

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

И. Н. Ким, Т. И. Штанько, В. В. Кращенко

# ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ

НАЛИЧИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ

Под общей редакцией И. Н. Кима

2-е издание



УМО СПО рекомендует

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru



И. Н. Ким, Т. И. Штанько, В. В. Кращенко

# ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ. НАЛИЧИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Под общей редакцией **И. Н. Кима**

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

Книга доступна в электронной библиотечной системе  
**biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 664+614.7(075.32)

ББК 51.23я723

К40

**Авторы:**

**Ким Игорь Николаевич** — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности и права Института рыболовства и аквакультуры Дальневосточного государственного технического рыбохозяйственного университета;

**Штанько Татьяна Ивановна** — кандидат технических наук, доцент, главный специалист-эксперт отдела пищевой и перерабатывающей промышленности Департамента сельского хозяйства и продовольствия Приморского края;

**Кращенко Виктория Владимировна** — кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой пищевой биотехнологии Института пищевых производств Дальневосточного государственного технического рыбохозяйственного университета.

**Рецензенты:**

*Ольховая Л. П.* — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии пищевой продукции Тихоокеанского государственного экономического университета;

*Ярочкин А. П.* — доктор технических наук, заведующий лабораторией комплексной переработки гидробионтов ФГУП «ТИНРО-Центр».

**Ким, И. Н.**

К40

Пищевая химия. Наличие металлов в продуктах : учеб. пособие для СПО / И. Н. Ким, Т. И. Штанько, В. В. Кращенко ; под общ. ред. И. Н. Кима. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 213 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-9931-0

В учебном пособии описаны макро- и микроэлементы, их физико-химические свойства, распространение в природе, извлечение, применение. Показаны основные виды и пути загрязнения пищевых продуктов питания металлами, действие этих металлов на организм человека — как благоприятное, так и токсическое. Описаны гигиенические мероприятия, способствующие удалению токсичных материалов из организма человека.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.*

УДК 664+614.7(075.32)

ББК 51.23я723



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

© Ким И. Н., Штанько Т. И., Кращенко В. В., 2008

© Ким И. Н., Штанько Т. И., Кращенко В. В., 2016,  
с изменениями

ISBN 978-5-9916-9931-0

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

# Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>5</b>
<b>Введение.....</b>	<b>9</b>
<b>Глава 1. Состав и свойства продуктов питания .....</b>	<b>10</b>
1.1. Гидробионты .....	10
1.2. Молоко .....	17
1.3. Мясо .....	28
<b>Глава 2. Загрязнение пищевых продуктов тяжелыми металлами .....</b>	<b>34</b>
<b>Глава 3. Ртуть .....</b>	<b>42</b>
3.1. Физико-химические свойства .....	42
3.2. Метаболизм и токсическое действие .....	46
3.3. Содержание в пищевых продуктах .....	57
<b>Глава 4. Свинец .....</b>	<b>65</b>
4.1. Физико-химические свойства .....	65
4.2. Метаболизм и токсическое действие .....	70
4.3. Содержание в пищевых продуктах .....	83
<b>Глава 5. Кадмий .....</b>	<b>90</b>
5.1. Физические свойства .....	90
5.2. Метаболизм и токсическое действие .....	92
5.3. Содержание в пищевых продуктах .....	104
<b>Глава 6. Мышьяк .....</b>	<b>109</b>
6.1. Физические и химические свойства.....	109
6.2. Механизм и токсическое действие.....	112
6.3. Содержание в пищевых продуктах .....	120
<b>Глава 7. Медь .....</b>	<b>121</b>
7.1. Физические и химические свойства.....	121
7.2. Механизм и токсическое действие.....	123
7.3. Медь в пищевых продуктах .....	130
<b>Глава 8. Другие металлы .....</b>	<b>133</b>
8.1. Цинк.....	133
8.2. Олово .....	143
8.3. Алюминий.....	150



8.4. Никель.....	156
8.5. Кобальт.....	162
8.6. Железо.....	168
8.7. Молибден .....	183
8.8. Марганец .....	187
8.9. Селен.....	190
8.10. Хром.....	194
8.11. Бериллий.....	198
8.12. Стронций.....	200
8.13. Барий .....	201
8.14. Бор.....	202
8.15. Висмут.....	203
8.16. Цирконий .....	204
8.17. Германий .....	204
8.18. Вольфрам .....	205
8.19. Теллур .....	205
8.20. Таллий.....	206
8.21. Титан.....	207
8.22. Ванадий.....	208
8.23. Серебро .....	209
<b>Заключение .....</b>	<b>211</b>
<b>Рекомендуемая литература .....</b>	<b>212</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Пищевая химия. Наличие металлов в продуктах» подготовлено в строгом соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по специальности «Продукты питания животного происхождения».

Интерес к содержанию токсичных металлов в пищевых продуктах связан с их способностью оказывать как стимулирующее, так и ингибирующее воздействие на организм человека, при этом переход от стимуляции к ингибированию происходит в довольно узком диапазоне концентраций металлов. Для нормального функционирования организм человека должен получать извне определенное количество различных элементов. По их относительному содержанию в нашем организме и потребности в них эти элементы подразделяются:

- на макроэлементы (потребность более чем 100 мг/день, или составляющие менее 1 % веса человеческого тела): натрий, калий, кальций, хлор, фосфор;
- микроэлементы (потребность 1—100 мг/день или составляющие менее 0,01 % нашего веса): железо, цинк, медь, фтор;
- ультрамикроэлементы (потребность менее 1 мг/день): хром, никель, селен, мышьяк, ванадий, йод, силикон.

В первой группе макроэлементов токсичные металлы отсутствуют. Во вторую группу микроэлементов из токсичных металлов входят железо, цинк, медь.

Сегодня более четверти мирового населения страдают малокровием, из которых половина имеют дефицит железа. Основные источники: мясо, потроха, печень, курица, рыба. Железо в них содержится в такой структурной форме, что всасывается легко в организм человека. Железо растительного происхождения усваивается значительно хуже. Основные источники: фасоль, бобовые, шпинат, брокколи, орехи, слива, виноград.

Медь необходима для правильного усвоения железа, транспорта электролитов, нормальной свертываемости. Дефицит меди приводит к анемии, депигментации кожи, мышечной слабости, увеличению печени. Токсический эффект меди очень опасный по сравнению с другими металлами. Основные источники: овощи, фасоль, зерновые, мясо.

Наряду с дефицитом железа, дефицит цинка входит в тройку самых опасных факторов риска, определяющих частоту и степень развития



заболеваний, связанных с недостатком этого металла. Цинк необходим организму человека для нормального синтеза многих важнейших протеинов и ферментов. Те, кто принимают препараты цинка, могут развить симптомы недостаточности меди, поскольку эти металлы конкурируют между собой в тонком кишечнике при всасывании. Токсичность цинка развивается очень редко, организм человека обычно хорошо переносит избыточное количество цинка. Основные источники: мясо, орехи, устрицы.

В группу ультрамикроэлементов входят такие элементы как хром, никель, селен, мышьяк, ванадий.

Хром необходим как катализатор некоторых важнейших метаболических процессов. Хром всасывается в крайне малых количествах, до 90 % выходит из организма человека с выделениями, т.е. токсический уровень хрома в организме достичь сложно из-за низкой его биодоступности. Основные источники: зерновые, овощи, фрукты, мясо.

Селен необходим для строительства некоторых протеинов, играющих важную роль антиоксидантов и катализаторов синтеза гормонов щитовидной железы. Кроме того, есть экспериментальные данные, указывающие на роль селена в нормализации уровня холестерина, сахара в крови, предотвращении рака простаты. Основные источники: морепродукты, мясо, печень, почки.

Кроме того, токсичность химических элементов может проявляться в их взаимодействии друг с другом. Например, физиологическое воздействие кадмия на организм, в том числе его токсичность, зависит от количества присутствующего цинка, а функции железа в клетках определяются присутствием меди, кобальта и в некоторой степени молибдена и цинка.

Известно, что мы все являемся свидетелями постоянно увеличивающегося воздействия человека на окружающую среду, что приводит к устойчивому росту содержания различных загрязнителей, в том числе и токсичных металлов, практически во всех пищевых изделиях. Интерес к группе тяжелых металлов, в частности, в гидробионтах, возник в середине XX века в результате массового отравления людей ртутью в Японии (болезнь Минамата), вызванного потреблением морепродуктов с высокой концентрацией данного металла. Однако в повседневной практике содержание токсичных металлов в пищевых продуктах обычно фиксируется на уровне, несколько превышающем фоновое. Опасность данной ситуации обусловлена тем, что металлы могут аккумулироваться в организме человека и их воздействие будет осуществляться в виде хронических интоксикаций, протекающих в начальный период без ярко выраженных симптомов, что позволяет длительное время воздействовать на широкие слои населения, не привлекая особого внимания органов здравоохранения.

Анализ заболеваний, вызванных воздействием различных химических веществ, показывает, что из 60 тысяч соединений, реально контактирующих в окружающей среде с человеком, патологии вызывали и продолжают вызывать в основном несколько десятков широко известных веществ с давно установленными санитарно-гигиеническими нормативами. Данное обстоятельство потребовало обобщить в настоящем учебном пособии имеющуюся информацию по содержанию токсичных металлов в пищевых продуктах с целью обратить внимание обучающихся на постоянно действующую опасность.

В учебном пособии рассмотрены металлы, которые системно обнаруживают в пищевых продуктах. Они могут проявлять токсичность, если потребляются в избыточном количестве. Тем не менее, существуют химические элементы, которые проявляют сильно выраженные токсикологические свойства при самых низких концентрациях и не выполняют какой-либо полезной функции и даже в малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций организма. К таким токсичным элементам относят ртуть, кадмий, свинец, мышьяк.

Изучение металлов в таком аспекте позволит узнать, как они взаимодействуют с другими элементами, и установить их влияние как на физиологические, так и на психологические факторы, определяющие реакцию в организме человека на присутствие загрязняющих веществ в пище.

В результате изучения материала учебного пособия студент должен освоить:

**трудовые действия**

- владение методами определения тяжелых металлов в сырье и готовых продуктах;
- владение способами технологической обработки, позволяющими снизить содержание токсичных металлов в сырье и продуктах питания;
- владение практическими навыками по организации гигиенического контроля продовольственного сырья и продуктов питания по содержанию тяжелых металлов;

**необходимые умения**

- использовать нормативную и техническую документацию, регламенты, ветеринарные нормы и правила в производственном процессе;
- осуществлять контроль соблюдения экологической и биологической безопасности сырья и готовой продукции по содержанию тяжелых металлов;
- оценивать влияние содержания токсичных металлов в сырье и готовой продукции на организм человека;
- регулировать содержание токсичных металлов в пищевых продуктах;



- использовать нормативную документацию, регламентирующую содержание тяжелых металлов в сырье и пищевых продуктах;

***необходимые знания***

- влияние содержания токсичных металлов на свойства сырья, технологические процессы и качество готовой продукции;

- источники загрязнения сырья и пищевых продуктов тяжелыми металлами;

- физико-химические и биологические свойства токсичных металлов, входящих в состав сырья и готовых продуктов;

- способы технологической обработки, позволяющие снизить содержание тяжелых металлов в полуфабрикате и готовых продуктах;

- медико-биологические требования и санитарные нормы по безопасности сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Металлы как биологически активные вещества давно находятся в центре научных исследований. Интерес к этой группе химических элементов объясняется их уникальной способностью определять направленность и код многих биохимических и физиологических процессов в живом организме, где они выполняют функции биокатализаторов. Главной особенностью макро- и микроэлементов является их значительное воздействие на жизненно важные процессы и функции организма при низких (иногда следовых) уровнях содержания в окружающей среде, органах, тканях и т.д.

Интерес к группе тяжелых и переходных металлов резко возрос в связи с загрязнением окружающей среды ртутью, свинцом, кадмием, медью и другими химическими элементами, обладающими токсическими свойствами.

В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию, есть опасность нарушения природного фона и соотношения металлов в окружающей среде, особенно в воде. Биологические и экологические последствия таких антропогенных аномалий не могут не привлекать внимания, так как в отличие от других веществ, загрязняющих среду, металлы в естественных условиях не разрушаются, а лишь изменяют свое физико-химическое состояние.

Особый интерес представляют исследования содержания макро- и микроэлементов в водоемах, в том числе в морях, реках, озерах. Поведение многих макро- и микроэлементов в морских экосистемах недостаточно изучено. Если макроэлементный состав и биогенные компоненты (нитраты, фосфаты и др.) морской среды изучаются в течение длительного времени и современные представления о них основаны на огромном фактическом материале, то микроэлементный состав, его количественное определение представляют значительные трудности.

Исследования в этой области начаты недавно, с появлением точных и надежных методов анализа (атомно-абсорбционная спектрофотометрия, нейтронно-активационный анализ и др.).

Интерес к содержанию металлов в пищевых продуктах, морских экосистемах связан с их способностью оказывать как стимулирующее, так и ингибирующее воздействие на отдельные организмы и на их популяции. Переход от стимуляции к ингибированию может происходить в довольно узком диапазоне концентраций металлов (ртути, меди и др.) в водной среде.



## **Глава 1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ**

### **1.1. Гидробионты**

Рыба является основным сырьем рыбоперерабатывающих предприятий. Она отличается разнообразием видов, физических свойств, химического состава, органолептических характеристик, в совокупности определяющих ее пищевую ценность.

Тело рыбы состоит из трех плавно переходящих одна в другую частей: головы, туловища и хвоста.

К голове относят часть тела от вершины рыла до конца жаберных крышек. Туловище расположено между концом жаберных крышек и анальным отверстием, хвост – после анального отверстия и включает в себя хвостовой стебель и хвостовой плавник. На туловище находятся плавники: парные – грудные и брюшные, непарные – спинной и анальный.

Под кожей, покрывающей тело рыбы, расположены мышцы, опирающиеся на костный или хрящевой скелет.

Мускулатура рыб представлена мышцами туловища, головы и плавников. Туловищная мускулатура состоит из четырех продольных мышц – двух спинных и двух брюшных, разделенных перегородками соединительной ткани. Мышцы головы и плавников на отдельные структуры не подразделяются.

В брюшной полости находятся внутренние органы: сердце, пищеварительный тракт (пищевод, желудок, кишечник, печень, поджелудочная железа), почки, гонады (икра или молоки) и имеющийся не у всех рыб плавательный пузырь.

В полости головы расположены мозг и жабры.

Ткани рыб, как и других животных, подразделяют на мышечную, эпителиальную, соединительную и нервную.

Мышечная ткань представляет собой сочетание мышечных волокон с веществами неклоточной структуры. По морфологическому строению у рыб различают поперечно-полосатую мышечную, гладкую и смешанную ткани.

Поперечно-полосатая мышечная ткань составляет всю скелетную мускулатуру, гладкая – ткани желудочно-кишечного тракта, кровеносных сосудов и других, смешанная – сердечную мышцу.

По массе поперечно-полосатая мышечная ткань преобладает среди остальных видов тканей. Она является наиболее ценной съедобной частью и поэтому представляет большой интерес в технологии.

Мышцы туловища разделены поперек зигзагообразными соединительно-ткаными перегородками на сегменты (миомеры), число которых соответствует количеству позвонков у рыб. Миомеры имеют форму полых конусов, входящих один в другой и обращенных вершиной к голове рыбы.

Отдельные детали строения скелетных мышц хорошо различимы невооруженным глазом. Если рассматривать поверхность мышц после

снятия кожи, то видны характерные ломанные линии, показывающие места расслоения миомеров соединительно-тканными элементами (миосептами). На поперечном разрезе скелетных мышц видны неправильные концентрические окружности тех же структур.

В миомерах мышечные волокна расположены продольно. Они покрыты рыхлой соединительной тканью, называемой перемизием. Концы мышечных волокон прикрепляются к миосептам, которые, в свою очередь, соединяются со скелетом и кожей. Тонкая пленка соединительной ткани связывает в одно целое близлежащие клетки, промежутки между которыми заполнены межклеточной жидкостью. Межклеточная жидкость обычно составляет 10-20 % массы мышечной ткани. Листки соединительной ткани в мышце проходят перпендикулярно от костей к коже и изгибаются по направлению к хвостовой части.

*Мышечное волокно* имеет сложную структуру. Оно состоит из нитеобразных сократительных элементов – миофибрилл, собранных в параллельные пучки. Длина мышечных волокон в мышце различна, причем самые длинные волокна находятся в ее центральной части. Такое строение влияет на содержание веществ в различных участках мышцы. Миофибриллы, состоящие из повторяющегося структурного элемента, окружены внутриклеточной жидкостью – саркоплазмой.

В поперечно-полосатых скелетных мышцах повторяющиеся единицы параллельно ориентированных миофибрилл расположены поперечными рядами, образуя поперечную исчерченность – чередующиеся ряды светлых и темных полос.

У большинства рыб темная мускулатура составляет до 10 % массы всех мышц. Масса темной мускулатуры сильно варьирует и в различных частях тела рыбы. Соотношение темных и светлых мышц существенно отличается у разных видов рыб, увеличиваясь с ростом их плавательной активности.

Темные мышцы располагаются непосредственно под кожей вдоль боковой линии. Некоторые активно плавающие рыбы обладают дополнительным тяжем темных мышц вдоль позвоночника. Кроме того, темные мышечные волокна у отдельных видов рыб расположены мозаично среди светлых мышц.

Эпителиальная ткань подразделяется на покровную и ткань, из которой построены железы, секретирующие различные вещества.

Покровная эпителиальная ткань выстилает разные поверхности (кожу, кишечник, кровеносные сосуды и т.п.). Эта ткань представляет собой полупроницаемую пленку, клетки которой плотно прилегают одна к другой и лишены собственной оболочки, однако имеют уплотненную снаружи протоплазму.

Соединительная ткань объединяет несколько видов тканей, в строении которых присутствуют соединительно-тканые клетки и расположенное между ними так называемое межклеточное, или основное, вещество. В зависимости от консистенции межклеточного вещества соединительная ткань делится на рыхлую, плотную, твердую и жидкую.



*Рыхлая* соединительная ткань содержит значительное количество основного вещества, представляющего собой аморфную студенистую массу и волокнистые образования. Рыхлая соединительная ткань, содержащая значительное количество жировых клеток, называется жировой тканью.

В теле рыбы в зависимости от расположения различают жировую ткань, подкожную, темной мускулатуры, спинную, брюшную, внутримышечную, прикостную и внутренних органов. Количество жировых клеток и общее количество жира в них значительно колеблются. Разновидностью рыхлой соединительной ткани является пигментная ткань. К рыхлой соединительной ткани относится слизь, выделяемая слизевыми клетками. Основное вещество слизистой ткани однородно, его образуется больше у рыб, не имеющих чешуи или имеющих незначительное ее количество.

*Плотная* соединительная ткань, содержащая коллаген, составляет различные сухожилия и дерму кожи. К плотной соединительной ткани относится и хрящевая ткань, выполняющая функцию опорной ткани в скелете акул, скатов, осетровых рыб.

*Твердая* соединительная ткань, составляющая кости рыб, кроме основного вещества и соединительно-тканых клеток, содержит в большом количестве минеральные соли. Близки к костям по составу и плавники рыб.

К *жидкой* соединительной ткани относится кровь, состоящая из форменных элементов (клеток) и плазмы, представляющей собой жидкое промежуточное вещество. К *форменным* элементам крови относятся эритроциты (красные кровяные тельца), лейкоциты и тромбоциты. Количество крови в теле рыб колеблется от 2 до 6 % общей массы и зависит от вида и возраста рыбы.

Из костистых рыб пресноводные содержат крови меньше, чем морские. Например, морские хрящевые рыбы (акулы, скаты) отличаются более низким уровнем содержания крови. Более подвижные рыбы содержат в теле больше крови, чем малоподвижные.

*Нервная ткань* состоит из нервных клеток (нейронов), своеобразного симпластического вещества (невроглии) и соединительно-тканых клеток (микроглии). Нервная ткань по массе составляет незначительную часть тела рыбы, однако объединяет в одно целое большое количество различных клеток и обеспечивает координацию многих процессов, в частности сокращение мышц.

Длина и масса тела различных видов рыб колеблется в широких пределах: длина от десятков до сотен сантиметров, масса – от нескольких граммов до сотен килограммов.

По длине тела или массе рыбы судят о ее размере. Длину рыбы принято измерять по прямой от конца рыла до начала средних лучей хвостового плавника (без учета длины последнего). Полную (абсолютную) длину рыбы измеряют от конца рыла до середины прямой линии, соединяющей концы крайних лучей хвостового плавника. Рыбы старше-

го возраста имеют большие длину и массу, чем молодые рыбы. В одном возрасте и при одинаковой длине тела самки имеют обычно большую массу, чем самцы. Сезонные изменения размеров рыб выражаются в увеличении объема и массы тела при развитии гонад и уменьшении после нереста.

Темпы роста рыбы зависят от кормовой базы водоема, поэтому рыбы одного вида и возраста, добытые в разных водоемах, могут иметь различные длину и массу.

*Массовый состав рыбы* – это соотношение массы отдельных частей ее тела или органов, выраженное в процентах массы целой рыбы. Массовый состав рыбы исключительно непостоянен и зависит от ее вида, пола, физиологического состояния и времени лова. Зависимость массового состава от пола рыбы определяется в основном массой зрелых гонад у самцов и самок.

Сезонные различия в массовом составе рыбы связаны, с одной стороны, с изменением размеров гонад, с другой – с неравномерностью питания и, следовательно, различным уровнем содержания жира в разное время года. У рыб с возрастом увеличивается количество мяса за счет развития мышечной и жировой тканей.

В теле рыбы с некоторой долей условности различают съедобные и несъедобные части. К съедобным частям относятся мясо, развитые гонады (икра и молоки) и печень, к несъедобным отходам – кожа, кости, плавники, чешуя, желудочно-кишечный тракт.

Основной частью по количеству и пищевой ценности в рыбе является мясо, т.е. туловищные мышцы вместе с заключенными в них соединительной, в том числе жировой, тканями, кровеносными и лимфатическими сосудами и мелкими межмышечными косточками, имеющимися не у всех видов рыб. Содержание мяса у большинства рыб составляет 45-60 % массы рыбы.

При промышленной разделке рыбы образуется меньшее количество съедобных частей, чем при препаративном разделении органов и тканей, проводимом с целью определения массового состава тела рыбы.

Наибольшее количество отходов от разделки составляют головы. При разделке таких рыб, как морской окунь, ставрида, макрурус, морской карась, головы составляют 40 % массы обрабатываемой рыбы. При разделке сельдевых, камбаловых, лососевых, сиговых на долю голов приходится около 10 % массы рыбы.

Кости и хрящи составляют 5-12 % массы разделываемой рыбы. Отходы плавников составляют 1,0-22 %, чешуи – 0,5-5,0 %, кожи – 2,0-15 %. Значительным колебаниям подвержена масса отходов, представленная внутренностями, зависящая от степени созревания гонад рыбы. На долю отходов с учетом икры и молок приходится 8-30 % массы рыбы.

У разных видов рыб масса ястыков составляет 5-35 %, молоко – обычно 3-5 %, а у некоторых рыб – 10-12 % массы рыбы. В зависимости

от вида рыбы и степени созревания гонад масса икры в ястыках составляет 75-95 %.

Масса печени у подавляющего большинства рыб составляет 0,5-4,0, а у некоторых – 10 % и более массы рыбы.

Внутренности обычно составляют 3-6 %, а в период интенсивного питания – 10-15 % массы рыбы.

Прирези мяса образуются при удалении голов, плавников, кожи. На величину отходов мяса влияет выбранный способ отсечения головы. Например, при удалении головы у трески прямым резом отсекается 7-10 % мяса, наклонным резом под углом – 5 %. Еще более эффективным является фигурный рез при отделении головы.

Ткани тела рыбы и состоящие из них органы различны по своему строению и химическому составу и представляют собой неоднородное пищевое и техническое сырье.

Основными соединениями, из которых построены ткани и органы рыб, являются вода, белки, липиды, минеральные вещества. Кроме них, в состав рыбы в незначительных количествах входят важные, разнообразные по составу и свойствам продукты белкового и липидного обмена, углеводы и продукты их обмена, витамины, гормоны, ферменты, красящие вещества.

Отдельные химические соединения распределены в органах и тканях рыбы неравномерно (табл. 1).

Таблица 1

Части тела рыбы	Вода	Белковые вещества	Минеральные вещества	Липиды
Мясо	80,8	17,6	0,03	1,2
Кожа	69,2	27,4	0,4	3,0
Голова	79,0	14,6	0,4	6,0
Кости	74,0	15,5	0,5	10,5
Плавники	73,0	15,7	1,2	8,08
Икра	75,8	20,0	1,8	1,3
Молоки	84,5	12,4	1,5	1,6
Печень	27,5	5,3	65,8	0,4

Мышечная ткань в отличие от других частей тела рыбы содержит значительное количество белков и воды, но меньше минеральных веществ. Особенно значительным колебаниям подвержено содержание липидов в мясе рыбы – 0,2-20 % и более.

По сравнению с мясом рыбы в ее икре содержится гораздо больше белков, но меньше воды и минеральных веществ.

Содержание белковых веществ в икре составляет в среднем 26-28, воды – 55-75 %. Содержание жира в икре в среднем равно 1,0-2,0 %, а в

икре некоторых видов рыб достигает 14-15 %. Минеральных веществ в икре содержится больше, чем в мясе рыбы (в среднем 1,5-2 %).

По сравнению с икрой в молоках содержится больше воды (60-80 %) и меньше азотистых веществ (12-18 %). Жира в них такое же количество, как в икре.

Печень рыбы содержит много липидов и мало белковых веществ.

В состав костей рыб входит значительное количество минеральных веществ, липидов и белков.

Кожа рыб в отличие от их мяса содержит меньше воды (60-70 %), но максимальное количество белковых веществ.

Для внутренностей рыб (пищевода, желудка, кишечника, почек, поджелудочной железы, пилорических придатков) характерны значительные колебания содержания жира (до 80 %) и воды (50-80 %).

В плазме крови содержатся вода, белки, соли и конечные продукты обмена веществ. Органические вещества крови рыб составляют до 7 %, из них большая часть представлена белками. На минеральные вещества приходится 1,3-1,8 % массы крови. В эритроцитах рыб содержится примерно 60 % воды и 40 % сухого остатка, в котором до 95 % гемоглобина и 5 % других белков, а также липидов. Лейкоциты богаты протеолитическими и липолитическими ферментами.

Органы и ткани рыб различаются по качественному составу и свойствам отдельных групп веществ в меньшей степени, чем различиями в количественном составе.

В зависимости от количества минеральных веществ в материале их подразделяют на макро- и микроэлементы. Для рыб характерен более широкий, чем для наземных животных, спектр элементов.

Макро- и микроэлементный состав рыб зависит от среды обитания, времени и места вылова, физиологического состояния, пола и возраста объекта.

На содержание минеральных элементов в тканях и органах рыб влияют состав и концентрация солей в воде. Содержание минеральных элементов в органах и тканях рыб одного и того же вида, обитающих в одном районе, подвержено колебаниям. Они, как правило, невелики для мышц, но значительны для почек, крови и костей.

Неравномерное количественное распределение минеральных веществ связано с неодинаковой поглотительной и выделительной способностями органов и тканей, обусловленными особенностями протекающих в них биохимических реакций.

В тканях рыб минеральные элементы присутствуют в виде электролитов, растворенных в биологических жидкостях, нерастворимых солей, откладывающихся в твердых тканях, в составе органических биологически активных веществ, таких, как витамины, гормоны, красящие вещества.

Общее количество минеральных веществ в различных тканях и органах рыбы достигает 3 %, за исключением костных тканей, где их со-



держание довольно велико (6-14 %). В мышцах морских рыб они составляют 1,0-1,5 %.

Среди минеральных элементов рыб преобладают макроэлементы: фосфор, кальций, калий, натрий, магний, сера и хлор. Основная масса кальция и фосфора в теле рыбы содержится в костях, образуя их твердый остов. Содержание фосфора в мясе рыб достигает 0,20-0,25 %. Кроме того, фосфор содержится в тканевых жидкостях. Из общего содержания фосфора в мышцах разных видов рыб. На минеральный фосфор приходится 65-90 %. Остальная его часть связана с органическими соединениями.

Натрий, калий, фосфор, магний, хлор входят в состав саркоплазмы мышечных клеток, межклеточной жидкости и плазмы крови. Сера содержится во всех мышечных и соединительно-тканых белках. В мясе рыб количество ее равно 0,13-0,26 %.

Из микроэлементов в рыбе обнаружены железо, медь, марганец, кобальт, цинк, молибден, йод, бром, фтор и др. Микроэлементы распределены между отдельными органами и тканями неравномерно. Во всех органах и тканях обнаружены медь и железо, а в большинстве из них – марганец, цинк, никель и ванадий. Молибден, как правило, содержится в печени, почках, стенках кишечника и скелетных мышцах. Стронций концентрируется в органах и тканях, богатых кальцием (чешуе, костях, жабрах и жаберных дугах). Свинец, серебро и хром содержатся лишь в отдельных органах и тканях. Содержание железа в тканях рыб составляет 0,3-20 мг/100 г сырой массы. Содержание железа и цинка в мышцах рыб больше, чем содержание марганца и меди.

Содержание фтора в рыбах составляет 2-15 мг/кг массы сухого вещества. Наибольшее количество фтора обнаружено в костях и покровных тканях, например, в костях трески – 24, в коже – 30, в мясе – 1,7 мг/кг массы сухого вещества. Содержание фтора в тканях рыб колеблется в значительных пределах в зависимости от места обитания и загрязненности воды фтором, и составляет, мкг/г: в мышцах 1,1-14,5, костях – 28,5-66,0, плавниках – 31,0-71,5, печени – 12,5-46,0, гонадах – 16-31, жабрах – 18,0-51,5, сердце – 26,5-61,5, почках – 13,5-50,0. Количество фтора в гидробионтах зависит также от состава пищи.

Кости рыб, питающихся крабами, содержат 1850 мг/кг фтора, их мясо – 8-14 мг/кг.

Важнейшими видовыми характеристиками рыб являются соотношения биогенных элементов: кальций/магний, железо/медь, железо/марганец, медь/цинк, медь/марганец и марганец/цинк.

В мясе морских рыб минеральных веществ содержится больше, чем в мясе пресноводных.

Общее содержание микроэлементов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Mo, Cr) наиболее высоко у планктоноядных рыб.

## 1.2. Молоко

**Общий химический состав.** В настоящее время известно свыше 200 компонентов молока. Их подразделяют на 2 группы: истинные и неистинные (посторонние).

К истинным компонентам молока относятся вода, жир, белки, молочный сахар, минеральные вещества, фосфатиды, ферменты, витамины, газы, стерины, воска.

К неистинным компонентам молока относятся антибиотики, гербициды, инсектициды, пестициды, радионуклиды, нитраты, нитриты и другие вещества.

Молоко состоит из воды и сухого остатка, который представлен органическими и неорганическими веществами. К органическим веществам относят белки, жиры, углеводы, ферменты, витамины, гормоны; к неорганическим веществам – минеральные соли, макро-, микроэлементы и др. Все составные части взаимно связаны между собой, находятся в различной степени дисперсности и вместе с водой образуют сложную дисперсную систему.

Химический состав молока представлен в табл. 2.

Таблица 2

**Химический состав молока**

Компонент	Массовая доля, %	
	Среднее значение	Пределы колебания
Вода	87,6	84-89
Сухие вещества молока	12,4	11,0-16,0
в том числе:		
- жир	3,7	2,7-6,0
- белки	3,3	2,0-3,8
- казеин	2,6	2,2-4,0
- сывороточные белки	0,7	0,3-0,9
- лактоза	4,7	4,5-5,0
- минеральные вещества	0,7	0,6-0,85
- витамины	2,4	1,5-2,4
- ферменты	-	0,025

В зависимости от породы коровы имеют различную молочную продуктивность, т.е. способность к образованию определенного количества молока.

Молоко коров различных пород имеет разный химический состав. Это обусловлено наследственными факторами, которые включают и продуктивность, и химический состав молока.

Большое значение имеет концентрация сухих веществ в молоке, так как от этого зависит выход продукции и снижаются затраты на её производство. Химический состав молока коров различных пород представлен в табл. 3.

Таблица 3

**Химический состав молока коров различных пород**

Порода коров	Массовая доля, %						
	жира	общего белка	в том числе		лактозы	минеральных веществ	сухих веществ
			казеина	сывороточных белков			
Черно-пестрая	3,39	3,3	2,66	0,64	4,9	0,69	12,28
Тагильская	3,8	3,4	2,7	0,70	4,8	0,65	12,65
Ярославская	3,77	3,56	2,89	0,67	4,9	0,72	12,95
Истобенская	3,74	3,22	2,7	0,62	5,0	0,64	12,70
Красная степная	3,3	3,32	2,56	0,66	4,8	0,64	11,96
Бурая латвийская	3,93	3,53	2,84	0,69	5,2	0,64	13,30
Красная эстонская	3,83	3,36	2,75	0,61	4,7	0,62	2,56
Костромская	3,68	3,34	2,68	0,66	5,1	0,70	2,83
Красная горбатовская	3,91	3,56	2,87	0,69	5,0	0,69	3,16
Шортгорнская	3,8	3,3	2,66	0,64	4,6	0,76	2,50
Джерсейская	5,75	3,88	3,1	0,78	4,8	1,01	5,46

Соотношение содержания жира и общего белка наиболее высокое (1,12-1,115 %) в молоке коров шортгорнской, красной, костромской, красной горбатовской пород, наиболее низкое (1,03 %) – в молоке коров черно-пестрой породы.

Период лактации делится на три периода, которые отличаются существенно качеством молока:

I период – после отела. В это время корова дает не молоко, а молозиво, период длится 7-15 дней после отела.

II период – через 7-15 дней после отела и 7-10 дней перед запуском. Молоко, получаемое в этот период, называется нормальным.

III период – когда молоко называется стародойным. Его получают в последние 7-10 дней в период лактации.

Молозиво содержит в 2,5 раза больше жира, чем нормальное молоко, в 4-6 раза больше белка, значительно больше катионов и фосфатов и гораздо меньше лактозы.

Отмечено, что содержание хлора в молозиве и стародойном молоке в несколько раз больше, чем в нормальном молоке. Состав по содержанию молозива различных пород коров колеблется значительно, чем состав нормального молока.

Количество минеральных веществ в нормальном молоке в течение всей лактации остается практически постоянным, а количество Са и Р несколько повышается в последние месяцы лактации. Таким образом, количество сухих веществ в молоке в зависимости от лактации изменяется, в основном, за счет содержания жира и белка.

*Стародойное молоко* – это молоко, получаемое от коров в 7-10 дней до запуска. Состав такого молока особенно сильно отличается от нормального, так как к концу лактации молоко сильно похоже на молозиво. При этом содержание жира и белка в молоке увеличивается по сравнению с нормальным, а кислотность снижается. В этот период повышается содержание минеральных веществ и незначительно снижается содержание лактозы. В результате молоко коров имеет солоноватый вкус.

*Нормальное молоко.* В период лактации установлена определенная закономерность изменения содержания молока. Прежде всего, постепенно и нерегулярно снижается содержание жира и белка, в то время как содержание лактозы остается неизменным. При этом самые низкие показатели наблюдаются уже в первые месяцы лактации, а к концу лактации содержание основных компонентов, за исключением лактозы, медленно повышается.

Все изменения молока вследствие влияния зоотехнических факторов относятся к нормальному молоку. Это объясняется тем, что молозиво обеспечивает постепенный переход от внутриутробного питания плода веществами, поступающими с кровью матери, к питанию после отела. Поэтому молозиво резко отличается от нормального молока по цвету – от желтого до интенсивно бурого (табл. 4).

Таблица 4

**Химический состав молозива**

Компонент	Массовая доля, %
Сухие вещества	32
Жир	6,5
Общий белок, в том числе:	22,5
- казеин	5,6
- сывороточные белки	16,9
- лактоза	2,13
- минеральные вещества	1,37

Йодное число молочного жира повышается в начале и конце лактации. На 3-4-й месяц лактации понижается продуктивность коров и повышается количество жира в молоке. Содержание основных жирных кислот в жире не изменяется.

В период лактации коров наблюдается увеличение содержания в жире минорных жирных кислот с разветвленной цепью, а также кислот ненасыщенных.



Молоко коров разных месяцев лактации неравноценно по витаминной и ферментативной активности. Содержание жирорастворимых витаминов А, D, Е и водорастворимых витаминов С, В<sub>12</sub>, рибофлавина, фолиевой кислоты, биотина в течение лактации не изменяется. Содержание тиамин становится постоянным через 1-2 месяца после отела, к концу лактации его содержание несколько увеличивается. Изменение соотношения различных форм тиамин более значительно, чем общего его количества. Количество пантотеновой кислоты в первый месяц лактации достигает максимума, затем постепенно понижается и становится самым низким через 4-6 месяцев. В последний месяц лактации содержание пантотеновой кислоты в 2-3 раза меньше, чем в первые месяцы.

Содержание ниацина в течение первых 5 месяцев лактации снижается, а затем увеличивается. Содержание витамина В<sub>6</sub> в молоке достигает максимальной величины на 3-5-й месяцы лактации. Содержание холина в течение периода лактации снижается, особенно перед запуском.

С началом лактации в ферментной системе молочной железы происходят определенные изменения. Активность ряда ферментов молока при этом заметно изменяется. К концу лактации увеличивается продолжительность сычужной свертываемости и снижается термоустойчивость молока, вязкость молока повышается.

**Кормовой рацион.** Молочная продуктивность коров неразрывно связана с рациональным кормлением. Для синтеза молока ковами используется от 30 до 60 % пищевых веществ кормов. На количество молока и его состав влияет не специфичность какого-либо одного корма в рационе, а сумма всех факторов, обуславливающих энергетическую и физиологическую ценность рациона, нормальный обмен веществ в организме. Неполюценное кормление, не соответствующее нормам по энергетической ценности, недостаток белка, витаминов, минеральных веществ может привести к снижению молочной продуктивности и изменению состава и свойств молока.

Виды кормов в рационе, их соотношение и режимы скармливания, безусловно, влияют на составные компоненты молока и могут изменять органолептические свойства молока и его технологические особенности. Недостаток в рационе грубых кормов, повышенные количества концентратов ведут к нарушению жизнедеятельности бактерий в рубце и общему нарушению обмена веществ в организме. При этом снижается содержание жира в молоке.

Состав и количество жиров в рационе существенно влияют на состав молочного жира. Повышение количества высокожирных кормов вызывает снижение в жире молока содержания жирных кислот с длиной цепи до С<sub>14</sub> и повышение концентрации высокомолекулярных жирных, а также ненасыщенных кислот. Особенности жирно-кислотного состава

жира молока обуславливают вкус и консистенцию вырабатываемых молочных продуктов с высоким содержанием жира.

Белковые вещества рациона не могут быть заменены ни углеводами, ни жирами, поэтому отсутствие какой-либо из незаменимых аминокислот в кормах может повлиять на продуктивность животных. Изменения количества кальция или фосфора в рационе не вызывают соответствующих количественных колебаний этих элементов в молоке. При значительном их недостатке в рационе наблюдается понижение продуктивности животных.

Заметное влияние на активность ферментов молока оказывает количество отдельных микроэлементов в кормах. Например, при подкормке коров солями марганца, меди и кобальта активность щелочной фосфатазы и лизоцима в молоке заметно повышается.

Активность многих ферментов в молоке снижается, если в нем присутствуют остаточные количества пестицидов и афлатоксинов. Использование химикатов в сельском хозяйстве, например, микроэлементов как удобрений и добавок в рационе животных, способствуют повышению содержания некоторых микроэлементов в молоке.

Отрицательное влияние на качество молока оказывают алкалоиды, глюкозиды и другие специфические соединения, встречающиеся в кормах.

Содержание составных компонентов в молоке в течение года меняется (табл. 5). Степень варьирования зависит от дисперсности составных компонентов. Чем более тонко диспергирован составной компонент молока, тем менее изменяются его состав и свойства.

В сезонном изменении содержания жира, белка, сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) по отношению к среднегодовому их содержанию в молоке отчетливо выделяются два периода: период минимального (март-июль) и максимального содержания (сентябрь-январь). Летом содержание жира, белка и СОМО в молоке приближается к среднегодовому их уровню.

Значительное снижение содержания в молоке сухих веществ весной обусловлено двумя причинами: с одной стороны, недостаточностью рационов по общей и белковой их ценности в конце стойлового периода; с другой – сезонностью отелов (в марте и апреле отмечается наибольший процент новотельных коров). Выявлены сезонные изменения в содержании кальция и фосфора в молоке.

Влияние времени года на активность ферментов молока обычно проявляется наряду с периодом лактации, уровнем молочной продуктивности и кормовым рационом коров. Например, минимальная активность оксидаз отмечена зимой. Содержание каталазы и пероксиддисмуктазы в молоке весенне-летнего периода ниже, чем в молоке осенне-зимнего. Летом активность кислой, а зимой щелочной фосфатазы имеет более широкие пределы колебаний. Активность щелочной фосфатазы в течение года заметно изменяется. Причина большого количества случаев развития спонтанного липолиза в молоке осенью и

зимой и высокой активности в нем каталазы, по-видимому, связана с молоком той части коров, которые находятся на последнем месяце лактации.

Таблица 5  
Изменение химического состава молока и его плотности по месяцам

Месяц	Массовая доля, %									Плотность молока, кг/м <sup>3</sup>
	сухого вещества	жира	белка	лактозы	минеральных веществ	кальция	фосфора	калия	натрия	
I	1,7	3,54	3,11	4,8	0,7	0,128	0,96	0,144	0,049	1027,5
II	1,9	3,43	3,08	4,7	0,61	0,131	0,91	0,144	0,042	1028,8
III	1,7	3,35	2,94	4,8	0,64	0,13	0,92	0,138	0,052	1028,4
IV	1,6	3,25	2,77	4,7	0,62	0,128	0,93	0,086	0,067	1028,4
V	1,7	3,40	2,95	4,5	0,67	0,126	0,99	0,162	0,044	1028,2
VI	1,8	3,31	3,12	4,6	0,64	0,125	0,99	0,156	0,044	1028,8
VII	1,6	3,33	3,06	4,7	0,62	0,121	0,96	0,154	0,036	1028,2
VIII	1,8	3,46	3,14	4,6	0,7	0,125	0,99	0,142	0,039	1028,1
IX	2,0	3,67	3,21	4,6	0,72	0,132	0,96	0,138	0,052	1028,2
X	2,3	3,90	3,41	4,6	0,71	0,138	0,97	0,146	0,048	1028,3
XI	2,6	4,06	3,48	4,6	0,73	0,14	0,98	0,156	0,051	1028,5
XII	2,2	3,80	3,25	4,7	0,7	0,134	0,94	0,151	0,05	1028,3

Об изменениях состава жира в зависимости от времени года судят по константам жира. Йодное число в жире молока в течение года колеблется от 25 до 40, число Рейхерта-Мейссля – от 25 до 32. Число Поленске – от 2,5 до 3,5. Йодное число молока начинает повышаться в марте и достигает максимума в октябре. В сборном молоке самое низкое йодное число жира молока отмечается в декабре – марте, затем оно повышается, достигая максимума в июле – августе. Колебания числа Рейхерта-Мейссля имеют обратную тенденцию. В жире молока зимой выше содержание жирных кислот с короткой и средней длиной цепи (от C<sub>4</sub> до C<sub>16</sub>) и ниже содержание жирных кислот с более длинной цепью, чем летом. Содержание олеиновой и пальмитиновой кислот подвержено наибольшим колебаниям.

Максимальное содержание полиненасыщенных жирных кислот отмечено в жире молока пастбищного периода (с мая по сентябрь).

**Состояние здоровья животного.** Полноценное молоко может быть получено от здоровых коров или других животных, получающих корм по сбалансированным рационам и содержащихся в условиях, отвечающих современным ветеринарно-санитарным требованиям.

Отклонение от физиологически нормального состояния здоровья животного сопровождается нарушением секреции молока, вследствие чего снижается удой, меняется состав молока (уменьшается содержание казеина, лактозы, жира). При этом снижается его пищевая ценность, ухудшаются технологические свойства. В молоке больных животных понижена концентрация калия, фосфора, магния, кальция, и, наоборот, в большем количестве содержатся натрий, хлор, сывороточные белки. При заболеваниях, протекающих в острой форме, молоко характеризуется слегка солоноватым вкусом, пониженными термоустойчивостью и сычужной свертываемостью. Степень изменений органолептических показателей, химического состава и физических свойств молока больных животных находится в прямой зависимости от формы (тяжести) заболевания.

Молоко, полученное от животных, больных маститом, характеризуется значительными изменениями в химическом составе (табл. 6).

Таблица 6

**Состав молока, полученного из здоровых и больных долей вымени коров при мастите**

Компонент	Содержание в 100 г молока из долей вымени	
	здоровых	больных
1	2	3
Сухие вещества, г	12,7 (11,2-14,5)	до 10,8
Жиры, г	3,86 (3,12-4,6)	2,2 (1,5-3,5)
Белки, г, в том числе:	3,28 (2,7-5)	6,1
казеин, г	2,7 (2,2-3)	1,9-3
соотношение фракций, %:		
$\alpha_1$ -казеин	47,7	37,6
$\beta$ -казеин	38,2	28,9
$\chi$ -казеин	5,7	8,3
$\gamma$ -казеин	8,4	25,2
сывороточные белки, г	0,5	1,35-3,1
соотношение фракций, %:		
$\beta$ -лактоглобулин	30,8	16,8
иммуноглобулин	17,4	39,1
альбумин сыворотки крови	17,9	26,6
$\alpha$ -лактоальбумин	33,9	17,5
Лактоза, г	4,6 (4-5,6)	3,6 (1,5-3,8)
Кальций, мг	128 (125-159)	до 111
Магний, мг	6,3-35	до 11,9
Калий, мг	100-185	до 84,5
Фосфор неорганический, мг	97,6	до 68,9
Натрий, мг	32-75	126,7
Хлор, мг	122	176
Витамин С, мг	0,55-3,5	Следы – 1,5



В молоке больных маститом животных наблюдается уменьшение содержания аминокислот, таких, как глутаминовая кислота, тирозин, валин, метионин, фенилаланин, лейцин и изолейцин. При снижении количества неорганического фосфора наблюдается увеличение количества общего фосфора и фосфора липидов. При заболевании вымени возрастает электропроводность молока. В связи с повышением содержания сывороточных альбуминов и иммунных глобулинов, а также нарушением равновесия связанных с казеином кальция и фосфора наблюдается понижение термоустойчивости молока.

Изменения химического состава молока сказываются и на его технологических свойствах. Молоко от больных маститом животных или с примесью маститного характеризуется пониженной сычужной свертываемостью.

Так, молоко от здоровых коров свертывается в среднем за 16 мин (8-18), содержащее 3 % примеси маститного – за 20 мин (16-32), содержащее 20 % примеси маститного – за 28 мин (26-50), а молоко от животных, больных субклинической формой мастита, свертывается за 76 мин (60-90). Это в свою очередь способствует замедлению отделения сыворотки при получении сгустка, поэтому крем, вырабатываемый из молока с примесью маститного, по вкусовым свойствам и консистенции получаются некондиционными.

**Биологическая ценность молока.** Белки – наиболее биологически ценный компонент, так как образующиеся при их расщеплении аминокислоты являются материалом построения клеток организма, ферментов, гормонов, антител при возникновении явлений иммунитета и др. Из всех животных белков белки молока являются самыми полноценными (табл. 7).

Анализ данной таблицы показывает, что нефракционированный белок молока содержит все незаменимые аминокислоты, которые входят в состав идеального белка. Количество незаменимых аминокислот в белке молока существенно превышает их количество в идеальном белке. Содержание всех незаменимых аминокислот казеина больше, чем их количество в идеальном белке, исключение составляет сумма в казеине – 3,4, а в идеальном белке – 3,5.

Дефицит этих кислот в молоке восполняется сывороточными белками: метионином и цистином – 3,7.

С химической точки зрения, белки представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из  $\alpha$ -аминокислот. В состав одной молекулы белка может входить несколько сотен или даже тысяч остатков аминокислот.

Таблица 7

## Содержание незаменимых аминокислот

Аминокислота	Неорганический белок молока	Казеин	Сыворотка белка	Аминокислотная шкала в идеальном белке
Изолейцин	6,1	6,1	6,2	4,0
Лейцин	10	9,2	12,3	7,0
Лизин	8,3	8,2	9,1	5,5
Метионин	2,7	2,8	2,3	3,5
Цистин	0,9	0,34	3,4	3,5
Фенилаланин	4,9	5,0	4,3	6,0
Тирозин	5,8	6,3	3,8	6,0
Треонин	4,9	4,9	5,2	4,0
Триптофан	1,7	1,7	2,2	1,0
Валин	6,9	7,2	5,7	5,0

Известно более 20 аминокислот, остатки которых входят в состав белков молока. Число возможных комбинаций, образованных остатками аминокислот в молекулу белка, а следовательно, и число различных белковых молекул почти беспредельно. Различают четыре фракции белковых веществ молока: казеиновую (85-87 %), лактоальбуминовую (11-13 %), лактоглобулиновую (1,5-1,7 %) и протеозно-пептоновую (0,3-0,5 %).

**Биологическая ценность молочного жира.** Липиды молока состоят в основном из молочного жира и жироподобных веществ (фосфолипидов, стерина и др.). Молочный жир является наиболее энергетически ценным компонентом молока, кроме того, он обуславливает определенные вкус и консистенцию молочных продуктов, их высокую пищевую ценность. Молочный жир представляет собой сложную смесь липидных компонентов, которые не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (эфир, бензин и др.).

Молочный жир отличается от других жиров животного и растительного происхождения значительным содержанием низкомолекулярных летучих жирных кислот: масляной, капроновой, каприновой, каприловой – и одновременно низким содержанием биологически ценных полиненасыщенных жирных кислот: линолевой, линоленовой, арахидоновой.

Жировые шарики окружены адсорбционной оболочкой, состоящей из фосфолипидов и белков. Чем крупнее жировые шарики, тем они легче отделяются при сепарировании и тем меньше отход жира в обезжиренном молоке, лучше сбиваются сливки.

Температура плавления жира составляет около 27-36 °С, иногда доходит до 41 °С, температура плавления весной и летом ниже, чем зимой.

Температура застывания жира равна 18-23 °С, плотность жира при 100 °С составляет 863-869 кг/м<sup>3</sup> при 20 °С 918-927 кг/м<sup>3</sup>. Содержание

фосфолипидов в молоке составляет 0,01-0,04 %. В оболочке жировых шариков их обнаружено 58 %, в плазме молока – 42 % общего их содержания. Фосфолипиды относятся к полноценным питательным веществам, они стабилизируют жировую эмульсию молока, создают оболочку жирового шарика.

Фосфолипиды легко реагируют с кислородом. Изменение их может происходить под воздействием света и повышением температур. В молочных продуктах с повышением содержания влаги фосфолипиды проявляют себя как катализаторы окисления и вызывают нежелательные окислительные процессы.

Почти все липиды в молоке находятся в виде жировой эмульсии. Молоко – стойкая эмульсия. Стабильность эмульсии обусловлена особыми свойствами жирового шарика.

