тяжелых металлов  $M_xO_y$ .

В дымовых газах установок для сжигания отходов содержатся не только газообразные вредные вещества (диоксид серы  $SO_2$ , оксиды азота  $NO_x$ , монооксид углерода  $CO$ ), но и тяжелые металлы, такие как свинец, ртуть, хром, мышьяк и др. Вид и количество вредных веществ в неочищенных отходящих газах установки для сжигания зависят от состава отходов, конструкции топки и условий работы печи. В табл. 20 представлены концентрации тяжелых металлов в дыме отходящих газов из печей.

**Таблица 20**  
**Среднее содержание тяжелых металлов**  
**в дыме мусоросжигательных печей**

Состав	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Состав	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>
Алюминий	12,056	Олово	0,167
Цинк	3,080	Кадмий	0,0071
Свинец	1,760	Хром	0,044
Медь	0,185	Ртуть	0,001

В отличие от описанных выше методов обработки отходов, включающих лишь частичное их энергетическое использование в качестве горючего на мусоросжигательных заводах, под вторичным использованием (recycling) понимают повторную переработку материалов, содержащихся в отходах. Промежуточное положение занимает «горючее из мусора», которое выходит за пределы завода по переработке отходов, но не участвует в обороте материалов, так как используется только для получения энергии – такое производство еще находится на уровне опытных установок.

Такое опасное производство, как сжигание мусора, не может, по чисто техническим причинам, быть безотходным. Выбросы мусоросжигательных заводов, как и всех обычных промпредприятий, загрязняют воздух и воды. Для снижения выбросов в воздух создаются мощные, эффективные, но крайне дорогие очистные сооружения. Для уменьшения объемов золы и шлаков, подлежащих захоронению, делаются попытки использовать их в строительных изделиях (что также может быть опасно). При работе фильтров и мокрых скрубберов нейтрализации кислых газов чем лучше очистка, тем больше объем отходящей загрязненной воды и загрязненной массы, снимаемый с фильтров. Работа любого мусоросжигательного завода опасна для окружающей среды и здоровья населения! В качестве примеров приведем данные, характеризующие работу таких заводов по выбросу тяжелых металлов (табл. 21).

**Таблица 21**  
**Содержание тяжелых металлов**  
**в продуктах сжигания твердых бытовых отходов**

Металл	Выбросы в воздух		Летучая зола	
	содержание, %	коэффициент концен- трации	содержание, %	коэффициент концен- трации
Висмут	0,0003–0,0013	300–1300	0,01	10000
Серебро	0,0006–0,0021	86–300	0,003–0,01	430–1430
Олово	0,02–0,18	80–720	0,22–0,3	880–1200
Свинец	0,155–0,186	97–116	0,45–1	281–625
Кадмий	0,0005–0,0012	38–923	0,005–0,01	380–770
Сурьма	0,003–0,009	60–180	0,01–0,02	200–400
Медь	0,15–0,4	32–85	0,07–0,3	15–64
Цинк	0,18–0,56	22–68	1–3	120–360
Хром	0,06–0,16	7–20	0,08–0,6	10–200
Ртуть	0,00004–0,00009	5–10	–	–

Из данных табл. 21 видно, что содержание опасных металлов в дымах в тысячу раз больше, чем в «обычном» воздухе. Токсичные металлы выбрасываются в форме солей или оксидов, т.е. в устойчивом виде и могут лежать неопределенное число лет, накапливаясь постепенно и с пылью попадая в организм человека. Опасность токсичных металлов именно в том, что они (кроме ртути, которая мигрирует) легко накапливаются, поэтому нормы ПДК здесь неприемлемы. Что касается шлаков, то нет никаких разумных оснований (ни экономических, ни экологических) для того, чтобы превращать 3 т малотоксичного мусора в 1 т высокотоксичной золы. Шлаков образуется около 1 т на 3–4 т мусора, а в тех сжигателях, где в печь добавляют известняк в качестве флюса, шлаков еще больше.

Предпринимаются самые разнообразные попытки использовать шлаки и золу: из них пытаются делать бордюрные камни, барьерные рифы и блоки для строительства, вводить их в асфальт и использовать для других дорожных покрытий, предлагается делать шлаковату для утепления зданий и керамзит для строительных работ. Но эти шлаки довольно опасны, их токсичность складывается из токсичности

неопознанных органических токсикантов и токсичных металлов (табл. 22).

Таблица 22  
Содержание тяжелых металлов  
в блоках из различного цемента, мг/кг

Металл	Блоки с летучей золой	Блоки со шлаком и летучей золой	Обычные цементные блоки	Портланд- цемент
Цинк	18618	4482	53	29
Свинец	7278	5137	4	1
Медь	606	4668	13	9
Никель	78	109	47	18
Хром	190	146	31	38
Кадмий	731	44	0,26	0,04
Мышьяк	73	5	33	2

В табл. 23 дана сравнительная характеристика общего содержания металлов в золе, полученной на угольных тепловых станциях и из мусора. Из такого сравнения следует, что угольные ТЭЦ хуже, однако их строят вдали от городов и вблизи мест добычи угля, а «мусорные» располагают вблизи мест образования мусора, т.е. около домов.