Из жироподобных веществ, содержащихся в молоке, наиболее изучен лецитин. Обладая одновременно липофильными и гидрофильными свойствами, лецитин выполняет в молоке роль эмульгатора. Он входит в состав оболочек жирового шарика, препятствуя их слиянию, а также расслоению эмульсии молока. Состав и структура оболочки жирового шарика изменяются в процессе обработки, охлаждения и хранения молока.

**Биологическая ценность лактозы молока.** В молоке содержатся простые и сложные углеводы. Простые углеводы представлены моносахаридами (глюкоза, галактоза и др.) и их производными. Сложные углеводы молока состоят в основном из дисахарида лактозы (90 % углеводов молока). Лактоза имеет большое практическое значение. Она присутствует в молоке в виде молекулярной дисперсии и содержится во всех молочных продуктах, участвует в формировании свойств и качества молока и молочных продуктов.

Каждая из форм лактозы может быть гидратной и ангидратной. В сыром молоке лактоза находится в виде гидратных  $\alpha$  и  $\beta$ -форм. Наиболее устойчивой является гидратная в молоке лактоза  $\alpha$ -форма.

В молоке лактоза находится как в свободном, так и связанном с белками состоянии, между ними существует динамическое равновесие. В коровьем молоке 0,3-0,6 % лактозы содержится в виде олигосахаридов, обнаруженных в количестве 1-2 г на 1 л молока.

Физические и химические свойства лактозы определяют характер изменений углеводов молока при его технологической переработке.

При нагревании как в растворе, так и твердом состоянии лактоза претерпевает химические преобразования, которые сопровождаются потемнением и изменением вкуса продукта и могут привести к ухудшению качества молочных продуктов. Кратковременная тепловая обработка молока даже при высоких температурах (90-95 °C) не вызывает гидролиза лактозы.

Молоко является постоянным источником всех витаминов. Следует отметить, что молоко – наиболее значительный источник жирорастворимых витаминов (А, Д, Е и К). Многие витамины при переработке мо-

лока переходят в готовый продукт, что обуславливает их качественную характеристику.

Витамины играют исключительно важную роль для поддержания нормальной жизнедеятельности живого организма, регулируя и стимулируя обмен веществ и различные биохимические процессы (табл. 8).

Таблица 8

**Содержание витаминов в коровьем молоке**

Компонент молока	Содержание в 100 г	
	среднее	интервал колебаний
А, мг	0,03	0,04-0,1
В-каротин	0,02	0,002-0,04
Д, мкг	0,05	0,01-0,8
Е	0,09	0,02-0,3
К	0,03	0,01-0,04
С	1,5	0,55-3,5
В <sub>6</sub>	0,05	0,01-0,55
В <sub>12</sub>	0,4	0,2-30
Биотин Н, мкг	3,2	2,1-10
Ниоцин РР	0,1	0,08-0,24
Рибофлавин В <sub>2</sub>	0,15	0,06-0,3
Тиамин В <sub>1</sub>	0,04	0,01-0,08
Фолацин В <sub>9</sub>	5,0	следы – 26
Пантотеновая кислота В <sub>3</sub>	0,38	0,26-0,64

В молоке довольно в больших количествах присутствуют витаминоподобные вещества: холин, миоинозин и оротовая кислота. Их функции в обмене веществ разнообразны.

В молоке в небольших количествах присутствуют биологически активные вещества: ферменты, гормоны, простогландиды, вещества, обладающие противомикробными свойствами (лизоцим, лактоферрин, иммуноглобулины), которые повышают устойчивость организма к инфекционным заболеваниям.

Молоко, поступающее в организм человека, служит источником минеральных веществ, которые поддерживают кислотно-щелочное равновесие в тканях и осмотическое давление в крови, а также способствуют нормальной физиологической деятельности организма. Из макроэлементов наибольшее значение имеют кальций, фосфор, калий, натрий, магний, сера, хлор. Больше половины всех минеральных веществ молока составляют соли кальция и фосфора.

Ферменты – это химические вещества белковой природы, которые способствуют ускорению биохимических процессов. В молоке содержатся такие ферменты, как лактаза, фосфатаза, пептидаза, редуктаза и др.



### 1.3. Мясо

Мясо – это туша или часть туши, полученная после убоя и первичной обработки скота и представляющая собой совокупность различных тканей: мышечной, соединительной, жировой, костной, нервной, а также крови, лимфатических и кровеносных сосудов.

В доле мясного сырья, используемого для выработки полукопченых колбасных изделий, основное значение занимают говядина и свинина.

**Говядина** – мясо крупного рогатого скота, темно-красного цвета с малиновым оттенком, интенсивность окраски зависит от пола и возраста животных. Для говядины (исключая мясо некастрированных самцов) характерны ярко выраженная мраморность, наличие прослоек жировой ткани на поперечном срезе мышц хорошо упитанных животных. Говядина имеет плотную консистенцию, соединительная ткань грубая, трудно разрезаемая. Жировая ткань светло-желтого цвета, различных оттенков, крошливой консистенции. Сырое мясо обладает специфическим запахом, вареное – приятными, ярко выраженными вкусом и запахом, вареная жировая ткань – своеобразным приятным запахом.

Жилованная говядина может быть трех сортов: высшего – куски чистой мышечной ткани, лишенные видимых остатков других тканей; первого – мясо, содержащее не более 6 % тонких соединительнотканых образований; второго – мясо, содержащее до 20 % соединительной ткани. Мясо с большим содержанием соединительной ткани используют для выработки низкосортных колбас, студней, зельцев.

**Свинина** – мясо свиней. Имеет более нежную мышечную ткань и более легкоплавкий жир, чем говядина. Мясо розово-красного цвета, с различными оттенками. Особенно заметна разница в цвете мышечной ткани окороков, где внутренние части темнее внешних. Соединительная ткань легко разваривается. Для свинины характерна нежная консистенция, поверхность поперечного разреза тонко- и густо зернистая. Жировая ткань молочно-белого цвета, иногда с розоватым оттенком, почти без запаха, вареное – с нежным, приятным, несколько специфическим вкусом.

По степени упитанности свинину подразделяют на три категории: жирную, беконную и мясную. Упитанность определяют по толщине подкожного жира (шпика) без шкуры возле спинных отростков над 6-м и 7-м позвонками. У жирной свинины толщина шпика более 4 см, беконной – 2-4 см, мясной – 1,5-4 см. Свинину, не отвечающую этим требованиям, называют тощей. Свинина, с поверхности которой удален жир, называют обрезной.

Жилованная свинина может быть трех сортов: нежирной (до 10 % межмышечного и мягкого жира), полужирной (30-50 %) и жирной (более 50 %).

Мясо – один из важнейших продуктов питания, обладающий высокой пищевой ценностью. Наличие в мясе белков и жиров обуславлива-

ет его высокую пищевую ценность. Основными компонентами мяса являются вода, белки, жиры, углеводы, минеральные вещества, экстрактивные вещества, витамины. Мясо различных животных имеет неодинаковый состав.

Немаловажное значение для питания человека имеет также калорийность пищевых продуктов. Общая калорийность мяса с повышением упитанности скота растет за счет жира. Говядина имеет невысокую калорийность, но содержит большое количество азотистых веществ.

Энергетическая ценность определяется количеством энергии, которое высвобождается в процессе биологического окисления пищевых веществ в организме человека и используется для физиологических функций человека.

Химический состав и энергетическая ценность говядины и свинины представлены в табл. 9.

Таблица 9

**Химический состав и энергетическая ценность  
говядины и свинины**

Сырье	Содержание в 100 г продукта, г				Энергетическая ценность, кДж/100 г
	воды	белков	липидов	минеральных веществ	
Говядина					
I-й категории	64,5	18,6	16,0	0,9	912
II-й категории	96,2	20,0	9,8	1,0	703
Свинина					
Беконная	54,2	17,0	27,8	1,0	1331
Жирная	38,4	11,4	49,3	0,6	2054
Мясная	51,5	14,3	33,3	0,9	1494

Химический состав, пищевая ценность и свойства мяса зависят от многих факторов, в том числе от возраста и упитанности животного, вида мяса и соотношения в нем различных составных частей (мышечной, соединительной, жировой, костной, нервной тканей, лимфы и крови).

**Вода.** Содержание ее в мясе зависит от упитанности и возраста животного. В мясе молодняка воды больше, чем в мясе взрослого упитанного скота. Небольшая часть воды находится в связанном с белками состоянии, остальная – в свободном. Мясо с большим количеством влаги быстро портится. Мясо говядины содержит 58-70 % влаги, свинины – 48-73 %.

**Белки.** Мясо является источником биологически ценных белков. Основная часть легкоусвояемых белков содержится в мышечной ткани.

К ним относятся растворимые в воде белки саркоплазмы миоген, миоальбумин, глобулин и миоглобин. Миоген легко экстрагируется водой и на поверхности бульона после свертывания образует пену. Хро-

мопротеид миоглобин имеет красную окраску, так как содержит железо (окрашивает мясо в красный цвет). Массовая доля миоглобина в говядине в 2,5 раза больше, чем в свинине; в мясе старых животных – в 2-8 раз больше, чем молодняка. Мышцы конечностей и шеи окрашены интенсивнее, чем мало работающие, так как в них миоглобина больше. Миоглобин свертывается при 60 °С, при нагревании денатурируется, утрачивает красный цвет, что позволяет судить о готовности мяса при варке.

Содержание миогена и глобулина составляет 20-30 % всей мышечной ткани, а миоальбумина и миоглобина – 1-2 %. Саркоплазма и миофибриллы содержат полноценные белки со всеми необходимыми для организма человека незаменимыми аминокислотами. Белки миофибрилл – миозин, актин, их комплексы (актомиозин, тропомиозин, тропонин и др.).

Миозин – важнейший белок мышечной ткани, составляющий около 40 % всех мышечных белков. Он обладает высокой водопоглотительной и водоудерживающей способностью. Актин составляет 15 % мышечных белков; при взаимодействии с миозином образует актомиозин, обладающий высокой вязкостью. Белками сарколеммы являются в основном соединительно-тканые неполноценные белки коллаген, эластин, ретикулин. В неполноценных белках мяса нет незаменимой аминокислоты триптофана. Коллаген и эластин находятся преимущественно в соединительной ткани и составляют 3-4 % от общего количества белков. Коллаген, хотя и относится к неполноценным белкам, после тепловой обработки может почти полностью усваиваться, улучшая общий аминокислотный состав продукта.

Белковые вещества мышечной ткани влияют на физико-химические показатели сырья: липкость, вязкость, водосвязывающую способность, pH. Эти показатели определяют сочность, нежность и выход продукции.

**Жиры.** Содержание жира, %, в мышечной ткани порядка 3, в жировой – 60-94, в соединительной – 1,3-3, в костной – 3,8-24. Жиры разных видов животных отличаются по своим свойствам, что объясняется составом жирных кислот, преобладающих в них. Животные жиры представляют собой смесь триглицеридов, в их состав входят также в небольших количествах ди- и моноглицериды, свободные жирные кислоты. Жирные кислоты глицеридов определяют физико-химические свойства жиров. Так, в говяжьем жире в два раза больше насыщенной стеариновой кислоты, чем в свином; в курином – мало насыщенных кислот, поэтому свиной и куриный жир более мягкий. В курином жире содержится 18-23 % ненасыщенной линолевой кислоты, в говяжьем – 2-5 %.

В составе животных жиров присутствуют незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты, играющие важную роль в обменных процессах: линолевая, линоленовая и арахидоновая. Подобно незаменимым аминокислотам, они в организме не синтезируются или синтезируются ограниченно.

**Углеводы** мяса представлены гликогеном, называемым животным крахмалом. Его в мясе содержится 0,6-0,8 %, а в печени – 5 %. В мышечной ткани гликоген присутствует как в свободном, так и в связанном с белками состоянии. В мышцах откормленных и упитанных животных гликогена несколько больше, чем у истощенных, утомленных и больных. После убоя животного гликоген распадается с образованием в основном молочной кислоты, от содержания которой зависят многие процессы, косвенно оказывающие влияние на консистенцию и вкус мяса. Кроме того, кислая среда, обусловленная накоплением молочной и фосфорной кислот, препятствует развитию гнилостной микрофлоры.

Экстрактивные вещества и продукты их превращений участвуют в создании специфического вкуса и аромата мяса. Экстрактивные вещества бывают азотистыми и безазотистыми (0,7-0,9 %). К безазотистым относятся углеводы и продукты их обмена (глюкоза, мальтоза, молочная, пировиноградная, янтарная и другие органические кислоты), а также витамины и органические фосфаты (АТФ, АДФ и др.), играющие важную роль в энергетическом обмене.

К азотсодержащим относятся продукты белкового обмена: промежуточные – пуриновые основания, аминокислоты и другие, конечные – мочевины, мочевая кислота, аммонийные соли и др. Так, вкусовые свойства вареного мяса приписывают глутаминовой кислоте, тирозин ухудшает аромат мяса, на аромат свинины положительно влияют серин и глицин. Экстрактивные вещества возбуждают аппетит, т.е. усиливают деятельность пищеварительной системы и повышают усвояемость мяса.

В мясе молодняка массовая доля экстрактивных веществ увеличивается с повышением упитанности, в мясе взрослых упитанных животных их доля при откорме не изменяется.

**Минеральные вещества.** Они являются обязательной составной частью каждого животного организма, постоянное поступление их в организм – необходимое условие его нормального развития и функционирования. Различия в содержании микроэлементов обусловлены географической зоной разведения скота, биологическими особенностями животных. С увеличением жирности мяса содержание в нем минеральных веществ снижается.

Процентное содержание некоторых минеральных веществ в зависимости от вида мяса представлено в табл. 10.

Таблица 10

**Содержание микроэлементов в мышечной ткани**

Вид мяса	Микроэлементы, мг%								
	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Zn	S	Cu
Говядина	60-65	315-334	9-10	21-23	198-210	2,6-2,8	1,7-5	130-230	0,04-0,18
Свинина	60-75	270-345	9-11	18-22	178-215	2,0-2,3	1,4-5	215	0,03-0,17

Минеральные вещества сосредоточены в мышечной и костной тканях, в растворенном в саркоплазме состоянии и связанной с белками форме. Минеральные вещества мяса усваиваются наилучшим образом, так как поступают в организм человека в форме, наиболее близкой к той, в которой они связаны в организме. Они оказывают влияние на синтез белка, обмен веществ, растворимость белков мышечной ткани мяса, являются активаторами ферментов.

**Ферменты.** В мясе находится более 50 ферментов, при участии которых происходит расщепление различных веществ. К ним относят протеазы, липазы и др. Так, под влиянием тканевых липаз происходит гидролиз жира. Катепсины вызывают деструкцию высокомолекулярных белков.

Ферменты катализируют процессы автолиза (самораспада тканей), в результате которых происходит созревание мяса, а при глубоком автолизе – его порча.

**Витамины.** Витамины в организме человека играют важную роль. Мясо является источником витаминов группы В (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub>), никотиамида РР, фолиевой кислоты, биотина Н. Массовые доли рибофлавина В<sub>2</sub> (0,13-0,17 мг %), РР (3,9-6,7 мг %), фолиевой кислоты (0,013-0,026 мг %) и биотина (3,4-4,6 мг %) в говядине и свинине примерно одинаковые. В говядине витамина В<sub>12</sub> в 2-3 раза больше, чем в свинине, которая богаче тиаминном В<sub>1</sub> (0,74-0,94 мг %), витамином В<sub>6</sub> (0,42-0,5 мг %) и пантотеновой кислотой В<sub>3</sub> (0,7-2 мг %) по сравнению с говядиной.

Массовые доли жирорастворимого витамина А и витамина С в мясе незначительны. Витамин В<sub>1</sub> частично разрушается при посоле, копчении, варке (в вареном мясе его остается 75 %), консервировании и тепловой сушке; витамины В<sub>2</sub> и РР более устойчивы при варке (остаток 85 %); В<sub>6</sub> неустойчив (остаток – 45-60 %), а пантотеновая и фолиевая кислоты, биотин и витамин В<sub>12</sub> весьма устойчивы. В мясные бульоны переходит 10-15 % водорастворимых витаминов, поэтому их следует рационально использовать.

Пищевая ценность мяса характеризуется количеством и соотношением белков, жиров, витаминов, минеральных веществ и степенью их усвоения организмом человека; она обусловлена также энергетическим содержанием и вкусовыми свойствами мяса.

Общее содержание белков мяса недостаточно характеризует его пищевую ценность, так как наряду с полноценными белками (актин, миозин, миоген, глобулин Х и др.), в состав которых входят все незаменимые аминокислоты, в мясе имеются неполноценные белки (коллаген, эластин). Поэтому пищевая ценность мяса должна определяться или по аминокислотному составу, или по количеству полноценных белков. В табл. 11 приведен аминокислотный состав говядины и свинины.

С мясом в пищевой рацион вносится значительное количество жира. Компоненты пищевых жиров, переваренных в желудочно-кишечном тракте, используются в качестве энергетического и пластического материала. Лучше усваивается и обладает хорошими вкусовыми свойствами мясо с равным содержанием белков и жиров.

Таблица 11

**Аминокислотный состав говядины и свинины**

Аминокислота	Содержание, % к белку	
	в говядине	в свинине
Аргинин	6,6	6,4
Гистидин	2,9	3,2
Лизин	8,1	7,8
Лейцин	8,4	7,5
Изолейцин	5,1	4,9
Валин	5,7	5,0
Цистин	1,4	1,3
Метионин	2,3	2,5
Треонин	4,0	5,1
Триптофан	1,1	1,4
Фенилаланин	4,0	4,1
Глутаминовая кислота	14,4	14,5
Тирозин	3,2	3,0

Наибольшей пищевой ценностью обладает мышечная ткань, так как она содержит преимущественно полноценные белки с наиболее благоприятным для организма человека соотношением незаменимых аминокислот.

Наиболее высокой усвояемостью обладают белки говядины, из которых особенно полно и легко усваиваются белки печени и почек. Говядина усваивается организмом человека в среднем на 83 %, а усвояемость белков мышечной ткани достигает 96-98 %. У животных жиров она составляет от 92,4-97,5 %. Химический состав тканей в мясе представлен в табл. 12.

Таблица 12

**Химический состав основных тканей мяса**

Вид ткани	Содержание, %			
	ткани в туше	воды	белков	липидов
Мышечная	50-70	72-80	18-20	2-3
Жировая	20-40	5-32	0,8-5,0	60-94
Соединительная	9-12	58-63	21-40	1,0-3,3
Костная	8-30	15-53	14-23	6-30

Анализ данных таблицы показывает, что основную часть составляет мышечная ткань, которая содержит наибольшее количество воды по сравнению с другими видами тканей мяса. А жировая ткань, наоборот, богата жирами, но содержит всего несколько процентов белков. Зато много белков находится в соединительной ткани, которая, в свою очередь, имеет самый маленький процент жира.



## Глава 2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Металлами являются 80 из 104 элементов, представленных в настоящее время в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Еще 17 относятся к неметаллам, остальные – небольшая промежуточная группа – металлоиды. Физические и химические свойства металлов и неметаллов приведены в табл. 13.

Таблица 13

**Свойства металлов и неметаллов**

Металлы	Неметаллы
<i>Физические свойства</i>	
Хорошо проводят тепло и электричество	Плохо проводят тепло и электричество
Гибкость и ковкость в твердом состоянии	Хрупкость и нековкость в твердом состоянии
Металлический блеск	Нет металлического блеска
Светонепроницаемость	Прозрачность или полупрозрачность
Высокая плотность	Низкая плотность
Твердые вещества (кроме ртути)	Газы, жидкости или твердые вещества
Кристаллическая структура, в которой каждый атом окружен восемью или двенадцатью ближайшими соседями; металлическая связь между атомами	Молекулы состоят из атомов, связанных ковалентно; благородные газы моноатомны
<i>Химические свойства</i>	
От одного до четырех электронов на внешнем уровне (обычно не более трех)	Обычно четыре-восемь электронов на внешнем уровне
Низкие ионизационные потенциалы; легко образуют катионы, теряя электроны	Высокое сродство к электрону; легко образуют анионы, присоединяя электроны (кроме благородных газов)
Хорошие восстановители	Хорошие окислители (кроме благородных газов)
Гидроксиды основные или амфотерные	Гидроксиды кислотные
Электроположительны; степени окисления положительные	Электроотрицательны; степени окисления отрицательные или положительные

Основные различия химических свойств металлов и неметаллов заключаются в том, что электроны неметаллов легко заполняют валентные уровни, образуя общие электронные пары или принимая электроны других атомов. С ростом числа валентных электронов свойства металлов ослабевают, а неметаллов – усиливаются. Свойства металлов усиливаются также с увеличением количества электронных уровней. Таким образом, свойства элементов периодической системы изменяются с увеличением количества валентных электронов слева направо по рядам и с ростом числа электронных уровней сверху вниз по группам.

Следовательно, четкой границы между металлами и неметаллами не существует. Элементы, находящиеся на границе, обладают амфотерными свойствами. Элементы этой промежуточной группы – металлоиды (бор, кремний, германий, мышьяк, селен, сурьма и теллур).

В тканях человеческого организма присутствует большинство металлов в различных количествах. Это неудивительно, так как в нашей пище содержатся самые разнообразные металлы, что обусловлено их наличием в окружающей среде.

В почве, где выращиваются растения, содержатся металлы различного происхождения, они попадают из почвообразующих горных пород, а также из удобрений, сточных вод и других веществ, вносимых в почву в процессе сельскохозяйственной деятельности. Металлы вносятся и с обломками горных пород, промышленными отходами, с пылью и дымом от сгорания топлива и другими видами атмосферных загрязнений. Вода также может быть источником загрязнения почвы. Количество металлов в почве зависит от ее вида, степени минерализации и других факторов.

Распределение металлов в атмосфере чаще отражает промышленную деятельность людей, чем геологическую структуру, хотя в некоторых случаях, например, близость к морю, приводит к повышению содержания натрия в воздухе.

В Великобритании было изучено содержание тридцати микроэлементов в атмосфере. Выяснилось, что даже отдаленные промышленные районы влияют на содержание металлов в воздухе сельских местностей. Например, в воздухе промышленного Ноттингемшира содержится 380 мг/кг свинца, а у сельского озера Виндермер – 139 мг/кг свинца, 0,09 и 415 мг/кг соответственно ртути и цинка содержится в Ноттингеме и 0,13 и 132 мг/кг – у озера Виндермер.

Результаты исследований показали, что в Японии и США концентрация многих металлов более чем в 10 раз превышает их концентрацию в Англии. Однако атмосфера в Виндермере, в свою очередь, по уровню содержания различных металлов превосходит сельские районы Канады.

Концентрация металлов в воде может быть обусловлена как наличием промышленных предприятий, так и составом горной породы и

почвы местности. Содержание металлов в воде может возрастать в результате контакта с трубами.

Содержание металлов в пищевых продуктах животного и растительного происхождения зависит от многих факторов: условий обитания и произрастания, их приготовления и обработки. В пищевых продуктах одного происхождения вариации содержания металлов могут быть значительными. Например, в гидробионтах количество цинка может изменяться от 5 мг/кг до 1000 мг/кг, а никеля в мясе может быть от 0 до 4,5 мг/кг.

Содержание металлов может быть различным в отдельных частях одного и того же продукта. Например, пшеничный зародыш содержит 7,4 мг/кг меди, а эндосперм – менее 2 мг/кг. Уровень цинка в желтке яйца может достигать 35,5 мг/кг, а в белке – только 0,3 мг/кг. Подобные различия могут быть обусловлены способом обработки продукта. Так, нешлифованный рис содержит 0,16 мг/кг хрома, а шлифованный – только 0,04 мг/кг. При помоле пшеницы содержание железа уменьшается почти на 76 %, марганца – на 86 и кобальта – на 89 %.

Технологическая обработка может привести к существенным изменениям содержания металлов в пищевых продуктах. Например, способ обезвоживания молока и детских смесей влияет на содержание железа. В молоке его содержание варьирует от 0,66 до 1,88 мг/кг, в смесях – от 0,82 до 19,01 мг/кг. Пределы содержания других металлов не так велики, но все же существенны.

Поскольку окружающая среда, воздух, вода, пища, содержат большое разнообразие металлов, то не удивительно, что все эти металлы в различных концентрациях попадают в организм человека. Большая часть металлов поступает с пищей. Однако не все металлы остаются в организме. Одна часть выделяется с калом, мочой и потом, а другая часть концентрируется в волосах и коже.

Количество металла, адсорбированного человеческим организмом из пищи, зависит от общего состояния здоровья, генетической природы, содержания витаминов в пищевых продуктах и частично от выбора диеты. Не учитывая широкие колебания концентраций металлов, можно проанализировать данные по среднему поступлению металлов с пищей в человеческий организм и их выведению (табл. 14).

В организме металлы распределяются неравномерно. Одни аккумулируются только в определенных тканях и органах, другие – сразу в нескольких частях организма. Например, в организме человека массой 55 кг кадмий аккумулируется преимущественно в почках (12 мг) и меньше в крови (0,76 мг); свинца в почках будет содержаться 0,12 мг, а в крови – 1,3 мг. Хром концентрируется преимущественно в мышцах (2,4 мг), а в почках едва достигает 0,019 мг.

Из металлов, содержащихся в человеческом организме, лишь некоторые необходимы для нормальной жизнедеятельности. Отсутствие этих металлов приводит к появлению характерных патологических симптомов. Необходимые для человеческого организма металлы можно

разделить по их количественному содержанию на два класса (табл. 15). Калий, магний, кальций и натрий относят к макроэлементам, остальные – к микроэлементам.

Таблица 14

**Среднее потребление и выделение металлов**

Металл	Пища, мг/день	Моча, мг/день	Пот, мг/день	Волосы, мкг/г
<i>Необходимые</i>				
Хром	0,05-0,1	0,008	0,059	0,69-0,96
Марганец	2,2-8,8	0,225	0,097	1,0
Железо	15	0,25	0,5	130
Кобальт	0,3	0,26	0,017	0,17-0,28
Медь	3,2	0,06	1,59	16-56
Цинк	8-15	0,5	5,08	167-172
Селен	0,068	0,04	0,34	0,3-13
Молибден	0,3	0,15	0,061	-
Никель	0,4	0,011	0,83	-
<i>Возможно необходимые</i>				
Ванадий	2,0	0,015,	-	0,0075
<i>Токсичные</i>				
Кадмий	0,215	0,03	-	-
Свинец	0,450	0,03	0,256	2,8-4,8
Ртуть	0,02	0,015	0,0009	18-19
Сурьма	0,15	0,07	0,011	6
Бериллий	0,013	0,0013	-	6,5
Мышьяк	1,0	0,195	-	-
Барий	1,25	0,023	0,085	2
<i>Малотоксичные</i>				
Олово	4,0	0,023	2,23	-
Рубидий	1,5	1,1	0,05	-
Алюминий	4,5	0,1	6,13	5
Титан	0,85	0,33	0,001	0,05
Цирконий	4,2	0,14	-	-
Бор	1,3	1,0	-	7

## Классификация металлов, содержащихся в организме

В последнее время точка зрения на состав второй группы микроэлементов изменилась. Двадцать лет назад только 5 или 6 микроэлементов рассматривались как жизненно необходимые. Но после разработки современных методов анализа, проведения исследований стало известно, что значительно большее количество металлов является жизненно необходимыми.

Недостаток макроэлементов ведет к нарушению обмена веществ, однако доказать необходимость микроэлементов не так просто. Нельзя исключать определенные металлы из пищи человека, чтобы экспериментально установить, к каким последствиям это приведет. Подопытные животные, над которыми проводят эксперименты с пищевыми веществами, очень чувствительны к содержанию макро- и микроэлементов в пище. Поэтому очень трудно получить очищенную и сбалансированную пищу с достаточным, но довольно низким содержанием металла, что позволило бы исследовать его роль.

Окружающая среда, металлические клетки, в которых содержат опытных животных, и неизбежные следы микроэлементов в реактивах аналитической степени чистоты приводят к загрязнению пищи в количестве, удовлетворяющем суточную потребность животного в этом металле.

Таким образом, процесс установления того факта, является ли металл действительно необходимым макро- и микроэлементом, может быть очень длительным, а иногда эта проблема становится неразрешимой. Поэтому классификация металлов, приведенная в табл. 15, не является общепринятой. Вероятно, некоторые перевели бы никель и олово в третью группу, а ванадий – во вторую.

Кроме жизненно необходимых, есть металлы, которые присутствуют в небольших количествах в живой ткани. Вероятно, некоторые из них участвуют в жизнедеятельности организма, однако их отсутствие не вызывает видимых симптомов болезни. Некоторые диетологи называют их «благодетельными элементами». Возможно, что необходимость этих металлов для организма будет доказана, однако может оказаться, что потребность в них настолько мала, что их количество очень трудно определить.

Макро- и микроэлементы в организме выполняют три основные функции:

- входят в состав костей и зубов;
- в виде растворимых солей участвуют в регулировании состава жидкостей и клеток организма;
- являются кофакторами многих ферментов и входят в состав функциональных белков.

Макроэлементы необходимы при выполнении первых двух функций, а микроэлементы в основном выполняют третью функцию.

Некоторые белки являются биологическими катализаторами и обладают каталитическими свойствами сами по себе. Большинство становятся таковыми в присутствии небелковых компонентов. Если небелковый компонент отделяется, то он называется коферментом.

Кофермент может представлять собой органическую молекулу, в состав которой входит микроэлемент, или она может состоять из одного микроэлемента. В последнем случае, если металл способен отделяться от белковой части, он называется активатором.



Например, железо и медь содержатся в коферментах многих ферментов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. В других ферментах внутриклеточного окисления коферментом является молибден. Цинк и марганец функционируют как активаторы некоторых ферментов. Большинство микроэлементов имеет аналогичную функцию, поэтому их часто называют металлоферментами.

Неорганические микроэлементы найдены также и в других соединениях организма, в том числе гормонах и витаминах. Так, цинк входит в состав инсулина. Гемоглобин, участвующий в транспорте кислорода в крови, содержит железо. Атомы кобальта образуют молекулы кобаламина (витамина B<sub>12</sub>).

Не всегда возможно установить различие между жизненно необходимыми и токсичными металлами. Все металлы могут проявить токсичность, если они потребляются в избыточном количестве. Действительно, иногда грань между токсичностью и нетоксичностью очень мала, как, например, для селена. Кроме того, трудно рассматривать токсичность металла, взятого отдельно.

Обычно металлы в организме взаимодействуют между собой. Например, физиологическое воздействие кадмия на организм, в том числе его токсичность, зависит от количества присутствующего цинка, а функции железа в клетках определяются присутствием меди, кобальта и в некоторой степени молибдена и цинка. Поскольку известны и другие подобные взаимодействия металлов в организме, следует осторожно подходить к вопросу о токсичности того или иного микроэлемента. Тем не менее можно отличить жизненно необходимые элементы от тех, которые проявляют сильно выраженные токсикологические свойства при самых низких концентрациях и не выполняют какой-либо полезной функции.

К токсичным элементам относятся ртуть, кадмий и свинец. Это наиболее часто встречающиеся в пищевых продуктах токсичные металлы. Другие металлы, особенно радиоактивные, такие, как искусственный плутоний, также не выполняют полезной функции в человеческом организме и являются чрезвычайно опасными даже при низких концентрациях.

Токсичные металлы не являются жизненно необходимыми и благотворными, но способны даже в малых дозах приводить к нарушению нормальных метаболических функций организма, не всегда объяснимому. Патологические последствия и опасная доза ионно-металлического отравления трудно определяемы, изменчивы и зависят от многих факторов, особенно от таких, которые могут влиять на уровень потребления металла и регулировать вызываемый металлом метаболизм.

Изготовители и поставщики пищевых продуктов должны учитывать, чтобы в продуктах отсутствовали токсичные металлы, а жизненно необходимые – были в безопасных количествах. Кроме того, они должны гарантировать, что пищевые продукты полностью соответствуют

требованиям нормативных документов, следить за тем, чтобы в продуктах не содержались металлы, которые вызывают прогоркание или другие дефекты. Поскольку следы металлов могут влиять на цвет, консистенцию и качество продуктов, следует учесть возможность случайного загрязнения металлами из непищевых источников, например упаковки.

Под действием микроэлементов во время приготовления пищевых продуктов происходит изменение цвета. Даже при концентрациях в несколько миллиграмм на килограмм образуются комплексы между ионами металлов и растительными пигментами, вызывая изменения цвета, что не всегда желательно.

Например, по традиции зеленые овощи готовили в медной посуде, при этом пища имела ярко-зеленый цвет. Однако вишня от меди темнеет и даже чернеет. Потемнение пищевых продуктов может быть вызвано присутствием в них железа, олова и алюминия. Например, железо реагирует с антоцианами некоторых фруктов, придавая им черный цвет.

Следствием загрязнения микроэлементами может быть прогоркание жиров. Следы меди, железа и некоторых других металлов действуют как катализаторы в реакции окисления ненасыщенных связей в липидах, что вызывает резкое ухудшение качества масел, используемых при приготовлении пищи и самих пищевых продуктов, если они содержат жиры.

## Глава 3. РТУТЬ

Ртуть известна с древнейших времен. Она довольно легко извлекается из руды и, несмотря на ограниченное практическое применение, широко известна и используется в течение многих веков. Именно поэтому ртуть была названа «жидким серебром».

В эпоху Ренессанса ртуть ценилась своими медицинскими свойствами, некоторые из них были позднее доказаны, но большинство выдуманы. Для средневековых алхимиков ртуть имела особую ценность и играла важную роль в поисках философского камня – таинственного вещества, которое превращает простые металлы в золото. И только в настоящее время доказано, что ртуть участвует во многих химических реакциях как катализатор.

Ртуть сегодня находит широкое применение благодаря ее химическим и каталитическим свойствам, а в электротехнической промышленности она ценится своими особыми физическими свойствами, прежде всего, высокой электропроводностью.

С давних пор известно и пагубное действие этого металла. Длительное воздействие паров ртути в плохо проветриваемом помещении приводит к прогрессирующему ухудшению умственных способностей. И хотя риск таких заболеваний уменьшился с появлением промышленной гигиены, но и сегодня следует осознавать опасность воздействия ртути на здоровье человека.

Соединения ртути, находящиеся в организме рыб, злаках и других продуктах, нередко вызывают несчастные случаи и приводят к тяжелым заболеваниям. Многие ученые полагают, что ртуть является одним из наиболее опасных металлических загрязнителей, которые могут встретиться в нашей пище. Поэтому ртуть или ее соединения находятся под постоянным вниманием токсикологов и экспертов качества пищевых продуктов во всем мире. Регулярный контроль за содержанием ртути в пище проводится во всех развитых странах.

Ртуть не входит в число эссенциальных микроэлементов. Ртуть и ее соединения, в особенности органические, причисляют к опаснейшим, высокотоксичным веществам, аккумулирующимся в организме человека. Санитарные органы все чаще сталкиваются с загрязнением ртутью пищевого сырья, продуктов питания, водоемов и других объектов окружающей среды.

### 3.1. Физико-химические свойства

Ртуть Hg (Hydrargyrum) в переводе с греческого обозначает «жидкое серебро». Порядковый номер ртути в периодической системе Менделеева – 80, атомная масса – 200,6. Ртуть является одним из самых тяжелых металлов, ее плотность – 13,6 г/см<sup>3</sup>. Ртуть в широком интервале температур – от температуры плавления минус 38,9 °С до температуры кипения 356,6 °С – находится в жидком состоянии.

Она довольно летуча, при температуре 24 °С содержание ее насыщенных паров в атмосфере составляет 18 мг/м<sup>3</sup>. Ртуть плохо растворима в воде и жирах, ее растворимость порядка 5-50 мг/дм<sup>3</sup>. На воздухе металл быстро окисляется.

**Соединения.** Ртуть находится в природе в трех окисленных состояниях:

- 1) металлическая ( $\text{Hg}^0$ );
- 2) одновалентный ион, состоящий из двух ядер ковалентной связи между атомами ( $\text{Hg}-\text{Hg}^{2+}$ );
- 3) двухвалентный ион ( $\text{Hg}^{2+}$ ).

Может образовывать водорастворимые сульфаты, нитраты, галогениды. Степени окисления ртути 1<sup>+</sup> и 2<sup>+</sup>. В водном растворе существует равновесие между состояниями  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Свойства ртути в различных степенях окисления определяются окислительно-восстановительным потенциалом раствора и присутствием комплексных соединений. Ион  $\text{Hg}^{2+}$  может образовывать стабильные комплексы с органическими соединениями, особенно через сульфгидрильные группы. В водном растворе образуются четыре соединения с хлором:  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

Металлическая ртуть претерпевает множество химических превращений после выделения в окружающую среду. В почве серовосстанавливающие бактерии могут превращать ртуть в ее сульфат. Такое же превращение наблюдается при анаэробных условиях в воде, но более важным превращением, происходящим в водных системах, является аэробное метилирование.

Одновалентный ион ртути более нестабилен и в присутствии биологических объектов диссоциирует на атом ртути и ион  $\text{Hg}^{2+}$ .

Метилртуть имеет большое сродство к сульфгидрильным группам, и при их взаимодействии образуются соединения ртути с белками живых организмов. Метилртуть самая стойкая и очень токсичная. Метилирование ртути осуществляют аэробные и анаэробные микробы, а также микромицеты, обитающие в почве, особенно в верхнем слое донных отложений водоемов. Метилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) синтезируется микроорганизмами воды как из атомарной, так и из окисленной формы ртути  $\text{Hg}^{2+}$ . Метилирование, которое сопряжено с микробным синтезом метионина, — наиболее эффективный способ обезвреживания  $\text{Hg}^{2+}$ . Реакция метилирования, вероятно, происходит в верхних осадочных породах водоемов. Метилртуть, образованная микроорганизмами, а также выделившаяся как побочный продукт при промышленном производстве, быстро поглощается живыми организмами и включается в пищевые цепи обитающих на дне моря беспозвоночных, питающихся планктоном.

Дальнейшее распространение ртути после ее естественного разложения в воде может происходить путем поглощения метилртути жи-

выми организмами и их последующего разложения. При этом образуется летучее соединение диметилртуть  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , которое выделяется в атмосферу. В атмосфере она может располагаться кислой дождевой водой до монометилртути и таким образом вернуться в водную систему.

Токсическое действие ртути зависит от вида соединения: алкилртутные соединения токсичнее неорганических. Наиболее токсичные алкилртутные соединения с короткой цепью: метилртуть, этилртуть. Они больше накапливаются в организме, лучше растворяются в липидах и легче проникают через биологические мембраны. Чувствительность нервной системы к метил- и этилртути выше, чем к другим соединениям.

Алкилртуть с галогенами образует сильно токсичные летучие соединения. Гидроксид и нитрат алкилртутных соединений с короткими цепями менее летучи. Хлориды метил- и этилртути хорошо растворяются в различных растворителях и жирах.

**Распространение.** Ртуть – элемент, не часто встречающийся в окружающей среде. По распространению в земной коре она занимает 62-е место, средняя концентрация составляет примерно 0,5 мг/кг. Ее распределение неоднородно, в некоторых местах может встречаться в очень больших количествах. Ртуть и ее соединения летучи, поэтому она повсеместно распространена в природе. Основные месторождения ртути расположены в районе, известном как «ртутно-железный» пояс, протянувшимся вдоль Средне-Атлантического хребта, Средиземного моря, Южной и Восточной Азии и береговой линии Тихого океана, включая Новую Зеландию и Центральную Америку.

Известные месторождения ртути находятся в Индрии (Югославия), Алмадене (Испания) и Новом Алмадене в Калифорнии (США). Большие залежи имеются в России. В меньших количествах этот металл встречается в других странах, в том числе Ирландии. Кроме ртути, попадающей в атмосферу из руд, большие количества металла выделяются во время землетрясений и извержений вулканов.

Ртуть встречается в земной коре главным образом в виде сульфидов. Киноварь – красный сульфид – является основной добываемой рудой. Из руд с содержанием ртути свыше 70 % чистый металл сравнительно легко экстрагируется. Сульфиды обжигают на воздухе, при этом ртуть испаряется, ее пары конденсируют и собирают металл, который при нормальной температуре является жидким.

Фоновые концентрации ртути в почве составляют 0,01-0,06 мг/кг, а в поверхностных слоях – в 5-10 раз больше. В ртутных биогеохимических провинциях фоновые концентрации ртути на 1-2 порядка больше.

К индустриальным источникам ртути относятся сжигание топлива, электротехническая и целлюлозная промышленности, производство электролитического хлора, каустической соды, производство и применение ртутных фунгицидов, промышленные стоки ряда производств и др.

Источниками ртути для биосферы являются горные породы, месторождения богатых ртутью ископаемых (например, киновари), извержения вулканов, испарения ртути с поверхности почвы и воды.

Атмосфера играет ведущую роль в региональном и глобальном распространении ртути. Ежегодно от 30 тыс. до 150 тыс. т ртути в виде паров и аэрозолей выделяется в атмосферу.

Фоновая концентрация ртути в воздухе составляет 0,001-0,8 мкг/м<sup>3</sup>, а в промышленных городах может быть на 2-3 порядка выше. Ртуть, присутствующая в воздухе, может эффективно удаляться во время интенсивных ливней.

Большой интерес представляет содержание ртути в гидросфере.

Наименьшие концентрации ртути встречаются в дождевых и глубоких подземных водах (0,001-0,1 мкг/дм<sup>3</sup>), вблизи богатых ртутью горных пород ее концентрация достигает 1-5 мкг/дм<sup>3</sup> (в отдельных случаях до 30-50 мкг/дм<sup>3</sup>), а в зонах локального загрязнения стоками, содержание ртути в водах возрастает до 10-100 мкг/дм<sup>3</sup>.

В незагрязненных открытых водоемах концентрация ртути 0,01-0,1 мкг/дм<sup>3</sup>, реже около 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>. Например, в речных водах Швеции, в которые спускали производственные сточные воды, содержание ртути достигало 40-510 мкг/дм<sup>3</sup>, Японии – 80-100 мкг/дм<sup>3</sup>, Югославии – 100-1300 мкг/дм<sup>3</sup> и более. Значительное количество ртути попадает в донные отложения, где она может сохраняться десятки лет. Здесь под воздействием микроорганизмов соединения ртути постепенно превращаются в органические хорошо растворимые соединения (метилртуть), вторично загрязняя воду и легко включающиеся в пищевые цепи. На рис. 1 показана схема трансформации ртути в биосфере.

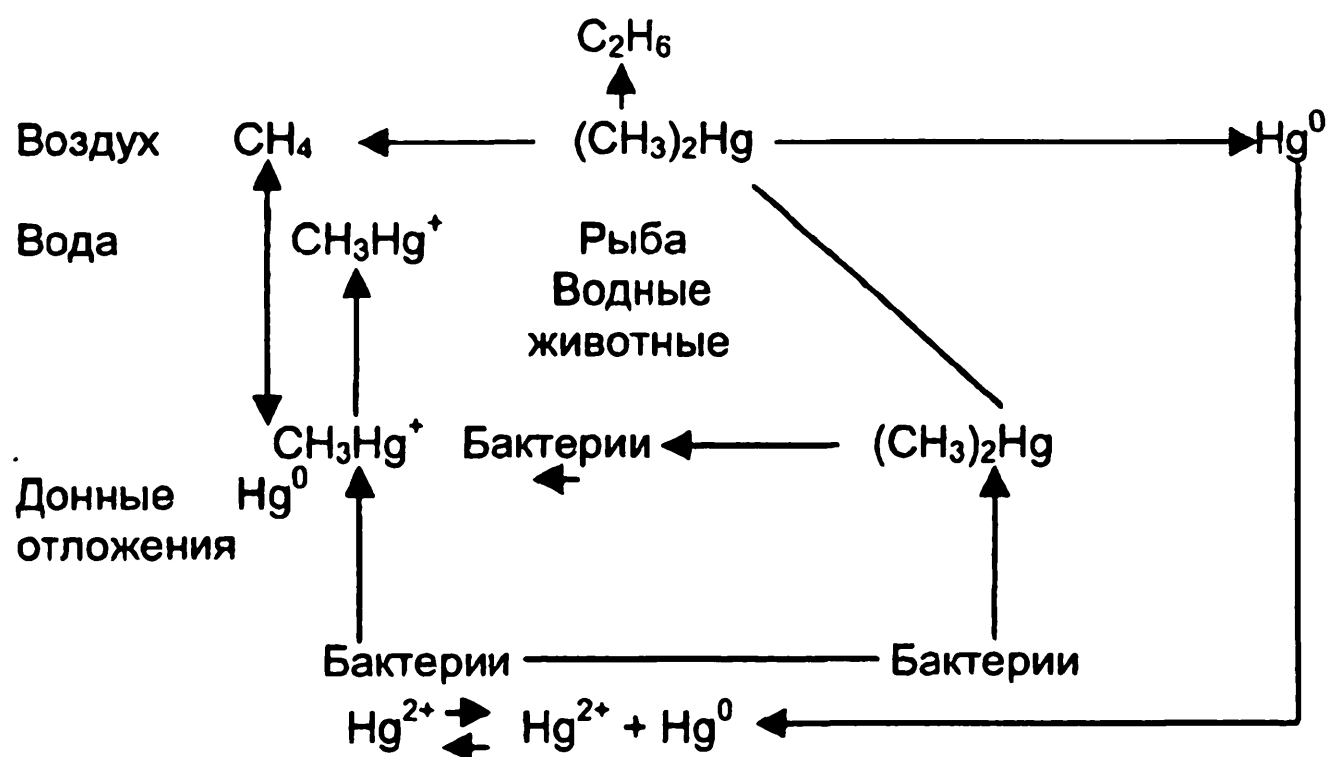


Рис. 1. Схема трансформации ртути в биосфере



**Извлечение.** Ртутную руду добывают шахтным способом. Металлическую ртуть выделяют из руды прокаливанием во вращающихся или шахтных печах путем восстановления железом или оксидом кальция. Пары ртути выносятся отходящими газами и конденсируются в вертикальных трубках.

Кроме 10 тыс. т ртути, добываемых в мире при горнорудных разработках, еще 10 тыс. т металла выделяется в окружающую среду при сгорании угля, нефти, газа, добыче пустой породы и других промышленных разработках. Естественным образом ежегодно от 30 тыс. до 150 тыс. т ртути выделяется при дегазации земной коры и океанов.

**Применение.** Ежегодно в мире получают более 10 тыс. т ртути, из которых 25 % используют для производства электродов при получении хлора и щелочей, 20 % в производстве электрооборудования, 15 % в составе красок, 10 % для производства различных ртутных приборов, таких, как термометры, 5 % в производстве зеркал, агрохимии и 3 % в стоматологии в качестве ртутной амальгамы. Кроме того, порядка 25 % производимой ртути используется в других отраслях промышленности, при получении детонаторов, катализаторов (например, для производства ацетальдегида и поливинилхлорида), в производстве бумажной пульпы, фармацевтической и косметической промышленности, а также в военных целях.

В качестве сильно токсичных веществ соединения ртути широко используют в качестве гербицидных и пестицидных добавок, органические соединения ртути прежде широко применялись для той же цели, а также в качестве фунгицидов при обработке зерна, однако в настоящее время во многих странах их использование запрещено.

### **3.2. Метаболизм и токсическое действие**

**Поступление в организм.** Металлическая ртуть поступает в организм в основном при вдыхании ее паров. Около 80 % вдыхаемых паров ртути поглощается в альвеолах. Всасывание металлической ртути в пищеварительном тракте незначительно (меньше 0,01 % введенной дозы). Возможно также проникновение металлической ртути через неповрежденную кожу в результате несчастного случая, например, при поломке термометра, но скорость всасывания при этом мала.

Неорганические соединения ртути (ртутные соли) проникают в организм главным образом через легкие (распыление ртутных солей) и желудочно-кишечный тракт. В последнем случае попадание в организм часто происходит при проглатывании. От 2 до 10 % проглоченных солей ртути всасывается через кишечник.

Гораздо более опасны ртутьсодержащие соединения. Наиболее токсичными являются алкилртутные соединения с короткой цепью (метилртуть, этилртуть), способные лучше аккумулироваться в организме, легко растворяться в липидах и проникать через биологические мем-

браны. Чувствительность нервной системы к метил- и этилртути выше, чем к другим соединениям.

**Транспортирование и распределение.** Ртуть может поступать в организм через легкие, желудочно-кишечный тракт и неповрежденную кожу.

Ртуть – это тиоловый яд, блокирующий сульфгидрильные группы белковых соединений и этим нарушающий белковый обмен и ферментативные процессы в организме. Поражает преимущественно нервную и выделительную системы.

Метилртуть, поглощенная с пищей, хорошо абсорбируется в кишечнике. Она проникает в кровь, где соединяется с белком плазмы. Большая часть метилртути аккумулируется в эритроцитах. Соединения ртути постепенно разносятся кровью по всему организму и циркулируют в крови в виде альбумината, депонируются в паренхиматозных органах, легких, мозге, костях.

Метилртуть стабильна в организме, а другие алкилртутные соединения быстрее трансформируются в неорганические. В обычных условиях концентрация ртути в крови невелика – 8-35 мкг/кг.

Мозг способен аккумулировать почти в 6 раз больше ртути, чем остальные органы. Более 95 % ртути в тканях мозга находится в органической форме. В других тканях органические соединения деметилируются и превращаются в неорганическую ртуть.

В мозге концентрация метилртути в 5-6 раз больше, чем в крови. По мере выделения ртуть мобилизуется из депо головного мозга. Различные стрессовые ситуации стимулируют мобилизацию ртути, с чем связывают периодические обострения при хроническом меркуриализме.

Метилртуть поступает в грудное молоко, при этом концентрация ее в молоке составляет около 5 % от концентрации в крови матери. В эмбрионах ртуть накапливается так же, как и в организме матери, но содержание ртути в мозге плода может быть выше. Внутриутробное отравление может происходить, даже если у матери нет клинических симптомов отравления.

Поступившая в организм метилртуть переносится потоком крови, в желудочно-кишечном тракте наблюдается почти полное (на 9,5 %) всасывание метилртути. Исследования головного мозга, печени, почек, жировой ткани, а также волос человека показали, что метилртуть обнаруживается в подавляющем большинстве органов и тканей, процент обнаружения ее колеблется в пределах 86,6-96,6 от общего количества исследованных проб.

Наиболее высокие концентрации обнаруживаются в волосах. Средний уровень метилртути в них превосходит соответствующий уровень для головного мозга более чем в 15 раз, для почек, печени и жировой ткани соответственно в 9, 11 и 6 раз.

Метилртуть выводится из организма частично через почки, а в основном – через печень и желчь, а также с фекалиями. Большая часть

метилртути из желчи вновь абсорбируется в кишечнике, в то время как неорганическая ртуть, которая образуется в печени при деметилировании, в основном выделяется с калом.

Период полувыведения метилртути из организма человека, как правило, не более 70 дней, но может колебаться от 35 до 105 дней. Метилированная ртуть по сравнению с другими ртутьорганическими соединениями гораздо медленнее разрушается и выводится из организма. Обладая чрезвычайно высоким химическим сродством к сульфгидрильным группам, метилртуть после поступления в организм превращается в связанную белком форму, и только небольшое количество ее остается в диффузионной форме.