Таблица 23  
Сравнение выбросов тяжелых металлов с золой  
при сжигании угля на ТЭЦ или мусора, мг/кг топлива

Металл	Мусоросжигательный завод	Угольная электростанция
Мышьяк	180	490
Барий	2100	1900
Бериллий	4	30
Кадмий	500	30
Хром	650	370
Кобальт	140	40
Медь	1450	300
Свинец	20000	2100
Ртуть	>130	5
Стронций	290	1800
Ванадий	160	850
Цинк	48000	2800

Образующиеся сточные воды от сжигаемых отходов сильно загрязнены солями токсичных металлов (табл. 24). Из данных табл. 24 следует, что вода всегда либо сильнощелочная, либо сильноокислая, что также требует специальной ее обработки. В тех сжигателях, где нет отбора тепла для получения энергии, в горячие газы впрыскивают воду, которая полностью испаряется и с газами попадает на очистные фильтры, а оттуда в сборник сточной воды. Поэтому все установки для сжигания мусора должны быть удалены от городской застройки.

Таблица 24  
Содержание в сточных водах тяжелых металлов, мг/м<sup>3</sup>

Металл	Вода из скруббера отходящих газов	Вода охлаждения шлаков
Ванадий	0,95	0,88
Хром	0,69	0,10
Медь	1,28	0,26
Никель	3,7	0,25
Цинк	14,1	1,8
Кадмий	0,46	0,15
Свинец	6,8	0,8
Ртуть	6,6	0,038

Общие задачи по оценке степени загрязнения среды конкретными тяжелыми металлами и их воздействию на природу и человека сводятся к следующему: сначала нужно выявить факт загрязнения именно тяжелыми металлами, установить техногенные или природные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду (особенно для уже загрязненных районов), потом провести анализ проб на содержание тяжелых металлов в различных средах и по разным регионам, определить степень загрязнения каждой из сред конкретным металлом (металлами).

За перечисленными мероприятиями следует медико-экологическая и медико-демографическая оценка влияния тяжелых металлов на состояние здоровья, особенно женщин репродуктивного возраста и детей, а также рабочих предприятий, вырабатывающих или перерабатывающих тяжелые металлы. Сюда же относится и население промзон в наиболее

загрязненных тяжелыми металлами районам, в том числе и в случаях совместного действия с иными токсикантами (пестициды, хлорированные углеводороды и др.).

Для снижения влияния тяжелых металлов необходимо осуществлять постоянный контроль за деятельностью предприятия по установке очистительных устройств и переход к современным технологиям. Не менее важна работа по реабилитации здоровья людей, уже пострадавших от воздействия тяжелых металлов, для чего необходимы информированность населения и всеобщее экологическое образование, как это имеет место в таких экологически благополучных странах, как Скандинавские страны или Япония.

## ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

### Японский вариант защиты окружающей среды

Как яркий пример в данной области приведем японский вариант защиты своей окружающей среды, состояние которой было катастрофически нарушено в результате атомной бомбардировки в 1945 г. Сейчас Япония – экологически благополучное государство и одновременно одна из самых технически развитых стран. Экономические достижения Японии трудно представить без широкого внедрения автотранспорта, и как в любой другой стране здесь автомобиль стал также одним из главных источников «металлического» загрязнения окружающей среды. В конце 90-х гг. в Японии было зарегистрировано свыше 65 млн. автомашин (из них 20 млн. грузовых), и в сравнении с предыдущей декадой число машин увеличилось (как и в нашей стране) более чем в 4 раза. За эти же годы, несмотря на достаточно большое дорожное строительство, протяженность дорог на одну автомашину сократилась более чем вдвое, а их плотность (самая высокая в мире) превысила 3 км/кв. км. Вредные промышленные выбросы и бытовые отходы с тяжелыми металлами, автомобильные свинцовые выхлопы и все, что разрушает природную среду, в Японии называли одним емким словом «когай» – буквально «всеобщий вред».

Повышенный интерес японцев к экологическим проблемам объясняется отмечаемой многими социологами важной чертой их национального характера – любовью к природе. При довоенном милитаристском режиме в стране этим проблемам практически не уделялось внимания, поскольку главной целью ставилось создание любой ценой мощной военной машины. В первые послевоенные десятилетия считалось, что природа выдержит любые техногенные нагрузки, и только в конце 60-х гг. экологические проблемы стали решаться там на государственном уровне. При прямом участии государства в 1990 г. создан Исследовательский центр технологий, работы которого связаны с оценкой возможности и

последствий глобального потепления и альтернативными источниками энергии. На разработку экологических технологий направлены усилия организаций по развитию новых энергетических и промышленных технологий с бюджетом 2 млрд. долл. (в 1990 г.).

Ежегодно в Японии ужесточаются законодательные нормативы по выбросам в атмосферу промышленных отходов и выхлопных газов автомобилей, а в 1992 г. был принят Закон о специальных мерах по уменьшению выброса оксидов азота и оксидов свинца автотранспортом. По японским данным, при годовом пробеге в 10 тыс. км легкового автомобиля или малогабаритного грузовика ежегодно в атмосферу выбрасывается до 3 кг смешанных оксидов ( $N_xO_y + PbO$ ); при умножении этой цифры на число автомобилей, с учетом плотности населения, японцы получили довольно мрачную картину. Изменить ее к лучшему во многом помогли запрет на свинцовые добавки к автомобильному топливу, а также и серийный выпуск автомобилей с двигателями на альтернативных источниках энергии. Япония опережает другие страны в разработке электромобилей, гибридных силовых установок, в которых бензиновые двигатели (работающие без свинцовых добавок в оптимальном с точки зрения экологии режиме) сочетаются с электродвигателями. Ситуация в области защиты природы улучшилась коренным образом после того, как население получило нужные сведения о мерах предотвращения «когай», было введено экологическое образование всех возрастов и социальных групп. В японских законах есть специальные статьи, касающиеся экологического образования. На государство возлагается обязанность предоставлять населению всю необходимую информацию касательно «защиты прав и интересов физических и юридических лиц, состояния окружающей среды и проблем ее сохранения, содействия обучению и поощрению самообразования в деле сохранения окружающей среды».

Для защиты прав и интересов физических и юридических лиц в стране введен экологический налог как источник финансирования мероприятий, направленных на предупреждение нарушений в окружающей среде и на ликвидацию последствий экологических бедствий. Подобные налоги существ-

вуют и в США, например «Энергетический налог», а в Швеции утвержден «Углеродный налог» (на затрату топлива).

С воспитания любви к природе и ее обитателям у японцев закладываются основы экологических знаний. Школьники с раннего возраста активно участвуют в экологической работе, и это всячески поощряется. Поэтому свыше 50% населения, отвечая на анкету «Проблемы в обществе», первым отметили пункт «Состояние окружающей среды». Министерство образования Японии считает, что необходимы сквозные методики преподавания экологических дисциплин во всех образовательных учреждениях; накопление и обобщение опыта, поиск новых форм экологической информации – эти задачи возложены на созданный в 90-е гг. Институт экообразования. Японские школьники получают сведения об окружающем мире и его проблемах сразу же по нескольким дисциплинам: химии, географии, медицине, биологии. Для ознакомления молодежи с необходимой экологической информацией используются компьютерные игры, комиксы и фильмы. Сейчас 97% жителей страны в среднем проводят у телеэкрана 3 час. в день, 58% из них не могут представить себе даже недели без передач «экологического телевидения». Учитывая интерес к экологии населения, в японских газетах и журналах печатаются материалы на экологические темы, а в настоящее время японцы считаются одной из самых читающих наций (в стране выходит около 130 ежедневных газет общим тиражом более 60 млн.). Деловые круги страны, как и средства массовой информации, стремятся показать себя активными защитниками окружающей среды. Например, Токийский кредитный банк обратился к своим клиентам с призывом поддержать природоохранительную деятельность в государстве программой «Сохраним окружающую среду для подрастающего поколения».

В стране производится топливо, получаемое из домашнего мусора, выпускаются материалы из пластиковых отходов, на прилавках японских магазинов все больше появляется товаров с эмблемой «изделие экологично», и данный знак в Японии соответствует качеству товара. Таким образом Японская ассоциация окружающей среды, имеющая государственную поддержку, отмечает и поощряет изделия, при производстве которых экономятся ресурсы и энергия.

Об успехах в экологическом воспитании населения Японии говорят многие, на первый взгляд, бытовые факты. Например, в домашнем хозяйстве используются специальные бумажные фильтры для кухонных раковин, задерживающие отработанный жир и другие вредные отходы. Предпочтение при покупках бытовой техники отдается водосберегающим стиральным машинам и энергосберегающим холодильникам. Для регулирования температуры горячей воды в доме применяются электронные устройства. Жители городов и поселков, расположенных вблизи озера Бива (имеющего для Японии такое же значение как для России Байкал), чтобы не загрязнять его плохо разлагающимися детергентами, используют в качестве моющего средства только мыло. Посещающих страну иностранцев поражает бережное отношение японцев к деревьям. Даже во время строительства деревья не вырубают, а перевозят в питомник, где их оставляют под присмотром специалистов до конца строительства, а затем вновь пересаживают. Японцы прилагают все усилия, чтобы сохранить даже больное дерево.

Таковы свидетельства зарождения в японском обществе новой модели жизни этой страны – **экологического развития**. В Японии осуществляется экологизация науки, всего технического прогресса, культуры производства, а самое главное – всех видов социальной деятельности. Изменяется самосознание людей, их понимание жизненных ценностей. Стремление взять от природы «все, что можно», меняется на созидательное, ответственное отношение к ней. Это небольшое по территории островное государство показало всему миру, каким именно образом можно восстановить не территорию, а возродить природные богатства и окружающую среду, пострадавшую в результате атомной катастрофы, и тем самым гарантировать своему населению высокое качество самой жизни.