После попадания в организм металлическая ртуть в течение короткого времени продолжает существовать в форме металла, что вызывает ее проникновение из крови в мозг. В крови и тканях ртуть быстро окисляется до иона  $Hg^{2+}$ , который связывается с белками. В крови неорганическая ртуть распределяется также между плазмой и красными кровяными клетками. После воздействия паров металла ртуть откладывается в мозге и почках, а после воздействия неорганических солей в почках.

Неорганическая ртуть в основном выводится с мочой и калом; возможно также частичное выведение через кожу, со слюной и потом. Ртуть можно обнаружить и в выдыхаемом воздухе через несколько часов после воздействия ее паров. При обильном потоотделении количество ртути, выделяемой с потом, может быть значительным.

Биологический период полураспада ртути в организме составляет около 60 дней. У человека, не подвергавшегося воздействию ртути в условиях производства, обычно выделяется с мочой менее 10 мкг ртути в день. Если потребление рыбы незначительно, то уровень в крови ниже 1 мкг/100 мл.

В группе работающих наблюдается относительно четкая корреляция между уровнем воздействия ртути и концентрациями металла в крови и моче.

Ртуть выводится из организма главным образом через почки, кроме того, с желчью, слюной, кожными и грудными железами. Неорганические соединения ртути выделяются преимущественно с мочой, а органические на 90 % с желчью и калом. Период полувыведения неорганических соединений из организма составляет 40 сут, а органических – 76.

Выведение ртути из организма новорожденных медленнее, чем у взрослых. Не выделившиеся органические соединения откладываются в костях, почках, печени, стенках кишок, а органические, хорошо связываясь с белками, легко проникают через гематоэнцефалический и плацентарный барьеры и накапливаются в головном мозге. Концентрация ртути в головном мозге ребенка в 1,5-2 раза выше, чем у матери, чем объясняются преобладание неврологических симптомов при интоксикации ртутьорганическими соединениями и их выраженная эмбриотропность.

**Механизм действия.** Изучению биологического действия ртути и ее производных посвящены многие работы, однако до сих пор неизвестны основные биохимические изменения, вызываемые этим металлом и обуславливающие его токсические свойства.

Известно, что ион ртути преимущественно связывается с тиоловыми группами и может ингибировать многие ферменты. In vitro он очень быстро нарушает мембраны внутриклеточных органелл.

Резорбция ртути в пищеварительном тракте зависит от соединения: резорбция неорганических соединений составляет 2-15 %, фенилртути (фенилмеркурхлорида) – 50-80 %, метилртути (метилмеркурхлорида) – 90-95 %.

В механизме токсического действия ртути ведущую роль играет взаимодействие с SH-группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет биологические свойства тканевых белков и инактивирует ряд гидролитических и окислительных ферментов. Ртуть, проникнув в клетку, может включаться в структуру ДНК.

Биологическая роль ртути для организма человека состоит в ее взаимодействии с тиоловыми группами белков и другими соединениями. Поэтому почти каждый вид белка в организме подвержен опасности вступить в реакцию со ртутью. Особенно это опасно для белков-ферментов. Соединения ртути, особенно органические соединения иона  $Hg^{2+}$ , более реакционноспособны в биохимических реакциях, чем в других. Из соединений ртути наиболее стабильна в организме человека и наиболее опасна метилртуть.

Поступление ртути в организм отрицательно влияет на обмен пищевых веществ. Неорганические соединения ртути нарушают обмен аскорбиновой кислоты, пиридоксина, кальция, меди, цинка, селена, органические – обмен белков, цистеина, аскорбиновой кислоты, токоферолов, железа, меди, марганца, селена.

**Опасности.** Ртуть относят к протоплазматическим ядам, а селективное поражение внутренних органов зависит от особенностей распределения различных соединений ртути в организме. Хронические отравления ртутью характеризуются поражением центральной и вегетативной нервных систем, печени и выделительных органов: почек, органов пищеварения. Наблюдающаяся при длительном поступлении относительно небольших доз ртути клиническая картина получила название микромеркуриализма, при которой отмечаются головная боль, быстрая утомляемость, ослабление памяти, чувство беспокойства, апатия, ухудшение аппетита, похудение, снижение иммунитета и ряд других симптомов.

При исследовании крови определяются лимфоцитоз, моноцитоз, эозинофилия, нередко возрастание количества эритроцитов и ретикулоцитов. В дальнейшем появляются слабовыраженный тремор кистей рук, нарушения функции печени и почек.

При более тяжелом отравлении наблюдаются снижение чувствительности кожи на конечностях, парестезия вокруг губ, сужение поля зрения, атаксическая походка, расстройство эмоциональной сферы. В экспериментах и клинико-эпидемиологических исследованиях установлено, что ртуть оказывает выраженное гонадо- и эмбриотоксическое, тератогенное, а также мутагенное действия.

Токсическое действие ртути зависит от вида соединения: алкилртутные соединения токсичнее неорганических.

Острое и хроническое отравления, вызываемые метилртутью, резко различаются. Отмечен латентный период между абсорбцией ртути и появлением первых симптомов отравления.

Отравление метилртутью может быть преднатальное и постнатальное. При преднатальном отравлении наблюдается неспецифичный младенческий паралич мозга младенцев, который выражается в нарушении моторной деятельности, и симптомы психического расстройства. Клинические симптомы послеродовой интоксикации характеризуются, прежде всего, потерей чувствительности конечностей, языка, окологубных тканей. С возрастом интоксикации симптомы становятся более острыми. Центральная нервная система необратимо повреждается, что приводит к атаксии, судорогам, нарушению речи, слепоте, потере слуха и даже смерти.

Пиридоксин, особенно при избыточном поступлении в организм, усиливает токсичность ртути.

Клиническая картина ртутных интоксикаций алиментарного происхождения наблюдалась в Японии в виде болезни Минамата. Это заболевание поражало жителей (особенно рыбаков) населенного пункта Минамата с 1953 г., но было диагностировано только в 1956 г., когда тяжело болели уже более 130 человек (у 22 новорожденных отмечалась врожденная интоксикация). В клетках новорожденных детей была отмечена более высокая концентрация метилртути, чем у матерей. Это связано с большей (в 4 раза) тропностью этого соединения к тканям плода. Следствием этого явилось рождение большого числа детей с врожденными уродствами и редкими формами деформации скелета.

Заболевание характеризовалось поражением центральной нервной системы, расстройством речи, атаксией, ухудшением зрения и слуха.

У детей, рожденных даже от считавшихся здоровыми матерей, через некоторое время после рождения развивались симптомы поражения центральной нервной системы – от легких параличей до тяжелого психического поражения и слабоумия. Содержание ртути в головном мозге детей достигало 5-10 мг/кг. Для многих заболевание заканчивалось летально.

Вторая вспышка болезни Минамата наблюдалась в 1964-1965 гг. в префектуре Ниигата. Было зарегистрировано более 180 случаев заболевания, из них 52 – с летальным исходом.

В обеих вспышках причиной отравления явилось употребление в пищу рыбы и других гидробионтов, выловленных из водоемов, загряз-

ненных ртутью. Река Агано и залив Минамата были загрязнены сточными водами завода по производству азотных удобрений и предприятия по синтезу винилхлорида, содержащими алкилртутные соединения.

При изучении болезни Минамата, обусловленной пероральным поступлением ртути в организм, установлено, что подпороговая суточная доза метилртути (по ртути) равняется 4 мкг/кг массы тела, т.е. около 0,3 мг для взрослого человека. Комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, основываясь на расчетах с применением коэффициента безопасности  $\approx 10$ , пришел к выводу, что поступление ртути в организм взрослого человека не должно превышать 0,3 мг в неделю и 0,05 мг в сутки, из которых для метилртути не может быть более 0,03 мг.

Во многих странах мира отмечена сходная клиническая картина алиментарных ртутных интоксикаций, обусловленных употреблением протравленного ртутьорганическими соединениями посевного зерна, хлебобулочных изделий из него, а также мяса скота, получавшего это зерно с кормом. Латентный период этих заболеваний в зависимости от суточной дозы метилртути, поступившей в организм человека, составляет от 1-2 суток до нескольких недель.

По степени опасности ртутной интоксикации людей делят на 3 категории:

1. Люди, в организм которых в течение относительного короткого периода ежедневно поступает более 100 мкг/кг метилртути массы тела, вследствие чего развивается тяжелая форма подострой интоксикации, частично с летальным исходом.

2. Люди, которые на протяжении нескольких месяцев или даже лет получают суточную дозу метилртути, превышающую 30 мкг/кг массы тела. В этом случае развивается выраженная хроническая интоксикация.

3. Люди (население рыбацких поселков и др.), которые в течение десятков лет ежедневно употребляют рыбу, а с ней около 5 мкг/кг массы тела метилртути.

В целях унификации исследований алиментарных ртутных интоксикаций предложено их делить по клиническим проявлениям на 4 группы по тяжести заболевания:

1. *Легкие заболевания*, при которых преобладают субъективные жалобы (головная боль, двигательная слабость и др.), расстройство зрения, гастроинтестинальные нарушения.

2. *Заболевания средней тяжести*, связанные с ухудшением зрения и слуха.

3. *Тяжелая интоксикация*, при которой наблюдаются ступор, значительная атаксия и дизартрия, параличи, билатеральное ухудшение зрения и слуха, психические нарушения.

4. *Очень тяжелая интоксикация*, при которой наблюдаются физические и психические нарушения, сочетание слепоты, глухоты и потери речи, тяжелые спастические параличи, кома, иногда приводящая к смерти.



При прекращении воздействия ртути наблюдается улучшение состояния больных через несколько месяцев. По наблюдениям промышленных токсикологов, при респираторном поступлении ртути в организм работающих (почти 100 % резорбция) хроническое отравление может наступить при суточной дозе 0,1 мг, а у лиц с пониженной толерантностью – 0,05 мг.

Наблюдения в реальных условиях показали, что содержание ртути в моче не коррелирует с тяжестью интоксикации. Тем не менее для оценки степени поражения предлагают использовать следующие показатели.

Фоновое содержание ртути в моче 5-7 мкг/сут, иногда – 8-20 мкг/сут. Больше 10 мкг/сут свидетельствует о возможной опасности хронического отравления, а 50 мкг/сут, при наличии соответствующей симптоматики, служит подтверждением диагноза микромеркуриализма. Содержание ртути в моче более 0,01-0,02 мг/дм<sup>3</sup> считается повышенным и подтверждает диагноз ртутной интоксикации.

Интоксикации возможны при получении металлической ртути и ее соединений, обработке и применении ртутьсодержащих веществ. Пары ртути поглощаются деревом, штукатуркой. Сорбированная ртуть способна выделяться в воздух. Скопления ртути под полом, в плинтусах легко испаряются, загрязняя воздух помещений.

*Острая интоксикация* в производственных условиях наблюдается редко, заглатывание металлической ртути особой опасности не представляет. Возможны бытовые отравления.

Острая интоксикация в результате вдыхания паров ртути может произойти вследствие случайного загрязнения плохо вентилируемых пространств (танков), при извлечении ртути из руды или нагревании сплавов, содержащих ее. Появляющиеся симптомы (раздражение легких – химическая пневмония) могут привести к острому отеку легких. Не исключены и почечные нарушения.

Чаще всего острая интоксикация является следствием случайного или преднамеренного заглатывания соли ртути. Это приводит к тяжелому воспалению желудочно-кишечного тракта, вслед за которым быстро развивается почечная недостаточность, обусловленная некрозом проксимально изогнутых канальцев.

Подкожное введение металлической ртути (это может произойти с медицинским работником при поломке термометра) приводит иногда к местному воспалению или появлению признаков легкой формы интоксикации (временная почечная недостаточность, умеренные нарушения пищеварения с появлением металлического вкуса во рту, нейропсихические расстройства, анемия), иногда бывают тяжелые осложнения, вызванные попаданием ртути в ткани.

Металлическая ртуть также может вызвать контактную аллергическую экзему, а ее соли оказывают раздражающее действие на кожу.

Известны случаи подострых интоксикаций ртутными парами среди рабочих, занятых очисткой дымовых труб и печей на фабриках по пере-

работке ртутных руд. Заболевания характеризовались респираторными симптомами (кашель, раздражение бронхов), желудочно-кишечными расстройствами (рвота, понос), болью в деснах, язвами в полости рта и т.д.

При остром отравлении поражаются почки и желудочно-кишечный тракт. Ртуть разъедает слизистую желудочно-кишечного тракта, вызывает рвоту и острые боли, которые могут привести к коллапсу и смерти. Если пациент пережил желудочно-кишечное нарушение, то почечное повреждение может привести в течение суток к прямому некрозу трубчатого эпителия.

При хронической интоксикации поражается в основном нервная система, выражены вегетативные нарушения: склонность к тахикардии, артериальной гипертензии, астении, вегетодистонии («ртутный эритизм»). Наиболее типичный симптом – мелкий тремор пальцев вытянутых рук, приподнятых ног, век, языка. Отмечаются повышенная эмоциональная возбудимость, иногда неуверенность в себе, застенчивость, снижение умственной работоспособности, внимания, металлический вкус во рту, усиленное слюноотделение, пародонтоз, кровоточивость десен.

Хроническая интоксикация ртутью обычно начинается бессимптомно, что затрудняет раннюю диагностику. В основном поражается нервная система. Вначале с помощью соответствующих тестов удается определить психомоторные, нейромышечные изменения и слабый тремор. До появления неврологических симптомов можно обнаружить незначительные почечные нарушения.

Вероятность появления нефрологических или почечных расстройств незначительна, если уровень ртути в моче никогда не превышает 50 мкг/л (стандарт для плотности мочи – 1016 кг/м<sup>3</sup> или для концентрации креатинина – 1 г/л).

В случае повышенного воздействия становятся более выраженными нейровегетативные проявления (тремор, значительное потоотделение, дерматографизм), обусловленные характерными и специфическими для данного пациента нарушениями. Возможны расстройства пищеварительного тракта (стоматит, понос) и ухудшение общего состояния (потеря аппетита, уменьшение массы тела). Если эта стадия наступила, то прекращение воздействия ртути уже не приведет к полному выздоровлению.

Хроническое отравление Hg<sup>2+</sup> маловероятно, за исключением случаев, когда в атмосфере присутствуют пары ртути. В этом случае встречаются почечные повреждения, могут наблюдаться воспаление десен и появление на них черных полос. Летальная доза Hg<sup>2+</sup> обычно составляет порядка 1 г. Повреждение почек наблюдается при содержании в них ртути 10-70 мг/кг. Естественное содержание ртути в почках при отсутствии отравления составляет 0,1-3 мг/кг.

Металлическая ртуть и ее неорганические соединения действуют в основном на печень, почки, кишечный тракт. В обычных условиях они сравнительно быстро выводятся из организма, и опасное для человека

содержание токсиканта не успевает накопиться. Период полувыведения неорганических соединений ртути из организма составляет 40 сут.

При контроле за воздействием ртути рекомендуется использовать биологический мониторинг, определяя содержание ртути в крови, волосах, грудном молоке. По данным ФАО ВОЗ, признаки интоксикации метилртутью у наиболее чувствительных к ней людей появляются тогда, когда концентрация ртути в крови превышает 150 мкг/дм<sup>3</sup>.

Максимально безопасным для взрослых уровнем ртути в крови следует считать 100 мкг/дм<sup>3</sup>, а для чувствительных людей и детей возможно снижение до 50-75 мкг/дм<sup>3</sup>.

Фоновое содержание ртути в волосах – 10-20 мкг/г, а у людей, у которых концентрация в крови 200 мкг/дм<sup>3</sup> (Ирак), в волосах определяли 67,6 мкг/дм<sup>3</sup>. Исходя из этого, безопасным уровнем ртути в волосах считают 30-40 мкг/г.

Ртутная энцефалопатия в нашей стране встречается редко, клинически проявляется в нарушении психики, возможны явления полиневрита, выраженная астенизация, пародонтоз, хронический стоматит, нефроз, в крови лимфоцитоз.

Обычно в суточном рационе людей в благоприятных условиях уровень ртути не превышает 25 мкг/кг. Среднесуточное потребление ртути с пищей и питьевой водой составляет 12-20 мкг/кг. Эти данные для лиц, умеренно употребляющих в пищу гидробионты (30-50 г/сут).

Сведения о содержании ртути в окружающей среде и установленные нормативы позволяют санитарным службам квалифицированно решать вопросы гигиенической экспертизы сырья и пищевых продуктов в ситуации любой сложности, а также в случаях комплексного воздействия ртути на организм человека (в составе пищи, питьевой воды, атмосферного воздуха).

**Гигиенические мероприятия.** Основной путь профилактики – замена ртути менее токсичными веществами.

Если полное изъятие ртути из технологического процесса невозможно, необходимо принимать меры по уменьшению содержания ее паров в воздухе, систематически контролировать состояние воздушной среды, микроклимата, герметизацию оборудования и т.п.

Поверхности рабочих помещений и мебели покрывают красками, непроницаемыми для ртути.

В настоящее время одной из важнейших проблем является строжайшее предупреждение глобального и локального загрязнения окружающей среды ртутью.

К основным мерам предупреждения загрязнения ртутью относят следующие:

- ограничение использования ртути и ее соединений в промышленности, резкое сокращение, а затем полный запрет применения ее в сельском хозяйстве;

- более глубокая очистка от ртути промышленных сточных вод до установленных гигиенических регламентов и переход на оборотное водоснабжение;

- изыскание способов предупреждения загрязнения атмосферы промышленными выбросами, в том числе при сгорании топлива (де-сульфуризация топлива; водяные фильтры для очистки выбросов с последующим выделением ртути из воды и др.);

- мониторинг за содержанием ртути в объектах окружающей среды у населения.

Очистку и перегонку ртути необходимо производить в специально отведенных для этого изолированных помещениях. Все работы с открытой ртутью выполняют в вытяжных шкафах. Рекомендуется устройство общеобменной вентиляции.

Необходимо принимать меры для замены ртути менее опасными веществами; например, в производстве войлока можно использовать соединения, не содержащие этот металл.

При шахтной добыче следует применять мокрые способы бурения. Главная мера предотвращения опасности – это использование вентиляции. Если она недостаточна, рабочих надо обеспечить средствами индивидуальной защиты органов дыхания.

В промышленности, где это возможно, работа с ртутью должна проводиться в герметических системах, на рабочих местах необходимо соблюдать самые строгие правила гигиены труда.

Во избежание проливания ртути на пол пользуются специальными лотками с приемником для ртути (приемник заполняется раствором перманганата калия, при взаимодействии с которым поверхность ртути окисляется и ее испарения не происходит).

При пролипании ртути на деревянный пол и затекании ее между досками необходимо прекратить доступ людей в помещение и провести демеркуризацию, куда включаются вскрытие полов, сбор ртути пастами из перолюзита или кисточками из белой жести, инактивация водными растворами перманганата калия, хлористого железа, хлорамина, гипосульфита.

Токсичность неорганических соединений ртути снижают аскорбиновая кислота и медь при их повышенном поступлении в организм, а токсичность органических соединений – протеины, цистеин, токоферолы. Увеличенное поступление биологически ценных белков резко уменьшает нарушения при воздействии метилртути.

При изучении воздействия ртути на организм человека используются клинические исследования крови, мочи и волос.

**Кровь.** Содержание ртути в крови находится в пределах 0,3-1,6 мкг/дл, но у людей, употребляющих большое количество морепродуктов, оно может достигать до 12,7 мкг/дл. Установлена зависимость между уровнем потребления морепродуктов и концентрацией ртути в крови людей.

Министерство здравоохранения Канады считает пороговым содержание ртути в крови женщин 2 мкг/дл, уровень выше 10 мкг/дл указывает на повышенный риск для здоровья, а Агентство охраны окру-

жающей среды США ориентируется на еще более низкий уровень ртути в пупочной крови – 0,58 мкг/дл. В крови женщин Санкт-Петербурга среднее содержание ртути в крови составляет 0,12 мкг/дл.

Существующие в России данные о содержании ртути в крови населения позволяют достаточно реально оценить сложившуюся ситуацию только в районах Севера.

Результаты исследований ртути в пупочной крови женщин Норильска, Салехарда, Дудинки, Таймыра и Ямала показали, что только у коренных жителей Таймыра и Ямала ее содержание на 10 % превышало рекомендуемый в США нормативный уровень (0,58 мкг/дл).

**Волосы.** В эколого-эпидемиологических исследованиях особое внимание уделялось изучению накопления ртути в волосах.

При равномерном поглощении ртути ее содержание в организме, в том числе и в волосах, быстро возрастает, достигая половины своей максимальной величины через один период полувыведения и после прекращения воздействия, снижаясь по экспоненте.

У людей, практически не употребляющих в пищу рыбу, содержание метилртути в волосах составляет 20-25 % общего содержания в них ртути и, как правило, не превышает 1-4 мкг/г волос. У тех, у кого в рационе доля морепродуктов достаточно велика, почти вся ртуть в волосах содержится в форме метилртути.

Национальный научный комитет США на основе многолетних исследований состояния здоровья новорожденных и их матерей, питающихся в значительной степени морепродуктами, принял в качестве допустимого уровня ртути в волосах матерей 10 мкг/г.

**Моча.** Естественное (фоновое) содержание ртути в моче людей, не имеющих производственного контакта, не превышает 10 мкг/дм<sup>3</sup> и составляет в среднем 5,6 мкг/дм<sup>3</sup> (от 3 до 26 мкг/дм<sup>3</sup>).

Симптомы ртутной интоксикации у работающих появляются при содержании ртути в моче более 50-70 мкг/дм<sup>3</sup>. Поэтому предлагается считать допустимым для рабочих уровень не более 40-50 мкг/дм<sup>3</sup>. Это близко к рекомендациям Американской ассоциации гигиенистов труда, согласно которым содержание ртути в моче не должно превышать 50 мкг/дм<sup>3</sup> в течение рабочего дня и 15 мкг на 1 дл<sup>3</sup> крови в конце рабочей недели.

Для групп взрослого населения, не имеющих производственного контакта, допустимый уровень ртути в моче, по оценкам некоторых авторов, не должен быть выше 10 мкг/л, но эта величина нуждается в уточнении.

У детей негативное воздействие ртути проявляется при ее более низких концентрациях в моче. Например, у детей, проживающих около реки Катунь на Алтае вблизи природных месторождений ртути, при концентрации ртути в моче выше 3 мкг/дм<sup>3</sup> наблюдалось достоверное увеличение риска формирования заболеваний именно тех органов и систем, которые характерны для воздействия ртути. В Санкт-Петербурге определенные изменения психоневрологического статуса ребенка наблюдались при содержании ртути в моче более 0,9 мкг/дм<sup>3</sup>.

### 3.3. Содержание в пищевых продуктах

Ртуть может присутствовать в пище в виде атомарной ртути, окисленной ртути  $\text{HgCl}_2^{2+}$  и алкилртути.

В зависимости от состояния ртути различны ее абсорбция, степень распространения и полупериод биологического распада в организме.

Случаи загрязнения пищевых продуктов металлической ртутью являются очень редкими. Известно несколько случаев преднамеренного отравления потребителя, например, когда апельсины из Израиля были обработаны металлической ртутью палестинскими активистами в 1978 г.

Известен также случай загрязнения ртутью, попавшей из случайно разбитого термометра, которым пользовались при приготовлении пищи. Однако опасность отравления в результате заглатывания такой ртути невелика. Металлическая ртуть редко встречается в пищевых продуктах, так как она плохо адсорбируется на продуктах и легко удаляется с поверхности пищи. Металл быстро выделяется из организма и оказывает слабое токсикологическое действие.

В прошлом медики даже рекомендовали принимать металлическую ртуть для лечения ряда заболеваний. Ее также применяли в больших количествах и в театрализованных «волшебных» представлениях, и никаких негативных воздействий не наблюдалось. Однако пары ртути, которые легко проникают в легкие, представляют большую опасность и могут вызывать как острые, так и хронические отравления. Но пищевые продукты не выделяют пары ртути.

В России для воздуха рабочей зоны установлена предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути для органических соединений (этилмеркурфосфат, этилмеркурхлорид)  $0,0005 \text{ мг/м}^3$  (адекватно суточному поступлению до 5-10 мкг), для неорганических –  $0,01 \text{ мг/м}^3$  (50-100 мкг).

ПДК неорганических соединений ртути в водопроводной воде составляет  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ , что при употреблении 2-3  $\text{дм}^3$  воды в сутки равно 0,01-0,015 мг в сутки, или 20-30 % от дозы суточной потребности (ДСП), рекомендованной ФАО ВОЗ. Аналогичная ПДК установлена в США и ряде других стран.

Содержание ртути в пищевых продуктах, по мнению экспертов ФАО/ВОЗ, не должно превышать  $0,03 \text{ мг/кг}$ , что ниже или на уровне фона.

Человек при употреблении 1,5-2 кг пищевых продуктов получит 0,045-0,06 мг ртути в сутки, что примерно соответствует рекомендуемой ДСП 0,05 мг. Необходимо учесть, что основная масса продуктов суточного рациона растительного происхождения, в которых метилртути очень мало.

В Бельгии для всех продуктов питания ПДК ртути составляет  $0,03 \text{ мг/кг}$ , в Англии –  $0,1 \text{ мг/кг}$ .

Подобная ПДК ртути недостижима для некоторых видов гидробионтов и продуктов, признано рациональным использовать дифференцированные ПДК для разных групп продуктов. СанПиН № 2.3.2.280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов», дополнения и изменения №2 к СанПиН 2.3.2.1078-01 предусмотрены следующие ПДК свинца в пищевых продуктах, мг/кг: для молочных продуктов – 0,005, хлебопродуктов – 0,015, соков, напитков, овощей и фруктов – 0,02, мясопродуктов – 0,03, рыбопродуктов – 0,5.

**Гидробионты.** В незагрязненных открытых водоемах концентрация ртути составляет 0,01-0,1 мкг/л и редко достигает до 0,5 мкг/л.

В морской воде содержание метилртути незначительно, но в тканях рыб и моллюсков вследствие биологической концентрации может достигать от 2-10 мг/кг до 270 мг/кг.

Ртуть имеется в избытке во многих загрязненных водах и даже в отсутствие промышленных отходов поверхностные воды могут содержать более 200 мг/дм<sup>3</sup> ртути, а вода океана – 30 мг/дм<sup>3</sup>.

Загрязнение алкилртутью представляет собой наибольшую опасность, чем загрязнение пищи неорганической ртутью. Алкилртуть, образуемая в отложениях морских и пресных вод, создает пищевую цепочку и может концентрироваться в фильтрующих простейших организмах и через них поступать в рыбу либо при потреблении планктона, либо непосредственно через жабры.

Наибольший интерес представляет содержание ртути в гидробионтах, которые являются мощнейшими аккумуляторами этого токсиканта. Рыбы поглощают неорганические соединения ртути и метилртути непосредственно из воды и корма, в состав которого входят преимущественно другие водные организмы.

По загрязненности ртутью среди пищевых продуктов рыба и продукты моря занимают особое место. В 99 % мирового улова содержатся соединения ртути в разных концентрациях, что чаще всего объясняется близким нахождением акватории промышленных, сельскохозяйственных и других источников загрязнения.

Гидробионты способны накапливать метилртуть в концентрациях, значительно превышающих ее содержание в воде. Коэффициент концентрирования метилртути в организме рыб может быть более 3000 мг/кг.

Степень накопления ртути в рыбе зависит от ее возраста и размера. В мышечных тканях взрослого тунца весом выше 60 кг может содержаться более 1 мг/кг органической ртути.

Большая часть ртути, которая попадает в организм человека с продуктами животного происхождения, находится в форме метилртути. Наибольшее количество органической ртути находится в рыбе, и таким образом, уровень потребления рыбы человеком может быть и мерой содержания в организме алкилртути. В районах, где потребляют много рыбы, особенно пойманной в загрязненной воде, содержание алкилртути может достигать опасного уровня. Данные о содержании ртути в гид-



робионтах свидетельствуют о том, что при оценке рациона питания населения необходимо обращать на это особое внимание.

Преимущественное содержание алкилртутных соединений (главным образом метилртути) в водных организмах обусловлено более высокой способностью этих соединений к прохождению через биологические мембраны.

У населения, питающегося рыбными продуктами 1 раз в неделю, содержание ртути в крови составляет 48 мкг/кг, в волосах – 1047 мкг/кг, а при употреблении рыбных блюд 3-4 раза в неделю – соответственно 51 и 4534 мкг/кг, более 4 раз – 91 и 6379 мкг/кг.

В США с помощью компьютерных моделей изучено потребление населением морепродуктов за последние годы. Было выявлено, что ПДК для пресноводных рыб и рыбы-сабли может составлять 1 мг/кг, для тунца, богатого селеном – 1 и даже 1,5 мг/кг.

В Швеции добровольцы в течение длительного времени получали рацион, включавший рыбу, с содержанием 6 мг/кг метилртути. И хотя явления микромеркуриализма при этом не наблюдались, данные наблюдений не позволяют исключить возможность отдаленных последствий и общетоксического действия на особо чувствительных к ртути лиц.

В разных странах установлены неодинаковые ПДК ртути в рыбопродуктах, мг/кг: в России – 0,5, Италии, Франции – 0,7, в ФРГ, Японии, Швеции, Финляндии – 1, в Норвегии – 1,5.

В мышечной ткани рыб не менее 25-30 % ртути находится в виде метилртути. С возрастом в мышечной ткани рыб увеличивается общая концентрация ртути, а доля метилртути при этом увеличивается с 33 % до 98 %. Содержание метилртути в мышцах (14,9-48,1 %) меньше, чем в печени (21,7-61,7 %).

При увеличении массы рыбы в 8 раз уровень ртути повышается в 2,5-3 раза. Содержание ртути в гидробионтах может на несколько порядков превосходить ее концентрацию в воде. Так, у рыб содержание метилхлорида ртути больше, чем в воде в 3000 раз, у устриц и крабов – в 105 раз.

В мышцах рыб, выловленных из незагрязненных пресных водоемов, уровень ртути обычно выше, чем в мышечной ткани наземных животных, и варьирует от 20 до 600 мкг/кг.

Например, содержание ртути, мкг/кг, в карпе – 9-69, плотве – 39-129, в леще – 17-65. При этом рыбы из зарегулированных водоемов содержат в 3-8 раз больше ртути, чем рыбы из проточных водоемов.

Исследования содержания ртути в рыбах, выловленных из крупных рек, показали, что в мясе хищных рыб (щуки, окуня, жереха, судака, сома) более высокий уровень ртути (107-509 мкг/кг) по сравнению с мясом нехищных (леща, линя, плотвы, красноперки) (79-200 мкг/кг).

В рыбах, выловленных в океанской пелагиали вдали от берегов и в незагрязненных участках морей и океана, уровень ртути в подавляющем большинстве семейств невелик (до 300 мкг/кг) и редко превышает 600 мкг/кг. Содержание ртути в мышцах трески, мкг/кг, – 24-82, камбалы – 100-110, белуги – 65-180.

В 96 % проб океанических рыбопродуктов концентрация ртути не превышает 500 мкг/кг и в среднем составляет 130 мкг/кг. Есть семейства рыб, отличающиеся высоким содержанием ртути, – 600–1 000 мкг/кг. К подобным семействам относят тунца, рыбу-саблю, синего марлина и др.

В мясе тунцов из Тихого и Атлантического океанов довольно часто содержание ртути составляет 210–480 мкг/кг, а максимальная концентрация достигает до 1250 мкг/кг. Во внутренних органах уровень ртути снижается в следующем порядке: мышцы, печень, почки, сердце, гонады, при этом доля метилртути в мышечной ткани достигала 52–94 %.

В рыбе-сабле (меч-рыба) содержание ртути до 500–20000 мкг/кг, в тихоокеанском марлине – 5000–14000 мкг/кг. Предполагают, что мышцы подобных рыб содержат белок металлотioneин, с которым ртуть и другие металлы образуют комплексные соединения, фиксируемые в тканях.

Повышение концентрации ртути в рыбах из незагрязненных районов моря объясняют наличием в последних геологических формаций с отложениями киновари, из которой ртуть вымывается и затем накапливается в пищевых цепях.

В рыбе, выловленной в Балтийском море, содержание ртути достигает 1000 мкг/кг, в загрязненных районах Средиземного моря – свыше 2 000 мкг/кг. В мышечной ткани птиц, питавшихся этой рыбой, определяли ртуть до 19,3 мкг/кг, в печени в 2 раза больше.

Рыбы, выловленные в загрязненных реках или озерах, а также в прибрежных загрязненных районах моря или во внутренних морях, в которые впадают реки, несущие сточные воды промышленных предприятий, могут содержать повышенный, по сравнению с фоновым, уровень ртути, достигающий 400–1000 мкг/кг, а в некоторых случаях – 5000–10000 мкг/кг.

По данным исследований Киевского НИИ гигиены питания, концентрация ртути в рыбе, выловленной из крупных рек, составляет:

Хищные (щука, окунь, судак, сом):	– 107–509 мкг/кг
мышцы	– 14,9 %
печень	– 48,1 %
Нехищные (лещ, линь, и др.):	– 79–200 мкг/кг
мышцы	– 21,7 %
печень	– 61,7 %

В рыбе из залива Минамата (Япония), вызвавшей массовые острые и подострые отравления, содержалось 8 000–30 000 мкг/кг ртути. Вследствие активного передвижения рыб и водных течений уровень ртути в отлавливаемых рыбах может быть неоднозначным. Этим объясняется высокий уровень ртути в мясе трески, лососей и печени тюленей, отловленных эскимосами в чистых акваториях.

Некоторые представители более низких трофических уровней способны еще больше, чем рыбы, накапливать ртуть, особенно метилированную, растворимую в липидах.

В фитопланктоне концентрация ртути достигает 2 200 мкг/кг, в зоопланктоне – 900–10 000 мкг/кг, в бентосе – 1 400 мкг/кг.

В некоторых видах водорослей в загрязненных водах уровень ртути достигает 30 000 мкг/кг. Средняя концентрация ртути составляет, мкг/кг, в головоногих моллюсках – 58, в рыбе – 69, в ракообразных – 78, в двухстворчатых моллюсках (устрицах) – 410. В креветках, выловленных из незагрязненных регионов, концентрация ртути колеблется от 80 до 880, составляя в среднем 240 мкг/кг.

Для оценки опасности здоровью человека токсических веществ, содержащихся в продуктах, найденные уровни сравнивают с предельно допустимыми.

Содержание ртути в пищевых продуктах, по рекомендациям экспертного комитета ФАО/ВОЗ, не должно превышать 0,03 мг/кг, что ниже или на уровне фона. Человек при употреблении 1,5-2 кг пищевых продуктов получит 0,045-0,06 мг ртути в сутки, что примерно соответствует рекомендованному ДСП, равному 0,05 мг. Учитывая малое содержание органических соединений ртути в растительных продуктах и, наоборот, повышенное в гидробионтах и других продуктах, признано рациональным использование дифференцированных ПДК для различных групп продуктов.

На рис. 2 представлены уровни содержания ртути в промысловых рыбах и беспозвоночных Баренцева моря.

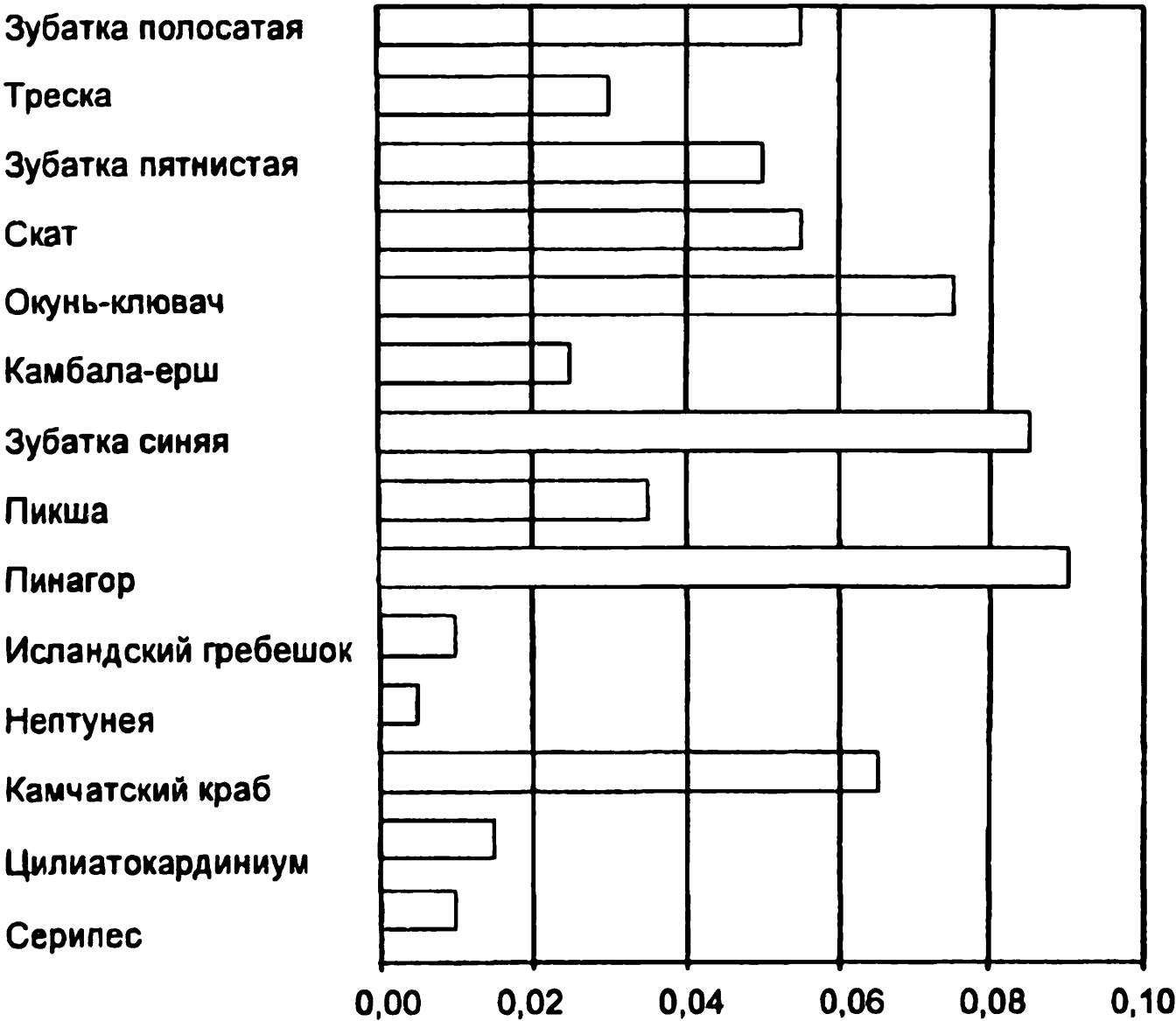


Рис 2. Содержание ртути в мышцах рыб варьирует от 0,021 до 0,098 мкг/г сырого веса, в моллюсках и в камчатском крабе – от 0,007 до 0,090 мкг/г сырого веса

Высокий уровень ртутных соединений в организме рыб может быть не только результатом загрязнения воды. Рыбы могут аккумулировать метилртуть даже из вод, где ее содержание низкое. Это глубоководные виды рыб, такие, как тунец и меч-рыба. Например, при анализе музейных экспонатов содержание ртути в тунце и меч-рыбе, выловленных 100 лет тому назад, такое же, что и у рыб в наше время: в тунце 0,5 мг/кг и немного выше у меч-рыбы.

Вероятно, что содержание ртути в этих рыбах больше зависит от геологических условий, чем от количества промышленных сбросов. Было показано, что потребление в пищу этих глубоководных рыб жителями американского побережья в больших количествах приводит к тому, что в организм ежедневно поступает 200-300 мкг метилртути.

**Мясо.** Пути попадания ртути в организм коровы: из воздуха (вдыхание паров ртути), с дождевой водой, кормом, ртутьсодержащими фунгицидами, как следствие загрязнения окружающей среды промышленными отходами и интенсивной химизации сельского хозяйства. В коровьем молоке общая концентрация редко превышает 0,002 мг/кг при среднем значении 0,0006 мг/кг.

Содержание ртути в продуктах животного происхождения невысокое.

**Молоко.** При содержании в рационе общей ртути более 0,3 мг на 1 кг пищи в неделю необходимо определять содержание метилртути. При среднем ежедневном потреблении 1 л молока и молочных продуктов (в пересчете на молоко) поступление ртути составляет менее 1,5 % толерантного приема молока в неделю (в среднем 0,005 мг). Ниже приведены данные, опубликованные нидерландскими исследователями, по содержанию ртути в некоторых молочных продуктах (табл. 16).

Таблица 16

Содержание ртути в молочных продуктах, мг/дм<sup>3</sup>

Продукт, упаковка	Содержание ртути
Нормализованное цельное молоко:	
- в бутылках, не более	0,00007
- в упаковке Тетра Пак не более	0,00007
Сухое цельное молоко	0,00026
Сухое обезжиренное молоко	0,00038
Сыр типа «Гауда»	0,0013

Ртуть, как и другие металлические загрязнители молока, накапливается преимущественно в белковой фракции молока.

В табл. 17 приведены ПДК ртути в молоке и молочных продуктах, принятые в некоторых странах.

Таблица 17

**ПДК ртути в молоке и молочных продуктах**

Страна	Продукт	ПДК ртути
Чехословакия	Молоко, сливки	0,002 мг/дм <sup>3</sup>
	Творог, сыр	0,02 мг/кг
Дания	Молоко и молочные продукты	0,02 мг/кг
Нидерланды	Молоко	0,01 мг/дм <sup>3</sup>
	Сыр	0,03 мг/кг
Германия	Молоко	0,01 мг/л (базовый уровень)
	Стерилизованное сгущенное молоко	0,01 мг/кг (базовый уровень)
	Сыр	0,1 мг/кг (базовый уровень)

Разработка более совершенных методов определения содержания ртути показала, что обнаружение ее в концентрации выше 0,100 мг/кг часто связано с некорректными условиями проведения анализа: загрязнение проб в период от получения молока до его анализа и лабораторных приборов, примеси в реактивах.

Исследования сухого молока, выработанного в Тверской области, показали, что в 1 кг продукта содержится 0,003-0,006 мг ртути (в пересчете на восстановленное молоко).

В настоящее время наиболее чувствительными и воспроизводимыми методами определения ртути являются атомно-абсорбционная спектрометрия (метод «холодного пара») и дифференциальная импульсная вольтамперометрия. Особое внимание уделяется подготовке пробы из-за большой летучести соединений ртути.

**Хлеб.** Источником загрязнения ртутью сельскохозяйственных продуктов является использование ртутьсодержащих пестицидов. Во многих странах мира, в том числе и России, чаще других видов интоксикаций ртутью наблюдались тяжелые острые и подострые отравления из-за ошибочного использования в пищу протравленного семенного зерна или полученной из него муки. Масштабные отравления (6 000 человек) произошли в Ираке в 1971-1972 гг. в результате употребления в пищу хлеба домашней выпечки из пшеницы, содержащей 3,7-14,9 мг/кг ртути, при этом среднее содержание метилртути в муке составило 9,1 мг/кг (диапазон колебания был в пределах 4,8-14,6 мг/кг).

Скармливание протравленного зерна птицам и сельскохозяйственным животным приводит к загрязнению ртутью продуктов животноводства. Ранее за рубежом использовали до 100 различных ртутьсодержащих пестицидов. После запрета на их использование значительно

уменьшилось и содержание определяемой ртути в сельскохозяйственных продуктах как растениеводства, так и животноводства.

Органические соединения ртути, используемые в сельском хозяйстве, также попадали в пищу человека, что приводило к трагическим результатам. Так, в Ираке в 1960 г. для выпечки хлеба использовали зерна пшеницы, обработанные метилртутью. Несмотря на замачивание зерен в воде (ошибочно считали, что при этом удаляется водорастворимый красный краситель, используемый для того, чтобы отличать обработанные зерна, и тем самым опасность для здоровья устраняется), тысячи людей, потреблявших хлеб из этого зерна, были отравлены. Многие из них погибли. Подобные случаи отравления метилртутью в еще больших масштабах наблюдались в Пакистане и Гватемале спустя несколько лет.

В настоящее время во многих странах такие соединения запрещены и их производство сокращено. Даже использование протравленных хлебных злаков на корм животным вызывает отравление у людей при потреблении мяса этих животных. За исключением приведенных случаев и нескольких случаев отравления людей дичью, которая питалась зернами, отравленными метилртутью, органические соединения ртути попадают в пищу редко.

Ртутьсодержащие соединения способны проникать в растения через листья и корневую систему.

В нашей стране содержание ртути в съедобных частях сельскохозяйственных культур часто составляет от 2 до 20 мкг/кг, редко – до 50 мкг/кг и максимум – до 200 мкг/кг. В овощах в среднем оно равняется 3-59 мкг/кг, во фруктах – 10-124 мкг/кг, в бобовых – 4-16 мкг/кг, в зерновых – 10-103 мкг/кг.

Концентрация ртути в шляпочных грибах (от 6 до 447 мкг/кг, в среднем 129 мкг/кг больше, чем в растениях), в крупных перезрелых грибах она достигает даже 2 000 мкг/кг. Если при варке рыбы и мяса концентрация ртути в них снижается, то при аналогичной обработке шампиньонов она остается без изменений. Это различие объясняют тем, что в грибах ртуть связана с аминокруппами азотсодержащих соединений, а в рыбе и мясе с серосодержащими аминокислотами.

Причинами повышенной концентрации ртути в продуктах растениеводства, кроме геохимических особенностей региона их выращивания, могут быть использование ртуторганических фунгицидов для протравливания семян бобовых, злаковых и овощных культур, а также загрязнение экосистемы (почвы, водоемов) атмосферными выбросами промышленности и тепловых электростанций, неочищенными промышленными сточными водами, удобрение сельскохозяйственных земель твердыми и жидкими промышленными отходами, содержащими ртуть.

## Глава 4. СВИНЕЦ

### 4.1. Физико-химические свойства

Свинец Pb – элемент с порядковый номером 82 и атомной массой 207,19 – находится в IV группе Периодической системы химических элементов Д.И Менделеева.

Свинец – один из самых тяжелых элементов, его плотность  $1140 \text{ кг/м}^3$ . Свинец мягок, легко гнется, может быть расплюсчен молотком, режется ножом. Блестящий, зеркальный, свежий срез быстро тускнеет во влажном воздухе за счет образования поверхностной пленки из щелочных карбонатов свинца. Подобная защитная пленка образуется при погружении свинца в жесткую воду, содержащую различные карбонаты.

Свинец плавится при относительно низкой температуре –  $327,5^\circ\text{C}$ . Температура кипения –  $1725^\circ\text{C}$ . Металл является плохим проводником тепла и электричества. Степени окисления:  $\text{Pb}^0$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ .

**Соединения.** В неорганических соединениях свинец обычно находится в степени окисления  $\text{Pb}^{2+}$ .

Большинство солей свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , оксиды свинца и сульфиды свинца очень плохо растворяются в воде, исключение составляют ацетат свинца, хлорат свинца и в меньшей степени хлорид свинца.

Свинец образует ряд важных для промышленности соединений. Например, тетраэтилсвинец ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) при нормальной температуре – жидкость с температурой кипения  $200^\circ\text{C}$ , обладает антидетонационными свойствами. Его получают при взаимодействии этилхлорида ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) со свинцово-натриевым сплавом.

Наиболее распространенные соединения свинца: свинцовый глет (окись свинца), свинцовые белила (основной углекислый свинец) и др.

Тетраметилсвинец ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) – жидкость с температурой кипения  $110^\circ\text{C}$ . Его получают взаимодействием натрий-свинцового сплава с хлорэтаном при определенных температуре и давлении.

При замене хлорэтана хлорметаном получают тетраметилсвинец. Галогенированные углеводороды, с которыми эти соединения смешивают для промышленных целей, производят на комплексных установках или на специальных предприятиях. Обе свинцовоорганические жидкости разлагаются при температурах кипения.

При нагревании на воздухе свинец образует желтый порошкообразный монооксид  $\text{PbO}$ . При дальнейшем нагревании монооксид переходит в более высокую степень окисления, образуя  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (красный свинец).

**Распространение.** Свинец – это опасный токсикант глобального значения, является кумулятивным ядом, распространенным в природе повсеместно.



Источник природного свинца в биосфере — горные породы. Большие залежи свинецсодержащих руд встречаются во многих частях света. Государствами, обладающими основными запасами свинцовых руд, являются США, Россия, Австралия, Канада, Перу, Мексика, Китай, Югославия и Болгария.

Наиболее распространенными рудами являются галенит-свинцовый блеск (сульфид свинца), церуссит (карбонат свинца) и англезит (сульфат свинца).

В 1975 г. мировое производство свинца составило примерно 3,5 млн т, в 2000 г. — 6 млн т., а в 2015 г. — 10,655 тыс. т.

Свинец находится в микроколичествах почти повсеместно. В почвах обычно содержится от 2 до 200 мг/кг свинца. Средний уровень свинца в поверхностном слое почвы (10 см) — 1,6 мг/кг, в расположенном ниже — на порядок меньше. Однако металл встречается не в чистом элементарном состоянии, а в виде солей. Как правило, он сопутствует другим металлам, чаще всего цинку, железу, кадмию и серебру.

В настоящее время биосфера интенсивно загрязняется свинцом антропогенного происхождения. Массовыми источниками загрязнения являются пылевидные, парообразные и жидкие отходы многих промышленных предприятий, продукты сжигания различных видов топлива (угля, нефти, торфа и др.), двигатели внутреннего сгорания, в которых используется горючее с присадкой 1 % тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора и др.

В 1975 г. при производстве свинца порядка 3,5 млн т в атмосферу в год поступило в парообразном и мелкодисперсном состояниях 45 млн т этого металла.

Свинец, попадающий в атмосферу, частично осаждается и выпадает с осадками, а оставшийся переносится воздушными течениями на огромные расстояния, где также постепенно осаждается.

Если в незагрязненной атмосфере концентрация свинца составляет тысячные и десятитысячные доли микрограмм на метр кубический, то вдоль автомагистралей — до 4-50 мкг/м<sup>3</sup>.

Основная часть свинца, выделяемая автомобилями с выхлопными газами, оседает вблизи мест выброса. Сбросы свинца могут в больших масштабах косвенно загрязнять окружающую среду. Обнаружено, что свыше 50 % свинца, содержащегося в антидетонационных добавках, попадает на дороги, и большая его часть проникает через стоки и сточные трубы в источники питьевой воды. Такое загрязнение может быть особенно значительным после длительного сухого периода, когда на дорогах накапливается много свинца, а во время дождя он уносится в источники воды.

В пахотном слое почвы вблизи автомагистралей промышленных предприятий уровень свинца достигает 100-1000 мг/кг.

Основная часть тетраэтилсвинца, содержащаяся в бензине, при сгорании разлагается на неорганические соединения свинца, такие, как

галогениды и оксиды. И лишь небольшое количество свинца в составе органических соединений попадает в окружающую среду.

Министерство здравоохранения, образования и социального обеспечения США констатирует, что концентрация тетраэтилсвинца в городской атмосфере не достигает 10 % от концентрации неорганических соединений свинца. Однако содержание тетраэтилсвинца в бензине существенно влияет на количество неорганического свинца, попадающего в окружающую среду.