## ЛИТЕРАТУРА

- Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991.
- Государственные доклады «Охрана окружающей среды и здоровье населения РФ». – М.: Зеленый мир, 1992–1998.
- Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов. – М.: Знание, сер. «Химия», 1990.
- Давыдова С.Л., Паренаго О.П. Экологические проблемы в химии нефти. – М.: Нефтехимия, 1999.
- Добровольский В.В. Основы биохимии. – М.: Высшая школа, 1998.
- Захаров В.М. Здоровье среды. Концепция. Методика оценки. Практика. – М.: ЦЭПР, 2000.
- Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под. ред. Л.К. Исаева. – СПб., 1999.
- Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высшая школа, 1998.
- Лосев К.С., Ананичева М.Д. Экологические проблемы России и сопредельных территорий. – М.: Ноосфера, 2000.
- Мазур И.И., Молдованов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. Т. 1, 2. – М.: Высшая школа, 1996.
- Никаноров А.М., Хоружая Т.А. Экология. – М.: Приор, 1999.
- Панин В.Ф., Сечин А.М., Федосова В.Д. Экология для инженера. – М.: Ноосфера, 2000.
- Свинцовое загрязнение окружающей среды РФ и его влияние на здоровье населения (Белая книга) / Под ред. В.В. Снакина. – М.: РЭФИА, 1997.
- Экологический энциклопедический словарь / Под ред. А.С. Момина. – М.: Ноосфера, 2000.
- Экология, охрана природы и экологическая безопасность / Под ред. В.И. Данилова-Данильяна. – М.: МНЭПУ, 1997.
- Яблоков А.В. Атомная мифология. – М.: Наука, 1997.
- Ando T. Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment. Tokyo, 1997.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemistry of Trace Elements. Wyd. Nauk PWN, Warsaw, 1999.
- Sigel H., Sigel A. (Eds.) «Methal Iones in Biological Systems». Serie vol. 1–36, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, 1966–1998.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. В 1973 г. ООН был принят список наиболее опасных для человека (15-ти) веществ, среди которых значились сернистый газ, оксид и диоксид углерода, оксид азота, нитраты, нитриты, нитрозамины, аммиак, ртуть, свинец, кадмий, а также взвешенные в воздухе пылевые частицы, концентрирующие различные металлы.

ПДК для токсичных элементов, утвержденные еще Минздравом СССР, действуют и сейчас для более 1300 веществ в воздухе и более 1100 в воде. Они уточнялись, дополнялись и в настоящее время приобрели достаточную стабильность, являясь наиболее жесткими в мире (но не всегда соблюдаемыми). Общее количество веществ, отнесенных к токсичным, в настоящее время близко к 3000, большинство из них — органические соединения. Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) в рамках Международной программы химической безопасности опубликованы «Гигиенические критерии состояния окружающей среды» для ртути, бериллия, свинца, олова, марганца, мышьяка, титана и других металлов.

Сам термин «тяжелые металлы», характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, варьируется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы. В некоторых случаях под определение тяжелых ме-

таллов попадают элементы, относящиеся к хрупким (например висмут) или даже металлоидам (например мышьяк).

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, на сегодняшний день к тяжелым относят более 40 металлов Периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в классификации тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент неясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

Тяжелыми считают металлы с плотностью более 8 г/см<sup>3</sup>; таким образом, к тяжелым металлам следует относить только 10: Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg.

Формально определению тяжелые металлы соответствует большее количество элементов. Однако, по мнению исследователей, занятых практической деятельностью, связанной с организацией наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды, соединения разных металлов далеко неравнозначны как загрязняющие вещества. Поэтому во многих работах происходит «сужение рамок» группы тяжелых металлов, в соответствии с критериями приоритетности. Согласно решению Целевой группы по выбросам тяжелых металлов, работающей под эгидой Европейской экономической комиссии ООН и занимающейся сбором и анализом информации о выбросах загрязняющих веществ в европейских странах, только цинк, мышьяк, селен и свинец были отнесены к тяжелым металлам. По определению Н.Ф. Реймерса, отдельно от тяжелых металлов стоят благородные и редкие металлы; в прикладных работах к числу тяжелых металлов чаще всего добавляют Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn.

Ионы металлов являются неперенными компонентами природных водоемов. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал, наличие лигандов) они существуют в разных степенях окисления в составе



соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей. Истинно растворенные формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. Соответственно, как каталитические свойства этих металлов, так и доступность их для водных микроорганизмов зависят от форм существования в водной экосистеме. Многие металлы образуют довольно прочные комплексы, и именно эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Большинство органических комплексов металлов образуют хелатный цикл и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому комплексы металлов способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Важно отметить, что мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов и что токсичность металла в результате такого комплексообразования может сильно меняться.

Итак, хелатные формы меди, кадмия, ртути менее токсичны, нежели свободные ионы. Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм. Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительных и химических заводов. Тяжелые металлы есть в составе удобрений и ранее входили в состав пестицидов, попадая в водоемы вместе со стоком сельскохозяйственных угодий. Далее металлы расположены по алфавиту в русской транскрипции.

### Ванадий $V^{4+}$ , $V^{5+}$

Ванадий находится преимущественно в рассеянном состоянии и обнаруживается в железных рудах, нефтях, асфальтах, битумах, горючих сланцах, углях и др. Одним из главных источников загрязнения природных вод ванадием являются нефть и продукты ее переработки. В природных водах ванадий встречается в очень малой концентрации: в воде рек  $0,2-0,4$  мкг/дм<sup>3</sup>, морской воде — в среднем  $2$  мкг/дм<sup>3</sup>. В воде образует устойчивые анионные комплексы  $(V_4O_{12})^{4-}$  и  $(V_{10}O_{26})^{6-}$ . В миграции ванадия существенна роль растворенных комплексных соединений его с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами.

Повышенные концентрации ванадия вредны для здоровья человека, ПДК<sub>в</sub> ванадия составляет  $0,1$  мг/дм<sup>3</sup>; лимитирующий показатель вредности ПДК<sub>вр</sub> —  $0,001$  мг/дм<sup>3</sup>.

### Висмут $Bi^{2+}$

Естественными источниками поступления висмута в природные воды являются процессы выщелачивания минералов. Источником поступления в природные воды могут быть также сточные воды фармацевтических и парфюмерных производств, предприятий стекольной промышленности.