В Великобритании это содержание составляет 10 тыс. т/г. В США, Англии в травяном покрове и почве вблизи шоссейных дорог содержится очень большое количество свинца. Исследования, проведенные в Италии, показали, что виноград, растущий вблизи оживленного шоссе и рядом с автомобильными стоянками, содержит повышенную концентрацию свинца, а на расстоянии всего лишь нескольких метров от дороги влияние транспорта почти отсутствует.

Концентрация свинца в растениях, произрастающих вблизи автомобильного шоссе, увеличивается по мере приближения к зоне выхлопных газов, а содержание свинца в молоке коров, пасущихся на загрязненных полях, остается обычным.

Исследования, проведенные на Ротамстедской экспериментальной станции в Хортфордшире (Великобритания), подтвердили эти наблюдения.

Образцы пахотного слоя почвы, регулярно отбиравшиеся на станции с 1881 г., были проанализированы на содержание свинца. Станция расположена далеко от шоссе с интенсивным движением, она лежит в 2 км от трех основных магистралей и находится в 42 км от центра Лондона. Поэтому можно было ожидать, что содержание свинца в почве и растительном покрове станции отражает изменения концентрации металла в этой части Англии. Однако результаты исследований показали, что содержание свинца за столетие изменилось незначительно.

Пробы растений, отобранные примерно за этот же период времени, тоже не указали на заметное увеличение содержания свинца. Особенно удивляет тот факт, что начиная с 1930-х годов эти результаты совершенно не отражают степени использования свинцово-органических антидетонаторов и увеличения количества автомобильного транспорта в последующие годы.

**Извлечение.** Белый свинец, или основной карбонат свинца ( $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ), в промышленных масштабах получают при воздействии на металлический свинец углекислым газом и парами уксусной кислоты. Окрашенным соединением свинца является желтый хромат ( $\text{PbCrO}_4$ ).

Широкое использование свинца человеком, вероятно, объясняется легкостью его выделения из руды.

Например, галенит при нагревании на пламени угля частично окисляется при относительно низкой температуре, и затем происходит самопроизвольное превращение в металлическую форму ( $Pb^0$ ).

При взаимодействии оксида свинца с непрореагировавшим сульфидом свинца выделяется свободный металл. Этот принцип лег в основу конструирования печи с горном, которая использовалась римлянами 2 000 лет тому назад. В настоящее время ее вытеснила доменная печь, в которой свинец восстанавливается монооксидом углерода или генераторным газом, получаемым из кокса.

Технология извлечения свинца из сульфидных руд (3-8 % свинца) включает флотацию (до 50-70 % свинца), при которой свинец окисляется, последующее восстановление и рафинирование металла.

Алкильные производные свинца транспортируют обычно в железнодорожных вагонах-цистернах, автоцистернах (короткие рейсы), танкерах, а небольшие количества – в специально сконструированных барабанах по железной дороге или другим видом транспорта, принимая особые меры предосторожности, чтобы избежать контакта с остальным грузом.

При транспортировке необходимо использовать специально обученный персонал. Перевозка небольших количеств (1 л или менее) для исследований или тестирования производится в специальных контейнерах, снабженных предупредительными инструкциями.

Не весь производимый свинец получают из руд. Из 5 млн т свинца, потребляемых ежегодно, почти 1,5 млн т получают из металлолома. В Великобритании и США примерно половину очищенного свинца получают при промышленной переработке вторичного сырья.

**Применение (использование).** Свинец образует сплавы с другими металлами. Некоторые из этих сплавов, например с оловом, представляют большой промышленный интерес. Раньше некоторые оловянные сплавы содержали свыше 20 % свинца, однако современные сплавы содержат его мало или совсем его не содержат.

Особый интерес представляют тетраэтилсвинец (ТЭС) и другие алкильные соединения свинца.

ТЭС в больших количествах используется при изготовлении автомобильного бензина. Количество потребляемого в разных странах тетраэтилсвинца различно; в среднем в бензине содержится около 0,1 % тетраэтилсвинца. Это соединение более токсично, чем металлический свинец или его неорганические соединения.

Свинец используют в виде металла и химических соединений. В Великобритании две трети общего потребления приходится на чистый металл, что связано с его высокой коррозионной стойкостью. Соединения свинца используются в основном в качестве антидетонационных добавок в бензин.

Свинец используют также для покрытия кабелей. Например, в Великобритании ежегодно на это тратится около 60 тыс. т. Раньше много

металла расходовалось на изготовление свинцовых труб, однако с развитием производства полимерных труб расход свинца для этих целей снизился. Хотя замена свинцовых труб и цистерн пластмассовыми привела к снижению потребления свинца для сантехнического оборудования, для таких пластмасс, как поливинилхлорид (ПВХ) все же требуются соли свинца в качестве стабилизаторов.

Различные свинцовые сплавы нашли широкое применение в ряде производств, особенно при водопроводных и электротехнических работах. Свинец используют для пайки швов жестяных банок. В автомобильной промышленности свинец и свинцовые сплавы применяют при производстве корпусов автомобилей, подшипников и т.д.

Более 50 % производимого в мире свинца потребляется автомобильной промышленностью при производстве двигателей, изготовлении аккумуляторов и в качестве добавок к бензину. Большое количество свинца используется в полиграфии, хотя обычно типографские шрифты многократно переплавляются.

Свинец для покрытия кровель в настоящее время также применяется значительно реже. Однако его все еще используют на химических заводах, выпускающих серную кислоту.

Свинец широко применяется и в других областях промышленности. Он традиционно используется для изготовления пуль и снарядов, его расход на эти цели все еще очень значителен. Например, во Франции ежегодно расходуется 12 тыс. т свинца для изготовления пушечной картечи. Поскольку пули могут быть источником загрязнения пищи, в настоящее время пытаются заменить свинцовые патроны другими, изготовленными из менее токсичного металла.

Органические и неорганические свинецсодержащие соединения используются также широко, и масштаб их использования постоянно растет.

Например, оксид свинца до сих пор используется для изготовления белил, но их применение разрешено только для грунтования или покраски вне помещений. Раньше эти белила использовались и для внутренней покраски, поэтому в старых строениях стены и деревянные балки по-прежнему покрыты в несколько слоев этой токсичной краской.

В Великобритании на изготовление свинцовых белил идет около 3 тыс. т свинца в год, что в 10 раз меньше, чем в 30-х годах XIX столетия. На изготовление красок в настоящее время идет лишь небольшое количество белил, а основная их масса используется в производстве пластмасс.

Из свинцовых красок до сих пор в больших количествах применяется свинцовый сурик. Вместе с плюмбатовым кальцием его используют для ингибирования коррозии железа и стали. Например, для защиты от коррозии железных и стальных конструкций в Австралии на постоянное прокрашивание моста в гавани Сиднея ежегодно расходуется 91 т свинцовой краски.

Много солей свинца расходуется при глазуровке керамических изделий. На эти цели в Великобритании расходуется 3 тыс. т свинца в год, в основном это бисиликат свинца.

Соли свинца широко применяются и в производстве стеклянных изделий, для изготовления как высококачественного хрусталя, так и телевизионных трубок и флюоресцентных ламп.

Свинец используется и для более мелких нужд, на которые в Великобритании расходуется до 3 тыс. т металла в год. Это использование свинца для интенсификации процесса высыхания простых и типографских красок, в сельскохозяйственных инсектофунгицидах и при изготовлении антикоррозионных средств для покрытия корабельных корпусов. Применение свинца для этих целей незначительно по сравнению с основной статьей расхода этого металла – использованием его в качестве добавок к бензину. Только в Великобритании для этой цели около 40 тыс. т металлического свинца ежегодно перерабатывают в тетраэтил- и тетраметилсвинец.

#### **4.2. Метаболизм и токсическое действие**

**Поступление в организм.** Свинец отнесен к микроэлементам, приводящим к патологии органов и крови человека. Свинец тем не менее обнаружен практически во всех органах и тканях человеческого организма.

Общее количество свинца в организме человека зависит от возраста, места проживания и расы. Содержание свинца в теле человека с возрастом увеличивается. В течение жизни свинец накапливается в костях, которые являются резервом металла. Однако целиком он там не связывается и при различных воздействиях может высвобождаться в кровеносную систему.

Установлено, что у мужчины среднего возраста в Западной Европе, массой 70 кг, не подвергавшегося воздействию избыточного количества свинца, в организме содержится 100–400 мг свинца, что в среднем составляет 120 мг, или 1,7 мкг/г ткани.

Из этого количества 1,4 мг находится в крови и более 100 мг (92 %) общего содержания в костях.

В Великобритании концентрация свинца в костях мужчин и женщин старше 16 лет колеблется в пределах 9–34 мг/кг. В печени содержится около 0,02–1,0 мг/кг свинца, в почках – немного меньше. Аналогичные наблюдения сделаны в Японии и США.

Человек рождается уже с небольшим содержанием свинца в организме. Возможно, в плод проникает этот металл через плаценту из организма матери.

Человек поглощает свинец с пищей, питьем и из воздуха. Около 10 % потребленного свинца у взрослых абсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Предполагают, что у детей процент абсорбируемого свинца больше. В группе детей в возрасте от 3 месяцев до 8 лет вса-

сывается с пищей до 53 % потребленного свинца. У новорожденных животных также отмечена повышенная способность абсорбировать свинец.

На степень абсорбции могут влиять различные диетические факторы:

- снижение содержания кальция приводит к усилению абсорбции свинца;
- витамин D увеличивает поглощение как кальция, так и свинца;
- недостаток железа способствует абсорбции свинца (наблюдается при голодании); к такому же эффекту приводит диета с повышенным содержанием углеводов, но дефицитом белков.

**Транспортирование и распределение.** При пероральном поступлении свинец в зависимости от соединения, в котором он находится, усваивается взрослыми людьми в среднем на 10 % (пищевой – на 8 %, водный – на 10-12 %), а детьми – на 30-40 %.

У новорожденных обезьян при пероральном введении в организме задерживается 60-70 % свинца, тогда как у взрослых лишь около 4 %.

На всасывание свинца в кишки влияет рацион. Пониженное содержание в рационе кальция, железа, пектинов, белков и повышенное поступление кальциферола увеличивают усвоение свинца.

После попадания в кровеносную систему свинец разносится по всему телу, всасываясь в клетки крови и элементы плазмы. В крови свинец включается в основном в эритроциты, где его концентрация почти в 16 раз выше, чем в плазме. В крови циркулируют высокодисперсный коллоидный фосфат и альбуминат свинца.

Из крови свинец поступает в мягкие ткани и кости, где депонируется в виде трифосфата. Откладывается преимущественно в костях, затем в печени и почках. В костном депо может сохраняться многие годы. При нарушении кислотно-основного состояния свинец может выйти из депо в виде легкорастворимого фосфата и снова циркулировать в организме. У детей его депонируется больше, особенно в головном мозге.

Некоторое количество свинца поступает в мозг, однако его накопление там незначительно.

Тетраэтилсвинец, напротив, накапливается преимущественно в мозговой ткани, где распадается на триэтилсвинец и небольшое количество неорганического свинца. Вызываемые тетраэтилсвинцом отравления совершенно не похожи на отравление неорганическими соединениями свинца. Тетраэтилсвинец очень летуч и попадает в организм, как правило, при дыхании, однако жидкий тетраэтилсвинец легко всасывается через кожу или желудочно-кишечный тракт. После всасывания тетраэтилсвинец попадает в различные ткани.

В производственных условиях свинец поступает в организм главным образом через органы дыхания в виде пыли и паров; с загрязненных рук при курении и приеме пищи.

Из организма свинец выводится с фекалиями, мочой и потом. Примерно 90 % поступившего с пищей свинца выводится с фекалиями. Из оставшихся 10 % примерно три четверти выводится с мочой. Другими путями выведения являются секрция органов желудочно-кишечного тракта, волосы, ногти и пот. Свинец выделяется преимущественно через толстую кишку и почки, может быть обнаружен во всех биосубстратах (слюне, женском молоке и т.д.).

Свинец выводится из организма и с женским молоком. Например, в Японии в женском молоке обнаружено 0,12 мг/л свинца. В США этот показатель в 10 раз ниже.

Повышенное содержание свинца в женском, а также коровьем молоке наблюдается в местностях с очень высоким содержанием свинца в окружающей среде. Несмотря на то что нет сведений о свинцовом отравлении новорожденных детей молоком матери, у сосунков крыс и мышей такое отравление было зафиксировано после пребывания самок в среде с повышенным содержанием этого микроэлемента.

Большое значение имеет так называемый полупериод биологической жизни металла. Полупериод биологической жизни  $T_{1/2}$  – это время, необходимое для снижения вдвое от исходного содержания накопившегося в органе или в организме металла.

Если количество поглощенного металла преобладает над количеством выведенного, то происходит его накопление в тканях организма. В том случае, когда количество поглощенного металла равно количеству выделившегося, – наступает равновесие. И, наконец, бывает состояние, когда его выделение превышает поступление.

Проведены многократные определения биологического полупериода жизни свинца в организме человека. Для организма в целом полупериод биологической жизни свинца  $T_{1/2}$  составляет 5 лет; в костях человека – 10 лет. Обмен свинца в крови и быстро обновляемых мягких тканях происходит примерно за 19 дней. В других мягких тканях и быстро обновляемых фракциях костей  $T_{1/2}$  – 21 день, а в скелете  $T_{1/2}$  – 20 лет.

Метаболизм свинца имеет много схожего с метаболизмом кальция. Оба металла содержатся в кристаллической структуре костей, которые состоят в основном из фосфата кальция.

Ранее считали, что свинец постепенно проникает в костную структуру и удерживается там постоянно. Теперь доказано, что подобное «погружение» происходит очень длительное время, и накопившийся в костях свинец, поступающий в избыточном количестве, остается потенциально опасным в течение многих месяцев. Кроме того, при поражении костей или болезнях возможно освобождение даже фиксированного свинца.

У людей различного возраста и пола, проживающих в различных частях света, обнаружены значительные колебания уровня содержания свинца в костях (от 7,5 до 195 мг/кг, в среднем 100 мг/кг). В скелетах перуанских индейцев, датируемых примерно 1200 г., содержалось менее 5 мг/кг свинца. Скелеты, относящиеся к III в., найденные на терри-



тории Польши, содержали 5-10 мг/кг свинца, а в костях современных поляков его около 12 мг/кг.

Наличие свинца в волосах пытались использовать как индикатор загрязнения среды тяжелыми металлами, в частности для оценки количества поглощенного с пищей металла. Однако существуют сомнения в надежности подобных оценок.

Например, в США попытались судить о содержании свинца в окружающей среде в XVIII-XIX вв. по волосам детей. Были проанализированы пряди волос, хранившиеся в медальонах детей, живших в период с 1871 по 1923 гг., и волосы современных детей. В волосах детей XVIII-XIX вв. обнаружили 164 мг/кг свинца, а в волосах современных – 16 мг/кг. Такое снижение содержания свинца объяснили улучшением условий жизни современных американцев. Это снижение произошло за счет того, что питьевую воду теперь не собирают со свинцованных крыш, а пищевые продукты и напитки не хранят в плохо глазурованной глиняной посуде.

По содержанию свинца в волосах нельзя точно судить о загрязнении окружающей среды, так как на накопление свинца в организме могут влиять возраст, пол и присутствие в пище других металлов. Например, в присутствии кадмия значительно увеличивается поглощение свинца.

Проведенные в Оксфорде исследования содержания свинца в волосах студентов и жителей города выявили значительные колебания в концентрации свинца даже в организме людей, проживающих в одном районе и ведущих одинаковый образ жизни. Содержание свинца колебалось от 0,2 до 54,2 мг/кг, составляя в среднем 5,2 мг/кг.

По данным ФАО ВОЗ, в среднем в организм взрослого человека ежедневно поступает с пищей 0,2-0,3 мг (при колебаниях от 0,1 до 0,5), с водой – около 0,02 мг свинца.

**Механизм действия.** Механизм токсического действия свинца, как и других тяжелых металлов, заключается в блокировании функциональных SH-групп белков, которые ингибируют многие жизненно важные ферменты.

Наиболее сильному воздействию свинца подвержена гидратаза дельтааминолевулиновой кислоты, катализирующая процесс формирования протобилиногена и гемсинтетазы, связывающая железо в протопорфирин. Снижение активности этих ферментов – один из наиболее ранних признаков сатурнизма.

Свинец влияет на многие стадии синтеза гема. Из ферментов наиболее сильному воздействию свинца подвержены дегидратаза дельтааминолевулиновой кислоты, катализирующая процесс формирования профобилиногена из  $\alpha$ -аминолевулиновой кислоты (ALA), и гемсинтетаза (гем-S), которая связывает железо в протопорфирин IX (PP IX). Кроме того, могут блокироваться и другие процессы.

Измерение активности  $\sigma$ -аминолевулиновой кислоты, по которой определяют ее концентрацию в крови, является чувствительным клиническим анализом на отравление свинцом. Он дает возможность определить степень поглощения свинца задолго до появления явной симптоматики. Таким образом, существует метод определения начальной стадии отравления свинцом.

Сокращение периода жизнедеятельности эритроцитов при отравлении свинцом также может стать причиной анемии. Механизм такого сокращения не совсем ясен. Возможно, что свинец повышает механическую хрупкость и снижает осмотическое сопротивление клеток крови.

Хорошо изучено воздействие свинца на нервную систему как центральную, так и периферическую. Кроме острой энцефалопатии, существуют и более мягкие симптомы реагирования нервной системы на поступление свинца. К ним относятся снижение умственных способностей и гиперкинетическое или агрессивное поведение. Однако довольно трудно установить прямую зависимость между повышением уровня свинца в крови и нейрофизиологическими симптомами, особенно если они субклинические.

Свинец отличается, во-первых, хорошей растворимостью производных, что приводит к сродству его с клеточным фосфатом и группами тиола, и, во-вторых, одинаковым метаболизмом с кальцием, что вызывает накопление свинца в костной ткани.

Наиболее чувствительны к действию свинца быстрорастущие ткани и эмбриональные клетки. К группе повышенного риска относят новорожденных, детей, беременных женщин, больных анемией, заболеваниями почек и др.

У детей свинец лучше всасывается в кишки и не так прочно, как у взрослых, фиксируется в костях. Свинец способен преодолевать плацентарный барьер (особенно с 12-й недели беременности). Следствием его влияния на развитие плода являются психические расстройства и умственная отсталость детей. Проведенные в США исследования беременных женщин показали, что многие из них подвержены «Рb-рису».

Свинец воздействует на кроветворную, нервную, пищеварительную системы, почки. Острые и подострые отравления обычно проявляются желудочно-кишечными расстройствами: анорексией, запорами, пароксизмальными коликами в животе («свинцовая колика»).

При подострой интоксикации отмечаются признаки токсической анемии, поражения почек и печени, а при тяжелой интоксикации развивается энцефалопатия. Энцефалопатический синдром характеризуется рвотой, апатией, сонливостью, нарушением координации движений, гиперактивностью и другими неврологическими симптомами. Энцефалопатия наблюдается чаще у детей.

Однако отмечено, что хроническая интоксикация развивается медленно. На ранних ее этапах может наблюдаться снижение адаптационных способностей организма и устойчивости к действию токсических, инфекционных, онкогенных и других патогенных агентов. Затем появ-

ляются общая слабость, головная боль, головокружение, неприятный вкус во рту, тремор конечностей, потеря аппетита, уменьшение массы тела, признаки анемии, запоры, боль в животе. Могут наблюдаться диффузная дегенерация миокарда, нарушение психического развития детей, хроническая нефропатия.

Ранними специфическими и объективными признаками хронического сатурнизма считают повышение уровня свинца в крови более 0,4 мг/л; увеличение содержания гематопорфирина в моче более 0,1 мг/л; снижение активности дегидратазы дельта-аминолевулиновой кислоты в крови и увеличение содержания аминокислоты в моче.

В группах повышенного риска интоксикация может возникать при концентрации свинца в крови 0,25-0,3 мг/л.

Питьевая вода входит в состав пищевого рациона, поэтому представляют интерес сведения о ее токсичности при различном содержании в ней свинца, описан ряд случаев хронического сатурнизма при концентрации свинца в воде около 1 мг/л. Содержание свинца в организме человека начинает быстро нарастать, если его поступление превышает 0,005 мг/кг массы тела (для взрослого человека суточная доза 0,3 мг/сут).

Существует прямая корреляция между концентрацией свинца в питьевой воде (если она больше 0,8 мг/л) и частотой психической отсталости детей, а также смертностью от рака почек и всех видов лейкозов.

В настоящее время симптомы тяжелого отравления свинцом встречаются редко, за исключением случаев отравления в условиях производства с повышенной вредностью.

Основное внимание уделяют субклиническим отравлениям, хроническим заболеваниям, возникающим из-за пребывания в условиях с высоким содержанием свинца или поступления с пищей небольших количеств свинца в течение длительного времени.

Одним из результатов такого субклинического отравления является включение свинца в цепь биосинтеза гема. У рабочих, связанных по роду своей деятельности со свинцом, часто наблюдают анемию легкой степени. Характерная бледность работавших со свинцом впервые была описана французским терапевтом Леннеком еще в 1831 г. Теперь такое явление встречается редко. Такая анемия связана с ингибированием синтеза гемоглобина и сокращением периода жизнедеятельности циркулирующих эритроцитов, происходящих под воздействием свинца. Она не имеет серьезных последствий для здоровья, однако интересна с диагностической точки зрения.

Известно, что повреждение мозга в результате воздействия вируса или других причин может привести к возникновению стойкой геофагии. Это, в свою очередь, ведет к повышению количества поглощаемого свинца, что, вероятно, является следствием, а не причиной нарушений психики. Раньше у людей, работающих со свинцом или получавших его избыточное количество с продуктами питания и напитками, часто на-

блюдалась периферическая нейропатия. Теперь свинцовые параличи, приводящие к повисанию кистей и стоп, при параличе мышц рук и ног встречаются редко.

Во времена сухого закона в США в 30-х годах XIX в. было несколько случаев паралича стоп у танцоров, выступавших в кабаре, где продавали джин, загрязненный свинцом. Причина этих параличей связана с мышечным истощением. Действие мышц и нервов зависит от сбалансированного тока ионов кальция через мембрану клеток. Свинец включается в этот процесс, образуя с выделяющейся при мышечном метаболизме молочной кислотой растворимый лактат свинца. В таком виде свинец легко проникает в мышечные и нервные клетки и взаимодействует с фосфатом, образуя нерастворимое соединение.

В механизме токсического действия большую роль играет лактат свинца, образующийся в мышцах человека при взаимодействии свинца с молочной кислотой. Лактат свинца легко проникает в нервные и мышечные клетки, реагирует с фосфатами, а образовавшиеся плохорастворимые фосфаты свинца образуют на оболочке клеток барьер, препятствующий нормальному проникновению в них ионов кальция.

Фосфат свинца образует как бы барьер на поверхности клеток и препятствует нормальному проникновению кальция. Результатом такой блокады и являются нейромышечные эффекты при параличах, вызванных свинцом.

Ученые пришли к выводу о существовании определенной зависимости между содержанием металлов, в том числе и свинца, в овощах и почве, на которой они произрастают, и раковыми заболеваниями людей. Однако нет оснований считать, что соли свинца способны вызвать заболевание раком у людей, хотя у крыс и мышей при оральном и парентеральном введении различных соединений свинца удавалось вызвать рост опухоли только после введения высоких доз. Эквивалентная доза свинца для человека составила бы 550 мг в день.

Гипотеза о возможном мутагенном и канцерогенном действии свинца нуждается в подтверждении, поскольку такой эффект наблюдался лишь в экспериментах и при введении больших его доз. Свинец проявляет свой мутагенный потенциал при комбинированном действии с другими металлами.

**Опасности.** Свинец – протоплазматический яд широкого спектра действия, вызывает изменения в нервной и сердечно-сосудистой системах, крови, нарушает ферментативные процессы, витаминный обмен. Повышение содержания свинца в тканях нарушает баланс других микроэлементов в организме.

Для хронической интоксикации характерны свинцовая кайма – темно-серая полоска по краю десен, преимущественно у передних зубов, свинцовый колорит – землисто-серый цвет лица с легкой желтушностью; повышенное содержание в крови ретикулоцитов (эритроцитов с

тельцами Гейнца) и базофильно-зернистых эритроцитов; повышенное содержание порфиринов в моче.

Отрицательные последствия широкого применения свинца в течение многих лет остаются предметом споров ученых.

Многочисленные и тяжелые (даже со смертельным исходом) острые и подострые отравления свинцом наблюдались в разных странах мира при хранении кислых продуктов жидкой консистенции (простокваши, домашнего вина, пива, яблочного сока и др.) в глазурованной керамической посуде. Концентрация свинца в этих продуктах составляла 200-1500 мг/л, а иногда и больше. Источником свинца являлась недоброкачественная, кустарно приготовленная глазурь.

Даже небольшое регулярное поступление свинца в организм, если оно продолжительное, приводит к хроническому заболеванию почек. Согласно докладу ФАО ВОЗ, продолжительное воздействие свинца при его концентрации в крови свыше 70 мкг/см<sup>3</sup> может привести к хронической необратимой нефропатии. Смертность от хронического нефрита в Квинсленде (Австралия) значительно выше, чем где-либо еще на континенте. Причиной высокой смертности от нефрита является отравление свинцом детей, пьющих воду, которую собирали с крыш, покрашенных свинцовыми красками. Из 401 случая хронического отравления свинцом детей 165 человек умерло, не достигнув 40 лет, при этом 101 человек умерли от почечной недостаточности.

Однако не существует единой точки зрения относительно взаимосвязи между поступлением свинца в организм в детстве и появлением нефропатии в последующие годы жизни.

Вызывает опасение возможность загрязнения продуктов питания, хранящихся в витринах магазинов и на складах, вследствие попадания дорожной пыли, содержащей свинец. Однако на основании исследований, проведенных в Германии, сделан вывод, что подобное загрязнение незначительно. Был проведен анализ на содержание свинца во фруктах и овощах, находящихся в открытых витринах магазинов на оживленных улицах. Содержание металла в продуктах питания было не намного больше, и основная часть свинца при мойке удалялась. Кроме того, было показано, что загрязнения можно избежать, упаковывая фрукты и овощи в пластмассовые ящики или покрывая их в витринах листами из пластмассы.

Интоксикации свинцом и его соединениями могут встречаться при добыче свинца, выплавке его из руд, в производстве свинцовых красок, аккумуляторов, в полиграфическом и кабельном производствах, закалке металлических изделий в свинцовых ваннах, пайке, газорезке металлических частей, окрашенных свинцовыми красками.

Возможны бытовые отравления при употреблении в пищу продуктов, особенно кислых (брусничное, клюквенное варенье), длительно хранившихся в глиняной посуде, покрытой свинецсодержащей глазурью, при употреблении питьевой воды, проходящей через покрытые изнутри свинцом трубы.

Большинство случаев отравления тетраэтилсвинцом происходит при вдыхании воздуха во время очистки бензиновых хранилищ или использования бензина в качестве растворителя в плохо вентилируемых помещениях.

Первым симптомом отравления алкилсвинцом является бессонница. Наиболее сильно он влияет на нервную систему. Отравление обычно проходит тяжело, сопровождается развитием токсического психоза и может привести к смертельному исходу. Хотя в мозгу и других тканях людей, умерших от отравления тетраэтилсвинцом, были найдены металлический свинец и его органические соединения, тем не менее они не всегда являлись причиной отравления.

Токсичность различных соединений свинца сходна, различия в силе и характере их действия зависят от неодинаковой растворимости соединений в жидких средах организма. Соединения свинца, нерастворимые в воде, хорошо растворяются в кислом желудочном соке.

Растворимость соединений свинца в крови выше, чем в воде. Наименее растворимы и, следовательно, наименее токсичны соединения свинца с серой.

Свинцовые отравления могут проявляться в виде носительства (свинцовая кайма без симптомов, указывающих на отравление), легкого отравления, сопровождающегося отдельными признаками интоксикации (ретикулоцитозом, увеличением количества эритроцитов с базофильной зернистостью, повышенным содержанием порфирина в моче без заметного снижения уровня гемоглобина), легкого астеновегетативного синдрома. Бывают отравления средней тяжести (гемоглобин от 60 до 50 %, нередко выраженная свинцовая колика, клинически выраженный токсический гепатит, полиневрит), тяжелые отравления (гемоглобин ниже 50 %, выраженная свинцовая колика, явления энцефалопатии, периферические параличи преимущественно лучевого нерва).

При интоксикации развивается ряд характерных синдромов:

1. Энцефалопатия – постоянные головные боли, головокружения, слабость, ухудшение памяти, плохой сон, вялость, заторможенность, иногда сочетающиеся с эмоциональной лабильностью.

2. Анемический синдром – слабость, головокружения, бледность кожных покровов, похудание.

Свинцовая анемия в настоящее время трактуется как нарушение синтеза гемоглобина, чем и объясняется порфиринурия.

3. Желудочно-кишечный синдром – сладкий привкус во рту, тошнота, запоры, схваткообразные боли в животе, не связанные с приемом пищи. Во время приступов свинцовой колики живот втянут, давление на живот несколько облегчает боль.

Свинцовая колика – выраженный вегетативный кризис, который может спровоцировать различные стрессовые факторы. Нередки диагностические ошибки, когда колику принимают за «острый живот».

4. Печеночный синдром – функциональная недостаточность печени. Печень плотновата, несколько увеличена.

5. Сердечно-сосудистый синдром – ангиодистонические явления, спастико-атоническое состояние капилляров. На ранних стадиях интоксикации гипотензия. При длительном контакте со свинцом развивается транзиторная, а затем стойкая форма гипертонической болезни, что позволяет рассматривать эту патологию как профессиональное заболевание.

Поражения периферической нервной системы сопровождаются симптомами полиневрита, проявляются в виде двигательных расстройств. Классическая форма свинцового паралича – двигательный полиневрит с преимущественным поражением разгибателей кисти и пальцев рук. В тяжелых случаях поражаются и разгибатели стопы.

При параличе лучевого нерва отмечается симптом «висячей кисти», при параличе малоберцового – «висячая стопа». Параличи, как правило, не сопровождаются болями или расстройствами чувствительности. При чувствительной форме полиневрита возникают жалобы на боли в конечностях, при пальпации отмечают болезненность по ходу нервов. Чаше других поражается седалищный нерв. Одновременно появляются вазомоторные нарушения: цианоз конечностей, потливость, температурная асимметрия. Возможны поражение зрительного нерва, сужение полей зрения.

Биологического привыкания к свинцу не наблюдается.

Повторные интоксикации возникают быстрее и протекают обычно тяжелее. Чувствительность к свинцу женщин и подростков более высока. Лица, контактирующие со свинцом, чаще болеют гриппом, острыми респираторными инфекциями, ангиной, банальными желудочно-кишечными заболеваниями, туберкулезом (активизация процесса).

**Гигиенические мероприятия.** ФАО/ВОЗ установила в качестве максимально допустимого поступления свинца для взрослого человека 3 мг/неделю, т.е. допустимая суточная доза (ДСД) составляет около 0,007 мг/кг массы тела, а ПДК в питьевой воде – 0,05 мг/л.

ДСД для грудных детей, дошкольников и беременных женщин не определена, можно полагать, что она должна быть в пределах 0,004-0,005 мг/кг массы тела.

В Англии, Австралии и Новой Зеландии ПДК свинца для большинства пищевых продуктов составляет 2 мг/кг. В некоторых странах обоснованы ПДК для ряда продуктов. Так, в напитках концентрация свинца не должна превышать 0,2 мг/л, в баночных консервах – 4 мг/кг (Новая Зеландия), в сухофруктах – 15 мг/кг (Австралия), в морепродуктах – 10 мг/кг (Канада), в пищевом желатине – 7 мг/кг (Канада, Новая Зеландия), 10 мг/кг (Австралия). Некоторые исследователи считают ПДК свинца 2 мг/кг для большинства продуктов питания завышенной.

СанПиН № 2.3.2. 1280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2.1078-01 предусмотрены следующие ПДК свинца в пищевых продуктах, мг/кг: рыбопродуктах – 1,0; мясопро-



дуктах, овощах – 0,5; молоке и молочных продуктах – 0,1; фруктах, соках – 0,4, хлебопродуктах – 0,35.

Для ряда продуктов ПДК превышает 1 мг/кг. Так, для консервов в жестяной таре ПДК установлена 2 мг/кг, для морской рыбы – 1,0 мг/кг, моллюсков, ракообразных, дрожжей, желатина – 1,0 мг/кг.

Таким образом, эти нормативы, с одной стороны, учитывают ДСД свинца, а с другой – реально возможное содержание свинца в том или ином продукте, в зависимости от его природы, технологии получения, способа консервирования и хранения.

При планировании профилактических мероприятий по максимальному снижению поступления свинца с пищевым рационом в организм человека необходимо учитывать все пути возможного загрязнения им пищевых продуктов и питьевой воды.

Необходимо предусмотреть не только охрану атмосферного воздуха (уменьшение свинецсодержащих выбросов предприятий, снижение дозы тетраэтилсвинца в бензине или полная его замена и др.), почвы и водоемов от загрязнения, но и мероприятия при использовании луженых котлов, глазурированной керамической, а иногда и эмалированной посуды, жестяных консервных банок, свинцовых водопроводных труб, красок, упаковочных материалов, изделий из поливинилхлорида, изготавливаемых со свинцовым стабилизатором, и др.

В России с целью профилактики сатурнизма все мастерские по производству керамической посуды централизованно снабжаются высококачественной готовой сплавленной глазурью, содержащей не более 12 % химически прочно связанного свинца (вместо 40-60 % плохо связанного свинца в глазури некачественного изготовления).

Глазурь фарфоровых изделий не содержит свинца, поэтому их использование безопасно, даже при хранении в них кислых продуктов.

При варке в алюминиевой посуде концентрация свинца и меди в пище не возрастает. Медные пищеварочные котлы и кастрюли, луженые оловом, могут обогащать пищу свинцом, содержащимся в качестве примеси к олову. Поэтому в России примесь свинца в олове, используемом для лужения котлов, ограничена 1 %. После лужения котел хорошо промывают, затем в нем 1-2 раза кипятят воду, которую для лучшего извлечения свинца подкисляют уксусом.

При варке в неиспользованной луженой посуде содержание свинца в пище может возрасти по сравнению с фоновым в 2-3 раза, меди – в 1,3-1,8 раза, а в уже использованной соответственно в 1,1-1,5 раза и 1,5-6 раз (в зависимости от износа посуды).

Имеются сведения, что эмалированная посуда может обогащать пищу свинцом, кадмием, сурьмой. Поэтому рекомендуют считать пригодной лишь ту посуду, в которой за 24 ч пребывания 4%-го раствора уксусной кислоты при комнатной температуре в него переходит не больше 0,6 мг всех тяжелых металлов с 1 дм<sup>2</sup> поверхности.

У работников, контактирующих со свинцом, большое внимание должно уделяться профилактическим мероприятиям.

К такой работе не допускаются женщины и подростки. К работе со свинцом не допускают лиц с болезнями крови, периферической нервной системы, гипертонической болезнью и др. На предприятиях предусматриваются герметизация аппаратуры, механизация, устранение ручных операций, общая и местная вентиляция.

Необходимо использовать средства индивидуальной защиты, устраивать санитарно-бытовые помещения по типу санпропускников. Большое значение имеют соблюдение правил личной гигиены и санация полости рта. Персонал работников должен есть только в специально выделенных помещениях, перед приемом пищи и курением обязательно мыть руки 1-2%-ным раствором хлористоводородной (или уксусной) кислоты, а затем водой с мылом.

Немаловажным фактором в профилактике интоксикации является и профилактическое питание. В период обострения рекомендуется употребление продуктов, способствующих депонированию свинца. Например, потребление пектинов, содержащихся в продуктах растительного происхождения (яблоках, грушах, абрикосах, свекле, моркови, капусте и др.), способствует выведению свинца, улучшению общего состояния. Для этого достаточно съедать ежедневно 200 г салата из капусты и моркови.

Особое значение имеют периодические медицинские осмотры.

В медицинских осмотрах участвуют терапевт, невропатолог, офтальмолог (по показаниям). Обязательно определяют содержание свинца в моче, делают клинический анализ крови.

Работающих в контакте со свинцом направляют в профилактории, на санаторно-курортное лечение. В процессе лечения применяют соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), витаминотерапию (витамины С, группы В), физиотерапию, хвойные ванны. Гарантируется выдача больничного листа сроком на 2 месяца с последующим присоединением дней нетрудоспособности к отпуску.

**Кровь.** Одним из основных показателей воздействия свинца на состояние здоровья населения является его содержание в крови. Уменьшение уровня гемоглобина в крови наблюдается при содержании свинца более 50 мкг/дл крови у промышленных рабочих, а у детей – выше 20 мкг/дл.

Для работающего персонала в США допустимое содержание свинца установлено на уровне 30 мкг/см<sup>3</sup> крови.

При содержании свинца в крови беременных более 15 мкг/дл возрастает угроза спонтанного аборта, поэтому этот уровень рекомендован как предельно допустимый для этих женщин. В России рекомендуется проводить полное обследование работающих в контакте со свинцом при его содержании в крови выше 50 мкг/дл.

В США и многих других странах проведены крупномасштабные исследования по оценке взаимосвязи между содержанием свинца в крови ребенка и степенью выраженности каких-либо отклонений в состоянии здоровья. Результатами этих исследований, которые охватили несколь-

ко миллионов детей, стали оценочные шкалы, разработанные в Агентстве по контролю за заболеваниями США и принятые ФАО ВОЗ и министерствами здравоохранения многих стран.

В России достоверные данные о содержании свинца в крови детей получены только в последние годы, после унификации методов его определения Центром по контролю за заболеваниями США и использования прибора Lead Care.

Среднее содержание свинца в крови детей, проживающих в городах с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды свинцом, по Свердловской области составило, мкг/дл: в Красноуральске –  $11,8 \pm 0,5$ , Кировограде –  $10,8 \pm 0,4$ , Первоуральске –  $7,4 \pm 0,2$ , Кушве –  $7,5 \pm 1,08$ , Саратове –  $7,7$ , Белове –  $9,9$ , Липецке –  $5,28 \pm 2,33$ , Гусь-Хрустальном –  $4,1 \pm 1,9$ .

Результаты этих работ вполне согласуются с ранее опубликованными данными по загрязненным территориям других стран. В городах с металлургическим производством содержание свинца в крови детей существенно выше, чем регистрируемый в настоящее время средний уровень свинца в крови детей в США, Германии и других странах, где был запрещен этилированный бензин и снижен выброс металлургических производств.

Биологической ПДК свинца принято 10 мкг/дл крови. Ущерб от повышения концентрации свинца в крови на 1 мкг/дл на 1 ребенка оценивается в США приблизительно в 1200 долл. Если полагать, что в России у 0,4 млн детей содержание свинца в крови превышает допустимый уровень только на 1 мкг/дл, это означает, что экономический ущерб для страны составит около 0,5 млрд долл. США.

В последние годы появились данные, согласно которым при содержании свинца ниже этой величины, у детей проявляются определенные изменения нервно-психического характера. Повышение содержания свинца в крови детей дошкольного возраста на 1 мкг/дл ведет к снижению интеллектуального развития ребенка на 1/2-1/4 балла, причем негативные последствия обнаруживаются и через 10 лет после воздействия свинца в раннем детстве.

Также ведутся исследования отдаленных последствий воздействия свинца, которому подвергались люди в детстве более 15-20 лет назад. Изучается роль свинца как фактора риска развития остеопороза в постклимактерическом периоде.

Для расчета риска воздействия свинца на здоровье детей используется также биокинетическая модель поступления свинца в организм детей, основанная на установлении взаимосвязей между содержанием свинца в крови детей и в окружающей среде (воздухе, воде, почве, пыли).

Использование этой модели в России позволило установить, что почти у 2 млн российских детей могут возникать проблемы в поведении и обучении, обусловленные воздействием свинца; почти 400 тыс. необходимы медицинское обследование и повторное определение уровня

свинца в крови, 10 тыс. детей, возможно, нуждаются в специальной терапии.

*Волосы* не являются надежным индивидуальным информативным показателем воздействия свинца, вместе с тем во многих исследованиях в различных странах мира используется определение свинца в волосах детского и взрослого населения для оценки эколого-эпидемиологической ситуации. Например, для производственного персонала содержание свинца не должно превышать 70 мкг/г, что соответствует уровню содержания свинца в крови рабочих 40 мкг/дл крови. Для детей в качестве допустимого рекомендуется содержание свинца в волосах 8-9 мкг/г, но в последнее время существует мнение о снижении этого уровня до 3 мкг/г для детей и до 6 мкг/г для взрослых.

Проведенные в России за последние 20 лет исследования более 6 тыс. образцов детских волос выявили, что наиболее высокий уровень накопления свинца отмечается на территориях вблизи металлургических и аккумуляторных производств во Владикавказе, Курске, Карабахе, Красноуральске, Кыштыме, Саратове, Челябинске и других городах, в Брянской области – в зоне влияния чернобыльской аварии, так как при ее ликвидации использовалось большое количество свинецсодержащих материалов, поступивших затем в окружающую среду.

#### **4.3. Содержание в пищевых продуктах**

Свинец является нормальным ингредиентом нашего питания. В связи с увеличением загрязнения свинцом окружающей среды актуален повышенный интерес к загрязнению им продуктов питания.

Были проведены приближенные подсчеты ежедневного поступления свинца в организм с пищей. Однако фактическое количество в большой степени зависит от места проживания, качества и происхождения потребляемых продуктов питания, воды, напитков и ряда других факторов.

Средний американец поглощает ежедневно с пищей 0,3 мг свинца, из них 0,1 мг поступает с водой, напитками и атмосферными осадками. Эти цифры справедливы для всех промышленно развитых стран.

Для Великобритании общее количество поглощенного с пищей, водой и напитками свинца составляет на каждого человека в среднем около 0,2 мг/день.

Рабочая группа ФАО ВОЗ в 1976 г. в результате тщательных расчетов пришла к выводу, что суточное потребление свинца с пищей составляет 200-300 мкг.

Загрязнение пищевых продуктов тетраэтилсвинцом случается довольно редко, но встречались случаи употребления загрязненных напитков.

Около 10 % этого свинца всасывается пищеварительным трактом. Таким образом, несмотря на то что в разных странах отдельными

людьми с пищей поглощается разное количество свинца, в среднем в кровь попадает 20-30 мкг свинца в день.

Если человек не находился в среде с повышенным содержанием свинца, то средний уровень свинца в крови, обусловленный в основном количеством попавшего с пищей металла, примерно везде одинаков и составляет 10-35 мкг/100 см<sup>3</sup>.

Эти данные согласуются с установленной ФАО ВОЗ зависимостью концентрации свинца в крови от количества свинца, ежедневно поглощаемого с пищей, которое для мужчин составляет 5,4-18,3 и для женщин 4,4-13 мкг/см<sup>3</sup> поступившего с пищей свинца.

Максимальная концентрация свинца в крови, при которой еще нет выраженного клинического воздействия, составляет для взрослого человека 50-80 мкг/см<sup>3</sup>.

Чтобы не превысить такой уровень, ежедневно должно поглощаться не более 8 мг свинца. С учетом коэффициента безопасности, равного 10, допускается поглощать в день не больше 0,8 мг свинца. Однако такое поступление многие исследователи считают очень высоким. В табл. 18 показано среднее содержание свинца в некоторых продуктах питания.

Таблица 18

**Содержание свинца в некоторых продуктах, мг/кг**

Продукт	Среднее содержание	Пределы изменения
Хлебобулочные изделия	0,17	0,1-0,81
Мясо и рыба	0,17	0,01-0,70
Фрукты свежие	0,12	0,01-0,76
Фрукты консервированные	0,40	0,04-10,0
Овощи свежие	0,22	0,01-1,5
Овощи консервированные	0,24	0,01-1,5
Молоко	0,03	0,01-0,08

Из таблицы видно, что доля одних продуктов в общем количестве поглощаемого свинца может быть больше, чем других.

Для предупреждения избыточного поступления свинца при изменении характера питания или по другим причинам должен вестись постоянный контроль.

СанПиН № 2.3.2. 1280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2. 1078-01 предусмотрены следующие ПДК свинца в пищевых продуктах, мг/кг: рыбопродуктах – 1,0; мясопродуктах, овощах – 0,5; молоке и молочных продуктах – 0,1; фруктах, соках – 0,4, хлебопродуктах – 0,35.

**Рыба, мясо.** Мясо, рыба и другие продукты животного происхождения в ряде случаев были причиной тяжелых отравлений людей.

Рыба и мясо часто загрязнены опасными количествами свинца. Так, в рыбах, выловленных из крупных рек России, обнаружено свинца 0,01-0,07 мг/кг, в рыбах из Балтийского моря концентрация свинца колеблется от 0,9 до 1,7 мг/кг и рыбах из прибрежной зоны Англии и Шотландии – от 0,5 до 5,5 мг/кг, что обусловлено загрязнением прибрежных вод промышленными стоками. В мышцах тунцовых и других рыб, выловленных в океане, концентрация свинца менее 0,01 мг/кг.

Свинец хотя и накапливается в организме устриц и ракообразных, но утверждать, что гидробионты и другие животные становятся источником отравления свинцом людей, нельзя.

В некоторых странах на рынке продается мясо, употребление которого в больших количествах может привести к свинцовому отравлению. Дичь (кроликов и зайцев, уток, гусей, куропаток и фазанов), как правило, бьют из ружья свинцовой дробью, которая может застрять в мясе и не замеченная в процессе приготовления пищи может быть съедена.

Кроме того, свинцовая дробь в больших количествах может попадать в организм животных, особенно птиц, и другими способами. Только в Северной Америке ежегодно в охотничий сезон для отстрела уток и гусей производится 15 млрд выстрелов. Лишь одна пятая от всех выпущенных пуль попадает в птиц. Остальная часть падает в воду и на растительный покров, а также может быть проглочена птицами и животными. Действительно, инспекторы по охране диких животных и рыб в США и Канаде часто находят отравленных свинцом птиц.

Несомненно, что в мясе птиц, отстрелянных охотниками и потребляемых в пищу, содержится большое количество свинца. Так как ограничить этот источник загрязнения можно, только наложив запрет на отстрел и торговлю дичью, законодательством Великобритании был понижен допустимый уровень свинца, в мясных продуктах.

В рекомендациях Объединенного комитета по загрязнению пищи тяжелыми металлами Великобритании отмечается, что предельно допустимая концентрация свинца в дичи и паштете из нее должна быть увеличена с 5 до 10 мг/кг.

**Молоко.** Источником загрязнения молока и молочных продуктов свинцом является геосфера. Например, вулканическая активность, производственная деятельность человека, добыча свинца, его переработка и использование (батареи, краски, глазури, сплавы, антидетонирующие добавки в топливо и др.).

Загрязнение молока свинцом происходит только через организм животного (с кормом, водой), в отдельных случаях – через атмосферу.

Молоко и молочные продукты играют важную роль в питании человека и особенно детей, именно этим обусловлена значимость изучения загрязнения свинцом этих продуктов.

Организм животного удерживает основное количество поступающего свинца, и только очень малую его часть секретирует с молоком. Молоко в нормальных условиях получения и переработки не имеет контакта со свинцом, кроме производства молочных консервов, которые расфасовывают в жестяную тару. Последний источник загрязнения уменьшают путем лакирования поверхности металлических банок и использования других приемов при производстве этого вида тары.

Нормальное содержание свинца в сгущенном или сухом молоке можно рассчитать, исходя из нормального содержания его в молоке и степени концентрирования кальция или сухих веществ в продукте.

Допустимый прием свинца с пищей в неделю составляет 3 мг на человека (по данным комитета экспертов ФАО/ВОЗ). Полагая, что среднее потребление молока и молочных продуктов 1 л в день, при среднем содержании свинца в молоке 0,001-0,005 мг/кг, на молоко приходится менее 1 % допустимого приема свинца.

Ряд стран установили предельно-допустимые концентрации свинца в молоке и молочных продуктах (табл. 19).

Таблица 19

**ПДК свинца в молочных продуктах разных стран**

Страна	Продукт	ПДК, мг/кг
1	2	3
Австралия	Молоко	0,2
	Молоко и молочные продукты, расфасованные в металлическую тару, покрытую оловом	0,3
	Другие молочные продукты	1,5
Чехословакия (1977-1986 гг.)	Молоко	0,1
	Кисломолочные продукты	0,1
	Сливки	0,3
	Сгущенное молоко с сахаром	0,3
	Сухое молоко	1,0
	Творог	0,5
	Сыр	1,0
	Детские молочные продукты (восстановленные)	0,1
	Пищевой казеин	1,0
Дания	Молоко	0,02
	Сыр	0,2
Германия (1986 г.)	Молоко	0,03
	Сгущенное стерилизованное молоко	0,3
	Сыр (кроме твердого)	0,25
	Сыр твердый	0,5



1	2	3
Нидерланды	Молоко	0,05
	Сыр	0,3
Польша	Молоко и кисломолочные продукты	0,15
	Молоко сгущенное стерилизованное и сгущенное с сахаром	0,2
	Сухое молоко	0,3
	Масло	0,1
Европейское экономическое сообщество (1983 г.)	Сыр	0,5
	Детские продукты	0,1
	Мороженое	0,6
	Пищевой казеин	1,0

Определение свинца общепринятыми методами часто приводит к неточным результатам, в основном, завышенным. Поэтому Международная молочная федерация рекомендует использовать следующие методы анализа:

- спектрофотометрический;
- атомно-абсорбционную спектрометрию;
- накопительную вольтамперометрию;
- масс-спектрометрию с изотопным разбавлением;
- стандартные материалы.

Эти методы дают точные результаты определения свинца в молоке и молочных продуктах, что целесообразно выполнять в специализированных лабораториях со строгим соблюдением требуемых аналитических условий.

В последнее время в таких странах, как США, Нидерланды и Германия применяют более совершенные методы подготовки проб и проведения анализа. Полученные при этом результаты на 1-2 порядка ниже по сравнению с результатами анализов, проводимых в обычных условиях, и составляют 0,001-0,005 мг/кг. Результаты, полученные в России, находятся на уровне принятого в стране ПДК и выше.

Повышенное содержание свинца часто может быть следствием аналитических ошибок и загрязнения продукта на стадии отбора проб и анализа.

Молоко и молочные продукты в сильно загрязненных регионах следует контролировать периодически для того, чтобы гарантировать поступление в пищу продуктов с низким содержанием свинца. Также следует исключить из употребления металлические банки со свинцовым припоем для расфасовки стерилизованных продуктов.

**Свинец в напитках.** В большинстве природных водоемов содержится около 5 мкг/л свинца. Для питьевой воды ФАО/ВОЗ рекомендована предельно допустимая концентрация свинца – 50 мкг/л. Этот уровень ПДК принят в Англии, США и других странах.

Большинство городских водохранилищ имеет воду с гораздо меньшим содержанием свинца. Однако это наблюдается не всегда. Загрязнение свинцом источников воды может быть связано с загрязнением рек, колодцев и других водоемов промышленными и городскими сбросами. Однако наиболее часто загрязнение происходит от свинцовых труб, используемых в водопроводных системах.