В незагрязненных поверхностных водах содержится он в субмикrogramмовых концентрациях. Наиболее высокая концентрация обнаружена в подземных водах и составляет  $20$  мкг/дм<sup>3</sup>, в морских водах —  $0,02$  мкг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>в</sub> составляет  $0,1$  мг/дм<sup>3</sup>.

### Железо $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$

Главными источниками соединений железа в поверхностных водах является химическое выветривание горных пород, сопровождающееся их механическим разрушением и растворением. При взаимодействии в природных водах с минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками. Фазовые рав-

новесия зависят от химического состава вод, pH, и (в некоторой степени) от температуры. В рутинном анализе во взвешенную форму выделяют частицы размером более 0,45 мк. Она представляет собой преимущественно железосодержащие минералы, гидроксид железа и железо, сорбированное на взвешях; истинно растворенную и коллоидную форму обычно рассматривают совместно. Как для  $\text{Fe}^{2+}$ , так и для  $\text{Fe}^{3+}$  характерна склонность к образованию гидрокомплексов типа  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$  и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH. Основной формой нахождения  $\text{Fe}^{3+}$  в поверхностных водах являются его комплексные соединения с растворенными неорганическими и органическими соединениями, главным образом гумусовыми веществами. При pH = 8,0 основной формой является  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен миллиграммов в 1 дм<sup>3</sup>) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями pH.

Коллоидная форма железа наименее изучена, она представляет собой гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и комплексы с органическими веществами. Содержание железа в воде выше 1–2 мг Fe/л значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вязкий вкус, и делает воду малопригодной даже для использования в технических целях. ПДК<sub>ж</sub> железа составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> для железа – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Кадмий $\text{Cd}^{2+}$

В природные воды кадмий поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организмов, способных его накапливать. Соединения кадмия выносятся в поверхностные воды со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий (производство серной кислоты), гальванического производства, а также с шахтными водами. Понижение концентрации растворенных соединений кадмия происходит за счет процессов сорбции, выпадения в осадок его гидроксида и карбоната и потребления их водными организмами.

Растворенные формы кадмия в природных водах представляют собой главным образом комплексы, а основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах кадмий содержится в субмикrogramмовых концентрациях, в загрязненных и сточных водах концентрация кадмия может достигать десятков микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>.

Соединения кадмия играют важную роль в процессе жизнедеятельности животных и человека, поскольку в повышенных концентрациях он токсичен, особенно в сочетании с другими вредными воздействиями (сочетанное действие). ПДК<sub>ж</sub> составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> – 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Кобальт $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$

В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания из медноколчеданных руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов; некоторые количества поступают из почв в результате разложения растительных и животных организмов. Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями pH. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями с органическими веществами природных вод, а соединения  $\text{Co}^{2+}$  наиболее характерны для поверхностных вод. В присутствии окислителей возможно существование в заметных концентрациях и  $\text{Co}^{3+}$ , он относится к числу биологически активных элементов и всегда содержится в организме животных и в растениях. С недостаточным содержанием его в почвах связано недостаточное содержание в растениях, что способствует развитию малокровия у животных. Входя в состав витамина B<sub>12</sub>, кобальт весьма активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличивает содержание хлорофилла и аскорбиновой кислоты, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Вместе с тем повышенные концентрации его соединений являются

токсичными. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его содержание колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в 1 дм<sup>3</sup>, среднее содержание в морской воде 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>. ПДК<sub>в</sub> составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

### Марганец Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>7+</sup>

В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, его содержащих (пирролизит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца поступают в процессе разложения животных и растительных организмов, особенно синезеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений. Его соединения выносятся в водоемы со сточными водами марганцовых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами. Понижение концентрации ионов марганца в природных водах происходит в результате окисления до MnO<sub>2</sub> и других высоковалентных оксидов, выпадающих в осадок. Основные параметры, определяющие реакцию окисления, это концентрация растворенного кислорода, величина pH и температура.

Главная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах — взвеси (состав которых определяется, в свою очередь, составом породы), а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения этого металла. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами. Он образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами, комплексы марганца с ионом хлора встречаются редко. Комплексные соединения Mn<sup>2+</sup> с органическими веществами обычно менее прочны, чем с другими переходными металлами, к ним относятся соединения с аминами, органическими кислотами, аминокислотами и гумусовыми веществами. Mn<sup>3+</sup> в повышенных концентрациях может находиться в растворенном состоянии только в присутствии сильных комплексообразователей, Mn<sup>7+</sup> в природных водах не встречается. В речных водах содержание марганца колеблется обычно от 1 до 160 мкг/дм<sup>3</sup>;

среднее содержание в морских водах составляет 2 мкг/дм<sup>3</sup>; в подземных n10<sup>2</sup> — n10<sup>3</sup> мкг/дм<sup>3</sup>, а концентрация марганца в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям.

Факторами, определяющими изменения концентраций марганца, являются: соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе и разложении фитопланктона, наличие микроорганизмов и высшей водной растительности. Марганец способствует утилизации CO<sub>2</sub> растениями, чем повышает интенсивность фотосинтеза, он участвует в процессах восстановления нитратов и ассимиляции азота растениями, а также способствует переходу активного железа в Fe<sup>3+</sup>, что ускоряет рост организмов. Для водоемов санитарно-бытового использования установлена ПДК<sub>в</sub> по иону марганца, равная 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

### Медь Cu<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

Медь — один из важнейших микроэлементов, и физиологическая активность ее связана, главным образом, с включением в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию, она участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Вместе с тем избыточные ее концентрации оказывают неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы. Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/дм<sup>3</sup>, в морских водах — от 0,5 до 3,5 мкг/дм<sup>3</sup>, а повышенные ее концентрации (до нескольких граммов в 1 л) характерны для кислых рудничных вод. В природных водах наиболее часто встречаются соединения Cu<sup>2+</sup>, а из соединений Cu<sup>1+</sup> наиболее распространены труднорастворимые в воде Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>S, CuCl. В водной среде необходимо учитывать образование различных комплексных форм, находящихся в равновесии с акваионами металла.

Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, она может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах содержание меди обусловлено взаи-

модействием воды с горными породами, ее содержащими (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризоколла).

Предельно допустимая концентрация меди в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , а в воде рыбохозяйственных водоемов —  $0,001 \text{ мг/дм}^3$ .

#### Молибден $\text{Mo}^{2+}$ , $\text{Mo}^{6+}$

Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания их из минералов, а также со сточными водами обогатительных фабрик и предприятий цветной металлургии. Понижение концентраций его соединений происходит в результате выпадения труднорастворимых осадков, процессов сорбции минеральными взвесями и потребления растительными водными организмами. Молибден в поверхностных водах находится в основном в форме  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Весьма вероятно существование его в виде органических комплексов, возможно накопление и в коллоидном состоянии.

В речных водах молибден обнаружен в концентрациях от  $2,1$  до  $10,6 \text{ мкг/дм}^3$ , в морской воде содержится в среднем  $10 \text{ мкг/дм}^3$ . В малых количествах молибден необходим для нормального развития растительных и животных организмов, он входит в состав фермента ксантинооксидазы. При его дефиците фермент образуется в недостаточном количестве, что вызывает отрицательные реакции в организме. В повышенных концентрациях молибден вреден, при избытке молибдена нарушается обмен веществ. Предельно допустимая концентрация молибдена в водоемах санитарно-бытового использования составляет  $0,25 \text{ мг/дм}^3$ .

#### Мышьяк $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$

В природные воды мышьяк поступает из минеральных источников полиметаллического, медно-кобальтового и вольфрамового типов. Некоторое количество его поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. Потребление мышьяка водными организмами является одной из причин понижения концентрации его в воде, наиболее отчетливо проявляющегося в период интенсивного развития планктона.

Значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами обогатительных фабрик, отходами производства красителей, кожевенных заводов и предприятий, производивших пестициды, а также с сельскохозяйственных угодий, на которых они применялись. В природных водах его соединения находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между которыми определяется химическим составом воды и значениями pH; в растворенной форме он встречается в трех- и пятивалентной форме, но главным образом в виде комплексных анионов.

В речных незагрязненных водах мышьяк находится обычно в микрограммовых концентрациях. В минеральных водах его концентрация может достигать нескольких миллиграммов в  $1 \text{ дм}^3$ , в морских водах в среднем содержится  $3 \text{ мкг/дм}^3$ , в подземных встречается в концентрациях до  $10 \text{ мкг/дм}^3$ . Соединения мышьяка в повышенных концентрациях являются токсичными для организма животных и человека: они тормозят окислительные процессы, угнетают снабжение кислородом органов и тканей. ПДК<sub>в</sub> мышьяка составляет  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ , ПДК<sub>вр</sub> —  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ .

#### Никель $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ni}^{3+}$

Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода, он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железо-никелевых руд. В воду он попадает из почв и из растительных и животных организмов при их распаде, повышенное по сравнению с другими типами водорослей содержание Ni обнаружено в синезеленых водорослях. Соединения никеля поступают также со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, обогатительных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива, особенно нефти. Концентрация его может понижаться в результате выпадения в осадок таких соединений, как цианиды, сульфиды, карбонаты или гидроксиды (при повышении значений pH), за счет потребления его водными организмами и процессов сорбции.

В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, количественное соотношение между которыми зависит от состава

воды, температуры и значений pH. Сорбентами его соединений могут быть гидроксид железа, органические вещества, высокодисперсный карбонат кальция, глины. Растворенные формы представляют собой преимущественно комплексные ионы, наиболее часто с аминокислотами, гуминовыми и фульвокислотами, а также в виде прочного цианидного комплекса. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2, а соединения  $Ni^{3+}$  образуются только в щелочной среде.