**Свинец в алкогольных напитках.** Использование в прошлом свинцовых труб, оборудования из свинца на пивоваренных заводах и фабриках по изготовлению сидра часто приводило к загрязнению пива и сидра. На современных предприятиях применяются нержавеющая сталь и другие материалы, не содержащие свинца, поэтому загрязнение свинцом алкогольных напитков, произведенных на промышленных предприятиях, бывает редко.

При исследовании в Великобритании местного и импортного бутылочного и баночного пива содержание свинца в 144 образцах оказалось менее 0,06 мг/л. В других напитках, хранящихся в металлических банках, содержание свинца было также невысоким. Банки обычно изготавливают из алюминия путем прессования. Некоторые банки запаиваются, но техника современного производства такова, что загрязнение свинцом содержимого консервных банок происходит редко.

Иногда загрязнение происходит вследствие использования металлических крышек из фольги. Применение свинца и свинцовых сплавов для изготовления и ремонта ферментационного или другого оборудования также может привести к загрязнению.

Источниками загрязнения вина свинцом могут стать бронзовые краны, установленные на оборудовании. Зарегистрирован ряд случаев загрязнения пищевых спиртов при использовании луженых мерников. Оказалось, что после заполнения мерника разбавленной уксусной кислотой за один час растворяется более 5 мг/л свинца. Такого рода загрязнения в настоящее время встречаются редко, но еще совсем недавно их было много.

В 1954 г. Британский комитет по пищевым стандартам назвал свинец одним из самых распространенных и опасных металлов, загрязняющих напитки. Это объяснялось тем, что свинец и свинцовые сплавы использовались в промышленном оборудовании, а также в сельском хозяйстве для приготовления свинцовых инсектицидов.

В 1961 г. была установлена ПДК для готовых безалкогольных напитков – 0,2 мг/л, а для пива, сидра и грушевого сидра до 1964 г. было сделано исключение – 1 мг/л свинца. По действующим ныне правилам это значение меньше. Комитет рекомендовал также ограничить использование свинцовых труб и оборудования.

В результате выполнения этих рекомендаций выпускаемые в настоящее время промышленностью Великобритании напитки или совсем не содержат свинца или содержат его в следовых количествах. Однако до сих пор в яблоневых и грушевых фруктовых садах в качестве инсектицида используется арсенат свинца, поэтому яблочный и грушевый сидр, изготовленный без соблюдения мер предосторожности, может оказаться загрязненным свинцом. Интересно отметить, что еще в 1767 г. сэр Джордж Бейкор в «Очерке об эндемических коликах в Девоншире» указал, что причиной этого заболевания были покрытые свинцом желоба, использовавшиеся при производстве сидра.

До сих пор фиксируются случаи загрязнения напитков свинцом при домашнем производстве. Из-за применения легкодоступного, но непригодного для приготовления пищи оборудования в самогонных спиртах часто содержится больше количества свинца и других токсичных металлов. Нередки случаи отравления такими напитками. Попадание в продукты свинца обычно связано с использованием в аппаратах свинцовых труб или припоев.

## Глава 5. КАДМИЙ

### 5.1. Физические свойства

Кадмий Cd, порядковый номер – 48, атомная масса – 112,4. Это достаточно тяжелый (удельный вес  $8,6 \text{ г/см}^3$ ) серебристо-белый ковкий металл, который плавится при температуре  $320,9^\circ\text{C}$  и кипит при температуре  $765^\circ\text{C}$ . Степень окисления кадмия –  $2^+$ .

**Соединения.** Кадмий входит в состав различных неорганических солей. К наиболее важным из них следует отнести стеарат кадмия, который применяется в качестве теплового термостабилизатора в пластмассах на основе поливинилхлорида, а также сульфид и сульфоселенид кадмия, используемые как желтый и красный пигменты в производстве пластических масс и красок. Сульфид кадмия идет также на изготовление фотоэлементов и солнечных батарей. Хлорид кадмия употребляют в производстве некоторых типов фотопленок.

Кадмий образует большое количество неорганических соединений, некоторые из них хорошо растворимы в воде, такие, как хлорид, сульфат и ацетат. Сульфид кадмия малорастворим в воде, а оксид совсем нерастворим.

Искусственно синтезировано большое количество кадмийорганических соединений, однако они очень нестабильны и ни одно из них не было обнаружено в природе. Элемент образует комплексы с органическими соединениями, такими, как дитизон и тиокарбамат, а также с белками, реагируя с SH-группами.

**Распространение.** По своим химическим и физическим свойствам кадмий имеет большое сходство с цинком и вместе с ним встречается в природе. В минералах и рудах соотношение кадмия и цинка обычно составляет от 1:100 до 1:1000.

Мировое производство кадмия значительно выросло за последние 100 лет. До 1920 г. было выделено очень небольшое количество кадмия, а к концу 70-х гг. его производство в мире достигло 15 тыс. т/г.

В первичных горных породах содержание кадмия невелико – от 0,1 (кислые) до 1,9 (основные) мг/кг. Значительно больше его в рудах цветных металлов (цинка, меди, свинца и др.)

Концентрация кадмия в почве составляет от 0,3 до 1 мг/кг. Суперфосфат содержит 7,2 мг/кг, фосфат калия – 4,7 мг/кг, селитра – 0,5-0,6 мг/кг кадмия.

По данным ФАО/ВОЗ (1977), в незагрязненном атмосферном воздухе над океаном средняя концентрация кадмия составляет  $0,005 \text{ мкг/м}^3$ , в сельских местностях – до  $0,05 \text{ мкг/м}^3$ , а в районах размещения предприятий, в выбросах которых он содержится (цветная металлургия, ТЭЦ на угле и нефти, производство пластмасс и др.), и промышленных городах – до  $0,3\text{-}0,6 \text{ мкг/м}^3$ .

В воздушной среде кадмий связан с пылевыми частицами, вместе с которыми он осаждается на растительность, почву, поверхность водоемов, загрязняя их. В нормальных геохимических условиях содержание кадмия в природных водах не превышает 0,05-1 мкг/л, а в кадмиевых геохимических провинциях достигает 10 мкг/л.

Источником более высоких концентраций (несколько десятков микрограмм на литр) кадмия в водоемах служат неочищенные стоки промышленных предприятий. За рубежом применение металлических труб и резервуаров с гальваническим покрытием и некачественных пластмассовых труб для подачи и хранения воды в ряде случаев сопровождалось повышением уровня кадмия в воде до 0,2-4 мг/л. В водоемах кадмий сорбируется взвешенными частицами и с ними оседает на дно. При повышении pH воды кадмий снова переходит в воду. В пелагиали океана содержится 0,01-0,1 мкг/л кадмия, в прибрежных акваториях и внутренних морях – 1-10 мкг/л. В зоне интенсивного локального загрязнения концентрация кадмия может быть значительно выше.

**Извлечение.** В природе нет руд, содержащих кадмий в чистом виде. Его получают как побочный продукт при очистке других металлов, главным образом, цинка, меди и свинца. Поэтому его получение полностью связано с производством основных цветных металлов.

Производят его способом осаждения из цинкового электролита при электролитическом рафинировании цинка, извлекают из дыма производств по обжигу цинкового агломерата, плавильных печей в производстве свинца и меди и в процессе дистилляции и рафинирования цинка. Кадмий может быть в форме хлорида, оксида или сульфата; его выделяют путем выщелачивания, электролиза, осаждения и т.д., а затем отливают в стержни, шары или аноды для гальванопокрытия.

Мировое производство кадмия составляет около 1,6 тыс. т. Это достигается практически за счет первичного производства, поскольку вторичное производство кадмия из металлолома не имеет промышленного значения.

**Применение.** Кадмий используется в ряде важных отраслей промышленности. Он обладает высокой коррозионной устойчивостью и широко используется для гальванического покрытия других металлов, главным образом, стали и железа. На эти цели идет до 50 % производимого кадмия.

Болты, гайки, замки и другие детали авиационной и автотракторной техники нередко кадмируют для защиты от коррозии. Большое число соединений кадмия применяют в качестве пигментов и стабилизаторов в производстве пластических масс. Кадмий используется также для получения некоторых сплавов и изготовления электродов в никель-кадмиевых щелочных аккумуляторах.

Кадмиевая защита лучше цинковой, и поэтому кадмий вытесняет цинк в автомобильной и других отраслях промышленности.

Кадмий одно время использовался также в качестве антикоррозионного покрытия контейнеров для пищи и напитков, однако был запрещен в США и некоторых странах Европы после того, как была обнаружена его токсичность. Сульфид и сульфоселенид кадмия широко используются для пигментации красок и пластмасс, а стеарат кадмия применяется как стабилизатор при производстве пластмасс.

Кадмий содержится в ряде важнейших сплавов. Он придает жесткость меди и увеличивает механическое сопротивление при высоких температурах. Медно-кадмиевые сплавы используются в охлаждающих приборах, например, автомобильных радиаторах. Металл иногда используется также в припоях. Наиболее важное применение кадмий находит в качестве компонента электродов в щелочных аккумуляторах.

Ежегодное использование кадмия в промышленности составляет около 20 тыс. т, выделение из природных источников – до 80 тыс. т, антропогенное выделение – до 7,2 тыс. т.

Кадмий используют в производстве красок, стабилизаторов для полимеров, батарей, антикоррозионных покрытий для металлов и сплавов. Кадмий присутствует в минеральных маслах, угле, фосфатах.

## **5.2. Метаболизм и токсическое действие**

Кадмий – кумулятивный яд, аккумулярование его в организме человека является неизбежным, поскольку даже в незагрязненных регионах этот металл обнаружен в пище, воде и воздухе. Он является одним из самых опасных токсичных загрязнителей пищи. Поэтому важна оценка содержания кадмия в пище, особенно в молоке и молочных продуктах.

Токсический эффект кадмия определяется его биохимическими свойствами. Кадмий действует на сульфгидрильные группы незаменимых ферментов, присоединяется к фосфолипидам и нуклеиновой кислоте. Кадмий может заместить цинк в металлоферментах, изменяя тем самым их активность. Считают, что основной механизм токсического действия кадмия – блокирование сульфгидрильных групп ферментов. Кроме того, токсическое действие кадмия связано с его физиологическим антагонизмом к цинку. Кадмий конкурирует с цинком и в меньшей мере с кобальтом и селеном за акцепторные участки белковых молекул, в том числе и жизненно важных цинкосодержащих металлоферментов. Кадмий также способствует нарушению обмена железа и кальция.

Кадмий не относится к биомикроэлементам. Опасность загрязнения им окружающей среды и пищевых продуктов возникла лишь в последние 2-3 десятилетия в связи возросшим применением в атомной и ракетной технике, автоматике, производстве полупроводников и специальных сплавов, щелочных аккумуляторов, полимеров (в качестве стабилизатора), антикоррозионных покрытий и др. Кадмий считают одним из наиболее опасных металлических загрязнителей пищи.

Кадмий относят к числу сильно ядовитых веществ. Смертельная доза для человека составляет 150 мг/кг, для мыши – 50-100 мг/кг, для собаки – 150-600 мг/кг.

**Поступление в организм.** Значительные количества кадмия могут поступать в организм через легкие при вдыхании табачного дыма или в результате воздействия кадмиевой пыли, что связано с профессией. При вдыхании взвешенной в воздухе кадмиевой пыли уровень поглощения кадмия через легкие составляет 20-50 %.

Кадмий в организм человека поступает в основном с пищей в количестве 30-60 мкг/сут, реже 100-200 мкг/сут. Эксперты ФАО/ВОЗ полагают, что взрослый человек с рационом получает 30-150 мкг кадмия, причем в Европе – 30-60 мкг. В Японии обычное поступление кадмия с суточным набором пищевых продуктов составляет 30-100 мкг, а в кадмиевых геохимических районах – около 300 мкг. В 5 регионах США ежедневное поступление кадмия варьирует от 50 до 140 мкг.

Изучено значение различных продуктов как источников кадмия в рационе американцев. Мясные, рыбные продукты и птица являются источником 39 % кадмия, зерновые – 22,8 %, картофель и овощи – 20,2 %, молокопродукты – 7,7 %, а фрукты – 10,3 %. Резко возрастает содержание кадмия в рационе при включении в него устриц и других моллюсков, а также почек и печени.

О последствиях промышленного и других форм загрязнения можно судить по результатам определения кадмия в японском рисе. Так, в зернах, выращенных на незагрязненных почвах, концентрация металла была 0,05-0,07 мг/кг, а в зернах, собранных с загрязненных земель, – около 1 мг/кг.

В коровьем молоке кадмия, как правило, менее 1 мкг/л. Исключения бывают в случае загрязнения металлом корма. В сгущенном молоке кадмия около 0,04 мг/кг. В женском молоке кадмия содержится 0,019 мг/л.

Естественная концентрация кадмия в воде не превышает 1 мкг/л. Загрязнение может произойти при использовании гальванизированных труб или цистерн. Наличие в водонагревательных приборах спаев и других деталей, содержащих кадмий, может явиться еще одной причиной загрязнения воды. В ряде случаев загрязнение воды произошло при использовании сточных вод в сельскохозяйственных целях с большим содержанием кадмия.

Острые и подострые алиментарные отравления кадмием возникают, если его концентрация в напитках или пищевых продуктах превышает 14-15 мг/л. Вскоре после употребления таких продуктов появляются тошнота, рвота, спазмы в животе, в тяжелых случаях – диарея и шок. Подобные отравления отмечались за рубежом при употреблении фруктовых соков и других напитков из жестяных банок и торговых автоматов (покрытых кадмийсодержащими сплавами), а также керамической посуды, внутренняя поверхность которых выделяла кадмий. Ино-



гда причиной отравления при использовании оцинкованной посуды ошибочно считают цинк. Наблюдаются также отравления зерновыми продуктами, что связано с орошением или удобрением полей кадмий-содержащими стоками или другими отходами.

В напитках в зависимости от условий хранения и потребления концентрация кадмия может оказаться высокой. Зафиксированы случаи отравления напитками, продававшимися через торговые автоматы, в которых концентрация кадмия достигала 16 мг/л. Это связано с использованием в автоматах деталей, покрытых кадмием. В самогонном спирте содержание кадмия составляет от 18,1 до 37,6 мг/л. Такая высокая степень загрязнения связана с использованием в дистилляторах деталей, контакт которых с пищевыми продуктами и напитками недопустим.

Существует целый ряд факторов, приводящих к увеличению количества кадмия, попадающего в человеческий организм. Одним из таких факторов является курение.

Жители городов примерно 80 % кадмия получают с пищей, а 20 % респираторно – из загрязненной атмосферы и при курении. Листья табака селективно накапливают значительное количество кадмия. В одной сигарете содержится 1,56-1,96 мкг кадмия, из которых 5-20 % могут попасть в дыхательные пути. По сравнению с некурящими у курящих уровень кадмия в крови выше в 1,5 раза, а в почках примерно в 2 раза.

В ряде исследований было установлено, что с каждой сигаретой курильщики вдыхают 0,1-0,2 мкг кадмия. Считается, что в легких абсорбируется от 25 до 50 % поступившего кадмия. Это означает, что при выкуривании 20 сигарет в организм всасывается около 0,5-2 мкг кадмия.

**Транспортирование, распределение.** Среди тяжелых металлов кадмий является самым опасным загрязнителем среды особенно из-за того, что он через почву и растения легко попадает в пищевые цепи. Имеется тесная взаимосвязь между кадмием, цинком и медью. Предполагают, что кадмий и цинк конкурируют в связывании с почечным белком в организме человека, метилтионином, который регулирует выделение из организма человека кадмия и других тяжелых металлов.

Биологический полупериод выведения кадмия из почек и печени человека – 10 лет, для других органов – 2,5 месяца. Увеличение кадмия в рационе уменьшает использование меди и железа. Такого рода наблюдения делают сомнительным установление правильности границ толерантности для отдельных вредных веществ в смеси без учета их возможного синергизма (совместного действия).

В обычных условиях в желудке и кишечнике всасывается от 2 до 6 % кадмия, введенного перорально. У людей с низким содержанием железа в организме наблюдается более высокая способность поглощения кадмия, вплоть до 20 % введенной дозы.

После поглощения через желудочно-кишечный тракт или через легкие кадмий транспортируется в печень, где начинается образование связывающего кадмий низкомолекулярного белка метилтионина. От 80

до 90 % общего количества содержащегося в организме кадмия связано с метилтионином. Это препятствует проявлению токсического действия свободных ионов кадмия. Возможно, что небольшие количества связанного с метилтионином кадмия постоянно выводятся из печени и переносятся током крови в почки. Комплекс кадмия с метилтионином фильтруется через гломерулы в первичную мочу.

Как и другие низкомолекулярные белки и аминокислоты, комплекс метилтионина с кадмием впоследствии вновь поглощается из первичной мочи проксимальными тубулярными клетками, в которых в результате ферментативного разложения поглощенный белок расщепляется на меньшие по размерам пептиды и аминокислоты. Появляющиеся в клетках в результате разложения комплекса с метилтионином свободные ионы кадмия вновь иницируют синтез метилтионина и связываются им в комплекс; таким образом осуществляется защита клетки от высокотоксичных свободных ионов кадмия. Если содержание кадмия превышает возможности тубулярных клеток по синтезу метилтионина, то, как полагают, это приводит к почечной недостаточности.

В почках и печени наблюдается самая высокая концентрация кадмия, где содержится около 50 % всего кадмия, находящегося в организме. Концентрация кадмия в корковом веществе почек обычно в 15 раз превышает концентрацию кадмия в печени, но все-таки она ниже той, которая вызывает нарушение функции почек.

Организм абсорбирует только около 6 % кадмия, поступившего с пищей. Известно, однако, что степень абсорбции может зависеть от ряда условий. Например, низкая концентрация в пище минеральных веществ, таких, как кальций и железо, а также белков приводит к повышению степени абсорбции кадмия.

В длительном эксперименте на крысах с введением радиоактивного кадмия показано, что, если накопление этого элемента в мозге принять за единицу, то в мышцах коэффициент накопления равен 1, в костях – 15, в яичках – 100, в яичниках – 250, в печени – 500, в почках – 1500. Таким образом, почки являются главной мишенью биологического действия кадмия. При оценке результатов биологического мониторинга исходят из того, что нормальная концентрация кадмия в почках человека до 30 мг/кг. При повышении ее до 200 мг/кг наблюдаются выраженные нарушения функционального состояния почек.

Разработано несколько математических моделей для расчета основных параметров метаболизма кадмия в организме животных и человека. Они позволили вычислить, что период полувыведения кадмия из организма составляет 13-40 лет. Модели можно использовать для прогнозирования последствий любого увеличения содержания кадмия в пищевом рационе и питьевой воде.

Кадмий, который транспортируется кровью, чаще всего связан с низкомолекулярным белком, вероятно, метилтионином. Большая часть кадмия накапливается в печени и почках. В этих органах металл также связан с названным белком. Метилтионин имеет молекулярную массу

около 6000. В нем много сульфгидрильных групп, и он способен связывать до 11 % кадмия и цинка.

Такое двойное сродство к этим металлам связано с важным взаимодействием между цинком и кадмием.

Кадмий выводится из организма очень медленно. Поэтому с возрастом и увеличением времени воздействия он накапливается в организме. На основании определения концентрации кадмия во внутренних органах людей различного возраста установлено, что время, за которое из организма выводится половина содержащегося в нем кадмия, составляет от 7 до 30 лет.

Из организма кадмий удаляется через почки, пищеварительный канал и с желчью. С мочой и калом выводится очень небольшое количество металла. В результате такой задержки полупериод биологической жизни кадмия весьма длительный – около 40 лет. Даже при небольшом содержании кадмия в окружающей среде накопление организмом кадмия происходит в течение всей жизни. Экскреция кадмия с мочой составляет 2-5 мкг/сут, реже – 10 мкг/сут, с фекалиями – 13-30 мкг/сут, с желчью – в среднем 0,3 мкг/л.

Уровень кадмия в крови не превышает 7-10 мкг/кг. В грудном молоке кадмия больше, чем в коровьем (2,2-5,0 мкг/л), но при повышенном содержании этого металла в корме для животных его концентрация может достигать 190 мкг/л.

**Механизм действия.** Кадмий принадлежит к токсикантам, обладающим высокой способностью аккумулироваться в тканях, в которых он находится как в ионной форме (неорганические соединения), так и в комплексе с тионеином. В форме последнего в организме содержится около 1/3 кадмия. В печени – 40 %, в почках – 75-80 % кадмия связано с белками. В виде метилтионина кадмий не токсичен, и этим объясняют толерантность организма к частому введению небольших доз кадмия, которые стимулируют синтез защитного белка.

В растениях кадмий связан с органическими соединениями, которые пока не расшифрованы. В животных тканях он связан с металло-тионеином – низкомолекулярным (молекулярная масса – 6000) белком, богатым цистеином и, следовательно, SH-группами. В состав этого металлоорганического соединения входят цинк и кадмий в эквимолекулярных количествах, но при значительном поступлении в организм кадмий вытесняет цинк.

У животных и человека много метилтионина содержится в почках и печени, где создаются условия для накопления кадмия. При поступлении в организм кадмий индуцирует синтез металлотионеина в почках и печени, ртуть – в почках, цинк – в печени, что, как полагают, является защитной реакцией. В то же время комплекс кадмия с тионеином благодаря низкой молекулярной массе фильтруется через почечные клубочки и распадается в почках, высвобождая кадмий. Часть кадмия под-

вергается реабсорбции в проксимальных канальцах и накапливается в корковом веществе почек.

**Опасности.** При хронической пероральной загрузке экспериментальных животных токсическими дозами кадмия исследователи обнаружили неблагоприятные сдвиги в синтезе белков и нуклеиновых кислот, обмене липидов, кальция, цинка, меди. Кроме того, наблюдались рентгенографические изменения в костях, поражения проксимальных почечных канальцев, прогрессирующее развитие систолической гипертензии. На основании результатов эпидемиологических исследований в 28 городах США сделали вывод, что кадмий можно рассматривать в качестве фактора риска гипертонической болезни. При отравлении кадмием отмечаются признаки анемии, ухудшение иммунобиологического статуса, угнетение активности ферментов печени, включенных в метаболизм токсических веществ. В зависимости от дозы и других условий может проявляться гонадотоксическое и эмбриотоксическое действие. Требуют более глубокого изучения отмеченный тератогенный, мутагенный и канцерогенный эффекты кадмия.

По данным экспериментов, у самок крыс в 1,2-1,5 раза больше кадмия откладывается в печени и почках. У больных женщин первыми выраженными симптомами заболевания были сильная боль в пояснице и нижних конечностях, явления остеомаляции, иногда остеопороза. У больных отмечалась дисфункция почек, которая выражалась в протеинурии, аминокацидурии, глюкозурии. Остеомаляцию и остеопороз также рассматривали как следствие канальцевой дисфункции почек. При этой интоксикации могут наблюдаться железодефицитная анемия, энтеропатия, снижение защитных сил организма, вторичные заболевания. Позже отмечаются уменьшение массы тела, снижение уровня фосфатазы в крови, деформация скелета.

Для терминальной стадии заболевания характерно возникновение множественных костных переломов вследствие нарушения фосфорно-кальциевого обмена. Прогноз болезни «итай-итай» неблагоприятный, она приводит к инвалидности и часто завершается летальным исходом.

В тканях новорожденных детей кадмия очень мало. По достижении 50-летнего возраста в организме мужчины, проживающего в США, Германии или Швеции, имеется от 15 до 30 мг кадмия. Только в корковом веществе почек содержится 25-50 мг/кг кадмия. У жителя Японии того же возраста кадмия в организме будет больше, а в корковом веществе почек – 100 мг/кг. Содержание кадмия еще больше, если мужчина курит. Интересно, что повышение с возрастом содержания кадмия в корковом веществе почек совпадает с эквимолярным накоплением цинка. Это связано с присутствием в почках металлотионеина. Попытки оценить степень воздействия кадмия по степени концентрации металла в тканях организма не увенчались успехом. Так, концентрация металла в крови после поступления его в организм сохраняется какое-то время, но, вероятно, продолжительное накопление в почках не отражается на

концентрации кадмия в крови. Было обнаружено, что в некоторых случаях концентрация кадмия в моче соответствует накоплению металла в почках. Теоретически можно использовать концентрацию кадмия в моче как показатель содержания металла в организме. Однако для установления более точных соотношений требуется провести дополнительные исследования.

Кадмий, попавший в организм вместе с продуктами питания или напитками, в первые же минуты может вызвать тошноту, рвоту, спазмы в животе и головную боль. В тяжелых случаях может быть диарея, а также шок.

Для появления этих симптомов достаточно, чтобы концентрация кадмия была около 15 мг/л. Такое отравление может быть вызвано фруктовыми соками и алкогольными напитками из консервных банок, торговых автоматов и керамических сосудов, с поверхности которых происходит выщелачивание кадмия. В целом ряде случаев отравления, приписываемые цинку, который выщелачивался из оцинкованной посуды, на самом деле были вызваны кадмием.

Продолжительное поступление в организм кадмия является причиной тяжелых заболеваний почек, а также костей. Наиболее типичным проявлением отравления кадмием является повреждение почек, в частности проксимальных канальцев, от чего нарушается их адсорбционная функция. Белки с низкой молекулярной массой, которые обычно абсорбируются, начинают выводиться из организма в возрастающих количествах, что проявляется в канальцевой протеинурии.

Затем могут последовать нарушения механизма абсорбции аминокислот и фосфора. Нарушение процессов обмена фосфора и кальция, происходящих в почках, может вызвать десорбцию этих минеральных веществ из костей. Даже после прекращения воздействия кадмия процессы абсорбции в почках остаются нарушенными. При этом повреждения, происшедшие в почках, являются необратимыми. Из других симптомов, появляющихся после продолжительного воздействия кадмия, следует отметить анемию и гипертонию. У людей, умирающих от сердечно-сосудистых заболеваний, концентрация кадмия превышает средний уровень.

В условиях дефицита кальция нарушения процесса минерализации могут быть и при невысоком содержании кадмия в пище.

Болезнь «итай-итай» (кадмиевая остеомалация) впервые описана в 1946 г. в Японии. Обследовано около 3000 больных. Среднесуточное поступление кадмия с пищевым рационом у заболевших составляло 180-391 мкг, а у людей, которые употребляли незагрязненный рис, – 90-188 мкг. Концентрация кадмия в моче больных колебалась от 5,1 по 12,8 мкг/л, а у здоровых людей – от 1,4 до 2,6 мкг/л. Заболели в основном женщины в возрасте 40 лет и старше, преимущественно много рожавшие. Болезнь представляет собой остеомалацию, возникающую в результате дисфункции почечных канальцев в присутствии кадмия при дефиците кальция в рационе питания. Кадмий в этом случае

содержался в рисе, который срашали загрязненной металлом водой. Рис составлял основу рациона питания заболевших, а мясо и молочные продукты потреблялись очень мало. Первыми симптомами заболевания были боли в спине и ногах. Давление на кости, особенно на длинные кости ног и ребер, усиливало боль. С прогрессированием заболевания даже незначительный удар вызывал переломы костей. Само название болезни «*itai-itai*» (или ай-ай) отражает ужасные страдания жертв загрязнения окружающей среды. Кроме перечисленных симптомов, у больных возникают деформации скелета, и значительно уменьшается длина тела.

Высокие уровни загрязнения объектов окружающей среды кадмием отмечены во многих странах мира. В г. Льеж (Бельгия) высокая смертность от нефрита связана с загрязнением почвы кадмием. В ряде стран воздействие кадмия проявляется существенным увеличением числа случаев протеинурии. У больных повышена экскреция с мочой бета-2-микроглобулина, белковосвязанного ретинола.

При хронической интоксикации кадмием происходит поражение почек (некроз эпителиальных клеток, протеинурия, замедление фильтрации в почечных канальцах, снижение реабсорбции, присутствие кадмия в моче, повышение экскреции с мочой бета-2-микроглобулина, белковосвязанного ретинола). Нарушение процессов реабсорбции приводит к поражению костной системы (ломкость костей, множественные переломы конечностей). Кадмий обладает канцерогенными свойствами и увеличивает риск развития атеросклероза.

При воздействии паров оксида кадмия число случаев заболеваний раком промышленных рабочих увеличивается, особенно часто развивается рак предстательной железы. Эта взаимосвязь была выявлена Международным агентством по изучению рака [40]. Однако пока нет точных данных, что поглощение кадмия приводит к таким же последствиям.

Наличие в пище кадмия оказывает также генетическое и тератогенное действие. Однако этот вопрос еще недостаточно изучен. В некоторых случаях заболевания «*itai-itai*» отмечали хромосомные aberrации. У потомства мышей, которых длительное время поили водой, содержащей 10 мг/л кадмия, отмечали врожденные аномалии.

Вследствие большой летучести кадмий переносится воздухом, тем самым увеличивая риск загрязнения пищевых продуктов.

**Острая интоксикация.** Вдыхание соединений кадмия в концентрациях, превышающих  $1 \text{ мг/м}^3$  в воздухе в течение 8 ч, а при более высоких концентрациях и в течение более короткого промежутка времени может привести к химической пневмонии, а в тяжелых случаях вызывает отек легких. Симптомы обычно проявляются через 1-8 ч после воздействия, похожи на симптомы гриппа и лихорадочного состояния, возникающего вследствие вдыхания паров металла.



При более тяжелых симптомах химической пневмонии и отека легких может быть латентный период продолжительностью до 24 ч. Смерть может наступить через 4-7 сут.

Потребление напитков, содержащих примесь кадмия в концентрациях, превышающих 15 мг/л, ведет к появлению симптомов пищевого отравления. Возникают тошнота, рвота, боли в желудке и иногда понос.

Источником загрязнения пищи могут быть посуда с глазурью, содержащей кадмий, а также кадмиевые припои, которые используются в аппаратах для продажи горячих и холодных напитков.

*Хроническая интоксикация.* Были сообщения о случаях хронического токсикоза, вызванного кадмием, причиной которого явилась продолжительная экспозиция в присутствии дымов оксида кадмия, пыли оксида и стеаратов кадмия. Изменения, связанные с таким хроническим токсикозом, могут быть либо местными и затрагивать дыхательные пути, либо общими, что обусловлено поглощением кадмия в организме. Общие изменения включают повреждения почек с выделением белка с мочой и малокровие.

Вероятность концентрации кадмия в воздухе, превышающей 5 мг/м<sup>3</sup>, возникает чаще всего там, где плавят, сваривают или паяют сплавы, содержащие кадмий. Основным симптомом экспозиции больших доз кадмия, находящегося в воздухе, является обструктивное заболевание легких в форме эмфиземы. Дисфункция и повреждение почек возникают в результате продолжительного воздействия более низких концентраций кадмия в воздухе рабочей зоны или примесей кадмия в пищевых продуктах. Среди работающих, подверженных воздействию высоких концентраций кадмия, встречается умеренная гипохромная анемия. Это может быть объяснено как усиленным разрушением красных кровяных телец, так и недостатком железа в организме. В случае воздействия очень высоких концентраций кадмия могут наблюдаться желтое окрашивание шеек зубов и потеря обоняния.

Возможным следствием длительного воздействия кадмия при концентрациях в воздухе, превосходящих 0,1 мг/м<sup>3</sup>, является эмфизема легких. Воздействие концентраций приблизительно 0,02 мг/м<sup>3</sup> по кадмию в течение 20 лет и дольше может привести к определенным изменениям в легких. Вызванная кадмием эмфизема легких может снижать трудоспособность, быть причиной инвалидности и сокращать продолжительность жизни.

При длительном воздействии низких концентраций кадмия в первую очередь поражаются почки. Кадмий аккумулируется в корковом веществе почек. Концентрации, превышающие 100-300 мкг кадмия в 1 г влажной массы, ведут к нарушению функции тубулярных клеток со снижением способности вторичного поглощения белков из мочи. Это вызывает тубулярную протеинурию, сопровождающуюся усиленным выведением низкомолекулярных белков, таких, как  $\beta_2$ -микроглобулин. Обострение дисфункции почек приводит к тому, что аминокислоты, глюкоза и такие минеральные элементы, как кальций и фосфор, также



выводятся с мочой. Усиленное выведение из организма кальция и фосфора вызывает нарушение костного метаболизма, и у работников, подвергавшихся воздействию кадмия, в почках часто обнаруживают камни. Сообщалось о случаях остеодистрофии при тяжелых хронических отравлениях кадмием.

О дисфункции почек свидетельствует выделение  $\beta_2$ -микроглобулина с мочой после воздействия на работающих в течение 25 лет (8 ч в день) паров и пыли кадмия. Для предотвращения этого рекомендуется поддерживать среднюю концентрацию кадмия в воздухе производственных помещений не выше  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . Поражение почек, вызванное кадмием, носит необратимый характер, и состояние может ухудшаться, даже если воздействие кадмия прекращается.

Население также может подвергаться повышенному воздействию кадмия в результате потребления загрязненных кадмием пищевых продуктов и, возможно, питьевой воды.

**Гигиенические мероприятия.** Японские врачи считают, что имеется ряд факторов и условий, которые способствуют заболеванию и, вероятно, могут снизить вызывающую его дозу кадмия. К ним относят беременность и период лактации.

Кадмий токсичнее при кормлении животных казеином, чем белками дрожжей и соевой мукой. Токсичность кадмия усиливается при дефиците УФ-облучения, кальция, цинка, железа. Крысы, питавшиеся молоком с 3-недельного до 52-недельного возраста, накапливали в организме в 15 раз больше кадмия, чем животные, получавшие твердую пищу.

Для того чтобы предотвратить накопление избытка кадмия в почках, надо регулярно проверять уровень его содержания в крови и в моче. Концентрация кадмия в крови является основным показателем степени воздействия в течение последних нескольких месяцев.

Величина, равная 10 мкг кадмия в 1 мл цельной крови, представляет ориентировочно критическую концентрацию при регулярном воздействии в течение длительного периода.

Концентрация кадмия в моче может быть показателем его содержания в организме. У отдельных лиц предельная концентрация составляет 10 мкг кадмия в 1 г креатинина, содержащегося в моче; при таком уровне содержания кадмия возникает опасность развития дисфункции почек.

Уже при упомянутых выше концентрациях кадмия в крови и моче наблюдается проявление его воздействия на почки. Поэтому, когда концентрации кадмия в крови и/или в моче работающих достигают уровня соответственно 5 мкг на 1 мл цельной крови или 5 мкг на 1 г креатинина, рекомендуется принятие контрольных мер.

Эксперты ФАО/ВОЗ предложили считать допустимым для взрослых людей недельное поступление кадмия в количестве 500 мкг, т.е. ДСП – 70 мкг/сут, а ДСД (допустимая суточная доза) – 1 мкг/кг массы тела. По мнению экспертов, ежедневное поступление в организм

этой дозы не приведет к нежелательному повышению уровня кадмия в почках.

ПДК кадмия в питьевой воде в России и большинстве других стран принята 0,01 мг/л (лимитирующий санитарно-токсикологический показатель). Этот предельный уровень одобрен также ВОЗ. Та же величина ПДК кадмия принята для питьевой воды сельскохозяйственных животных. Учитывая возможность отдаленных последствий, рекомендовано снизить ПДК до 0,001 мг/л.

Федеральное управление по контролю за загрязнением водоемов США установило, что вода для длительного орошения всех видов почв может содержать кадмия не более 0,005 мг/л, а для кратковременного орошения – не более 0,05 мг/л.

В России концентрация кадмия в сточных водах, сбрасываемых в канализацию или водоемы, не должна превышать 0,1 мг/л.

Токсичность кадмия снижается при одновременном поступлении в организм других металлов. Подобным смягчающим эффектом обладают кобальт, селен, цинк. Сделано предположение, что, токсическое воздействие кадмия заключается в замещении цинка в цинксодержащих ферментах. Поэтому соотношение между цинком и кадмием в рационе питания имеет большое значение. Действительно, в транспорте обоих металлов принимает участие один и тот же белок – металлотионеин. Так как токсичность кадмия обратно пропорциональна степени связывания с металлотионеином, то низкомолекулярные белки действуют как детоксицирующие агенты (в них накапливается этот металл, который вытесняется при избытке цинка).

**Мероприятия по безопасности и гигиене труда.** Длительное воздействие кадмия, присутствующего в воздухе или в пище, больше всего сказывается на корковом веществе почек. Критическая концентрация кадмия составляет в этом случае около 200 мкг кадмия в 1 г влажной массы.

Для того чтобы концентрация кадмия не превысила этого уровня даже после воздействия такой длительности, которая соответствует продолжительности жизни, средняя концентрация кадмия в воздухе производственных помещений (при 8-часовом рабочем дне) не должна превышать 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Производственные процессы и операции, сопровождающиеся выделением паров или пыли кадмия в воздух рабочей зоны, следует осуществлять таким образом, чтобы поддерживать минимальные уровни содержания кадмия; оборудование по возможности должно быть закрытым и иметь вытяжную вентиляцию. Если ее установка невозможна, например, при сварке или резке металла, необходимо применять респираторы и отбирать пробы воздуха для контроля концентрации кадмия.

Там, где существует опасность, связанная с распылением частиц кадмия, выплесками жидкостей во время химических реакций, тепловой радиацией и другими факторами (например, возле баков для гальвано-

покрытия и нагревателей), работающие должны иметь все необходимое для своей безопасности: средства защиты глаз, лица и рук и непроницаемую одежду.

Требуется не только обеспечить наличие соответствующих санитарно-технических устройств, но и проводить инструктаж работников о необходимости умывания перед едой, а также тщательной чистки рабочей одежды и переодевания перед уходом с работы. Курение, прием пищи и потребление напитков на рабочих местах следует запретить. Табак, загрязненный кадмиевой пылью, может стать опасным источником поступления кадмия в организм. В производственных помещениях сигареты и табак для трубок не следует держать в карманах и вообще хранить в одежде. Необходимо требовать от курящих, чтобы они мыли руки перед тем, как закурить сигарету или набить трубку табаком. Загрязненный воздух из вытяжных систем необходимо фильтровать. Работники, обслуживающие пылесборники и фильтры, должны быть в респираторах.

Перед приемом на работу необходимо провести медицинское обследование тех, кто будет подвергаться воздействию паров или пыли кадмия. Людей с нарушениями дыхательных путей или почек нельзя допускать к такой работе.

Лица, подвергающиеся воздействию кадмия, должны проходить медицинский осмотр не реже одного раза в год. У тех, кто подвергался воздействию кадмия в течение длительного периода, необходимо регулярно проверять количественное содержание  $\beta_2$ -микроглобулина в моче. Нормой считается концентрация  $\beta_2$ -микроглобулина в моче, не превышающая 0,5 мг/л.

**Лечение при отравлении кадмием.** Если кадмий попадает через рот, то у пострадавших следует вызвать рвоту или сделать им промывание желудка; если острое отравление произошло через дыхательные пути, пострадавших нужно удалить из опасной зоны; при необходимости следует применить кислородную терапию. Специфических методов лечения хронического отравления кадмием нет; рекомендуется проводить симптоматическое лечение. Как правило, назначение хелатообразующих реагентов, например, таких, как БАЛ (британский антилюизит) и ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), противопоказано, так как они образуют с кадмием соединения, которые оказывают сильное токсическое воздействие на почки.

В связи с изложенным в регионах, где может повышаться содержание кадмия в пищевом рационе и питьевой воде, рекомендуется проведение профилактических мер в целях предупреждения даже субклинических форм кадмиевого токсикоза. К лицам повышенного риска относят женщин 40 лет и старше, беременных, кормящих матерей, детей грудного и младшего возраста, людей с нарушениями фосфорно-кальциевого обмена, больных заболеваниями почек и печени.

Важно обеспечить рациональное профилактическое питание, богатое белками и серосодержащими аминокислотами, аскорбиновой кислотой, цинком, железом, медью, селеном.

Диета должна содержать лишь физиологический минимум пиридоксина, так как этот витамин улучшает резорбцию кадмия кишками. При недостатке кальция в диете кадмий лучше всасывается и в большем количестве депонируется в организме. Поэтому профилактическая диета должна содержать оптимум кальция, а в осенне-зимний период показано искусственное УФ-облучение профилактическими дозами (1/8-1/4 биодозы). Необходимо исключить из рациона продукты, наиболее богатые кадмием (более 100 мкг/кг).

Определение содержания кадмия в крови, моче и волосах не может служить показателем его накопления в организме и мерой опасности. В то же время можно рекомендовать в целях биологического мониторинга исследование концентрации кадмия в моче, крови и почках (при аутопсиях у людей пожилого возраста, погибших от несчастных случаев). Если концентрация кадмия в моче более 5 мкг/л, в крови более 20 мкг/л, а в почках более 150 мкг/кг, то это свидетельствует об опасности кадмиевого токсикоза и целесообразности проведения углубленных медицинских обследований.

### **5.3. Содержание в пищевых продуктах**

Установлено суточное потребление кадмия с продуктами питания и напитками, при условии отсутствия загрязнения, для человека весом 70 кг. В Великобритании это 10-30 мкг, в Швеции 10-20 мкг, в США для мужчин в возрасте от 15 до 20 лет потребление кадмия оказалось более высоким: 26-61 мкг, в среднем 39 мкг.

В связи с тем что кадмий обладает токсическими свойствами и время от времени бывают случаи серьезного отравления, в большинстве стран осуществляется тщательный контроль за содержанием кадмия в продуктах питания. Однако лишь в нескольких странах проводятся специальные мероприятия, ограничивающие содержание металла в пище. Пока не существует более четких указаний, и следует выполнять общие требования, предъявляемые к содержанию тяжелых металлов в продуктах питания.

В США положение вещей следующее: поскольку не существует установленных законом ограничений на содержание кадмия в пище, то рекомендуется периодически проводить анализы определенных продуктов, и при необходимости возможно введение ограничений. Временно принятая ФАО/ВОЗ допустимая недельная доза кадмия 0,3-0,4 мг примерно на 50 % превышает среднее количество металла, которое поглощается взрослым человеком в Великобритании.

Кадмий в продуктах питания содержится обычно в очень малых количествах, за исключением случайных загрязнений. Расхождения концентрации кадмия отражают несовершенство аналитической техни-

ки, чем действительные различия в содержании кадмия. Изучение суточной диеты, проведенное в Австралии, показало, что семья употребляет с пищей от 0,095 до 0,987 мг/кг кадмия, в среднем это составляет 0,469 мг/кг. Содержания металла свыше 1 мг/кг не обнаружено ни в одном из анализируемых образцов.

В отдельных пищевых продуктах следующая концентрация кадмия: хлеб – < 0,002-0,043; картофель – < 0,002-0,051; капуста – < 0,002-0,026; яблоки – < 0,002-0,019; домашняя птица – < 0,002-0,069; мясной фарш – < 0,002-0,028; почки (бараны) – < 0,013-2,000; креветки – 0,017-0,913 мг/кг.

В других странах были получены аналогичные цифры, характеризующие низкое содержание кадмия в овощах и фруктах и более высокое в мясе и морских продуктах: 0,05-3,66 мг/кг, а в мясе 0,19-3,49 мг/кг. В Великобритании концентрация кадмия оказалась еще меньше: в мясе и рыбе 0,01-0,09 мг/кг. В Австралии в 628 образцах рыбы концентрация кадмия колебалась от 0,01 до 0,2 мг/кг и составила в среднем 0,05 мг/кг.

**Гидробионты.** Соли кадмия токсичны для гидробионтов. Так, для воды рыбохозяйственных водоемов ПДК кадмия 0,005 мг/л. Экологически допустимой концентрацией кадмия для воды океана считают 1 мкг/л, а для воды внутренних морей – 10 мкг/л.

Если допустимая суточная доза кадмия равна 70 мкг, то при массе суточного набора продуктов 2-2,5 кг в 1 кг их может содержаться не более 30-35 мкг кадмия. Поэтому в России, например, ПДК кадмия в продуктах принята 20 мкг/кг, а в напитках – 10 мкг/кг.

СанПиН № 2.3.2. 1280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2.1078-01 предусмотрены следующие ПДК свинца в пищевых продуктах, мг/кг: для молокопродуктов – 0,03, хлебопродуктов – 0,07, соков и напитков – 0,03, овощей и фруктов – 0,03, мясопродуктов – 0,05, рыбопродуктов – 0,2.

В мышечной ткани рыб, вылавливаемых из незагрязненных внутренних водоемов и морей, уровень кадмия примерно такой же, как в мясе животных. Так, в России, КНР, Англии, Германии, Австралии концентрация кадмия в рыбах колеблется от 10 до 200 мкг/кг, составляя чаще 30-60 мкг/кг.

Наибольшую потенциальную опасность для здоровья человека представляет биоаккумуляция кадмия морскими нерыбными гидробионтами, у которых значительная часть накопившегося элемента может быть природного происхождения. Степень биоаккумуляции зависит от экологических условий акватории и солености воды в ней.

Содержание кадмия в морском зоопланктоне и моллюсках на 3-4 порядка выше, чем в морской воде. В рыбе и других гидробионтах, выловленных из загрязненных акваторий, концентрация кадмия выше. Например, в устрицах, выловленных у восточного побережья США, содержание кадмия от 200 до 2100 мкг/кг, а в креветках – до 913 мкг/кг. Вы-

сокие концентрации кадмия (иногда до 5000 мкг/кг) наблюдаются у ракообразных и в изготовленных из них консервах, что, возможно, связано с отложением кадмия в хитиновом панцире этих гидробионтов.

**Мясо.** Содержание кадмия в мышечной ткани животных и птиц – 6-90 мкг/кг. Значительно выше уровень кадмия в печени и почках: в печени – 52 мкг/кг, в почках – 118 мкг/кг. В мясе разных видов животных и птиц содержалось кадмия 10-30 мкг/кг, в печени – 40-200 мкг/кг, в почках – 33-250 мкг/кг, в отдельных случаях – даже 2000 мкг/кг.

**Молоко.** В коровьем молоке концентрация кадмия составляет в среднем 2,4 мкг/л, причем в 88 % проб она не превышает 5 мкг/л. В молокопродуктах и яйцах уровень кадмия также невысок, например, в твороге – 6 мкг/кг, в яйцах – 20 мкг/кг.

При среднем потреблении молока и молочных продуктов 1 л в день (в пересчете на молоко) при нормальном содержании в них кадмия поступление его в организм человека в течение недели составляет менее 1 %.

В нормальных условиях получения и переработки молока контакта его с кадмием нет. Наиболее вероятный источник загрязнения молока – через корм, воду и воздух. Источниками загрязнения кормов могут быть удобрения в виде сточных вод и фосфатов, богатых кадмием. Организм животного действует как эффективная фильтрующая система. Поэтому в нормальных условиях выделение кадмия с молоком незначительно.

В табл. 20 приведены данные по нормальному содержанию кадмия в молоке, полученные с применением чувствительных методов.

Таблица 20

Содержание кадмия в молоке

Страна	Среднее содержание кадмия в товарном молоке, мг/кг (интервал)	Год опубликования
Германия	0,0002	1975
Германия	0,000048 (0,00002-0,00019)	1984
США, Канада	0,0001 (0,00005-0,00074)	1988
Нидерланды	0,000037 (0,00002-0,00006)	1987

Согласно литературным данным, содержание кадмия в молоке находится в интервале 0,0002-0,0008 мг/кг при среднем значении – 0,0005 мг/кг.

По данным табл. 20, более низкое, чем указанное, содержание кадмия ниже этих величин может быть обусловлено систематическими ошибками. Сообщения о более высоком содержании должны быть тщательно проверены, так как часто они были получены в лабораториях, не имеющих современные приборы, и техника проведения анализов приводила к значительным загрязнениям образцов.

Высокое содержание кадмия может быть следствием двух основных причин: сильного загрязнения кормов и попадания кадмия в молоко через лабораторную аппаратуру и реактивы.

Количество кадмия в молоке в нескольких областях России находится в интервале 0,01-0,10 мг/кг. Данные по кадмию в России на несколько порядков выше, чем приведенные в табл. 21, однако они принадлежат к тому же порядку ПДК, который принят в России, Австралии, Чехословакии.

В табл. 21 приведены ПДК кадмия в молоке и молочных продуктах, установленные в некоторых странах.

Таблица 21

**ПДК кадмия в молоке и молочных продуктах, установленные  
в некоторых странах**

Страна	Продукт	ПДК кадмия, мг/кг
Австралия	Все молочные продукты	0,05
Чехословакия	Молоко	0,01
	Сгущенное молоко (после восстановления)	0,01
	Сухое молоко	0,1
	Другие молочные продукты	0,02
	Детские молочные продукты (восстановленные)	0,01
Дания	Молоко и молочные продукты	0,01
Германия	Молоко	0,0025
	Сгущенное стерилизованное молоко	0,05
	Сыр	0,05
Нидерланды	Молоко	0,005
	Сыр	0,1

Определить содержание кадмия в молоке и молочных продуктах можно методами атомно-абсорбционной спектрометрии (пламенная или с применением графитовой кюветы), накопительной вольтамперометрии, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, нейтронно-активационного анализа, с контролем результатов по стандартным (образцам) материалам.

**Хлеб.** В нормальных геохимических районах содержание кадмия в растительных продуктах варьирует от единиц до десятков микрограмм на килограмм, редко достигая 100-180 мкг/кг. В Германии в большинстве исследованных растительных продуктов концентрация кадмия составляет 30-60 мкг/кг.



В отдельных продуктах, исследованных в России, США и ряде других стран, обнаружены следующие количества кадмия, мкг/кг: в зерновых – 28-95, горохе – 15-19, фасоли – 5-12, картофеле – 12-50, капусте – 2-26, помидорах – 10-30, салате – 17-23, фруктах – 9-42, растительном масле – 10-50, сахаре – 5-31; грибах – 100-500 мкг/кг.

Концентрация кадмия в растениях имеет тенденцию к повышению. Это можно объяснить возрастающим загрязнением кадмием биосферы и увеличивающимся использованием удобрений и пестицидов, содержащих примесь кадмия. При обогащении почвы кадмием значительно повышается его уровень в рисе, пшенице, овощных и других культурах.

Так, в Японии концентрация кадмия в рисе, выращенном на типичных почвах, достигает 160 мкг/кг, а на почве, содержащей кадмий до 10 мг/кг, была в 5 раз больше – 780 мкг/кг.

О большой опасности загрязнения почвы кадмием свидетельствует массовая, с летальными исходами интоксикация кадмием жителей Японии. Здесь предприятия, производящие цветные металлы, сбрасывали неочищенные, загрязненным кадмием стоки в реку, вода которой использовалась для орошения рисовых полей. Содержание кадмия в рисе – основном продукте питания местного населения – достигало 600-1000 мкг/кг, что и явилось причиной заболевания. Имеются сообщения о повышенном уровне кадмия в растениях, произрастающих в зонах, загрязняемых атмосферными выбросами, содержащими примесь кадмия. В подобных случаях определенная доля кадмия удаляется при мытье продуктов.

## Глава 6. МЫШЬЯК

### 6.1. Физические и химические свойства

Мышьяк As, порядковый номер – 33, атомная масса – 74,9, плотность мышьяка – 5,7 г/см<sup>3</sup>. В кристаллическом состоянии мышьяк серого цвета. Он возгоняется при температуре 613 °С, и это свойство используется в течение многих лет в методе Марша и других количественных определениях мышьяка. Степени окисления мышьяка 3<sup>-</sup>; 0; 3<sup>+</sup>; 5<sup>+</sup>.