Соединения никеля играют важную роль в кроветворных процессах, повышенное его содержание оказывает специфическое действие на сердечно-сосудистую систему. Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов, способен вызывать и респираторные заболевания. Считается, что свободные ионы  $Ni^{2+}$  примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его концентрация колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>; в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>, средняя концентрация в морской воде 2 мкг/дм<sup>3</sup>. В подземных водах, омывающих никельсодержащие горные породы, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание его в водных объектах лимитируется: ПДК<sub>в</sub> составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> — 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Олово $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$

В природные воды олово поступает в результате процессов выщелачивания оловосодержащих минералов (касситерит, станнин), а также со сточными водами различных производств (крашение тканей, синтез органических красок, производство пьютера и иных сплавов с добавкой олова). Считается, что токсическое действие олова невелико. В незагрязненных поверхностных водах олово содержится в субмикрограммовых концентрациях, а в подземных водах его концентрация достигает единиц микрограммов в 1 дм<sup>3</sup> и ПДК<sub>в</sub> составляет 2 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Ртуть $Hg^{1+}$ , $Hg^{2+}$

В поверхностные воды соединения ртути могут поступать в результате выщелачивания пород в районе ртутных

месторождений (киноварь, метациннабарит, ливингстонит), в процессе разложения водных организмов, накапливающих ртуть. Значительные количества поступают в водные объекты со сточными водами предприятий, производящих красители, пестициды (ранее), фармацевтические препараты, некоторые взрывчатые вещества. Тепловые электростанции, работающие на угле, выбрасывают в атмосферу значительные количества соединений ртути, которые затем, в результате мокрых и сухих выпадений, попадают в водные объекты.

Понижение концентрации растворенных соединений ртути происходит в результате извлечения их многими морскими и пресноводными организмами, обладающими способностью накапливать ее в концентрациях, во много раз превышающих содержание в воде, а также процессов сорбции взвешенными веществами и донными отложениями. В поверхностных водах соединения ртути находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между ними зависит от химического состава воды и значений pH. Взвешенная ртуть представляет собой сорбированные соединения ртути, но растворенными формами являются недиссоциированные молекулы и комплексные соединения.

Содержание ртути в речных незагрязненных, слабозагрязненных водах составляет несколько десятых долей микрограмма в 1 дм<sup>3</sup>, средняя концентрация в морской воде 0,03 мкг/дм<sup>3</sup>, в подземных водах 1–3 мкг/дм<sup>3</sup>. Соединения ртути высокотоксичны, они поражают нервную систему человека, вызывают изменения со стороны слизистой оболочки, нарушение двигательной функции и секреции желудочно-кишечного тракта, изменения в крови и др. Бактериальные процессы метилирования направлены на образование монометилртутных  $(CH_3)HgX$  и диметилртутных  $(CH_3)_2Hg$  соединений, которые во много раз токсичнее минеральных солей ртути. Они накапливаются в рыбе и могут попадать в организм человека. ПДК<sub>в</sub> ртути составляет 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> — 0,0001 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Свинец $Pb^{2+}$ , $Pb^{4+}$

Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения минералов (галенит, англесит, церуссит и др.). Значительное повы-

шение его содержания в окружающей среде (в том числе и в поверхностных водах) связано со сжиганием углей, применением тетраэтилсвинца  $(C_2H_5)_4Pb$  в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов, химических производств, шахт и т.д. Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является сорбция его взвешенными веществами и осаждение с ними в донные отложения; в числе других металлов он извлекается и накапливается гидробионтами. Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных и органических комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой — главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов.

В речных водах концентрация свинца колеблется от десятых долей до единиц микрограммов в  $1\text{ дм}^3$ . Даже в воде водных объектов, прилегающих к районам полиметаллических руд, концентрация его редко достигает десятков миллиграммов в  $1\text{ дм}^3$ , лишь в хлоридных термальных водах его концентрация иногда составляет нескольких миллиграммов в  $1\text{ дм}^3$ .

Свинец — промышленный яд, способный при неблагоприятных условиях оказаться причиной отравления. В организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Удаляется из организма очень медленно, вследствие чего накапливается в костях, печени и почках.  $ПДК_{св}$  свинца составляет  $0,03\text{ мг/дм}^3$ ,  $ПДК_{вр}$  —  $0,1\text{ мг/дм}^3$ .

Тetraэтилсвинец  $(C_2H_5)_4Pb$  поступает в природные воды в связи с использованием в качестве антидетонатора в моторном топливе водных транспортных средств, а также с поверхностным стоком с городских территорий. Данное вещество характеризуется высокой токсичностью, обладает кумулятивными свойствами. Содержание тетраэтилсвинца в воде водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения не допускается ( $ПДК$  — полное отсутствие).

### Серебро $Ag^{1+}$

Источниками поступления серебра в поверхностные воды служат подземные и сточные воды рудников, обогатительных фабрик, фотопредприятий. Повышенное его содержание бывает связано с применением бактерицидных и альгицидных препаратов. В сточных водах серебро может присутствовать в растворенном и взвешенном виде, большей частью в форме галоидных солей.

В незагрязненных поверхностных водах серебро находится в субмикрограммовых концентрациях, в подземных водах концентрация колеблется от единиц до десятков микрограммов в  $1\text{ дм}^3$ , в морской воде — в среднем  $0,3\text{ мкг/дм}^3$ . Ионы серебра способны уничтожать бактерии и уже в незначительной концентрации стерилизуют воду (нижний предел бактерицидного действия ионов серебра  $2 \times 10^{-11}\text{ моль/дм}^3$ ).  $ПДК_{св}$  серебра составляет  $0,05\text{ мг/дм}^3$ .

### Сурьма $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$

Сурьма поступает в поверхностные воды за счет выщелачивания минералов (стибинит, валентинит, сервантит, стибиоканит) и со сточными водами резиновых, стекольных, красильных, спичечных предприятий. В природных водах ее соединения находятся в растворенном и взвешенном состоянии. В окислительно-восстановительных условиях, характерных для поверхностных вод, возможно существование как трех-, так и пентавалентной сурьмы.