**Соединения.** Наиболее распространенными неорганическими соединениями мышьяка являются оксид мышьяка (III) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксид мышьяка (V) As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Другими важными соединениями мышьяка являются хлорид мышьяка (III) и различные соли, такие, как арсенат свинца, ацетарсенат меди, а также газообразное водородное соединение – арсин (AsH<sub>3</sub>). Из органических соединений интерес представляют арсанитовая, диметилсаранитовая и какодилитовая кислоты.

Токсичные соединения мышьяка классифицированы следующим образом:

- неорганические соединения мышьяка (соединения трехвалентного мышьяка, оксид мышьяка (III), арсениты, арсенаты);
- органические соединения мышьяка;
- арсин.

Неорганическое соединение трехвалентного мышьяка – трихлорид мышьяка AsCl<sub>3</sub>. Применяется в производстве керамики и хлорсодержащих соединений мышьяка.

Триоксид мышьяка As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> служит исходным продуктом для получения всех производных мышьяка, в том числе элементарного. Применяют в стекольной промышленности и в качестве инсектицида или фунгицида.

**Распространение.** Мышьяк широко распространен в природе, в горных породах преимущественно в сульфидных рудах, откуда мигрирует во все объекты биосферы. В горных породах мышьяка содержится 1,3-2 мг/г. Наиболее распространен арсениопирит FeAsS.

Мышьяк присутствует в биосфере главным образом в виде оксида мышьяка, арсенитов, арсенатов и органических соединений.

Наиболее мощными источниками загрязнения среды мышьяком являются атмосферные выбросы электростанций, металлургических производств, медеплавильных и других предприятий цветной металлургии, промышленные сточные воды, мышьяксодержащие пестициды (ацетарсенил меди, арсенат кальция и др.).

Использование фосфорных удобрений увеличивает естественный уровень мышьяка в почве. Применение фосфатной муки как удобрения, а также некоторых дезинфицирующих средств может привести к накоплению значительных количеств мышьяка. В отсутствие

промышленных или сельскохозяйственных загрязнений в почвах содержится от 1 до 40 мг/кг мышьяка. Поступление мышьяка в растения зависит не только от концентрации в почве, но также от вида растений и природы почвы.

При отсутствии значительных загрязнений содержание мышьяка в хлебных изделиях составляет до 2,4 мг/кг, фруктах – до 0,17 мг/кг, напитках – до 1,3 мг/кг, мясе – до 1,4 мг/кг, молочных продуктах – до 0,23 мг/кг. В морских продуктах содержится больше мышьяка, обычно на уровне 1,5-15,3 мг/кг.

Мышьяк присутствует почти во всех пресных водах. Однако в питьевой воде из различных источников уровень содержания мышьяка определяется природой залегающих пород.

В большинстве районов мира среднее содержание мышьяка в речной воде составляет примерно 0,5 мкг/л, при этом может колебаться от 0 до 0,2 мг/л, в минеральных термальных водах – 70-300 мг/л. В США предельно допустимое содержание мышьяка в питьевой воде установлено на уровне 0,01 мг/л.

В отдельных источниках минеральных и термальных вод содержание мышьяка часто превышает существующие стандарты и может составлять от 0,5 до 1,3 мг/л. Регулярное использование такой воды в домашнем хозяйстве может привести к избыточному поступлению мышьяка в организм и вызвать симптомы хронического отравления мышьяком.

В отдельных районах мира наблюдается избыточное потребление мышьяка из-за его высокого содержания в питьевой воде. В Аргентине наблюдалось хроническое региональное отравление мышьяком, вызванное потреблением питьевой воды, содержащей от 1 до 4 мг/л  $As_2O_3$ . Аналогичная ситуация наблюдалась в Чили и на Тайване, где употребление колодезной воды, содержащей 0,6 мг/л мышьяка, привело к локальным хроническим отравлениям.

Исследования, проведенные в Чехословакии в районе электростанции, работающей на каменном угле, показали значительное загрязнение окружающей среды мышьяком. Уголь, используемый в США, содержит в среднем 5 г мышьяка на 1 т. В Чехословакии уголь, используемый на электростанции, содержал его в 200 раз больше. Завод выпускал из своих дымоходов до 1 т мышьяка в день. Питьевая вода в окружающем районе содержала 0,07 мг/л мышьяка, в то время как уровень мышьяка в поверхностных водах достигал 0,21 мг/л. В Англии были случаи хронического отравления мышьяком крупного рогатого скота вблизи работающих на угле печей для обжига кирпича.

Промышленные, а также случайные загрязнения могут привести к значительному увеличению естественного уровня мышьяка в пищевых продуктах и напитках.

В результате широкого распространения в окружающей среде и использования в сельском хозяйстве мышьяк присутствует в большинстве пищевых продуктов. Обычно его содержание в пищевых продуктах достаточно мало – менее 0,5 мг/кг и редко превышает 1 мг/кг, за исклю-

чением некоторых морских организмов, которые аккумулируют этот элемент.

Содержание мышьяка в продуктах, мг/кг: овощах и фруктах – 0,01-0,2, зерновых – 0,006-1,2, мясных изделиях – 0,005-0,05, молоке и молочных продуктах – 0,005-0,01. В рыбе и морепродуктах – природных аккумуляторах – мышьяк накапливается в значительно больших количествах: в тунце – 0,39 мг/кг, сельди и сардинах – до 2 мг/кг, угре – 0,15-34,7 мг/кг, и омарах, крабах и креветках – 2,5-6,5 мг/кг. В загрязненных прибрежных водах Англии и США в креветках и моллюсках концентрация еще выше и достигает 40-170 мг/кг.

**Извлечение.** Мышьяк широко распространен в окружающей среде. Он встречается почти во всех почвах. Однако мышьяковых руд нет, поэтому его получают в качестве побочного продукта при производстве меди, свинца и других металлов. В природе мышьяк существует обычно в виде оксида (III), который при плавлении испаряется. Пары мышьяка поступают в электростатический осадитель, где они конденсируются. Из смеси удаляют пыль и вновь нагревают для повторной возгонки. После конденсации получают мышьяк практически в чистом виде. Продукт состоит из 97 % триоксида мышьяка ( $As_2O_3$ ) и 3 % оксидов других металлов, в основном оксида сурьмы (III)  $Sb_2O_3$ .

Мировое производство мышьяка и его соединений составляет приблизительно 50 тыс. т в год. В последнее время производство мышьяка каждые 10 лет возрастает на 25 %.

«Металлический» мышьяк получают либо путем обжига сульфида с образованием оксида с последующим восстановлением древесным углем, либо термическим разложением арсенопирита без доступа воздуха. При плавлении мышьяксодержащей руды возгоняющийся мышьяк сгорает в воздухе с образованием триоксида мышьяка. Его улавливают с помощью электростатических пылеуловителей в виде сырой пыли, которую подвергают обжигу, для того чтобы выделить триоксид мышьяка ( $As_2O_3$ ). Очищенный  $As_2O_3$  собирают в камере охлаждения в количестве около 30 000 т/год.

**Применение.** В основном мышьяк применяется в сельском хозяйстве и родственных отраслях. Гербициды, фунгициды, инсектициды, разнообразные консерванты – все они могут содержать мышьяк. К важнейшим сельскохозяйственным ядохимикатам этого типа относятся арсенат свинца, арсенат меди, ацетарсенит меди («парижская зелень»), арсенат натрия и какодиловая кислота. Именно эти ядохимикаты являются источниками поступления мышьяка с сельскохозяйственными продуктами в организм человека. Поэтому некоторые из них были ограничены или полностью запрещены для использования в сельском хозяйстве.

Например, применение арсената свинца как инсектицида при выращивании табака приводит к тому, что поступление мышьяка в организм курильщиков выше среднего. Применение мышьяксодержащих

инсектицидов для обработки яблонь также может привести к загрязнению мышьяком яблок и сидра. Некоторые случаи отравления были вызваны использованием мышьяксодержащего раствора для уничтожения паразитов на овцах. Еще один пример использования соединений мышьяка в сельском хозяйстве – добавка арсаниловой кислоты в корм свиней и домашней птицы в качестве стимулятора роста.

Использование соединений мышьяка для удобрения (пестицидов) виноградников привело к случаям отравления винами. Вследствие опасности, возникающей при использовании мышьяка и его соединений в садоводстве, в некоторых странах установлены допустимые пределы остаточного содержания мышьяка в пищевых продуктах. В США, например, допустимое содержание мышьяка в овощах составляет 3,5 мг/кг (в виде  $As_2O_3$ ).

В химической промышленности мышьяк используется в производстве красящих веществ, а также стекла и эмалей.

Раньше мышьяк широко использовался в медицине. Относительно недавно препарат, содержащий 1 % арсенита калия, известный как Фаулеров раствор мышьяка, широко использовали при лечении дерматозов и даже как тонизирующее средство при лечении анемии. В 1965 г. в печати был опубликован отчет, в котором сообщалось, что при обследовании нескольких сотен пациентов, которых лечили этим препаратом длительное время, иногда в течение нескольких лет, обнаружили рак кожи. Органические соединения мышьяка, такие, как осарсол, широко использовались для лечения сифилиса. Ввиду доступности фармацевтических препаратов мышьяка, особенно  $As_2O_3$ , в прошлом он был наиболее распространенным ядом.

Мышьяк применяется в металлургии при получении некоторых сплавов. При добавлении малых количеств мышьяка увеличиваются твердость и термостойкость сталей.

Элементарный мышьяк применяют в качестве присадки в некоторых сплавах для улучшения их твердости и теплостойкости, например, добавляют в свинец, идущий для производства дроби и аккумуляторных пластин.

## **6.2. Механизм и токсическое действие**

Основной механизм токсического действия мышьяка – блокирование тиоловых групп важнейших ферментов. Нарушается тканевое дыхание и деление клеток. По степени снижения токсичности соединения мышьяка располагаются в следующем порядке:  $As_3H_3 > As_3+ > As_5+ > RAsX$ . Скорость выделения из организма в этом же порядке возрастает.

Минимальная токсическая доза мышьяка для человека при однократном поступлении составляет 10-50 мг, а минимальная смертельная – 60-200 мг. Столь большой разброс величин связан с выраженной индивидуальной чувствительностью разных людей к действию этого токсиканта.

ФАО/ВОЗ установили ДСД мышьяка 0,05 мг/кг массы тела, что составляет для взрослого человека около 3 мг/сут и в 2-10 раз превышает обычное фоновое поступление.

С помощью нейтронно-активационного анализа установлено, что у людей, проживающих в нормальных геохимических провинциях, в моче содержится мышьяка 0,13-0,33 мг/л; в крови – 0,03-0,09 мг/л, в среднем – 0,045 мг/л; в волосах – 0,05-4,1 мг/кг, в среднем – 0,46 мг/кг; в ногтях – 0,28-2,5 мг/кг; в головном мозге – 0,01-0,015 мг/кг; в тканях внутренних органов – 0,02-0,3 мг/кг.

Биологический период полужизни мышьяка в организме 30-60 ч. Большинство исследователей полагают, что биологическая ПДК мышьяка в моче равна 1 мг/л, а концентрация его 2-4 мг/л свидетельствует об интоксикации мышьяком. При хроническом отравлении водой, содержащей 1-4 мг/л оксида мышьяка, в волосах людей обнаружено 5-85 мг/кг мышьяка. Мышьяк в зависимости от дозы может вызывать острое и хроническое отравление.

В России СанПиН № 2.3.2. 1280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2. 1078-01 предусмотрены следующие ПДК мышьяка в пищевых продуктах, мг/кг: рыбопродуктах – 1,0 (пресноводная), 5,0 (морская), мясопродуктах – 0,1, хлебопродуктах – 0,15, овощах, фруктах, соках – 0,2, молочных продуктах – 0,05.

Нормы содержания мышьяка, принятые в Англии и Новой Зеландии ПДК, в большинстве продуктов питания – 1 мг/кг, в Австралии – 1,5 мг/кг. Для большинства напитков в разных странах содержание мышьяка варьирует от 0,1 до 0,2 мг/л, а для пищевого желатина – от 2 (Канада) до 4 (Австралия) мг/кг. В Канаде содержание мышьяка в морских гидробионтах допускается даже до 3 мг/кг.

В России гигиенические нормы содержания мышьяка в других объектах окружающей среды разрешают ПДК в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м<sup>3</sup>, в воде водоемов, в том числе рыбохозяйственных, – 0,05 мг/л (по санитарно-токсикологическому показателю вредности).

Экологическая ПДК мышьяка для океана составляет 0,005 мг/л, для внутренних морей – 0,01 мг/л. В США концентрация мышьяка в воде для орошения сельскохозяйственных культур не должна превышать 1 мг/л, а для однократного орошения устойчивых к мышьяку растений – 10 мг/л.

**Поступление в организм.** Данные о содержании мышьяка в пищевом рационе взрослых людей, как и о концентрации других микроэлементов, варьируют и отражают геохимическую ситуацию различных регионов, особенности набора продуктов в рационе и потенциальные возможности их загрязнения.

Так, в США в среднем поступление мышьяка с пищевым рационом составляет 0,1-0,3 мг, Канаде – 0,035, Австрии – 0,002-0,23 мг, Японии – 0,07-0,17 мг, Германии – 0,83 мг. Эксперты ФАО/ВОЗ полагают, что су-

точное поступление мышьяка в организм взрослого человека чаще составляет 0,05-0,42 мг, т.е. около 0,007 мг/кг массы тела. Значительно увеличивается поступление мышьяка в тех случаях, если в рационе повышен удельный вес продуктов моря или велика концентрация мышьяка в питьевой воде, с пищей и водой люди получают до 1 мг мышьяка в сутки.

Среднесуточное поступление мышьяка с пищей зависит от ее вида. В отсутствие сильных загрязнений окружающей среды, а также при условии, что продукты моря составляют незначительную часть рациона, ежедневное поступление мышьяка с пищей составляет примерно 0,2 мг. Во многих развитых странах уровень поступления мышьяка в организм человека примерно одинаков.

Трех- и пентавалентные формы мышьяка легко поглощаются в желудочно-кишечном тракте. Количество реально поглощенного мышьяка зависит от вида химического соединения мышьяка и состава пищи.

**Транспортировка, распределение.** Соединения мышьяка хорошо всасываются в пищеварительном тракте. Выделение их из организма происходит в основном через почки (до 90 %) и пищеварительный тракт. Поэтому по концентрации мышьяка в моче определяют величину его поступления в организм.

Мышьяк может выделяться с грудным молоком и проникать через плацентарный барьер. В организме он накапливается в эктодермальных тканях (волосах, ногтях, коже), что используют при изучении мышьяконосительства и биологическом мониторинге.

Биологический полупериод мышьяка в организме короткий. Согласно проведенным на животных экспериментам он составляет 36-60 ч. При потреблении загрязненного мышьяком вина полупериод вывода трехвалентного мышьяка – 10 ч, а для метилированных форм – 30 ч.

Поглощенный мышьяк быстро распространяется по всем органам и тканям, вероятно, в виде протеинового комплекса с  $\alpha$ -глобулином. Примерно через 24 ч после поступления мышьяка в организм его концентрация в большинстве органов начинает уменьшаться. Однако в коже количество мышьяка может увеличиться через несколько дней после его поступления в организм. Мышьяк аккумулируется в коже, ногтях, волосах и подобных тканях. Немного мышьяка накапливается также в костях и мышцах, и хотя концентрация мышьяка в этих тканях может быть низкой, его общее содержание может быть достаточно высоким из-за большой массы этих тканей. Следовательно, наряду с кожей, кости и мышцы представляют собой основные «склады» мышьяка в организме.

Общее содержание мышьяка в организме взрослого человека составляет 14-20 мг. В организме здоровых людей мышьяк распределен следующим образом, мг/кг: мозг – 0,012, кровь – 0,036, сердце – 0,021, кости – 0,053, мышцы – 0,002, кожа – 0,080, зубы – 0,049, ногти – 0,283, волосы – 0,460.



Выделение мышьяка происходит главным образом с мочой и в небольших количествах с фекалиями. Поэтому концентрация мышьяка в моче была использована как показатель его поступления в организм. Но эта зависимость не прямая. Если содержание мышьяка в моче используется как показатель его поступления в организм, то необходимо учитывать состав пищи и химическую форму содержащегося в ней мышьяка.

Является ли мышьяк необходимым компонентом питания человека? Несмотря на то что мышьяк явно токсичен, он присутствует хотя бы в небольших концентрациях почти во всех пищевых продуктах и в человеческом организме. Было показано, что мышьяк оказывает полезное воздействие на животных, а также нейтрализует токсичность селена. Известно, что использование органических производных мышьяка способствует росту, развитию домашней птицы и свиней. Есть данные об улучшении качества кожи и шерсти различных животных под воздействием мышьяка. Количество мышьяка, при котором наблюдается такой эффект у крыс, очень мало – менее 1 мкг в день. И хоть на сегодняшний день нет доказательств, что мышьяк необходим человеку, обратного утверждать нельзя.

**Механизм действия.** Мышьяк – яд, действующий на протоплазму. Он связывается с сульфгидрильными группами органических соединений и таким образом ингибирует действие ферментов, особенно тех, которые участвуют в процессах клеточного метаболизма и дыхания. Фармакологическое действие в основном проявляется в расширении и увеличении проходимости капилляров, особенно в кишечнике.

Основной механизм токсического действия мышьяка – блокирование тиоловых групп важнейших ферментов. Нарушаются тканевое дыхание и деление клеток. Клиническая картина хронического отравления мышьяком зависит от многих условий и потому полиморфна, варьирует также последовательность развития симптомов отравления.

Неорганические соединения мышьяка более токсичны, чем органические, накапливающиеся в рыбе. При действии малых доз мышьяка выражена индивидуальная чувствительность, что частично объясняется значительными различиями в его выделении из организма и накоплении.

В начальный период интоксикации часто наблюдаются потеря аппетита, тошнота, позывы на рвоту, чередование поносов и запоров, уменьшение массы тела, выпадение волос, ломкость ногтей, гиперкератозы, головная боль, падение работоспособности, расстройство чувствительности. Позже возникают невриты, параличи, нарушение зрения. Ранними и специфическими симптомами считают утолщение рогового слоя кожи ладоней и подошв. Иногда на коже развиваются меланомы.

В местностях с высоким содержанием мышьяка в воде (12 мг/л) увеличивался уровень заболеваемости раком, но в других таких же районах этого не отмечалось.

**Взаимодействие мышьяка с другими металлами.** Обнаружено, что мышьяк подавляет токсичное действие селена. Его добавляли в корм домашней птицы и крупного рогатого скота для снижения токсичности селена в районах с высоким природным содержанием этого элемента. Селенит натрия, вводимый одновременно с арсенатом натрия, который является тератогенным для животных, то же предотвращал отравления. Было также обнаружено взаимодействие между мышьяком и кадмием. Эти явления объясняются одинаковым механизмом действия названных металлов на биологические ткани, особенно взаимодействием с сульфгидрильными группами белков.

**Опасности.** Хроническая интоксикация у людей возникает при длительном употреблении питьевой воды с содержанием 0,3-1 и 2,2 мг/л мышьяка.

Соединения мышьяка, находящиеся в воздухе, такие, как триоксид мышьяка, могут вызывать сильное поражение слизистых оболочек дыхательных путей; острые симптомы проявляются также при проникновении соединения через неповрежденную кожу. В таких случаях наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек носа, гортани и бронхов, а также конъюнктивит и дерматит. У некоторых людей через несколько недель может наступить прободение носовой перегородки. Как полагают, при повторном воздействии возникает определенный иммунитет к острому отравлению. Однако это предположение недостаточно подтверждено в научной литературе.

В США в 1960 г. в результате употребления пива, содержавшего 15 мг/л мышьяка, отравились 6 000 человек, из которых 70 умерли. Зарегистрированы отравления мышьяком при употреблении фруктовых соков и вина, загрязненных мышьяксодержащими пестицидами, а также продуктов питания, при получении которых применялся желатин с повышенным количеством мышьяка.

Случайные загрязнения пищевых продуктов мышьяком и добавками, содержащими мышьяк, приводили к серьезным отравлениям. В Великобритании в XIX в. крахмал гидролизовали кислотой, загрязненной мышьяком. Затем его использовали при ферментации пива, что вызвало отравления нескольких тысяч человек. Более трагический случай произошел в Японии в 1955 г., когда отравилось более 12000 детей. Их кормили молочной смесью, в состав которой входило сухое молоко. Как оказалось, оно было загрязнено оксидом мышьяка (III), он случайно попал в фосфат натрия, которым стабилизировали порошок молока. Фосфат натрия являлся отходом при выделении алюминия из боксита, в нем-то и содержалось существенное количество мышьяка. Более 120 детей погибло от потребления смеси через 33 дня при ежедневной дозе  $As_2O_3$  3,5 мг.

Мышьяк может вызывать как острые, так и хронические отравления. Острые – хорошо известны судебным экспертам. Отравление мышьяком случается довольно часто из-за случайного потребления

пищи, загрязненной мышьяком. Чаще всего отравления происходят оксидом мышьяка (III). Смертельная доза триоксида составляет 70-180 мг. Соединения пентавалентного мышьяка менее токсичны, чем трехвалентного.

**Острая интоксикация.** В литературе описано воздействие неорганических соединений мышьяка, в основном триоксида мышьяка, как результат случайного проглатывания. Однако в настоящее время такие случаи в промышленности крайне редки. Отравление характеризуется сильным поражением желудочно-кишечного тракта, приводящим к рвоте и поносу, а также к потере сознания, уменьшению мочеотделения и появлению в моче белка. Другие симптомы острого отравления: отек лица, судороги, нарушение сердечной деятельности.

При отравлении растворами соединений мышьяка симптомы начинают проявляться через несколько минут, но если мышьяксодержащие соединения попали в организм человека в твердом состоянии или если они поступили с пищей, то симптомы проявляются через несколько часов. При попадании в организм твердых частиц токсичность зависит от их размера и растворимости.

По литературным данным, смертельная доза при пероральном введении составляет 70-180 мг. Смерть может наступить через сутки, но обычно – через 3-7 дней. Острая интоксикация обычно сопровождается малокровием, лейкопенией и гранулоцитопенией. У выживших пациентов эти симптомы исчезают через 2-3 недели. У отдельных – через несколько недель после отравления развивались расстройства периферической нервной системы.

При остром отравлении наблюдается обратимое увеличение печени, однако функциональные пробы и ферменты печени обычно остаются в норме.

**Заболевания периферической нервной системы.** У пациентов, выживших после острого отравления, часто развиваются расстройства периферической нервной системы. Они обычно начинаются через несколько недель после острого отравления, и выздоровление наступает медленно. Заболевание характеризуется нарушением двигательных функций и парестезией. В менее тяжелых случаях наступает поражение чувствительности нервов только одной стороны тела. Чаще поражаются нижние конечности. У выздоравливающих может наблюдаться поперечная полосатость ногтей, так называемые линии Мииза. Гистологическими исследованиями обнаружено Валерианово перерождение, особенно в длинных отростках осевого цилиндра. Имеются сведения о потере слуха детьми, перенесшими отравление мышьяком.

**Длительное воздействие (хроническая интоксикация).** Хроническое отравление мышьяком приводит к потере аппетита и снижению веса, гастрокишечным расстройствам, периферическим неврозам, конъюнктивиту, гиперкератозу и меланоме кожи. Меланома возникает при длительном воздействии мышьяка и может привести к развитию рака кожи. Был отмечен высокий уровень возникновения рака кожи в

Великобритании, где в питьевой воде содержалось около 12 мг/л мышьяка. Случаи рака легких наблюдались у людей, работающих с триоксидом мышьяка. Были сделаны предположения, что высокое содержание мышьяка в рационе питания может привести и к раку других органов, однако это не подтвердилось. У животных наблюдались тератогенные эффекты, проявление подобных эффектов у людей не замечено.

При длительном воздействии мышьяка, поступающего в желудок с пищей, питьевой водой или в виде лекарственных препаратов, симптомы несколько иные, чем при ингаляционном воздействии. Преобладающая клиническая картина: неясные симптомы желудочно-кишечного отравления, понос или запор, внезапные приливы крови к лицу, нарушение пигментации и гиперкератоз. Кроме того, имеются данные о том, что могут происходить сосудистые изменения, приводящие к периферийной гангрене так называемой «болезни черных ног». О подобных сосудистых заболеваниях в результате отравления мышьяком в условиях промышленного производства не сообщалось.

При хроническом отравлении часто наблюдаются анемия и лейкоцитопения. Поражение печени чаще наблюдается у людей, отравившихся соединением мышьяка перорально, чем при ингаляционном воздействии; особенно это касается виноделов, употребляющих вино, загрязненное мышьяксодержащими гербицидами. В последнем случае может возникнуть рак кожи.

Поражения кожной ткани, вызванные мышьяком, различны в зависимости от типа воздействия. Наблюдают экзематозные поражения различной степени тяжести. В промышленном варианте систематическое воздействие на кожу воздуха, содержащего соединения мышьяка, может вызвать местные раздражения. Могут иметь место два типа дерматологических заболеваний:

1) экзематозный тип с появлением эритемы, бугорков, папул и пузырьков;

2) фолликулярный тип с появлением эритемы и фолликулярных бугорков или фолликулярных пустул.

Дерматит, в первую очередь, локализуется на участках, подвергающихся более интенсивному воздействию, таких, как лицо, запястья, руки. Однако он может также локализоваться на мошонке, внутренней поверхности бедер, в верхней части грудной клетки и спины, в нижней части ног и вокруг лодыжек. Для этого типа мышьякового поражения усиление пигментации и кератоз не характерны. Кожные аллергические пробы показали, что заболевание дерматитом стимулируется мышьяком, а не примесями, содержащимися в сыром триоксиде мышьяка.

В зависимости от концентрации и продолжительности воздействия после указанных первичных проявлений могут наступить хронические поражения кожной ткани, которые могут возникнуть после многих лет воздействия на работе либо от окружающей среды. Основные симптомы: гиперкератоз, бородавки и меланоз кожи. Последний наиболее час-

то локализуется на веках, вокруг висков, на шее, на околососковых кружках, в подмышечных впадинах. В тяжелых случаях, наряду с гиперкератозом и бородавками, наблюдаются мышьяковый меланоз в области живота, шеи, спины и мошонки, а также точечная лейкодермия, особенно на пигментированных участках. При хроническом отравлении мышьяком встречаются также случаи депигментации, так называемая левкодерма, в особенности на пигментных участках, обычно носящих название «капля дождя».

Подобные поражение кожи, особенности гиперкератоз, могут развиваться в предраковом или раковом состоянии. При хроническом отравлении наблюдается также появление белых полос депигментации на ногтях. Следует отметить, что хроническое поражение кожи может развиваться спустя длительное время после прекращения воздействия, когда концентрация мышьяка в коже снижается до нормальной.

Классическим примером поражения слизистых оболочек при хроническом мышьяковом отравлении является прободение носовой перегородки в результате ингаляционного воздействия. Это поражение является результатом раздражения слизистой оболочки носа. Подобные раздражения распространяются также на гортань, трахею и бронхи. Как при ингаляционном воздействии, так и при парентеральном отравлении дерматит лица и век иногда переходит в кератоконъюнктивит.

**Гигиенические мероприятия.** В микродозах мышьяк стимулирует у животных рост, образование шерстного покрова и некоторые другие физиологические процессы, но его необходимость для жизнедеятельности организма не доказана.

ФАО/ВОЗ рекомендует уделять особенное внимание содержанию мышьяка в пище, так как это один из основных токсических контаминантов пищевых продуктов (после ртути). Целесообразно углубить изучение возможного канцерогенного действия мышьяка.

К основным мерам предупреждения загрязнения мышьяком продуктов относятся:

- охрана атмосферного воздуха, почвы и водоемов от загрязнения мышьякосодержащими выбросами, промышленными сточными водами и твердыми отходами;
- ограниченное и регламентированное применение мышьякосодержащих пестицидов и санитарный надзор за ним;
- контроль за содержанием мышьяка при использовании в сельском хозяйстве нетрадиционных кормовых добавок, а также сточных вод, осадков, очистных сооружений и других твердых отходов для орошения и удобрения полей;
- контроль за возможной примесью мышьяка в реагентах (например, кислоты) и других материалах, применяемых для обработки пищевого сырья при получении пищевых продуктов или пищевых добавок;

- контроль за концентрацией мышьяка в источниках, снабжающих водой население, животноводческие хозяйства, предприятия пищевой промышленности (Т. Kjellstrom и соавт., 1975).

### 6.3. Содержание в пищевых продуктах

По обобщенным данным, в объектах окружающей среды мышьяка содержится, мг/кг: горных породах – от 1,5 до 2, почвах – от 1 до 40 (в среднем 5), речных водах – от 0,002 до 0,01, редко 0,2 и даже 0,8, подземных водах – от 0,003 до десятков, минеральных и термальных водах – 70-300, водах океана – 0,002.

Из растительных продуктов наименьшее количество мышьяка находится в овощах и фруктах (0,01-0,2 мг/кг), несколько больше его в зерновых (0,006-1,2 мг/кг). В говядине и свинине содержание мышьяка, мг/кг, 0,005-0,05, редко – 1,4, в печени – 2, в яйцах – 0,003-0,03, редко – 1,4. В коровьем молоке и кисломолочных продуктах чаще содержится мышьяка, мг/кг, 0,005-0,01, реже – 0,1, твороге – 0,003-0,03, редко – 0,25 мг/кг.

**Гидробионты.** В тканях морских гидробионтов – природных аккумуляторах – накапливается больше мышьяка, так как источником его являются водоросли и планктон, концентрирующие этот химический элемент – до 140 мг/кг сухой массы.

Содержание мышьяка, мг/кг: икре трески – 0,12, тунце – 0,39, сельди – 1,16, сардинах – 2, печени трески – 2, угре – 0,15-34,7, ома-рах – 2,48, крабах – 4,38, креветках – 6,5, рыбных консервах – 2,9, моллюсках – 1,33-5,0.

Большой уровень содержания мышьяка наблюдается в гидробион-тах, выловленных в загрязненных прибрежных водах и во внутренних водоемах. Так, в Англии в креветках из загрязненных прибрежных вод обнаружено мышьяка в количестве 170 мг/кг, в США – порядка 40 мг/кг.

В моллюсках мышьяка было обнаружено до 120 мг/кг. В рыбах обычно не содержится так много мышьяка, однако при потреблении в этих районах людьми большого количества рыбы в организме накапливается больше мышьяка по сравнению с районами, в рационе которых рыба практически отсутствует.

Выше содержание мышьяка (0,3-0,8 мг/кг) в пелагических рыбах океана (сельдь, лосось, тунец и др.), наибольшая концентрация (2,5-56,4 мг/кг) в морской придонной рыбе (треска, палтус, камбала и др.), причем самая высокая (более 18,3 мг/кг) – в тех районах обитания рыб, где имелись естественные геологические источники мышьяка. Различные виды рыб отличаются органической формой мышьяка. В одних обнаружены мышьяковистые фосфолипиды, в других – триметиларсоний, бетаин, в третьих – другие соединения, имеющие разный токсический потенциал.

## Глава 7. МЕДЬ

Медь была одним из первых металлов, которые человечество стало использовать в чистом виде. Это объясняется не только простотой извлечения ее из руд, но и тем, что медь находится в природе в чистом виде.

Медные руды, как правило, богаты металлом и окрашены, поэтому их могут распознать даже неопытные геологи. Медь довольно мягкий металл и первоначально использовалась для изготовления украшений. Еще до того, как было обнаружено, что медь дает сплавы с другими металлами, ее широко использовали для изготовления различных орудий труда, в том числе оружия. Медь также использовалась для изготовления кухонных сосудов. С открытием сплава меди с оловом начался бронзовый век.

В настоящее время сплав цинка с медью играет большую роль в жизни миллионов людей в Китае и Индии. С начала цивилизации медь в той или иной мере была связана с производством пищи.

### 7.1. Физические и химические свойства

Медь Cu, порядковый номер меди в периодической системе элементов – 29, атомная масса – 63,54, плотность – 8,96 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 1083 °С.

Это плотный, хотя и мягкий металл, легко поддающийся обработке, по термо- и электропроводности уступает только серебру. Этими свойствами объясняется широкое использование меди в электрической промышленности, а также при изготовлении всевозможной утвари. Поверхность меди на воздухе окисляется, иногда образуя зеленые налеты основного карбоната и основного сульфата, так как во влажной атмосфере, содержащей диоксид углерода, покрывается слоем карбоната, окрашенного в зеленый цвет. Такие налеты можно видеть на медных кровлях зданий.

Медь является ковким и пластичным металлом, она исключительно хорошо проводит тепло и электрический ток, очень слабо изменяет свои свойства при воздействии сухого воздуха.

**Соединения.** Медь имеет, как правило, две степени окисления 1<sup>+</sup> и 2<sup>+</sup> и образует два ряда соединений: Cu (I) и Cu (II). Существуют доказательства того, что в кристаллических и комплексных соединениях медь может быть также трехвалентна.

Металл реагирует с кислородом при нагревании, образуя CuO. При более высоких температурах образуется Cu<sub>2</sub>O. Известно большое количество солей как одно-, так и двухвалентной меди. Соединения двухвалентной меди используются чаще.

Соединения одновалентной меди легко окисляются и дают соответствующие соединения двухвалентной меди, которые хорошо рас-



творимы в воде и окрашены. Наиболее распространенной солью является гидратированный сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Гидроокись  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  получают обычно в виде синего осадка при добавлении щелочи к раствору соли двухвалентной меди. В аммиачном растворе образуется ярко-синий комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Способностью меди образовывать комплексные соединения с различными лигандами объясняется ее биологическая активность. Образование комплексов используется также во многих аналитических методах определения металла. Одним из наиболее известных среди них является реакция между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и тарtrat-ионами, приводящая к образованию синего раствора (раствора Фелинга).

**Распространение.** Медь и ее руды широко распространены в природе. Медь встречается в природе главным образом в виде минералов, в которых содержится  $^{63}\text{Cu}$ -69,1%,  $^{65}\text{Cu}$ -30,9%. Медь широко распространена на всех континентах и обнаруживается в большинстве живых организмов. Встречаются природные залежи чистой металлической меди, однако обычно ее добывают либо в виде сульфидных руд, например, ковеллина ( $\text{CuS}$ ), халькоцита ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и борнита ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ) либо в виде оксидов, например, малахита ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3$ ), хризоколлы ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и халькантита ( $\text{CuSC}_4\text{H}_5\text{O}$ ).

**Извлечение.** Мировая добыча меди превышает 8 млн т, из которых более двух третей приходится на США, Россию, Чили, Замбию, Канаду и Заир. 40 % мирового потребления меди составляет вторичное сырье. В настоящее время мировое потребление меди резко снизилось. Это объясняется заменой меди алюминием в электротехнической промышленности.

Среднее содержание меди в почвах России 20 мг/кг, в пресных водах – 0,001-0,2, редко до 1 мг/л, в морской воде – 0,02-0,045 мг/л. Высокие концентрации меди наблюдаются в сточных водах предприятий, особенно цветной металлургии.

Медь добывается в шахтах или открытых карьерах. Природная медь, являющаяся очень чистой, обрабатывается с помощью дробления, промывки, выплавления и отливки.

Из руд металл получают путем их восстановления. Оксиды и карбонаты выщелачивают разбавленной серной кислотой, медь извлекают из раствора с помощью электролиза. Сульфиды измельчают и размалывают, затем концентрируют с помощью флотации с последующей продувкой воздуха и добавлением пенообразователей, далее плавят при температуре 500 °С с добавлением извести и силикатных флюсов, в конвертере освобождают от серы и железа. Полученная в результате черновая медь имеет чистоту 98 %. С помощью отжига чистота может быть доведена до 99,5 %, что достаточно для многих областей применения меди, за исключением электротехники. Для электротехнических целей медь очищают до 99,9 %, с помощью электролиза.

**Применение.** Около половины мирового производства меди используется в электротехнической промышленности для производства электрических кабелей и аналогичного оборудования с высокой электропроводностью. Металл также широко применяется для изготовления водопроводных и отопительных систем.

В пищевой промышленности медь применяется теперь значительно реже, чем раньше, хотя в некоторых случаях она еще незаменима. Медь входит в состав сплавов с такими металлами, как олово, цинк, серебро и кадмий. В Индии и некоторых других странах в домашних условиях широко используются бронзовые изделия. В западных странах бронза повсеместно вытесняется алюминием и другими металлами. Различные бронзы используются также для изготовления механических деталей и всевозможной арматуры.

Соли меди применяются в сельском хозяйстве и фармакологии. Бордоская смесь была одним из первых средств, применявшихся в сельском хозяйстве для предотвращения заболевания винограда и картофеля. Очень эффективны также медьсодержащие пестициды. Для предотвращения грибковых образований на деревьях и телефонных столбах применяется медно-мышьяковая смесь.

Медную посуду и аппаратуру можно использовать только на предприятиях консервной и кондитерской промышленности при условии быстрого освобождения медных емкостей от изготовленной продукции и немедленного тщательного мытья и протирания до блеска рабочей поверхности. Но и на этих предприятиях целесообразной представляется замена меди нержавеющей сталью и другими материалами. В настоящее время медь применяется в пищевой промышленности редко.

Сульфат меди используют для подкормки животных на пастбищах, бедных этим металлом; в качестве альгицида и средства для борьбы с моллюсками в воде; в известях в качестве фунгицида, как протрава в гальванопокрытиях; как компонент раствора Фелинга для определения содержания восстанавливающих сахаров в моче.

## **7.2. Механизм и токсическое действие**

Медь является биомикроэлементом, она участвует в тканевом дыхании и кроветворении, необходима для нормального течения многих физиологических процессов: остеогенеза, функции воспроизводства и др. Суточная потребность взрослого человека в меди 2-2,5 мг, т.е. 35-40 мкг/кг массы тела; детей -- 80 мкг/кг.

**Поступление в организм.** Допускаемое количество меди, поступающей в организм человека в день, достаточно высоко. Отрицательный эффект отсутствует при потреблении меди более 0,5 мг/кг массы тела. Дневная потребность человека в меди составляет приблизительно 0,08 мг/кг массы тела ребенка и 0,03 мг/кг массы тела взрослого.

При нормальном питании в организм человека ежедневно попадает от 1 до 3 мг меди. В пересчете на 1 кг массы тела это составляет от 15 до 45 мкг. Эти цифры удовлетворяют требованиям ФАО/ВОЗ, согласно которым нормы поступления меди следующие, мкг/кг: для взрослого – 30, для детей – 40 и младенцев – 80. Многие современные диеты не удовлетворяют этим требованиям.

В настоящее время пища содержит значительно меньше меди, чем раньше. Это связано с методами переработки и производства пищевых продуктов. Такое снижение сказывается на частоте возникновения сердечных заболеваний.

Поступление меди в организм человека зависит от качества питьевой воды. Естественное содержание меди в питьевой воде различно в зависимости от природы почв и горных пород, через которые течет вода. Кроме того, из-за использования медных водопроводных труб может повышаться уровень ежедневного потребления металла человеком. С этой точки зрения большое значение имеет замена металлических труб пластиковыми.

**Транспортировка, распределение.** Медь, как железо и другие неорганические питательные вещества, необходима организму для нормального обмена веществ. Поэтому уровень ее содержания поддерживается самим организмом. Всасывание в желудочно-кишечном тракте регулируется суммарным количеством меди в организме. Обычно абсорбируется около 30 % поглощенной меди, а при малом поступлении металла абсорбция возрастает до 50-65 %. При увеличении количества поступающей в организм меди доля всасывания уменьшается.

Усваивание организмом меди зависит и от содержания в пище других элементов. При потреблении продуктов с низким содержанием молибдена медь удерживается в организме, а при избытке молибдена выделяется в больших количествах. Такой антагонизм между медью и молибденом замечен и у животных. Аналогичный эффект наблюдается при содержании в пище цинка.

Медь накапливается преимущественно в печени, сердце, мозгах, почках и мышцах. В печени новорожденных детей меди содержится около 30 мг/кг. Однако в течение первого года жизни эта величина снижается до 5-10 мг/кг. Приблизительно столько же металла содержится в печени взрослых. Такие же изменения наблюдаются в почках и других органах.

В крови обычно содержится около 1 мг/л меди. Но уровень содержания металла в крови может сильно колебаться, особенно у женщин. Во время беременности, а также после приема противозачаточных средств содержание меди в крови может возрастать до 2 мг/л. Это повышение является следствием возрастания уровня церулоплазмينا. Соответственно повышается и содержание меди в волосах. У женщин, принимающих пероральные противозачаточные препараты, концентрация металла в волосах возрастает с 30 до 70 мг/кг.

Из организма взрослого человека, получающего ежедневно с пищей 2 мг меди, с мочой выходит от 11 до 48 мкг в день. Основная часть металла выводится из организма животных и людей с фекалиями.

При нормальных условиях полупериод биологической жизни меди составляет примерно 4 недели. У лиц, страдающих болезнью Вильсона, медь задерживается в организме на более длительный срок.

**Механизм действия.** В организме человека лишь небольшая часть меди находится в виде свободных ионов, основная же часть связана в виде комплексов с белками. Основным медьсодержащий белок крови – церулоплазмин. Он представляет собой комплексное соединение синего цвета с молекулярной массой 150 000, содержит восемь ионов Cu (I) и восемь ионов Cu (II). Порядка 3 % всей меди, находящейся в организме, входит в состав этого белка. Церулоплазмин синтезируется в печени и участвует в регулировании содержания меди в организме. Он принимает участие в транспорте металла. Кроме того, этот белок играет важную роль при окислении Fe (II) в Fe (III), что имеет большое значение для транспорта железа и образования в организме гемоглобина.

Медь входит в состав ряда важных ферментов, многие из которых принимают участие в окислительных реакциях. Медь обнаружена в активных центрах некоторых ферментов, действующих в различных восстановительных реакциях. На терминальной стадии клеточного окисления медь взаимодействует с ферментом цитохромоксидазой.

Другим ферментом, для действия которого необходима медь, является тирозиназа, ответственная за метаболизм аминокислоты тирозина и синтез меланина – темного пигмента кожи.

К медьсодержащим ферментам человека относятся различные аминоксидазы, уриказа и супероксиддисмутаза.

Важным медьсодержащим ферментом растений является оксидаза аскорбиновой кислоты. Этот фермент является причиной того, что собранные овощи и фрукты теряют витамин С.

Недостаточное поступление меди с продуктами питания или недостаточная ее абсорбция в желудочно-кишечном тракте может привести к реактивации ряда ферментов.

**Опасности.** При поступлении с пищей в кишках всасывается порядка 30 % содержащейся меди. При повышенном поступлении меди в организм резорбция ее снижается, что уменьшает опасность интоксикации. Медь малотоксична. В зависимости от ее соединений ЛД<sub>50</sub> для теплокровных животных варьирует от 140 до 200 мг/кг массы тела. У человека однократная доза 10-20 мг/кг массы тела вызывает тошноту, рвоту и другие симптомы интоксикации. Известны случаи, когда настаивание или подогревание кофе и чая в медной посуде вызывало у людей желудочно-кишечные расстройства. О токсическом действии меди при

длительном поступлении этого металла в организм имеются противоречивые данные.

Так, плуральное поступление меди в течение нескольких недель по 10 мг/кг массы тела в сутки не вызывает интоксикации. За рубежом отмечались случаи избыточного поступления меди в организм при лечении заболеваний почек с помощью гемодиализа. Источником меди служили медные трубки гемодиализного аппарата. У больных повышался уровень меди в плазме крови, ухудшалось общее состояние, наблюдались случаи летального исхода.

Дефицит меди может привести к анемии, незначительному замедлению физического развития детей, увеличению частоты сердечно-сосудистых заболеваний, возможно, вследствие нарушения синтеза эластина – белка, которым богаты стенки артерий.

Медь присутствует в большинстве продуктов питания, поэтому нет оснований предполагать, что у взрослого человека может возникнуть прямой дефицит меди. Однако случаи недостатка в организме меди были отмечены у детей, получавших после тяжелой диареи одно молоко, а также при парентеральном питании.

Одним из симптомов дефицита меди может быть анемия. Среди некоторых групп населения возможны случаи недостатка меди в рационе питания. Кроме того, известно наследственное заболевание, носящее название синдром Менкеса (синдром «стальных волос»), который характеризуется неспособностью абсорбировать достаточное количество меди из пищи. При этом волосы приобретают характерный вид и происходят тяжелые нарушения клеточного метаболизма.

Другим наследственным заболеванием, связанным с дефицитом меди, является болезнь Вильсона, когда в организме происходит избыточное всасывание и накопление меди. Металл скапливается главным образом в печени и мозге.

Заболевания людей, связанные с недостаточной или избыточной абсорбцией меди, сходны с тяжелыми состояниями токсикоза или недостаточности меди у животных. В различных частях земного шара существуют регионы с недостаточным количеством меди в почве, на которой ни растения, ни животные не могут существовать без специальной подкормки. У животных, которым не хватает меди, наблюдаются дефекты костей, слабая пигментация шерсти и нарушение синтеза гемоглобина. Активность цитохромоксидазы у них низкая. Кроме того, у этих животных нарушен синтез белков, в основном эластина артериальных стенок. В молекуле этого белка образуется мало поперечных связей между цепями, и артерии становятся слабыми. Наряду с этим известны случаи медного токсикоза у животных, обитающих на богатых медью почвах и пастбищах. Характерным проявлением отравления медью является заболевание овец, носящее название «седловидность».

Однако следует заметить, что медь необходима как животным, так и людям. Было отмечено, что правильная подкормка медью, особенно свиней, хорошо отражается на росте животных и общем состоянии.

Было показано, что употребление в пищу большого количества солей меди вызывает токсические эффекты у людей и животных. Они, как правило, обратимы. Возможность длительного воздействия маловероятна. При случайном вдыхании большого количества меди людьми, опрыскивающими виноградники бордоской смесью, проявляются симптомы поражения легких, которые гистологически напоминают силикоз. В некоторых случаях отмечена взаимосвязь между развитием рака легких и накоплением меди. Однако пока не ясно, имеется ли прямая причинная связь между накоплением металла и развитием рака. Попытки самоубийц, которые заглатывали до 100 г меди, в основном в виде сульфата меди, приводили к появлению желтухи и повреждению почек, а иногда только лишь к желудочно-кишечным расстройствам. Было все же отмечено несколько смертельных случаев. Но сульфат меди обладает сильным рвотным действием, поэтому абсорбция меди в тех количествах, которые способны вызвать серьезные последствия, затруднена. Для того чтобы вызвать рвоту у детей, достаточно 100 мг меди, а для взрослых до 400 мг (т.е. 1 г сульфата меди).

Употребление пищевых продуктов и напитков, загрязненных медью, часто приводит к небольшому повышению количества металла в организме, не вызывающему даже рвоты. Продолжительное настаивание или подогревание кофе в медной посуде, как известно, вызывает желудочно-кишечные расстройства. Питье горячей воды из-под крана в случаях, когда водопроводные трубы и нагреватели сделаны из меди, может привести к попаданию в организм металла в превышающих допустимые нормы количествах.

Комплексы хлората меди (II), дитионата меди (II), азиды меди (II) и карбида меди с аминами являются взрывчатыми веществами, однако они не имеют никакого промышленного применения и не вредны для здоровья. Было установлено, что карбид меди является причиной взрывов на заводах по производству ацетилена, что привело к прекращению использования меди при строительстве таких заводов.

Частицы металлической меди или ее сплавов, застревающие в глазу (явление, называемое халикозом), могут привести к воспалению и потере глаза.

Несмотря на отсутствие точных данных, нельзя отрицать возможность токсического действия меди в следующих случаях:

- при приеме внутрь солей меди, иногда применяемых в терапевтических целях, особенно в Индии;
- медь спиралей, используемых в некоторых внутриматочных противозачаточных приспособлениях, растворяется и поглощается организмом;
- существенная часть меди, растворяющейся от трубок, используемых при гемодиализе, удерживается организмом пациента, что может приводить к значительному увеличению наличия меди в печени;
- медь, довольно часто используемая в качестве добавок в корм для домашнего скота и птицы, концентрируется в печени этих живот-

ных, поэтому потребление печени этих животных человеком может привести к росту содержания у него этого элемента;

- медь обычно добавляется в значительных количествах (относительно нормального содержания ее в пище человека) к корму некоторых домашних животных и таким образом может случайно попасть в пищу человека;

- навоз животных, подкармливаемых медьсодержащей диетой, может привести к увеличению содержания меди в овощах и зерновых культурах, произрастающих на почвах, удобренных этим навозом.

*Острые отравления.* В литературе содержатся утверждения о том, что растворимые соли меди ядовиты, однако на практике это справедливо лишь тогда, когда такие растворы используются либо случайно, либо намеренно в целях самоубийства, или как местное лечение обширных ожогов.

В первых случаях сульфат меди, известный под названием медный купорос, обычно вводится в небольших количествах. В результате возникают тошнота, рвота, понос, потливость, изредка судороги, кома и возможен летальный исход.

Потребление газированной воды или соков цитрусовых, находившихся в контакте с медными сосудами, трубками, шлангами или клапанами, может привести к раздражению органов пищеварения, иногда тяжелому. Подобные напитки достаточно кислотны, что способствует растворению в них опасных количеств меди.

У некоторых лиц при применении солей меди для лечения ожогов были выявлены высокое содержание меди в сыворотке крови и токсические последствия. Вдыхание пыли, дыма и тумана солей меди может вызвать гиперемию носовых и слизистых оболочек и их изъязвление с перфорацией носовой перегородки. Дымы нагреваемой металлической меди могут вызвать тошноту, боли в желудке и понос.

*Хронические отравления.* Хронический токсикоз у человека, вызванный медью, был обнаружен лишь в тех редких случаях, когда человек наследовал аномальные автосоматические рецессивные гены и когда у него в результате развивалась болезнь Вильсона (гепталентикулярное перерождение). Дневной рацион пищи человека в большинстве случаев содержит 2-5 мг меди. Эта медь почти не удерживается в организме, и, как известно, содержание металла в организме взрослого человека постоянно и составляет 100-150 мг. У лиц, не страдающих болезнью Вильсона, почти вся медь присутствует в качестве интегральной и функциональной частей одного из белков и ферментов, имеющих в организме, включая, например, цитохромоксидазу, допаоксидазу и церулоплазмин сыворотки крови. У лиц, использующих в пищу большое количество устриц (или других моллюсков), печени животных, грибов, орехов и шоколада (все эти продукты богаты медью), или у шахтеров, работающих и обедающих в течение 20 лет и более в атмосфере, содержащей в пыли 1-2 % медных руд, дневное потребление меди может возрасти в десять и более раз.



Однако свидетельств первичной хронической токсичности меди не было обнаружено ни в одном случае, за исключением болезни Вильсона. Однако избыточное содержание меди, обнаруживаемое в печени пациентов, страдающих первичным желчным циррозом, холестаазисом и циррозом, может свидетельствовать о тяжести заболеваний печени, отражающихся на общем состоянии здоровья.

**Гигиенические мероприятия.** Международная молочная федерация (ММФ) рекомендует следующие пути уменьшения содержания меди в молоке и молочных продуктах: исключить технологическое оборудование, содержащее медь; контролировать содержание меди в воде, применяемой для технологических процессов; применять для мойки и дезинфекции растворы, исключающие осаждение меди на поверхности трубопроводов и емкостей; применять циркулирование очень разбавленных растворов лимонной кислоты или соответствующих цитратов (0,03-0,05 %) после мойки и дезинфекции технологического оборудования.

**Мероприятия по безопасности и гигиене труда.** Шахтеры медных рудников для защиты от воздействия пыли медных руд пользуются фильтрующими масками. Главной функцией этих масок в данном случае является поглощение свободных силикатов атмосферы, кроме того, подобные маски уменьшают количество вдыхаемой меди. В тех шахтах, где имеются растворимые в воде руды, такие, как халькантит, рабочие должны особенно тщательно мыть руки перед едой. Пищу следует хранить в закрытых контейнерах, чтобы исключить возможность попадания в пищу мелко измельченных руд.

Случайный прием внутрь растворимых солей меди обычно не опасен, так как вызванная искусственно рвота позволяет пациенту освободиться от большей части меди.

**Медицинский осмотр.** По крайней мере, 99,995 % населения земного шара имеет иммунитет по отношению к отравлению медью. Однако приблизительно 1 из 200 000 человек наследует какую-нибудь пару аномальных генов, в результате чего неизбежно развивается медный токсикоз – болезнь Вильсона. Это происходит и при приеме внутрь нормальной диеты, содержащей 2-5 мг меди на день, но болезнь, вероятно, будет протекать быстрее и тяжелее, если пациент станет вдыхать или принимать внутрь большее количество металла при работе в медном руднике. Болезнь начнет прогрессировать и приведет к смерти, если не применить лечение диетой, не содержащей меди.

Медицинский контроль при приеме на работу для выявления людей, страдающих от медного токсикоза, осуществляется путем количественного определения концентрации церулоплазмينا в сыворотке. Количество этого медьсодержащего белка составляет 20-50 мг/100 см<sup>3</sup>, тогда как у 97 % больных, страдающих болезнью Вильсона, содержание этого белка не превышает 20 мг/100 см<sup>3</sup>.

### 7.3. Медь в пищевых продуктах

Эксперты ФАО/ВОЗ пришли к выводу, что суточное потребление меди может составлять не более 0,5 мг/кг массы тела (до 30 мг в рационе) при нормальном содержании в пище молибдена и цинка – физиологических антагонистов меди.

В России установлена ПДК меди для питьевой воды – 1 мг/л, для рыбохозяйственных водоемов – 0,1 мг/л.

Важнейшие источники загрязнения пищевых продуктов и пищи – пищевое оборудование, изготовленное из меди: варочные котлы, трубопроводы, аппаратура и др. Поэтому в целях профилактики отравлений всю кухонную медную посуду подвергают лужению оловом, содержащим не более 1 % свинца.

Для производителя пищевых продуктов возможен тот факт, что небольшие количества меди отрицательно влияют на качество пищи, чем возможность возникновения токсических эффектов. Ионы меди могут выступать как катализаторы при окислении пищевых масел и продуктов, содержащих ненасыщенные жиры. Это приводит к прогорканию, изменению цвета и другим дефектам качества. Несмотря на происходящие нежелательные изменения внешнего вида и вкусовых качеств пищи, токсических проявлений или снижения питательных свойств продуктов не происходит.

**Гидробионты.** Медь токсична для гидробионтов: ЛД<sub>50</sub> для большинства рыб составляет 0,05-0,5 мг/л. Концентрация меди 0,001 мг/л тормозит развитие сине-зеленых водорослей, 0,1 мг/л – токсична для устриц.

Медь в количествах 5-15 мг/кг может придавать металлический привкус воде, напиткам, пище.

Повышенное содержание меди может обусловить уменьшение срока хранения пищевых жиров и жиросодержащих продуктов (они прогоркают, изменяют цвет). Поскольку медь катализирует окисление не только ненасыщенных жиров, но и аскорбиновой кислоты, она снижает количество последней в овощах, фруктах и соответствующих соках. Для предупреждения этого следует исключить контакт продуктов с медными поверхностями.

**Мясо.** Сульфат меди применяют в качестве добавки в корм телятам, пороссятам, овцам, птице в количестве 2 мг/кг массы тела. В США наивысшая допустимая доза меди – 250 мг/кг корма. В России санитарные нормы допускают остаток меди в жире – 1 мг/кг, в мясе – 10 мг/кг, во внутренних органах – 50 мг/кг.

**Молоко** – продукт, содержащий незначительное количество меди. Поэтому дефицит меди наблюдается при кормлении больных детей пищей, в которой большой удельный вес имеют молоко и молокопродукты.

Недостаток меди отмечался также и при парентеральном питании. В незагрязненном молоке медь присутствует в среднем в количестве 0,02-0,04 мг/кг.

Количество меди в молоке зависит от многих факторов, которыми в большей степени являются загрязнение окружающей среды (почвы, воды, атмосферы, корма), химизация сельскохозяйственных технологий; а в меньшей степени – зоотехнические (порода, период лактации, продуктивность, корма, регион), тара.

В молозиве содержится до 0,1 мг/кг меди, ее количество за семь дней возрастает до 0,2 мг/кг, затем постепенно уменьшается до нормы. Сильно влияют на количество меди в молоке медьсодержащие пестициды и лечебные препараты.

Медь входит также в состав микроэлементных подкормок, рекомендуемых для повышения удоев, содержания жира и белка в молоке. В табл. 22 представлено содержание меди в товарном молоке, получаемом в разных странах.

Таблица 22  
Содержание меди в молоке, мг/кг

Страна	Содержание меди в товарном молоке	Страна	Содержание меди в товарном молоке, мг/кг
Россия: центральные области Московская область Курская область Тверская область Иркутская область Красноярский край	0,21-0,46	Голландия	0,02-0,20
	0,12-0,50	Дания	0,04-0,16
	0,12-0,31	Польша	0,35-0,40
	0,03-0,11	США	0,11-0,16
	0,48	Финляндия	0,03-0,08
	0,08-0,40	Швейцария	0,27-0,29
Бурятия	0,07-0,29	Латвия	0,07-0,24
Литва	0,060 ± 0,001		

Основная часть нативной меди связана с белками молока. При сепарировании не менее 70 % ее переходит в обезжиренное молоко и около 30 % – в сливки. При этом до 20 % общего содержания меди, выделенного с молоком, связано с оболочкой жировых шариков. Медь,

внесенная в молоко после выдаивания, преимущественно связывается с казеином и только 2 % – с оболочкой жировых шариков.

Максимальное содержание меди, обнаруженное в молоке, ниже предельных уровней, допустимых в различных странах. Средняя концентрация меди в молоке составляет приблизительно 0,1 мг/кг. Предельно допустимое содержание меди в масле около 0,1 мг/кг (для разных стран – в интервале 0,020-0,330 мг/кг), в сухом цельном молоке – 0,6 мг/кг (для разных стран – в интервале 0,440-0,780 мг/кг).

Содержание меди в молоке и молочных продуктах выше указанного вызывает окислительную порчу.

**Растительные продукты.** В растительных продуктах чаще всего содержится меди 1-10 мг/кг; в коровьем молоке – 0,08-0,4 мг/л, в куриных яйцах – 0,8-1,5 мг/кг, в мясе – 2-4 мг/кг, в печени и других внутренних органах – до 20 мг/кг.

В большинстве изученных геохимических ареалов России в суточном рационе взрослых людей обнаруживается 1-5 мг меди. При применении медьсодержащих удобрений концентрация меди в растениях возрастает в 2-4 раза. Увеличен уровень меди также в растениях, произрастающих в медных биогеохимических провинциях (до 50 мг/кг и более). Использование медьсодержащих пестицидов при выращивании винограда может привести к значительному загрязнению медью вина.

Медь присутствует почти во всех пищевых продуктах. С точки зрения специалистов по питанию, меди в продуктах содержится в количествах, достаточных для жизнедеятельности человека. Обычно концентрация металла в пище около 1 мг/кг.

Больше всего меди содержится в мясе, печени, почках, сердце и потрохах, а также в рыбе и зелени. В высокосортной муке и коровьем молоке содержание металла значительно ниже, как правило, не выше 100 мкг/кг.

## Глава 8. ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ

### 8.1. Цинк

Цинк Zn, порядковый номер в периодической системе Менделеева – 30, атомная масса – 65,37, плотность цинка – 7,14 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 420 °С. Он является сильнолетучим тяжелым металлом.

Цинк – голубовато-белый, блестящий металл. При обычной температуре не обладает высокой ковкостью и тягучестью, однако при нагревании до температуры 100-150 °С его можно легко прокатывать и вытягивать в проволоку.

На воздухе он окисляется, приобретая голубовато-серую окраску. Это объясняется образованием на поверхности слоя основного карбоната цинка  $Zn_2(OH)_2CO_3$ . Этот слой предохраняет металл от дальнейшей коррозии. Поэтому для предотвращения коррозии других металлов их гальванизируют цинком.

Порошок металлического цинка воспламеняется на влажном воздухе, в форме слитка цинк начинает гореть лишь при температуре выше 500 °С. При горении, плавлении или нагревании металла или его сплавов выше 500 °С цинк испаряется с образованием мелких частиц оксида цинка со средним диаметром 1 мкм. При охлаждении частицы быстро осаждаются хлопьями.

Цинк имеет сравнительно невысокую тепло- и электропроводность.

**Соединения.** Цинк химически активный металл. Он легко взаимодействует с кислотами-неокислителями. При этом выделяется водород и образуются соли цинка. Он также растворяется в сильных щелочах с образованием цинкат-иона.

Цинк реагирует с кислородом, особенно при нагревании, образуя оксид цинка. Он также вступает в прямые реакции с галогенами, серой и другими неметаллами.

Цинк нельзя отнести к переходным металлам, так как он имеет полностью заполненную 3d-электронную оболочку, но, так же, как и медь, и другие переходные металлы, он имеет тенденцию к образованию прочных комплексов с органическими лигандами.

Цинк образует несколько сплавов. Наиболее известной и важной является латунь. Этот сплав производится и используется человечеством более 2 000 лет и до сих пор не теряет своего значения. Бронза также содержит малые количества цинка.

**Распространение.** Цинк относится к широко распространенным элементам: его содержание в земной коре составляет примерно 0,02 %. Он встречается в природе в виде сульфида (сфалерита), карбоната, оксида и силиката (каламина) в сочетании со многими видами минералов.

Сфалерит – основной минерал цинка и источник получения не менее 90 % металлического цинка. В качестве примесей сфалерит содер-

жит железо и кадмий. Этому минералу практически всегда сопутствует галенит (сульфид свинца).

Иногда сфалерит встречается также в сочетании с полисульфидными рудами, содержащими медь или другие неблагородные металлы. Мировая добыча цинка составляет 5 190 тыс. т, из которых 739 тыс. т приходится на долю Японии, 495 тыс. т – Канады, 372 тыс. т – США и 259 тыс. т – Австралии.

**Извлечение.** Цинковую руду дробят, размалывают и затем дополнительно обогащают путем флотации, получая концентраты с 50-60%-ным содержанием металла. При этом стараются также отделить свинцовые, медные и другие минералы, которые получают параллельно в виде отдельных концентратов.

Затем цинковые концентраты подвергают обжигу для удаления серы и улучшения их физических характеристик. Полученный продукт очищают далее при помощи переплавки, электролитическим способом или путем дистилляции. При переплавке достигается сравнительно невысокая степень очистки, и металл пригоден лишь для гальванического покрытия (цинкования), распыления, обжига и окрашивания. Электролитическая очистка и дистилляция дают высокочистый цинк (99,99 %), идущий на получение сплавов и литье под давлением.

**Применение.** В течение многих веков цинк использовался главным образом для получения латуни. Этот сплав в больших количествах производился в Индии и Китае.

В настоящее время латунь также имеет большое значение и используется для изготовления кухонной утвари и оборудования пищевых предприятий. Однако с появлением новых видов оборудования использование латуни в кулинарных целях значительно сократилось. Исключение составляют Ближний Восток и некоторые районы Азии.

Цинк используется для предохранения железа и других металлов от воздушной и водной коррозии. Цинковое покрытие наносится различными способами на поверхность защищаемого металла. Поверхностный цинковый слой корродирует и образует защитную пленку основного карбоната цинка.

Цинк также предохраняет и менее активные металлы, такие, как железо, за счет того, что он более активный и легче корродирует. Половина производимого цинка используется в этих целях главным образом в автомобильной промышленности.

Оксид цинка широко используется при производстве резин и белого пигмента, а также для производства батареек.

Цинк применяется в фармацевтической промышленности как добавка в мази, шампуни и другие препараты.

Соединения цинка используются при изготовлении некоторых видов картона.

Являясь анодом по отношению к железу и другим конструкционным металлам, за исключением алюминия и магния, цинк, нанесенный на их поверхность, корродирует в первую очередь, сохраняя изделие от разрушения. Это свойство цинка используется, например, для катодной защиты корпусов судов, подземных цистерн и там, где листовой цинк играет роль анода.

Металлический цинк применяют при производстве пресс-форм для отливки деталей в автомобильной и электротехнической промышленности и при изготовлении облегченных металлообрабатывающих станков, скобяных изделий и игрушек, а также изделий галантерейной промышленности.

Листовой цинк, получаемый на прокатных станах, используется в качестве кровельного материала, для изготовления наличников, контейнеров для сухих аккумуляторных батарей, фотогравировальных пластин и т.д.

**Метаболизм и токсическое действие.** Цинк является весьма важным для жизнедеятельности человека микроэлементом. Он входит в состав металлоферментов, играющих важную роль в метаболизме нуклеиновых кислот и синтезе белка.

К наиболее характерным признакам хронической цинковой недостаточности в организме человека относятся замедление роста, гипогонадизм у мужчин, кожные изменения, плохой аппетит, торможение умственной деятельности и замедленное заживление ран.

**Поступление в организм.** Поглощение цинка из белка животного происхождения происходит в организме быстрее, чем из растительных белковых продуктов. Содержимое растений связывает цинк, переводя его в неусваиваемую организмом форму. На основании этого пришли к выводу, что степень усвоения металла зависит от присутствия в пищевых продуктах лигандов, связывающих цинк и способствующих всасыванию. Наличием таких лигандов объясняется большая доступность цинка, содержащегося в женском молоке, чем в коровьем.

Всасыванию цинка препятствуют также содержащиеся в растительных продуктах гемицеллюлоза, медь и фосфат. Существует недостаточность цинка в организме у населения тех стран, в которых основным источником потребляемого белка являются хлебные злаки.

В организме взрослого человека содержится 2-3 г цинка; большая часть его сосредоточена в костях и коже. Уровень цинка наиболее высок в сперме, предстательной железе, эритроцитах, печени, мозгу, коже. Достаточно высока его концентрация в костях и волосах.

**Транспортирование, распределение.** Цинк всасывается в верхних отделах кишечника при участии транспортного белка, входящего в состав поджелудочного сока.



Степень всасывания цинка в желудочно-кишечном тракте зависит от ряда факторов и может быть различной. Может абсорбироваться от 10 до 90 % поступившего в организм цинка, в среднем 20-30 %. Этот процесс зависит от содержания цинка в организме. Кроме того, на абсорбцию цинка оказывают влияние некоторые компоненты пищи, такие, как фитиновая кислота, кальций, а также пищевые волокна. Употребление в пищу большого количества пшеничного хлеба из муки грубого помола, содержащей все названные компоненты, приводит к значительному снижению абсорбции цинка. Это может привести к появлению выраженных симптомов недостаточности цинка. По некоторым данным, при всасывании цинка и кадмия наблюдается их конкуренция.

Абсорбция цинка в слизистой оболочке происходит за счет его связывания с низкомолекулярными лигандами, которые выделяет поджелудочная железа. Всасывание цинка в кишечнике, возможно, зависит от содержания металлотионина, который удерживает избыток цинка в клетках слизистой.

Абсорбированный цинк быстро накапливается в печени, поджелудочной железе, селезенке и почках.

Наиболее высокая концентрация цинка в предстательной железе, где может содержаться до 100 мг/кг цинка, а также в глазах. В других органах и мышцах содержание цинка около 25-50 мг/кг. Металл накапливается в волосах и ногтях. Концентрация цинка в плазме составляет около 1 мг/л.

Цинк выводится в основном с фекалиями. В них содержится как неабсорбированный металл, так и выделенный в кишечник поджелудочной железой. Лишь небольшая часть выводимого цинка обнаруживается в моче и немного металла выводится с потом.

**Механизм действия.** Молекулярные механизмы действия цинка связаны с его участием в построении и функционировании многих ферментов, число которых достигает 200.

У человека цинк обнаружен в составе карбоангидразы, алкогольдегидрогеназы, щелочной фосфатазы, карбоксипептидазы, РНК-полимеразы, в факторах транскрипции оксидоредуктаз, трансфераз, лиаз, гидролаз, изомераз, цитозольной формы супероксиддисмугазы.

Цинк выступает как активатор ряда ферментов, а также образует комплексы с некоторыми органическими соединениями неферментативной природы, в частности, с нуклеиновыми кислотами, ответственными за хранение и передачу наследственной информации.

Цинк участвует в ряде важных биологических процессов, особенно ферментативных. Из ферментов, в состав которых входит цинк, наиболее значительную роль играет карбоангидраза. Этот фермент участвует в переносе  $\text{CO}_2$  кровью и его высвобождении в легких.

Цинксодержащие ферменты встречаются во всех шести группах ферментов, установленных Комиссией по номенклатуре ферментов Международного биохимического союза. К таким ферментам относятся

полимеразы нуклеиновых кислот, лактат-, алькоголь- и ретинол-(витамин А) дегидрогеназы, а также некоторые фосфатазы, протеазы и др.

Дефицит цинка проявляется в различных симптомах, связанных с нарушением функций указанных ферментов. Важную роль металл играет и в биологических структурах. Цинк участвует в процессах, происходящих в  $\beta$ -клетках островков поджелудочной железы, где он стабилизирует молекулу инсулина. Цинк воздействует на сосудистую оболочку глаза, связывая сетчатку.

Выявлена роль цинка в процессах биосинтеза белка и нуклеиновых кислот, построении и регуляции свойств мембран клеток и субклеточных единиц, процессе восстановления ретинола в сетчатке. Микроэлемент входит в структуру активного гормона вилочковой железы тимулина.

В крови цинк циркулирует в связанном с белками виде: 30-40 % металла прочно удерживается  $\alpha_2$ -макроглобулином, остальная часть образует рыхлый комплекс с альбуминами, биологическая роль цинка определяется его необходимостью для нормального роста, развития и полового созревания, поддержания репродуктивной функции и адекватного функционирования иммунной системы, обеспечения нормального кроветворения, вкуса и обоняния, процессов заживления, репарации ран и др.

Установлено участие цинка в формировании иммунитета и поддержании функции мужских половых желез (он является составной частью мужского полового гормона дигидрокситестостерона). Вероятно, поэтому в наибольшем количестве он содержится в тканях тестикул и шишковидной железы, которая имеет прямое отношение к реализации сексуальной функции мужчин и женщин.

**Опасности.** Цинк относится к минеральным антиоксидантам, липотропным факторам, участвующим вместе с витамином В<sub>6</sub> в образовании ненасыщенных жирных кислот.

Фактором, вызывающим или усугубляющим недостаточность цинка, служит повышенный уровень в рационе питания кальция и фосфора.

Пища с высоким содержанием кислых продуктов также может способствовать отрицательному балансу цинка.

Описано много алиментарных отравлений пищей или напитками, хранившимися в течение 4-48 ч в железной оцинкованной посуде. Чаще всего это была жидкая, кислой реакции пища, способствующая растворению цинка (возможно, и кадмия): клюквенный кисель, квас, пиво, морс, компоты, квашеные или соленые овощи, лимонад, моченые яблоки, кислый борщ, пунш и др. Продукты, послужившие причиной интоксикации, содержали цинка 200-600 мг/кг и более, иногда – 2 500 мг/кг. Признаки интоксикации цинком: тошнота, рвота, боль в животе, диарея. Эти симптомы появляются через 3-10 ч после приема пищи и наблюдаются не более 12-24 ч. В целях профилактики отравлений в России запрещено использование оцинкованной посуды для приготовления

блюд и хранения пищевых продуктов. В оцинкованной посуде разрешается лишь хранение воды.

Антагонисты цинка – медь и кадмий – могут усиливать проявления его дефицита в организме.

Причинами развития недостаточности цинка могут быть следующие: потребление в качестве основного продукта питания бездрожжевого хлеба из муки тонкого помола; относительно низкое потребление мяса и других животных продуктов; кровопотери, вызванные анкилостомидозом и шистосоматозом; интенсивное потоотделение; алкоголизм; тяжелые циррозы печени; синдром недостаточного всасывания; беременность; инфекции; хирургические вмешательства; тяжелые ожоги.

У человека описаны 3 формы недостаточности цинка: острая; хроническая; подострая.

*Острая* форма встречается редко, возникает у больных, находящихся на парентеральном питании. Чаще развиваются хроническая и особенно подострая формы. Последняя, как правило, бессимптомная и выявляется лишь при специальном изучении вкуса и обоняния у обследуемых лиц, а также по содержанию цинка в крови и слюне.

Избыточное поступление с пищей ряда других микроэлементов может стать причиной развития относительной недостаточности цинка. Соотношение цинка и меди в рационе оказывает влияние на метаболизм липидов. При высоком соотношении содержания в рационе цинка и меди (40:1) отмечается значительное повышение уровня холестерина в сыворотке крови.

Показателями обеспеченности организма цинком могут служить его концентрация в сыворотке крови (в норме 700-1200 мкг/дм<sup>3</sup>); волосах (125-225 мкг/г), уровень экскреции с мочой (0,1-0,7 мг/сут). Нарушение вкуса и обоняния является одним из ранних признаков дефицита цинка.

Лица с дефицитом цинка в гораздо большей степени подвержены инфекционным и простудным заболеваниям, так как при этом страдает неспецифический иммунитет (снижена активность лимфоцитов и моноцитов). Ежедневный прием 10 мг цинка, по опубликованным данным, существенно повышает у пожилых лиц активность клеточного иммунитета.

Токсичность цинка невелика. Некоторые соли цинка способны вызывать интоксикацию при попадании в организм перорально, ингаляционным путем, а также через неповрежденную кожу. Установлено, что хлорид цинка может стать причиной кожных язв. Кроме того, ряд соединений цинка пожаро- и взрывоопасны.

Воздействие туманов, состоящих из серной кислоты и сульфата цинка, образующихся при электролитическом получении цинка, вызывает раздражение дыхательных путей и пищеварительной системы, а также приводит к разрушению зубов.

Другую сопутствующую опасность в процессе металлургического производства цинка представляют присутствующие в цинковых рудах

мышьяк, кадмий, марганец, свинец и, возможно, также хром и серебро. Содержащийся в цинке мышьяк при растворении цинка в кислотах или щелочах является источником воздействия мышьяковистого водорода.

В металлургическом производстве цинка, при переработке, сварке и резке гальванизированного или покрытого цинком металла и при плавлении и отливке латуни или бронзы чаще всего следует учитывать опасность воздействия паров оксида цинка, которые вызывают специфический вид лихорадки – литейную.

Ее симптомы включают приступы дрожи, периодически возникающий жар, обильное потоотделение, тошноту, жажду, головную боль, боли в конечностях и чувство изнеможения. Приступы имеют кратковременный характер, и в большинстве случаев через 24 ч с начала их появления наступает полное выздоровление, после чего у пострадавшего может развиваться толерантность.

У женщин, занятых упаковкой оксида цинка, наблюдалось значительное увеличение содержания протопорфиринов в эритроцитах.

Дефицит цинка иногда бывает у беременных женщин вследствие интенсивного перехода его в организм плода. Для синдрома недостаточности цинка при беременности характерны повышенный уровень заболеваемости матерей, аномальные вкусовые ощущения, продление периода беременности, быстрая утомляемость, атоническое кровотечение, что создает повышенный риск для плода.

Недостаточность цинка описана у больных, страдающих синдромом нарушения абсорбции (мальабсорбции). Условия гиперкатаболизма (операции, ожоги, множественные травмы, переломы, сахарный диабет, безбелковое питание, голодание) обычно приводят к гиперцинкурии. Продолжительная гиперцинкурия также может привести к развитию недостаточности цинка в организме. Применение хелатных агентов, таких, как пеницилламины, также может вызвать увеличение ренальной экскреции цинка. В литературе имеются сообщения о развитии недостаточности цинка и гиперцинкурии при длительном введении больным хлортиоцида, глюкогона. Гиперцинкурия часто развивается при синдроме почечной недостаточности. Описаны случаи острого дефицита цинка у больных, находившихся длительное время на полном парентеральном питании (симптомы недостаточности обычно возникают через 5-10 недель после его назначения).

К проявлениям гипоцинкоза относится болезнь Прасада, характеризующаяся низким ростом, даже карликовостью, недостатком полового развития, срастанием эпифизов, огрубевшей кожей, летаргией, плохим аппетитом, увеличением печени и селезенки. Около 3 % подростков, проживающих в сельской местности Ирана и Египта, страдают болезнью Прасада.

Избыток цинка приводит к развитию хронической интоксикации, сопровождающейся анемией, торможением хемотаксиса, фагоцитоза, пиноцитоза, замедлением агрегации тромбоцитов. Повышается риск развития язвенной болезни желудка, панкреатита, могут быть тошнота, рвота. Наблюдаются изменения со стороны нервной системы (сонливость).

**Гигиенические мероприятия.** В настоящее время установлено, что человеку с пищей необходимо получать цинк. Во многих странах существуют рекомендации по суточной норме его потребления.

Недостаточность цинка довольно широко распространена по всему миру.

**Гипоцинкоз** у человека проявляется в задержке физического развития, низкорослости, бесплодии, иммунодефиците, эмоциональном нарушении (раздражительность), депрессии; утрате вкусовых ощущений; нарушении сумеречного зрения; ускоренном развитии атеросклероза и стеатоза печени.

У детей со сниженной вкусовой чувствительностью содержание цинка в волосах меньше, а частота возникновения пониженного уровня цинка в крови (менее  $0,7 \text{ мг/дм}^3$ ) больше, чем у остальных детей.

**Диарея** – одно из первых проявлений недостаточности цинка. Патогенез ее неясен, но лечение препаратами цинка достаточно эффективно (в течение 3-4 дней).

Описаны случаи тяжелой депрессии и попыток самоубийства в группе взрослых, больных вирусным гепатитом с дефицитом цинка.

Нарушение душевного равновесия – частый симптом энтеропатического акродерматита в любом возрасте. Самые тяжелые симптомы острого дефицита цинка проявляются при содержании его в плазме ниже  $3 \text{ мкг/л}$ . Сначала возникают воспалительные процессы на слизистой рта и в носогубной складке. При отсутствии лечения быстро развиваются кожные изменения на лице, особенно в области рта, и конечностях. При введении  $80 \text{ мг}$  сульфата цинка в течение 10 дней все изменения обычно исчезают.

Наиболее четко прослежена взаимосвязь хронического дефицита цинка и нарушений роста у человека. Задержка роста может возникнуть и при непродолжительном остром дефиците цинка в условиях полного парентерального питания, при энтеропатическом акродерматите и серповидно-клеточной анемии. Энтеропатический акродерматит характеризуется экзематозным поражением кожи, нарушением функций лейкоцитов, структуры волос и сопровождается энтеритами. Заболевание возникает в раннем детстве и часто имеет летальный исход. В его основе лежит нарушение абсорбции цинка слизистой кишечника.

Тот факт, что при описанных заболеваниях нарушается всасывание одного только цинка, свидетельствует о специфичности этого процесса для данного элемента. Терапевтическая эффективность ортооксихинолина при энтеропатическом акродерматите объясняется его способностью образовывать с цинком комплексное соединение, заменяющее необходимый для всасывания этого элемента специфический низкомолекулярный лиганд (триметилдиаминоэтан), синтез которого в этом случае нарушен. Другой лиганд (простагландин) обнаружен в составе женского молока, что объясняет его эффективность при лечении акродерматита.

При серповидно-клеточной анемии у мужчин отмечены задержка полового развития и гипогонадизм, для которых характерны отсутствие

вторичных половых признаков, задержка роста, недостаточная масса тела, сухость кожи, сниженный аппетит. Все эти признаки отнесены ко вторичным проявлениям недостаточности цинка. У многих больных серповидно-клеточной анемией возникают незаживающие язвы на ногах. Дополнительное введение цинка в организм производит положительный эффект.

При сахарном диабете, поздних токсикозах беременности и перенашивании плода в связи с повышенной ренальной экскрецией цинка также может возникать вторичный дефицит микроэлемента в организме. Гипоцинкемия и гиперцинкурия наблюдаются при тяжелых ожогах (15-53 % поверхности тела). Гиперцинкурия в этом случае связана с высвобождением цинка из поврежденных клеток.

**Содержание в пищевых продуктах.** Основные источники цинка в пище: мясо, птица, твердые сыры, зерновые, бобовые культуры и некоторые крупы, орехи и креветки. Молоко и молочные продукты бедны этим микроэлементом.

Говядина, свинина, баранина содержат 20-40 мг/кг, рыбопродукты – 15-30 мг/кг и более. В устрицах содержится цинка 60-1000 мг/кг, в молоке – 2-6 мг/л, в яйцах – 15-20 мг/кг, во фруктах и овощах – 5 мг/кг, в картофеле, моркови – около 10 мг/кг.

В вареных овощах количество цинка уменьшается на 30-70 %. В орехах, зерновых (грубого помола) цинка 25-30 мг/кг, а в муке высшего сорта – 5-8 мг/кг.

Все злаки и большинство овощей содержат фитин, связывающий цинк. Поэтому цинк, содержащийся в продуктах животного происхождения, для организма более доступен.

Цинк занимает особое место среди микроэлементов, содержащихся в молоке. Он является необходимым микроэлементом для роста и развития всех форм жизни, так как входит в состав многих ферментов или катализирует ферментативные процессы. Молочные продукты можно рассматривать как хороший источник этого элемента, поскольку они предоставляют цинк в легкоусваиваемой форме.

Цинк в молоке связан в основном с белками, но связь эта достаточно слабая. Цинк легко удаляется при промывании белка (казеина) водой. С фракцией липидов связано только от 3 % до 14 % цинка. На содержание цинка в молоке влияет комплекс факторов, среди которых наибольшее значение имеют климатические условия, состав кормов. Существенное влияние оказывает контакт продуктов с цинксодержащей поверхностью тары и технологического оборудования. В табл. 23 приведены данные по содержанию цинка в товарном молоке разных регионов мира.

Таблица 23

## Содержание цинка в товарном молоке

Страна	Содержание цинка в товарном молоке, мг/кг	Страна	Содержание цинка в товарном молоке, мг/кг
Россия: центральные области Алтай Иркутская область Красноярский край Новосибирская область Саратовская область Тверская область	0,37-0,57	Германия	1,30-4,20
	0,99-1,05	США	2,10-5,50
	0,17-1,92	Финляндия	3,30-4,20
	0,08-0,86	Франция	3,91-5,67
	2,29	Латвия	3,40-3,90
	2,50±0,02	Литва	3,65±0,08
	1,31-3,64		

Среднее содержание цинка в молочных продуктах составляет, мг/кг: молоке – 2,3-5,1; масле – 3,5; сухом цельном молоке – 31; твердом сыре – 28-45; мягком сыре – 3-20.

Рекомендуемый суточный прием цинка для взрослого человека составляет около 15 мг. Токсичный эффект отмечается при приеме более 400 мг/кг массы тела и выражается в воздействии на желудочно-кишечный тракт.

Уровень цинка, обнаруживаемый в молоке и молочных продуктах, значительно ниже токсичного уровня.

Содержание цинка в молоке и молочных продуктах определяют спектрофотометрическими методами или методами пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Цинк присутствует во многих пищевых продуктах и напитках, особенно в продуктах растительного происхождения. При этом концентрации его небольшие.

Наиболее богаты цинком морские продукты. Его содержание в устрицах колеблется от 60 до 1000 мг/кг; в сырой скумбрии – 5 мг/кг, а в традиционном английском рыбном блюде – зажаренной в сухарях камбале – 10 мг/кг.

В мясе также содержится цинк. Так, в сырой постной говядине содержится 33, сырой баранине – 29, сырой свинине – 18 мг/кг цинка. Орехи тоже достаточно богаты цинком: в орехах кешью – 42, соленых жареных земляных орехах – 30 мг/кг.



В овощах и фруктах обычно мало цинка: в сырой зеленой савойской капусте только 3 мг/кг, а в готовой капусте его содержание снижается до 2 мг/кг. В вареном картофеле содержится 2 мг/кг цинка, а в жареном его содержание возрастает до 6 мг/кг. В свежих яблоках и апельсинах цинка содержится соответственно 1 и 2 мг/кг.

Злаки, в которых обычно много цинка, теряют его во время помола. Пшеничная мука грубого помола (без добавок 100 %) содержит 30 мг/кг, а обычная белая мука – только 6 мг/кг металла. Шлифованный рис содержит 13,7 мг/кг цинка, а в неочищенный 16,4 мг/кг.

В молочных продуктах цинка сравнительно мало. В цельном коровьем молоке его содержание колеблется от 2 до 6 мг/дм<sup>3</sup>, в масле – 1,5 мг/кг металла.

По установленным нормам каждый человек ежедневно должен получать 15 мг цинка. Для беременных женщин эта норма увеличивается до 20 мг. Кормящие женщины должны получать на 10 мг больше.

Природная вода содержит обычно 10 мкг/дм<sup>3</sup> цинка, а в водопроводной воде металла может быть значительно больше, что зависит от типа очистных сооружений. В одном из городов США содержание цинка в водопроводной воде составляет 194 мкг/дм<sup>3</sup>. Загрязнение водопроводной воды отстоями, содержащими от 700 до 49000 мг/кг цинка, также может привести к высокому попаданию металла в продукты питания.

СанПиН № 2.3.2. 1280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2.1078-01 предусмотрены следующие ПДК цинка в пищевых продуктах, мг/кг: в молокопродуктах – 5; и овощах, фруктах, соках, напитках – 10, в хлебопродуктах – 5; мясо- и рыбопродуктах – 40.

В пиве и других напитках домашнего приготовления обычно содержится 100 мг/л цинка. Однако случаи хронического отравления цинком, связанные с употреблением таких напитков, не наблюдались.

## 8.2. Олово

Олово известно с древности. Задолго до появления римлян из Галлии в Британии корабли финикийских купцов заходили в порты Корнуэлла за редким и ценным металлом, который кельты добывали на своих рудниках.

Металл, добывавшийся в древних шахтах, в основном сплавляли с медью и получали бронзу. Использовались также сплавы олова со свинцом. С давних пор посуда из олова, чистого или в виде сплавов, использовалась в процессах приготовления и хранения пищи.

**Физико-химические свойства.** Sn (Stannum) олово, порядковый номер олова – 50, а атомная масса – 118,7. Плотность олова колеблется от 5,8 до 7,3 г/см<sup>3</sup>, в зависимости от количественного соотношения его кристаллических модификаций.

Существуют три кристаллические формы олова: серое олово (кубическое), белое металлическое (тетрагональное) и белое ромбическое (хрупкое) олово.

Олово – мягкий, белый, блестящий металл, из которого можно легко получить фольгу, а также скатать трубки, обладает большой коррозионной устойчивостью. Температура плавления – 231,9 °С.

**Соединения.** Олово имеет две степени окисления:  $2^+$  и  $4^+$  – и образует два типа соединений. Наиболее важные неорганические соединения: дихлорид олова, оксид олова, хлорстаннат натрия, пентахлорстаннат натрия, фторид олова и пентафторстаннат натрия.

Металл также образует большое количество органических соединений. Для промышленных целей наибольшее значение имеют алкилолово и фенильные соединения.

**Распространение.** Вплоть до XVIII в. олово получали из Великобритании, Саксонии и Богемии, хотя месторождения олова были широко распространены по всему миру.

Хотя олово в микроколичествах содержится в большинстве почв, в промышленных масштабах его получают в немногих районах земного шара. В настоящее время главные месторождения находятся в Юго-Восточной Азии, Таиланде, Индонезии, КНР, России, Боливии, Нигерии, КНР, Заире и Австралии.

Из минералов, содержащих олово, самым важным в коммерческом отношении является касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), или оловянный камень. Он находится в жилах, тесно связанных с гранитными или кислыми (эруптивными) вулканическими породами, однако 5/6 мировой добычи получают из вторичных аллювиальных отложений, образовавшихся при разложении первичных отложений.

Олово совместно с другими металлами, например, с вольфрамом, присутствует и в других рудах. Извлечь олово из смешанных руд довольно сложно. Это делают в тех случаях, когда другие металлы находятся в больших количествах и затраты на производство окупаются.

Олово является дорогим металлом, высокая стоимость его производства способствовала поиску путей регенерации и повторного использования металла. В настоящее время часть потребностей промышленности в металле удовлетворяется за счет такого «вторичного олова».

**Извлечение.** Методы, используемые при добыче, зависят в основном от расположения месторождений.

Касситерит извлекают главным образом ковшовыми землечерпалками. Их используют также при добыче залежей минералов, содержащих олово, со дна моря или реки. Извлеченный материал подвергают промыванию с использованием осадочной машины и качающегося стола для удаления грязи и мелких отходов.

Концентрат, содержащий 40-50 % олова, после первичной промывки транспортируют к центральной промывающей установке, где его пропускают через осадочную машину, осушитель, сито и магнитный сепаратор, в результате чего содержание олова повышается до 68-72 %.

Концентрат смешивают с древесным углем, который является восстановителем, с известью и кварцем, присутствующими в виде флюсов. Смесь загружают в отражательную печь, в которой происходит восстановление олова при температуре 1000-1200 °С.

Расплавленное олово выпускают и отливают в блоки, которые загружают в печи Зейгера для дальнейшей очистки. Окончательным рафинированием удаляют медь, висмут и железо, в результате чего получают олово 99,9 % чистоты.

Олово сульфидных руд превращают в оксиды, которые потом подвергают восстановлению. Самое чистое олово получают электролитическим рафинированием расплавленного металла.

**Применение.** Металлическое олово используют в виде фольги: при серебрении зеркал и в качестве обертки для шоколада, мыла, табака. Применяют для производства складных трубок в фармацевтической и косметической промышленности. Благодаря устойчивости к коррозии олово идет для покрытия металлов.

**Белая жесть** представляет собой лист железа или стали, который был покрыт тонким слоем олова при погружении его в ванну с расплавленным металлом. Белую жесть используют главным образом для производства домашней посуды, емкостей для консервирования пищи и напитков, а также для декоративных целей.

**Матовая жесть** представляет собой лист железа или стали, покрытый сплавом «свинец-олово», содержащим 85 % свинца и 15 % олова. Ее применяют в основном в качестве кровельного материала.

**Рефлекторный сплав** представляет собой сплав олова и меди, содержащий от 33 до 50 % олова, который полируется до высокой степени отражения. Его используют как покрытия, наносимые электроосаждением, для придания блеска серебряным и аналогичным изделиям, а также при производстве зеркал для телескопов. Расплавленное олово годится для изготовления оконного стекла.

Важной особенностью олова является его способность образовывать сплавы с другими металлами. Сплав олова со свинцом, известный как мягкий припой, широко применяют для соединения металлов и сплавов в автомобильной, электротехнической и других отраслях промышленности, а также как наполнитель при окончательной отделке автомобильных корпусов.

Олово входит в состав большого количества сплавов с цветными металлами: фосфористая бронза, легкая латунь, пушечная бронза, высокопрочная латунь, марганцевая бронза, сплавы для матриц, подшипников (бabbитов), типографский металл и сплавы олова со свинцом.

Сплав олова с ниобием является сверхпроводящим и используется при изготовлении мощных электромагнитов.

Свыше 50 % добываемого в мире олова идет на производство покрытий. Оловянные покрытия получают путем горячего лужения или погружения, а также путем гальванизации.

При горячем лужении чистое олово или олово, содержащее в виде флюса другие металлы, например, свинец, расплавляют и покрывают стальные, железные, медные и другие поверхности. Эта нетрудная процедура раньше широко применялась для восстановления поврежденных поверхностей оловянной кухонной утвари на крупных пищевых предприятиях.

Таким способом могут быть получены очень тонкие оловянные покрытия. Эти покрытия коррозионно устойчивы, а также их легко паять, поэтому они широко используются для изготовления тары для пищевых продуктов. При производстве консервных банок в огромных количествах используются мягкие стали с гальваническим покрытием.

Во многих отраслях промышленности применяют различные сплавы олова, например бронзы разных типов. Сплавы олова с сурьмой, медью и другими металлами используют как декоративные материалы.

Около 5 % добываемого олова потребляется химической и смежными отраслями промышленности: при производстве стекла и эмалей; как восстановитель в химических процессах; при крашении и набивке тканей. Некоторые неорганические соединения олова находят применение в фармацевтической промышленности.

Особенно широко его используют при производстве зубных паст. Это объясняется тем, что олово предотвращает кариес. Органические соединения олова используют в качестве стабилизаторов при производстве красителей для поливинилхлоридных пластмасс и хлорированной резины.

Трифенилолово и его производные используются в качестве фунгицидов, инсектицидов, а также противоглистных средств для домашних животных.

**Поступление в организм.** При пероральном поступлении в кишечнике всасывается лишь 1 % олова, содержащегося в пище.

При пероральном поступлении больших количеств олова возможны негативное воздействие его на активность пищеварительных ферментов и даже острая интоксикация.

О хроническом действии олова сведения неоднозначны. Добавка к корму крыс олова из расчета 25 мг/кг массы тела в течение 12 мес не вызывает интоксикации, а длительное введение крысам олова с водой в дозе 0,25 мг/кг массы тела не обуславливает заметного токсикоза, но снижает продолжительность жизни самок. Отмечена слабая токсичность олова при длительном поступлении.

**Транспортирование и распределение.** Абсорбция олова из съеденных пищевых продуктов весьма ограничена. Эксперименты, проведенные на животных и людях, показали, что в желудочно-кишечном тракте всасывается лишь 1 % содержащегося в пище олова. Уровень абсорбции для различных химических форм неорганического олова различен. Так, абсорбция  $\text{Sn}^{2+}$  в 4 раза превосходит абсорбцию  $\text{Sn}^{4+}$ .

Абсорбированное олово быстро выводится, однако небольшое количество металла все же остается в организме. Задержавшееся в организме олово осаждается в почках, печени, костях и в небольшом количестве в мягких тканях. Наибольшее количество олова откладывается в скелете.

Полупериод биологического распада олова примерно 100 дней. Олово выводится в основном с мочой, но некоторая его часть выводится с желчью.

**Опасности.** В ряде стран ПДК олова в консервированных продуктах установлена 200-250 мг/кг. Неорганические соединения олова малотоксичны, органические – более токсичны.

Для человека при однократном поступлении токсична доза олова 300-500 мг. У некоторых людей она вызывает явления острого гастрита (тошноту, рвоту и др.).

На конечной стадии обогащения касситеритного концентрата и при обжиге сульфидных руд выделяется диоксид серы. Когда неочищенное расплавленное олово отделяется от примесей при рафинировании, диоксид серы и сульфид олова представляют опасность. Это происходит из-за повышенной температуры в помещении, и поэтому возможно тепловое истощение работающих.

Вдыхание пыли оксида олова без примеси оксида кремния приводит к доброкачественному узелковому пневмокониозу без легочной недостаточности. Радиологическая картина сходна с баритозом. Этот доброкачественный пневмокониоз был назван станнозом.

Порошок олова умеренно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Он способен к возгоранию и сильно реагирует с окислителями, кислотами, порошком серы и некоторыми препаратами для тушения огня, такими, как порошок бикарбоната и диоксид углерода.

Олово, попавшее в организм в малых количествах, не является токсичным, поэтому белую жемчужину широко используют при консервировании в пищевой промышленности.

Высокая концентрация олова в пище может привести к острому отравлению. Показано, что для человека токсичная доза олова составляет 5-7 мг/кг массы тела. После употребления пищи с содержанием олова 250 мг/кг возникают тошнота, рвота и другие симптомы отравления.

Смертельная доза порошка олова при внутривенном введении составляет около 100 мг/кг массы тела, введение внутрь значительных количеств его может вызвать рвоту, но не постоянную интоксикацию.

Вероятно, что человек может ежедневно потреблять олово в количестве 800-1 000 мг. Вероятность абсорбции металлического олова и его неорганических солей через пищевой тракт мала.

Ряд сплавов олова может нанести вред здоровью (особенно при высоких температурах) из-за свойств металлов, присутствующих в этих сплавах (например, свинец, цинк, марганец и т.п.).

В некоторых странах предельно допустимая концентрация олова установлена в количестве 250 мг/кг. Были высказаны опасения, что такая концентрация не обеспечивает достаточной безопасности, так как, по мнению ряда токсикологов, человек весом 70 кг после употребления 1 кг такой пищи получит избыточное количество олова.

**Содержание в пищевых продуктах.** Главным источником загрязнения оловом пищевых продуктов являются покрытия тары.

Переход олова (и примеси к нему – свинца) из покрытия в пищевые продукты зависит от природы пищевого продукта (наличие в нем органических кислот, нитратов и окислителей усиливает растворимость олова), длительности и температуры хранения (до 20 °С олово растворяется медленно), а также наличия защитного лакового покрытия. Последнее в настоящее время применяется в консервных банках.

Максимальная растворимость олова при pH 4. После 2 лет хранения при температуре до 20 °С в консервы «Горошек зеленый консервированный» перешло небольшое количество олова, а после хранения при 37 °С – около 1 000 мг/кг.

Даже в банках с лаковым покрытием в зависимости от вида консервированного продукта наблюдается частичный переход в него олова. Так, консервы «Черная смородина» после хранения содержали олова 160 мг/кг, свинца – 10 мг/кг, железа – 2 600 мг/кг, а консервы «Ревень» – 30, 0,3 и 24 мг/кг соответственно.

В консервированных продуктах при соблюдении всех регламентов и установленных сроков хранения олова содержится 20-175 мг/кг.

В консервах, хранившихся 15 лет, обнаружено олова 600-800 мг/кг. Однако следует учесть, что после вскрытия банки под действием кислорода и влаги воздуха олово быстро растворяется и концентрация его возрастает. За 3-4 дня содержание олова в консервированном компоте увеличилось с 65 до 200 мг/кг.

Повышенная концентрация олова в продуктах придает им неприятный металлический привкус, изменяет окраску (например, сладких и кислых вишневых компотов вследствие образования фиолетово-голубых соединений).

Содержание олова в пищевых продуктах нормируется еще и в связи с тем, что в нем почти всегда имеется примесь свинца. Не исключено также образование при взаимодействии с содержимым банки более токсичных органических соединений олова.

Несмотря на широкое использование баночных консервов, случаи отравления людей оловом единичны. В ФРГ описан случай массового

отравления консервированными персиками. При их изготовлении использовалась вода, содержащая  $300 \text{ мг/дм}^3$  нитратов, способствующих растворению олова. В консервах содержалось. –  $100 \text{ мг/кг}$  олова (в контрольных –  $44\text{--}87 \text{ мг/кг}$ ).

СанПиН № 2.3.2. 280-03 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевой продукции», дополнения и изменения № 2 к СанПиН 2.3.2.1078-01 предусмотрены следующие ПДК олова в консервах,  $\text{мг/кг}$ : в молочных продуктах, фруктах, соках, напитках, мясных, рыбных и овощных консервах – 200.

В России допускается следующее содержание олова,  $\text{мг/кг}$ : в продуктах из сухого молока для питания детей (готовых к употреблению) – 2,5; фруктовых пюре, готовых блюдах, молоке – 10; продуктах питания для детей в стеклянной таре – 25; стерилизованных продуктах в стеклянной таре – 30; стерилизованных компотах, грибах и овощах в стеклянной таре, кондитерских изделиях – 50, сливовом повидле – 60, сухом и сгущенном молоке, джеме, овощных консервах в банках из белой жести – 100, консервах из рыбы, мяса, фруктов в банках из белой жести, томат-пюре, сухофруктах, сушеных овощах – 200; в напитках – 5; в фруктовых и овощных соках с мякотью – 50; фруктовых концентрированных соках, напитках, сиропах, лимонадах в таре из белой жести – 100. В остальных продуктах –  $25 \text{ мг/кг}$ .

Обычно содержание олова в пище и напитках довольно низкое. Случаи повышенного содержания металла можно объяснить контактом с луженой кухонной посудой или в некоторых случаях с упаковкой из хлорвинила.

В отсутствие внешних загрязнений основная часть хлебных злаков, овощей и мяса содержит олова до  $1 \text{ мг/кг}$ . Распределение металла в пищевом продукте может быть неодинаковым. Олова содержится в пшеничной муке  $1,2 \text{ мг/кг}$ , пшеничных отрубях –  $1,6 \text{ мг/кг}$ .

В Великобритании взрослый человек ежедневно при нормальном питании поглощает  $187 \text{ мкг}$  олова. Длительное изучение группы людей, употреблявших пищу с повышенным содержанием металла, показало, что в их организм ежедневно попадает от  $1,5$  до  $3,8 \text{ мг}$  олова.

Если продукты хранятся при высокой температуре в присутствии нитратов, то поглощение пищей олова из упаковочных материалов возрастает. Загрязнение пищи оловом может происходить и в результате использования солей олова в качестве добавок. Ионы двухвалентного олова предотвращают переход других металлов в пищу при хранении ее в металлической упаковке. Ионы двухвалентного олова поддерживают также постоянный уровень аскорбиновой кислоты в пище.

Пищевые продукты и напитки содержат олова до  $1 \text{ мг/кг}$ , и лишь в отдельных случаях – до  $2 \text{ мг/кг}$ .

Небольшое количество олова содержится в питьевой воде. В результате использования бронзовых деталей концентрация олова в воде может превысить  $1 \text{ мкг/л}$ . Однако в отсутствии загрязнения речной или родниковой воды при использовании в сельском хозяйстве сточных вод



промышленных предприятий вероятность попадания значительных количеств металла в водопроводную воду невелика.

Люди на протяжении многих лет используют оловянные изделия при домашнем и промышленном приготовлении пищи, и до сих пор было зафиксировано мало случаев отравления оловом, что свидетельствует о низкой токсичности металла. Олово практически полностью подходит для любых пищевых целей, с которыми приходится сталкиваться потребителю.

### 8.3. Алюминий

В природе обычно встречается в виде силикатов. Несмотря на богатые залежи, добыча алюминия стала возможна только с развитием техники и энергетики. Металл был выделен лишь в 1825 г. Впервые он был представлен на Парижской выставке в 1855 г. Но даже после разработки электролитического метода получения он не находил широкого применения в промышленности.

Дальнейший прогресс металлургической техники позволил проводить выплавку, прокат и сварку алюминия, в результате чего появилась возможность использовать особые свойства металла в различных отраслях промышленности. Особенно ценятся его коррозионная устойчивость и нетоксичность. Поэтому алюминиевая кухонная утварь, а также консервные банки и емкости для пищи быстро нашли применение.

Еще в 30-х годах алюминий не имел большого значения, и его производили меньше 10 тыс. т. Рост производства алюминия в 3 раза превышает рост производства всех других металлов.

**Физико-химические свойства.** Алюминий Al, порядковый номер алюминия – 13, атомная масса – 27. Это легкий металл с плотностью  $2,7 \text{ г/см}^3$ , температура плавления алюминия –  $660^\circ\text{C}$ . Мягкий и ковкий, серебристо-белый металл с высокой электро- и теплопроводностью. Металл очень устойчив к коррозии, его сплавы менее устойчивы.