В незагрязненных поверхностных водах сурьма находится в субмикрограммовых концентрациях, в морской воде ее концентрация достигает  $0,5\text{ мкг/дм}^3$ , в подземных водах —  $10\text{ мкг/дм}^3$ .  $ПДК_{св}$  сурьмы составляет  $0,05\text{ мг/дм}^3$ ,  $ПДК_{вр}$  —  $0,01\text{ мг/дм}^3$ .

### Хром $Cr^{3+}$ , $Cr^{6+}$

В поверхностные воды соединения трех- и шестивалентного хрома попадают в результате выщелачивания из пород (хромит, крокоит, уваровит и др.), некоторое количество в процессе разложения организмов и растений, из почв, но значительные количества могут попасть в водоемы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильных предприятий, кожевенных заводов и предпри-

ятий химической промышленности. Понижение концентрации ионов хрома может наблюдаться в результате потребления их водными организмами и процессов сорбции.

В поверхностных водах соединения хрома находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, pH раствора. Взвешенный хром представляет собой в основном сорбированные соединения, сорбентами могут быть глины, гидроксид железа, высокодисперсный карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов. В растворенной форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. При аэробных условиях  $\text{Cr}^{6+}$  переходит в  $\text{Cr}^{3+}$ , соли которого в нейтральной и щелочной средах гидролизуются с выделением гидроксида хрома.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах содержание хрома колеблется от нескольких десятых долей микрограмма в 1 л до нескольких микрограммов в 1 л, в загрязненных водоемах оно достигает нескольких десятков и сотен микрограммов в 1 л. Средняя концентрация в морских водах  $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ , в подземных водах обычно в пределах  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ мкг/дм}^3$ . Соединения  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в повышенных количествах обладают канцерогенными свойствами, и соединения  $\text{Cr}^{6+}$  являются более токсичными.

Содержание их в водоемах санитарно-бытового использования не должно превышать ПДК<sub>в</sub> для  $\text{Cr}^{6+} - 0,05 \text{ мг/дм}^3$  для  $\text{Cr}^{3+} - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ . ПДК<sub>вр</sub> для  $\text{Cr}^{6+} - 0,001 \text{ мг/дм}^3$ , для  $\text{Cr}^{3+} - 0,005 \text{ мг/дм}^3$ .

### Цинк $\text{Zn}^{2+}$

Попадает в природные воды в результате протекающих в природе процессов разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна и др. В воде существует главным образом в ионной форме или в форме его минеральных и органических комплексов, иногда встречается в нерастворимых формах (в виде гидроксида, карбоната, сульфида и др.).

В речных водах концентрация цинка обычно колеблется от 3 до  $120 \text{ мкг/дм}^3$ , в морских — от 1,5 до  $10 \text{ мкг/дм}^3$ . Содержание в рудных и особенно шахтных водах с низкими значениями pH может быть довольно значительным. Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего его сульфат и хлорид ПДК<sub>в</sub> составляет  $1 \text{ мг/дм}^3$ , ПДК<sub>вр</sub> —  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ .



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие.</b> Поступление тяжелых металлов в окружающую среду – серьезная угроза природе и человеку.....	3
<b>Глава 1.</b> Свойства тяжелых металлов, определяющие их экологическую опасность.....	10
Особенности строения, переменные степени окисления, слабая биоразлагаемость.....	10
Катализ тяжелыми металлами химических реакций, протекающих в окружающей среде.....	13
Кларки (распространенность) тяжелых металлов.....	14
<b>Глава 2.</b> Воздействие тяжелых металлов на живую природу и человека.....	17
Металлы жизни как незаменимые элементы.	
Медицинская география.....	18
Экотоксикология. Тяжелые металлы и здоровье человека.....	26
Как организм справляется с тяжелыми металлами.....	33
Гендерный аспект и возрастная зависимость.....	38
Степени загрязнения тяжелыми металлами и химический риск для здоровья населения.....	46
<b>Глава 3.</b> Пути загрязнения тяжелыми металлами среды обитания.....	55
Соединения тяжелых металлов в атмосфере.....	55
Тяжелые металлы поверхностных и подземных вод.....	63
Тяжелые металлы в почве и растительности.....	72
Наша пища и тяжелые металлы.....	80
Тяжелые металлы в домашней и рабочей обстановке.....	90
<b>Глава 4.</b> Защита общества от «металлической» угрозы.....	95
Свинцовые добавки к автомобильному топливу.....	97
Особенности ртутного загрязнения.....	102
Опасности кадмиевого и оловянного загрязнений.....	105
Ванадий и никель нефтей и нефтепродуктов.....	108
Металлическая компонента промышленных и бытовых отходов.....	112
<b>Вместо заключения.</b> Японский вариант защиты окружающей среды.....	119
<b>Литература</b> .....	123
<b>Приложение.</b> Характеристика тяжелых металлов.....	124

Светлана Леонидовна Давыдова  
Виктор Иванович Тагасов

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК СУПЕРТОКСИКАНТЫ XXI ВЕКА

*Учебное пособие*

Редактор Ж.В. Медведева  
Технический редактор Ю.В. Чванова  
Корректор И.Л. Панкратова  
Компьютерная верстка М.Н. Заикина  
Дизайн обложки В.И. Хозин

Тематический план 2000 г., № 13