**Соединения.** Наиболее распространенными неорганическими соединениями алюминия являются оксид, гидроксид, сульфат, фторид и хлорид. Он также образует некоторые сильнореакционные неорганические соединения, способные воспламениться на воздухе.

**Распространение.** Алюминий – наиболее распространенный металл в земной коре, где он встречается только в виде соединений с кислородом, фтором, кремнием и другими элементами. Самый распространенный металл в литосфере, он составляет 8 % земной коры.

Промышленные месторождения бокситов, главным образом, гиббсита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и бемита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), находятся в Австралии, Гайане, Франции, Бразилии, Гане, Гвинее, Венгрии, на Ямайке, Суринаме.

Мировое производство бокситов в 1979 г. превысило 85 млн т. Для получения глинозема предпочтительнее использовать гиббсит, так как он лучше растворим в растворах едкого натра, чем бемит.

**Извлечение.** Алюминий содержится в глинах и горных породах в виде алюмосиликатов и гидроксида алюминия, а также в почвах в виде различных соединений. Однако в промышленности алюминий получают из бокситных руд (гидратированный оксид алюминия) и криолита (натрий-алюминий фторид).

Производство алюминия включает две основные стадии:

1. Рафинирование – получение глинозема из бокситов под действием концентрированного раствора едкого натра при высокой температуре и под давлением (метод Байера). Образующийся при этом гидрат кристаллизуют и прокаливают в печи до оксида.

2. Электролитическое восстановление глинозема до свободного металла в расплаве криолита с использованием угольных электродов.

В будущем алюминий можно будет получать прямым восстановлением из руды или химической обработкой глинозема.

**Применение.** Для пищевой промышленности наибольший интерес представляет бентонит, или природный гидратированный алюмосиликат. Он, в частности, используется как осветлитель при производстве пива.

Уровень использования алюминия во много раз больше, чем других технологических металлов. Это объясняется его разнообразными свойствами: легкостью, электропроводностью и коррозионной устойчивостью.

Алюминий широко используется в промышленности, причем в большем объеме, чем другие цветные металлы. Он образует сплавы со многими элементами, в том числе с медью, цинком, кремнием, магнием, марганцем и никелем.

Специальные сплавы алюминия могут содержать небольшие количества хрома, свинца, висмута, титана, циркония и ванадия. Из слитков алюминия и его сплавов изготавливают изделия штампованием, обработкой прокатом, ковкой, литьем, вальцеванием, протяжкой в проволоку.

Готовую продукцию используют в судостроении (элементы трюмных и надпалубных сооружений), электротехнической промышленности (проволока, кабели), строительстве (дверные и оконные рамы, кровля, декорирование), авиастроении (корпуса и обшивка самолетов и др.), автомобильной промышленности (кузова автомобилей, поршни рабочих цилиндров), для изготовления бытовых приборов и отделки служебных помещений, в ювелирном деле.

Из листового алюминия изготавливают контейнеры для напитков и пищевых продуктов. Алюминиевая фольга – упаковочный материал. Тонкоизмельченный алюминий используют в производстве красок и

пиротехнике. Поверхности изделий из алюминия часто придают защитное или декоративное покрытие анодированием.

В пищевой промышленности соединения алюминия применяют в качестве пищевых добавок и в других целях.

При очистке воды для седиментации частиц используют сульфат алюминия.

Оксид алюминия широко используют при изготовлении огнеупорных строительных материалов, керамики, зубной пасты, пищевых добавок и т.д. Некоторые соединений алюминия применяются в фармацевтических и терапевтических препаратах. Их, например, используют для предотвращения гиперфосфатемии при заболеваниях почек, как средство от пота и для других целей.

**Метаболизм и токсическое действие.** Алюминий не причисляют к биомикроэлементам.

**Транспортирование и распределение.** Данные по абсорбции и метаболизму алюминия получены в основном при изучении больных с почечной недостаточностью, принимавших оксид алюминия как лекарство против гиперфосфатемии.

В желудочно-кишечном тракте образуется нерастворимое соединение алюминия с фосфором, что уменьшает избыточную абсорбцию фосфатов. Есть данные, что около 15 % алюминия при этом всасывается.

Алюминий обнаружен во всех нормально функционирующих органах и тканях человеческого организма. Поглощение металла и его распределение по всему организму является нормальным процессом. У крыс, которых кормили пищей с повышенным содержанием алюминия, концентрация металла в печени, мозгу, яичках и крови оказалась также повышенной.

Наибольшее количество экскретируемого из организма алюминия обнаруживают в фекалиях. Экскреция алюминия с мочой невелика.

**Опасности.** Наибольшую опасность представляют стадии выплавки и рафинирования алюминия. Однако опасными могут быть и любые другие процессы.

**Добыча.** Хотя в литературе время от времени появляются сведения о так называемой «бокситовой пневмонии», убедительно продемонстрировано, что возникновение такой болезни маловероятно. Следует лишь учитывать, что в бокситах может присутствовать в свободном виде кристаллический диоксид кремния.

**Рафинирование.** Едкий натр, используемый в этом процессе, может вызывать ожоги кожи и глаз. Кроме того, серьезную опасность для органов слуха представляет работа с отбойными молотками при сбивании накипи со сборников.

**Электролитическое восстановление.** Рабочим, занятым на этой операции, грозят ожоги кожи и глаз при попадании на них расплавлен-

ного металла или криолита, а также при воздействии паров плавиковой кислоты. Электролитические печи могут выбрасывать большие количества фторидной пыли и глинозема. Фторсодержащие газы, дымы и пыль, выделяющиеся при использовании криолитового флюса, представляют опасность для рабочих, населения и окружающей среды.

У детей, живущих поблизости от алюминиевых заводов с недостаточным контролем за очисткой отходов производства, отмечена различная степень разрушения коренных зубов, если они подвергаются воздействию фторидов в период роста.

При недостаточной степени очистки отходов и эксплуатации печей, выпущенных до 1950 г., у рабочих наблюдаются различные стадии костного флюороза. На первой стадии происходит только увеличение плотности костей, в особенности позвоночника и таза. При дальнейшем накоплении фторидов в организме наблюдается отвердение связок тазобедренных суставов. И наконец, в случае предельных доз или длительного воздействия происходит отвердение позвоночника и других суставов. Последняя стадия флюороза в ее крайней форме встречается лишь у рабочих предприятий по обработке криолита.

У персонала алюминиевых заводов прогрессивных стадий этой болезни практически не бывает. Более того, незначительные изменения в строении костей и суставов, хоть и фиксируются на рентгеновских снимках, не вызывают деформации или нарушения обмена веществ в костной ткани.

Соответствующий контроль за условиями работы и вентиляцией производственных помещений является мерой предотвращения появления таких изменений даже у рабочих, имеющих стаж работы у электролитических ванн 25-40 лет.

При замене анодов и других операциях, выполняемых в непосредственной близости от расплавленного криолита и алюминия, расход энергии у рабочих достигает временами более 300 ккал/ч. Это может привести к нарушению терморегуляции организма, особенно при жаркой погоде. При работе в таких тяжелых условиях к различного типа нарушениям терморегуляции особенно склонны лица, плохо переносящие жару, потребляющие недостаточное количество соли и с ослабленным недомоганием или недавно перенесенной болезнью. Нарушение терморегуляции нередко наблюдается у рабочих, имеющих особую предрасположенность (например, страдающих алкоголизмом).

У операторов электролитических ванн Содерберга при вдыхании паров и частиц битума может происходить отравление полициклическими ароматическими соединениями, что связано с повышенным риском заболевания раком легких. Аналогичному риску подвергаются рабочие предприятий по производству угольных электродов, занятые на операции нагревания смеси кокса с дегтем. Но после обжига в течение нескольких дней при температуре около 1200 °С эти канцерогенные соединения практически полностью выгорают или улетучиваются из

электродов. Поэтому при работе у электролитических ванн с предварительно прокаленными электродами опасность возникновения злокачественных опухолей в легких не столь велика.

Отбойные молотки, используемые для разрушения твердой корки электролита, создают в помещениях, прилегающих к печам, шум, уровень которого достигает 100 дБ. Последовательно соединенные электрические печи питаются от источников с низким напряжением и большой силой тока. Поэтому риск получения электротравм в этом случае незначителен. Однако он существует в помещениях силовой подстанции и местах соединения сети высокого напряжения с сетью питания печей, особенно при питании от сети постоянного тока. При низкотемпературном процессе выплавки алюминия возникает возможность ожогов расплавленным металлом или флюсом.

*Производство электродов.* При соприкосновении с парами битума на коже может появиться эритема, причем воздействие солнечного света повышает чувствительность кожи. При недостаточном соблюдении мер личной гигиены у рабочих, занятых на производстве электродов, могут возникнуть эпителиоматы. Однако после лечения или смены места работы поражения кожи исчезают. При изготовлении электродов выделяется большое количество угольной и битумной пыли. Периодически появляются сообщения о заболевании рабочих простым пневмокониозом с локальной эмфиземой, осложненным при серьезном поражении или в случае запущенной болезни тяжелым фиброзным повреждением.

*Порошкообразный алюминий.* Алюминий, измельченный в порошок, который используют в пиротехнических составах и для изготовления красок, легко воспламеняется. Поэтому при его использовании в обязательном порядке необходимо принимать противопожарные меры. Пиротехнический эффект алюминиевого порошка тем сильнее, чем он тоньше. Поэтому металлический алюминий для пиротехники подвергают двойному измельчению. Получаемый при этом порошок гораздо тоньше по сравнению с чешуйчатым, используемым в качестве пигмента для красок. Поэтому случаи заболевания легочным фиброзом встречаются только у рабочих, которым приходится вдыхать пиротехнический порошок. Для этой болезни принят термин «алюминоз».

*Гигиенические мероприятия.* Все рабочие, занятые на операции рафинирования глинозема, должны быть хорошо информированы об опасности работы с щелочью. В цехе необходимо установить емкости с проточной водой для промывки глаз, а также обеспечить инструктаж по их использованию.

Рабочие должны иметь средства индивидуальной защиты: очки, перчатки, фартуки и сапоги. В раздевалках необходимо установить душевые установки и двойные шкафы для хранения рабочей и личной одежды. Всем рабочим рекомендуется принимать душ после смены.

Персонал, работающий у печей и с угольными электродами, должен иметь козырьки, противогазы, рукавицы, фартуки, нарукавники и гетры для защиты от ожогов, пыли и паров.

Рабочих, занятых в низкотемпературном процессе выплавки алюминия, обеспечивают специальными перчатками и костюмами для защиты от паров соляной кислоты, выделяющихся в начале процесса в электролитической ванне. Хорошую защиту от этих паров обеспечивает шерсть. Противогазы с фильтрами из активного угля и маски, импрегнированные оксидом алюминия, обеспечивают достаточную защиту от битума и паров фтора. Для защиты от угольной пыли необходимы противопылевые маски.

Цехи, где производят угольные электроды, должны иметь вытяжную вентиляцию с рукавными фильтрами. Необходимо регулярно проводить контроль за содержанием пыли в воздухе. Рабочие, подвергающиеся воздействию пыли, должны проходить периодические флюорографические обследования, а при необходимости и медицинский осмотр.

Транспортировка битума по возможности должна быть механизирована. Для его подвоза в жидком состоянии можно использовать нагретые железнодорожные цистерны, откуда он автоматически перекачивается в нагретые резервуары. Целесообразно регулярно проводить осмотры кожи с целью своевременного выявления эритемы, эпителиоматы и дерматита. Дополнительную защиту кожи можно обеспечить, применяя защитный альгиновый крем.

Рабочим горячих цехов в жаркую погоду следует увеличить потребление жидкости и обильно подсаливать пищу. Их также нужно научить распознавать начальные признаки перегревания организма и принимать необходимые меры профилактики.

Персонал, работающий при повышенном уровне шума, должен иметь средства защиты органа слуха (вкладыши для ушей, которые пропускают низкочастотный звук и тем самым позволяют слышать распоряжения, но уменьшают пропускание высокочастотных звуков). Кроме того, рабочие должны проходить регулярные аудиометрические обследования с целью выявления потери слуха. И, наконец, их следует обучать мерам по оказанию помощи рабочим, получившим электротравмы.

Для получения сплавов очищенный алюминий расплавляют в печи, и к расплаву добавляют определенное количество композиции, способствующей повышению твердости сплава. Она состоит из металлического алюминия, содержащего определенное количество марганца, кремния, цинка, магния или других металлов. Смесь перемешивают и полурасплавленной доставляют в другую печь, где проводят дегазацию пропусканием хлора через металл или добавлением к нему твердого гексахлорэтана. Выделяющиеся при этом газы (хлор, водород и хлористый водород) необходимо откачать и поглотить для предотвращения их попадания в атмосферу. Другой метод дегазации состоит в продувке

через расплав азота и откачке отходящих газов. После этого с поверхности расплава удаляют шлак и разливают его в изложницы, которые как можно скорее переносят на открытый воздух. Затем к сплаву добавляют флюс, содержащий фторид, что приводит к повышению температуры расплава и позволяет отделить чистый алюминий. При этом выделяются плотный оксид алюминия и пары фторида. Поэтому рабочие должны пользоваться респираторами и защитными очками. Концентрация диоксида серы в плавильном цехе может достигать 12 мг/л.

**Содержание в пищевых продуктах.** В России содержание алюминия в природных водах колеблется в пределах от 0,001 до 10 мг/л, а в промышленных стоках достигает 1000 мг/л. При отсутствии загрязнения свежая вода содержит около 10 мг/л алюминия. Если для очистки водопроводной воды использовали сульфат алюминия, то в ней концентрация металла может быть выше. Согласно литературным данным, содержание алюминия в коровьем, а также в женском молоке составляет 1-2 мг/л. Продукты растительного происхождения содержат алюминий в концентрации 10-100 мг/кг, продукты животного происхождения – 1-20 мг/кг.

Приготовление пищи в алюминиевой посуде не ведет к повышению количества потребляемого металла. В кислых или сильнощелочных условиях потребление с пищей алюминия незначительно выше, чем в нейтральных.

В России нормирование алюминия осуществляется только при наличии определенных показаний. Несмотря на то что алюминий широко используется при производстве домашней посуды и оборудования для пищевых предприятий, данных о содержании металла в пище и его ежедневном потреблении немного.

Количество всего потребляемого за сутки алюминия составляет около 80 мг. За день потребляется 8,8-51,6 мг алюминия.

Сырая пища содержит около 10 мг/кг металла, хотя некоторые овощи могут его накапливать до 150 мг/кг. Особенно богаты алюминием пряности и корнеплоды, что может быть связано с загрязнением почвы.

Использование алюминия при производстве пищи может привести к значительному увеличению содержания металла в пищевых продуктах. Так, например, в сыре было обнаружено 695 мг/кг алюминия, а в пекарном порошке его может быть более 20 000 мг/кг. Некоторые сорта конфет и жевательной резинки содержат до 100 мг/кг алюминия.

#### 8.4. Никель

Никель Ni имеет порядковый номер 28, атомную массу – 58,71. Это прочный серебристо-белый металл с плотностью 8,9 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления 1 453 °С.

Он обладает высокой электро- и теплопроводностью и хорошо поддается обработке. Металл легко растворяется в разбавленных ми-



неральных кислотах, однако устойчив к действию воздуха, воды и обычных температур. Это свойство позволяет использовать никель в качестве защитного покрытия. Помимо низких степеней окисления никеля 0 и +1, существуют и высокие.

**Соединения.** Наиболее распространены следующие соединения Ni.

Двухвалентный Ni (II) образует большое количество различных комплексных соединений. Они обычно имеют октаэдрическую, тетраэдрическую или кубическую структуры. Кроме того, между структурами существует сложное равновесие, которое обычно зависит от температуры.

Двухвалентный никель образует большое количество соединений, как правило, окрашенных в зеленый цвет. Никель также дает целый ряд бинарных соединений с различными неметаллами, например с фосфором и углеродом.

В природе никель присутствует обычно совместно с мышьяком, сурьмой и серой. Среди наиболее важных с промышленной точки зрения руд следует отметить гарниерит – магний-никелевый силикат и некоторые разновидности железосодержащего минерала пирротита, в котором может содержаться до 5 % никеля.

**Распространение.** Никель и калий стране встречаются в различных горных породах (8-160 мг/кг) и почве (10-70 мг/кг).

В России средняя концентрация никеля в различных горных породах составляет 8-160 мг/кг, в почвах – 40 мг/кг (10-73 мг/кг). В морской воде содержится никеля 0,003 мг/л, в речных водах – 0,00006-0,015 мг/л (среднее 0,004 мг/л), в подземных водах – 0,002-0,016 мг/л, в водах в районах месторождений никелевых руд – 0,003-7 мг/л. В сточных водах некоторых промышленных предприятий (горнорудных, металлургических, приборостроительных, химических и др.) обнаруживается никеля 0,01-274 мг/л.

В речных и подземных водах его содержание колеблется в пределах 0,00006-0,016 мг/л, повышаясь в водах районов месторождений никелевых руд до 7 мг/дм<sup>3</sup>.

В сточных водах некоторых промышленных предприятий (горнорудных, металлургических, приборостроительных, химических и др.) содержание никеля может достигать 274 мг/дм<sup>3</sup>.

Никель составляет от 5 до 50 % массы метеоритов и обнаруживается в рудах в комбинации с серой, кислородом, сурьмой, мышьяком и/или диоксидом кремния. Имеющие промышленное значение месторождения руд состоят в основном из сульфидов и оксидов (латериты). Пентландит [(NiFe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>] является основным сульфидным минералом и обычно залегает вместе с пиротитом (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), халькопиритом (CuFeS<sub>2</sub>) и небольшими количествами кобальта, селена, теллура, серебра, золота и платины.

Месторождения руд, содержащих сульфид никеля, найдены в Канаде, России и Новой Каледонии.

**Извлечение.** Так как никель, медь и железо находятся в виде различных минералов в сульфидных рудах, то применяются механические методы обогащения дробленной и измельченной руды, такие, как флотация и магнитное разделение.

Процессы обработки никелевых руд и очистки металла являются сложными и зависят от вида перерабатываемых руд.

Общие этапы получения никеля следующие: выделение из руды  $\text{NiS}$ , который затем прокаливают на воздухе для получения  $\text{NiO}$ , после чего его разлагают с помощью углерода для получения чистого металла. С помощью карбонизации из низкосортного металла можно получить высококачественный никель. При этом неочищенный металл реагирует с окисью углерода и образуется летучее соединение  $\text{Ni(CO)}_4$ . При термической обработке этого соединения при температуре  $200^\circ\text{C}$  можно достичь чистоты 99,99 %.

Мировое производство никеля составляет 800 600 т. Производство никелевой руды составляет 235 360 т в Канаде, 115 470 т – в Новой Каледонии, 81 100 т – в Австралии.

**Применение.** В промышленности находят применение более 3 000 никелевых сплавов. Наибольшее распространение получила нержавеющая сталь, которая используется, в основном, в автомобильной промышленности.

Главным среди никель-медных сплавов является монель – металл, содержащий около 66 % никеля и 32 % меди. Вследствие своей устойчивости к коррозии металл широко используется в молочной и пищевой промышленности. Никель в большом количестве применяется при гальваностегии; в производстве устойчивых к действию кислот магнитных сплавов, а также магнитных лент; при литье деталей машин; как катализатор при гидрировании жиров и масел; при синтезе акриловых эфиров; при каталитической газификации угля; для хирургических и зубных протезов; в производстве монет; в никель-кадмиевых ( $\text{Ni-Cd}$ ) батареях; в производстве пигментов, керамики и стекла.

Никель используется при производстве сплавов с железом, медью, алюминием, хромом, цинком и молибденом. Никельсодержащие стали обладают высокой коррозионной устойчивостью. Металл также используют при получении огнеупорных сталей и чугуна.

**Метаболизм и токсическое действие.** Для теплокровных животных и человека никель малотоксичен. Данные о его канцерогенном и мутагенном эффектах получены только при респираторном поступлении в больших дозах.

**Поступление в организм.** В организме всасывается 3-10 % вводимого с пищей никеля. В тканях организма остается только порядка 3-6 % ежедневно поглощаемого металла. Распределяется никель в организме почти однородно без преимущественного накопления в каких-либо органах. Резорбция никеля происходит главным образом в верхних отделах тонкой кишки. Никель выделяется преимущественно с фекалиями, с мочой выводится около 10 % поступившего с пищей металла. Интерес представляет тот факт, что концентрация никеля в волосах зависит от пола. Так, было отмечено, что у женщин в волосах содержится  $3,96 \pm 1,055$  мг/кг, а у мужчин –  $0,97 \pm 0,147$  мг/кг.

Никель необходим в рационе животных. Возможно, он необходим и для человека. У животных дефицит металла вызывает отклонения в развитии. Например, у цыплят, находившихся на диете с пониженным содержанием никеля, отмечали замедление роста, дерматиты и деформацию конечностей. Никель активирует некоторые ферменты, хотя он не является их единственным активатором. К таким ферментам относятся карбоксилаза, трипсин и ацетил-коэнзим-А-синтетаза. Некоторое количество никеля в организме человека находится в специфическом никельсодержащем белке, имеющем название никелоплазмин.

Никель, по-видимому, не токсичен для человека. Хотя пищевые кислоты могут растворять металл из никелированной или содержащей никелевые сплавы посуды, никель плохо всасывается и не оказывает токсического действия. Никель плохо абсорбируется из пищевых продуктов и напитков. Однако у рабочих предприятий по очистке никеля отмечали случаи рака органов дыхания и дерматиты.

**Опасности.** Вредное воздействие на здоровье при работе с соединениями никеля может вызывать три основных вида поражений:

- аллергию;
- ринит и синусит;
- рак носовых полостей, легких и других органов.

**Аллергия.** Воздействие никеля и его соединений относится к числу наиболее распространенных причин аллергического дерматита. Это касается не только лиц, подвергающихся профессиональному воздействию соединений никеля; кожная сенсibilизация возникает и у остального населения под воздействием никельсодержащих монет, ювелирных изделий, часов и застежек для одежды.

У рабочих, подвергающихся воздействию никелевых соединений, никелевый дерматит обычно начинается с папулезной эритемы рук. Кожа постепенно становится экзематозной, и в хронической стадии часто развиваются лишай. Никелевая сенсibilизация также вызывает конъюнктивит, астму и отторжение организмом никельсодержащих протезов (например, внутрикостных штырей, зубных вставок и заменителей сердечных клапанов).

**Ринит и синусит.** У рабочих, занятых рафинированием никеля и гальваническим нанесением никелевых покрытий и подвергающихся

действию никелевой пыли и аэрозолей растворимых никелевых соединений, часто развиваются гипертрофированный ринит и носовой синусит. Кроме того, появляются anosmia (потеря обоняния), носовой полипоз и перфорация носовой перегородки. Наблюдаются также изменения в легких в результате хронического раздражающего действия веществ.

**Рак.** Исследования канцерогенеза под действием никелевых соединений были критически оценены комиссиями научных экспертов под эгидой Национальной академии наук США (НАН), Международного агентства по исследованию рака (МАИР) и Национального института безопасности и гигиены труда США (NIOSH). Комиссии НАН и МАИР пришли к заключению, что эпидемиологические исследования среди рабочих, занятых рафинированием никеля, выявили повышенное число случаев рака легких и полости носа и что канцерогенность определенных никелевых соединений была убедительно доказана опытами на животных.

У рабочих, занятых рафинированием никеля, наблюдаются карцинома гортани, желудка и надпочечников и саркома мягких тканей, однако статистическая значимость показателя случаев рака вне дыхательных путей не была точно установлена.

Никелевые соединения, вызывающие заболевания раком дыхательных путей у рабочих, занятых рафинированием никеля, не были идентифицированы.

Таковыми соединениями в основном являются:

- а) нерастворимые пыли сульфида никеля и оксида никеля;
- б) аэрозоли растворимых никелевых соединений;
- в) пары карбонила никеля.

В настоящее время недостаточно данных, чтобы судить о повышении опасности заболевания раком рабочих, подвергающихся воздействию соединений никеля при операциях, не связанных с его рафинированием, например, на никелевых химических заводах и в цехах, где наносятся никелевые покрытия.

Следует провести дополнительные исследования, чтобы выяснить, оказывает ли хроническое воздействие на организм в условиях промышленного производства поступление небольших количеств никеля. Предложения по замене алкильных соединений свинца, используемых в настоящее время в качестве добавок к топливу, на органические соединения никеля перед внедрением их в практику должны быть тщательно изучены. Хотя в настоящее время нет данных о токсичности никеля для человека, следует принять во внимание возможность вредного воздействия на здоровье людей металла при его широком распространении в атмосфере.

**Гигиенические мероприятия.** Рекомендуется, чтобы рабочие не подвергались воздействию никеля в концентрациях, выше чем  $15 \text{ мкг/м}^3$

(средневзвешенная во времени концентрация для 40-часовой рабочей недели).

На предприятиях, где рабочие подвергаются воздействию соединений никеля, необходимо строго соблюдать требования, касающиеся предупредительных надписей и указателей, спецодежды и оборудования, инструктажа и обучения рабочих, гигиены и санитарии, контроля окружающей среды и ведения протокольных записей.

Рекомендуется также, чтобы работники, подвергающиеся воздействию никеля и его неорганических соединений, проходили предварительное медицинское обследование.

**Содержание в пищевых продуктах.** Загрязнение продуктов питания никелем в результате коррозии никелированного пищевого оборудования или бытовых предметов практически не наблюдается. Поэтому повышенная концентрация никеля возможна лишь в пищевых продуктах, загрязненных богатой никелем хозяйственно-питьевой или оросительной водой.

Концентрация никеля составляет, мг/кг: в молокопродуктах, яйцах – 0,03-0,05; в мясе – 0,01-0,1, в печени – 0,1-0,5; в морепродуктах – 0,02-1,7; в фруктах – 0,05-0,4; в овощах – 0,05-2; в зерновых – 0,8-1,1; в бобовых – 0,7-1,1, редко 5-7; в орехах – до 5,1. В организм человека поступает с суточным рационом 0,3-0,9 мг никеля.

Для теплокровных животных и человека никель малотоксичен. Взрослые обезьяны оставались здоровы, получая ежедневно в течение 6 мес. никеля до 50 мг/кг массы тела. Известны сведения о канцерогенном и мутагенном эффектах при респираторном поступлении никеля в больших дозах. Вредное действие на растения при поливе оказывает концентрация никеля 0,5 мг/л. Рост сахарной свеклы, помидор, капусты, картофеля и овса задерживается лишь при содержании никеля в поливной воде 15,9-29,4 мг/л. Порог токсичности к никелю водных микроорганизмов – 0,03 мг/л.

В России ПДК этого элемента в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей, установлена 0,01 мг/л, а в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 0,1 мг/л (по санитарно-токсикологическому признаку вредности). Технический комитет США рекомендует, чтобы в воде для орошения почвы концентрация никеля не превышала 0,5 мг/л.

Загрязнения продуктов питания никелем в результате коррозии никелированного пищевого оборудования или бытовых предметов практически не наблюдается.

В некоторых пищевых продуктах повышенное содержание металла может явиться следствием их загрязнения в процессе производства. Как уже отмечалось выше, никель используется в качестве катализатора при гидрогенизации жиров в маргариновом производстве. Исследование маргарина, проведенное в Польше, показало, что при среднем содержании никеля в большинстве образцов от 0,06 до 0,185 мг/кг в

одном виде продукта оно составило 0,47 мг/кг. В образцах маргарина, производимого в Голландии, содержалось более 1 мг/кг никеля. Такие повышенные показатели были связаны с недостаточной очисткой гидрогенизированного масла от катализатора. Отмечали и повышение концентрации никеля в желатине, явившееся следствием загрязнения продукта в процессе его производства.

Применение никелевых катализаторов при гидрировании растительных масел незначительно увеличивает содержание никеля в готовом продукте. Поэтому повышенная концентрация никеля возможна лишь в пищевых продуктах, загрязненных богатой никелем хозяйственно-питьевой или оросительной водой.

В проекте более дифференцированных нормативов стран СЭВ рекомендуется ПДК, мг/кг: в молочных продуктах – 0,1, маргарине – 0,2, напитках – 0,3, жирном твороге – 0,4, мясе, рыбе, фруктах, овощах – 0,5, овсяной крупе; бобовых – 3, шоколаде – 5, какао-порошке, чае – 8, других продуктах – 2.

Никель присутствует в небольших количествах почти во всех почвах. Растения могут содержать от 0,5 до 3,5 мг/кг металла. В значительных количествах он содержится в большинстве тканей животных. Суточная норма поступления никеля в организм человека с пищей составляет 0,3-0,6 мг.

Средняя концентрация никеля в продуктах, как правило, не превышает 0,5 мг/кг, хотя отдельные продукты могут содержать его и в больших концентрациях. Так, например, в чае никеля приблизительно 8 мг/кг (на сухой вес), в какао – 0,98 мг/кг, а в орехах – 5,1 мг/кг. Такие продукты моря, как сельдь и устрицы, также могут содержать много никеля.

Значительные количества никеля содержатся в табаке. Было отмечено, что при курении сигарет образуется карбонил никеля в количествах, способствующих возникновению рака легких.

Среднее поглощение никеля из городского водопровода около 10 мкг/день. Эти цифры получены исходя из средней концентрации металла в воде 4,8 мкг/л. Поглощение металла повышается при потреблении большого количества жидкости или загрязнении водопроводной сети. Основным источником загрязнения водопровода может быть использование сточных вод на сельскохозяйственных землях.

### **8.5. Кобальт**

Кобальт – один из необходимых организму микроэлементов, обладает целым рядом необычных свойств. Это довольно редкий металл, составляющий всего около 0,001 % литосферы.

В организме животных и людей кобальт содержится в незначительных количествах. В организм человека ежедневно поступает около 0,1 мкг металла.

Кобальт является составной частью витамина  $B_{12}$ , содержание которого в организме человека достигает 5 мг. Однако при недостатке витамина развивается пернициозная анемия, которая, если ее не лечить, приводит к смертельному исходу. Поэтому кобальт как составная часть витамина  $B_{12}$  имеет исключительное значение для организма человека.

Витамин  $B_{12}$  синтезируется только микроорганизмами. В растениях его почти нет. Поэтому в организме людей, питающихся исключительно вегетарианской пищей, витамина  $B_{12}$  не хватает.

**Физические и химические свойства.** Кобальт Co, порядковый номер – 27, атомная масса – 58,93. Это твердый, хрупкий голубовато-белый металл с плотностью  $8,9 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1490^\circ\text{C}$ . Это сравнительно инертный металл, в разбавленных минеральных кислотах растворяется довольно медленно.

**Соединения.** Как и другие переходные металлы, кобальт имеет несколько степеней окисления. Однако практическое значение имеют только соединения  $2^+$  и  $3^+$ .

Co (II) образует большое количество простых и гидратированных солей со всеми известными анионами. Гидратированные соли Co (II) окрашены либо в красный, либо в розовый цвет.

Известно несколько простых солей кобальта, в которых он находится в неустойчивой степени окисления  $3^+$ . Однако комплексные соединения двух- и трехвалентного кобальта довольно устойчивы.

**Распространение.** Кобальт – редкий металл. Его наиболее важными минеральными источниками являются арсениды (смальтин, саффлорит, скитерудит и кобальтин), сульфиды (карролит и линнеит) и различные окисленные формы (асболан, гетерогенит, сферокобальтит и эритрит).

В природе не существует чистых кобальтовых руд. Кобальт, как правило, присутствует совместно с другими металлами, в основном с мышьяком. Наиболее важными рудами являются смальтин  $\text{CoAs}_2$  и кобальтин  $\text{CoAsS}$ . Однако основным источником промышленного получения металла являются отходы обработки никелевых, медных и свинцовых руд. Чистый металл получают электролизом.

**Извлечение.** Мировое производство кобальта составляет 250 тыс. т/г. Основное производство сосредоточено в Заире, Канаде, Марокко, Финляндии, России и Замбии. Главный потребитель – США, использующие порядка половины мирового производства кобальта.

Наибольшее количество кобальта получают в качестве побочного продукта при извлечении других металлов (таких, как медь, никель и свинец). При этом используются различные процессы, которые зависят от специальных характеристик кобальтовой руды.



По одному из методов кобальт извлекают путем растворения концентрата руды во фтористоводородной кислоте, после чего добавляют известковое молоко и хлорную известь, что приводит к осаждению гидроксида кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_3$  и оксида кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  соответственно.

Другой способ состоит в обработке концентрата руды (который содержит никель, железо, медь и мышьяк) серной кислотой в автоклаве при давлении 8-10 атм.

Различные металлы затем осаждаются, в частности, медь в виде сульфида меди с помощью сероводорода, железо – с помощью известкового молока, после того как его окисляют в трехвалентное соединение с помощью газообразного хлора или хлорной извести. Мышьяк осаждается одновременно с железом; кобальт и никель могут быть затем разделены, так как гидроксид кобальта более стабилен, чем гидроксид никеля.

**Использование.** Кобальт используется в металлургии при производстве высокопрочных сплавов, его применяют для изготовления постоянных магнитов, в фармацевтической промышленности. Более 2 000 лет металл используют в гончарном деле и при производстве стекла. В почвы, не содержащие кобальта, его добавляют в состав удобрений.

Кобальт добавляют к инструментальной стали для увеличения ее режущих свойств, он имеет большое значение в производстве инструментов, содержащих цементированный карбид вольфрама.

В комбинации с хромом, никелем, медью, бериллием и молибденом его применяют как высокотемпературный и высокопрочный сплав в электротехнической и автомобильной промышленности, самолетостроении.

**Метаболизм и токсическое действие.** Имеется мало данных о поглощении кобальта организмом человека. Возможно, что абсорбция металла зависит от характера питания. Поглощение кобальта организмом человека колеблется от 5 до 45 %.

Примерно пятая часть общего содержания кобальта в организме локализована в печени, где его концентрация достигает 0,05 мг/кг. Почти весь кобальт, находящийся в печени, входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$ , общее количество которого в печени взрослого человека составляет 1,7 мг.

Выводится металл из организма в основном с мочой. Этот процесс многостадийный. Вначале выведение кобальта происходит быстро, а затем сильно замедляется.

Кобальт необходим людям как компонент витамина  $\text{B}_{12}$ , который должен поступать в организм в уже готовом виде. Вследствие этого именно витамин  $\text{B}_{12}$ , а не сам металл следует считать необходимым компонентом питания.

Пернициозная анемия – заболевание, считавшееся до тех пор неизлечимым и приводящее, как правило, к смерти, может прекратиться

при потреблении больших количеств сырой или слабо обработанной печени. Позднее в культуральной жидкости при ферментации культуры *Streptomyces*, используемой при получении антибиотиков, было обнаружено «вещество против пернициозной анемии», подобное тому, которое содержалось в печени. Оказалось, что оно является фактором роста для некоторых типов микроорганизмов, в частности обитающих в рубце у крупного рогатого скота. В 1948 г. это вещество было выделено в виде красных кристаллов из культуральной жидкости. Наконец, в 1956 г. была установлена химическая структура этого соединения. Теперь он известен как витамин В<sub>12</sub>.

Было установлено, что витамин В<sub>12</sub> представляет собой органическую молекулу с большой молекулярной массой – около 1 350. Его центральная часть состоит из системы колец, подобных порфириновым, образованных четырьмя пирроловыми единицами. В этих кольцах имеются не характерные для порфиринов двойные связи. Такие порфириноподобные кольца связаны с нуклеотидом, содержащим азотистое основание, рибозу и фосфат. В центре молекулы находится один атом кобальта, связанный с четырьмя атомами азота пирроловых колец. В первом образце выделенного витамина В<sub>12</sub> имелась CN-группа, связанная с кобальтом одной из координационных связей. Поэтому витамин был назван цианкобаламин. Теперь известно, что цианид присоединяется к структуре только при выделении, а в природе такая форма витамина встречается крайне редко, если вообще встречается. В природе существует оксикобаламин (витамин В<sub>12</sub>), в котором CN-группа замещена группой ОН-. Однако чаще всего витамин В<sub>12</sub> существует в виде коферментов, где CN-группа замещена на алкильную. Физиологические действия витамина В<sub>12</sub>, возможно, существуют во всех тканях организма. Однако его дефицит наиболее явно проявляется в местах быстрого деления клеток, например, в кроветворных тканях костного мозга и нервных тканях, что проявляется в дегенерации нервных волокон спинного мозга и периферических нервов. Дефицит витамина В<sub>12</sub> сказывается и на нормальном образовании кровяных клеток.

Вместо нормальных клеток с ядрами, из которых в костном мозге образуются красные кровяные клетки, появляются аномальные клетки, известные как мегалобласты. Попадающие в кровеносную систему красные клетки, образованные из этих мегалобластов, больше нормальных, что приводит к макроцитарной анемии. Образование мегалобластов связано с нарушением синтеза ДНК. Витамин В<sub>12</sub> необходим для образования тимина, нуклеотида, который является основой ДНК. Для образования тимидилатов необходим другой витамин – фолиевая кислота.

Для профилактики анемии и других последствий недостатка кобальта необходим сам витамин В<sub>12</sub>, а не кобальт. Обычно для взрослого достаточно до 5 мкг витамина в сутки. К сожалению, анемия обычно вызывается не недостатком витамина В<sub>12</sub>, а снижением его усвоения, которое зависит от вещества мукопротеина, синтезируемого слизистой

желудка. У больных пернициозной анемией иногда обнаруживают наследственный дефект, ограничивающий выделение этого вещества. Гастрозктомия (хирургическое удаление части желудка) также может привести к снижению синтеза мукопротеина. Пернициозная анемия может возникнуть при попадании с рыбой глистов. Для жизнедеятельности глистов также необходим витамин В<sub>12</sub>, что приводит к снижению его абсорбции из кишечника.

Отравления, связанные с избыточным поглощением кобальта, встречаются редко. Их отмечали только при случайном добавлении соединений кобальта в пищу в процессе ее приготовления или при использовании больших доз кобальта в терапевтических препаратах для лечения некоторых форм анемии.

Хорошо известно, что побочным явлением при лечении кобальтом является возникновение зоба. Однако, как правило, это явление обратимо. В конце 60-х годов среди 50 любителей пива в Квебеке (Канада) и Минеаполисе (США) была отмечена вспышка тяжелого сердечного заболевания (миокардиопатии), приводящего к высокой смертности. Это было вызвано тем, что в процессе ферментации пива для стабилизации пены использовали сульфид кобальта.

Было подсчитано, что люди, потреблявшие большое количество пива, получали до 10 мг кобальта в день (из расчета, что они выпивали 10 л пива в день). Так как подобный уровень потребления кобальта наблюдался и при некоторых терапевтических режимах лечения анемии, но заболевания сердца при этом не отмечались, предположили, что развитию болезни способствовало избыточное потребление алкоголя наряду с недостатком в пище белков. У рабочих, связанных с кобальтом и его соединениями, отмечали и другие признаки влияния металла на состояние здоровья. У подопытных животных тоже возникали неблагоприятные последствия высокого содержания кобальта в рационе. Следует отметить, что хотя в обычном рационе питания содержание кобальта крайне мало, потребление людьми даже 0,25 мг в сутки не приводит к опасным последствиям.

**Опасности.** Кобальт является необходимым микроэлементом для человека и животных, так как участвует в кроветворении в качестве компонента витамина В<sub>12</sub>.

Вдыхание пыли кобальта приводит к отеку легких у лабораторных животных. Хроническое ингаляционное воздействие пыли, содержащей кобальт в смеси с вольфрамом, карбидами титана и вольфрама, вызвало в одном эксперименте на животных гиперплазию бронхиальных клеток, очаговые фибротические повреждения и гранулемы легких. Порошкообразный металлический кобальт способствует образованию опухолей скелетной мускулатуры крыс; сульфид кобальта также обладает канцерогенным действием на мышей и крыс.

**Нарушения миокарда, вызванные кобальтом.** В 1963 и 1964 гг. на заводах ряда пивоваренных компаний в Канаде, США и Бельгии начали

добавлять кобальт к пиву для стабилизации его пены. Несколько месяцев спустя в Канаде разразилась «эпидемия» острых форм миокардиопатии, «болезнь любителей пива из Квебека». Аналогичные нарушения наблюдались несколько позднее и в других странах у людей, потреблявших пиво определенных марок с добавлением кобальта. Общее число пострадавших не было установлено; однако упоминали о 112 случаях, 50 из которых со смертельным исходом.

Вскрытие показало выраженные дегенеративные изменения в миокарде без каких-либо признаков воспаления. В ткани миокарда отмечалось высокое содержание кобальта (примерно в 10 раз выше, чем в контроле). Нельзя исключить возможное усиление действия за счет потребления алкоголя и недостатка в питании белков. Отсутствие новых случаев заболеваний после того, как продажа пива с добавлением кобальта была прекращена, свидетельствует о его участии в патогенезе этого типа миокардиопатии.

Клиническая картина нарушений миокарда, наблюдаемых у рабочих, занимающихся восстановлением кобальтовой руды, сходна с клинической картиной миокардиопатии любителей пива. Был описан случай кардиотоксического действия кобальта со смертельным исходом в промышленности: плавильщик, четыре года подвергавшийся воздействию кобальта, умер от сердечной недостаточности.

Впервые выраженные нарушения миокарда у рабочих на производстве кобальта были отмечены врачами на промышленных предприятиях при обследовании людей, занимающихся обработкой руды. Рабочие, занимающиеся прокаливанием руды и работающие в восстановительных цехах, подвергаются воздействию пыли, содержащей нерастворимые соединения кобальта (главным образом оксиды, гидроксиды и металлический кобальт). Концентрации кобальта в воздухе иногда превышали предельно допустимые уровни. Кроме того, рабочие подвергались воздействию интенсивного теплового излучения во время выполнения тяжелой физической работы.

Кардиотоксическое действие кобальта было изучено в эксперименте. Так, воздействие высоких доз кобальта ведет к развитию некротических очагов в миокарде. Подострое действие кобальта характеризуется менее выраженным поражением, имеющим характер белковой дистрофии миокарда.

Наиболее уязвимыми ферментными системами при воздействии кобальта являются те, которые ответственны за декарбоксилирование и дегидратирование кетокислот (т.е. ингибируют их окислительные превращения).

*Клиническая картина.* Острая фаза наблюдаемой сердечно-сосудистой патологии характеризуется субъективными жалобами на сердечную деятельность (главным образом слабая боль в области сердца и одышка) и выраженными объективными изменениями. Необходимо обратить внимание на тахикардию, гипертрофию сердца, признаки серьезных нарушений функции миокарда и недостаточность кро-

вообращения. Другими симптомами являются снижение остроты обоняния (гипосмия), потеря обоняния (аносмия) и субатрофический ринит.

Биохимические тесты указывают на нарушение метаболизма липидов (увеличение общего количества липидов, триглицеридов, холестерина) и активности некоторых ферментов (лактатдегидрогеназы и креатинфосфокиназы).

**Содержание в пищевых продуктах.** Содержание кобальта в пищевых продуктах очень мало, за исключением случаев, когда он специально вносится в процессе производства. В организм человека ежедневно поступает в среднем от 5 до 40 мкг металла. Содержание кобальта в различных продуктах колеблется от 1,94 мг/кг в животных жирах до менее 0,05 мг/кг в рафинированном сахаре. В овощах, как правило, его либо вообще нет, либо он содержится в незначительных количествах.

В процессе очистки содержание металла в продукте снижается. В рафинированном сахаре содержится очень малое количество кобальта, в сахаре-сырце – 0,4, а патоке – 0,25 мг/кг металла. В непросеянной муке содержится 0,025 мг/кг кобальта, а в белой муке – 0,003 мг/кг. Это означает, что в процессе помола теряется почти 90 % металла.

Содержание кобальта в питьевой воде очень мало, как правило, оно не превышает 5 мкг/л. В США содержание металла в водопроводной воде составляет 2,2 мкг/л. Такое же содержание кобальта в неочищенных поверхностных водах.

## 8.6. Железо

Железо занимает второе место по распространению после алюминия и пятое место как химический элемент по распространению в земной коре. Полагают, что центральная часть Земли состоит из железа и никеля. На основании того, что существует большое количество железных метеоритов, можно сделать вывод, что железо широко распространено во всей солнечной системе.

В практической деятельности людей металл занимает важное место. Без железа не было бы цивилизации. Оно больше других металлов используется в виде сплавов или в чистом виде. В развитии человечества был так называемый железный век. Но на самом деле в последнее время потребность в металле скорее возросла, чем снизилась, несмотря на то, что историки давно объявили об окончании этого периода.

В процессе эволюции железо стало необходимо как человеку, так и другим живым организмам. Генерация и превращение энергии, получаемой с пищей и воздухом, зависит от содержания железа в клетках и тканях. В отсутствие железа не образуется пигмента крови, а также прекращаются многие другие внутриклеточные процессы. Среди всех организмов, обитающих на Земле, только лишь группа анаэробных

молочнокислых бактерий не имеет железосодержащих ферментов и, по-видимому, совершенно лишена железа и меди.

**Физические и химические свойства.** Железо Fe, порядковый номер элемента – 26, атомная масса – 55,85. Это тяжелый металл с плотностью 7,86 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления – 1 539 °С. Он не очень твердый и хорошо куется. Железо – хороший проводник тепла и электричества.

**Соединения.** В химическом отношении железо довольно активный элемент. Во влажном воздухе оно легко окисляется, образуя гидроксид, который называют ржавчиной. К сожалению, ржавая поверхность не предохраняет внутренние слои металла от окисления. Это связано с тем, что ржавчина легко осыпается, открывая при этом свежую поверхность металла.

Железо дает обычно два типа соединений: двухвалентное железо Fe (II) и трехвалентное железо Fe (III). Могут быть соединения с другими степенями окисления, но они не выполняют важной биологической функции.

В природе встречаются три оксида железа FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в которых железо соответственно двух- и трехвалентное, а также смеси оксидов Fe (II) – Fe (III) в виде черного минерала – магнетита. Металл растворяется в разбавленных минеральных кислотах, образуя соли. При отсутствии воздуха под воздействием кислот – неокислителей – образуются соли Fe (II).

Наиболее важными в промышленном отношении соединениями железа являются оксиды и карбонат, из которых состоят основные руды, используемые для получения металла. Меньшее значение имеют цианиды, нитраты, фосфиды, фосфаты и карбонил железа.

Железо не относится к числу высокопрочных металлов, но приобретает это свойство при соединении с углеродом и быстром охлаждении сплава, который называется сталью. Поэтому железо – важнейший металл современной промышленности. Многие характеристики сталей, среди которых различают пластичную, мягкую, среднюю и твердую, определяются содержанием в них углерода. Оно может изменяться от 0,10 % до 1,15 %. Для получения легированных сталей с различной твердостью, ковкостью, коррозионной устойчивостью и другими свойствами используется около 20 других элементов в различных сочетаниях и пропорциях. Наиболее важными из них являются марганец (ферро-марганец, или зеркальный чугун), кремний (ферросилиций) и хром.

**Распространение.** Несмотря на то что в состав почв входит 4 % железа, металл из них не извлекается. Основным источником получения железа является ряд широко распространенных руд. Главными среди них являются гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, лимонит FeO(OH) и

сидерит  $\text{FeCO}_3$ . Производство железа включает восстановление углеродом в расплаве.

По распространенности в природе железо занимает второе место среди металлов и четвертое среди всех элементов, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. Наиболее распространенными железными рудами являются гематит, или красный железняк ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), содержащий 70 % железа; лимонит, или бурый железняк [ $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] (42 % железа); магнетит, или магнитный железняк ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), также имеющий высокое содержание железа; сидерит, или железный шпат ( $\text{FeCO}_3$ ); самый распространенный сульфидный минерал-пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и пирротит, или магнитный пирит ( $\text{FeS}$ ).

Мировая добыча железной руды составляла в 1978 г. 838 млн т (наивысший уровень добычи наблюдался в 1976 г. – 906 млн т). Основные рудодобывающие страны: Россия, Австралия, Бразилия, США и КНР.

**Добыча.** Месторождения железной руды обычно залегают вблизи поверхности земли, поэтому руду добывают, как правило, открытым способом. Этот способ экономичен, если толщина покрывающей породы не превышает 100 м. При большей глубине залегания разработку руды ведут шахтным способом.

**Применение.** Железосодержащие чугуны стали применяться для изготовления оборудования, контейнеров и всевозможных приспособлений, используемых в пищевой промышленности, что является основным источником загрязнения пищи железом.

**Метаболизм и токсическое действие.** Ежедневно в организм человека в среднем попадает 13 мг железа. В США и других развитых странах эта цифра приблизительно такая же – не менее 12 мг/день.

Человеческий организм способен контролировать общий уровень содержания железа. Биологический механизм, действие которого полностью еще не ясно, регулирует процессы абсорбции и экскреции металла. В организме взрослого человека содержится в среднем около 4 г железа. Это количество почти постоянно. Но во время болезни или в период беременности у женщин содержание металла снижается и развиваются симптомы заболеваний, связанных с дефицитом железа в организме.

Абсорбция железа из пищи зависит от его общего содержания в организме. Основная часть металла всасывается в тонкой кишке и небольшое количество в желудке.

Неорганические соединения железа представлены в пищевых продуктах в виде комплексов гидроксида железа с различными органическими соединениями: белками, аминокислотами и карбоновыми кислотами. В кислой среде желудка пищеварительные ферменты разрушают эти комплексы. Выделяющиеся при этом нерастворимые соединения  $\text{Fe}(\text{III})$  восстанавливаются до более растворимой формы  $\text{Fe}(\text{II})$ . Вос-



становление осуществляется за счет природных восстановителей, таких, как аскорбиновая кислота (витамин С) и различные соединения с сульфгидрильными группами, например аминокислота цистеин.

Соединения двухвалентного железа проникают через слизистую кишечника. В клетках слизистой железо либо присоединяется к белку глобулину (трансферрин) и поступает в кровоток, либо остается в слизистой в виде ферритина, соединяясь с белком апоферритином. Раньше считали, что степень абсорбции железа в пищеварительном тракте определяется содержанием железа именно в клетках слизистой. Эта теория была известна под названием «ферритинового занавеса» или «слизистой блокировки». В настоящий момент этот механизм не может полностью объяснить процесса. По всей видимости, здесь действует более сложная система регулирования транспорта железа через стенки слизистой, которая, в свою очередь, связана с образованием гемоглобина в костном мозге. Если существует дефицит железа в организме, например при анемии, или потребность организма в железе повышается, как у растущих детей и беременных женщин, то при этом абсорбция металла через слизистую не ограничена.

С точки зрения питания следует заметить, что многие соли железа, а также гидроксид плохо растворимы. Однако железо образует большое количество растворимых комплексных соединений, и этим объясняется его биологическая активность. Особенно важны для биологического окисления и фиксации азота и углекислого газа гемоглобин, ферродоксины и другие комплексные соединения железа, входящие в состав крови, как содержащие, так и не содержащие гем.

Степень поглощения железа может зависеть от характера питания. Это проявляется на различных этапах абсорбции. Например, если в пище присутствует вещество, ингибирующее реакцию разрушения комплексов железа или реакцию восстановления железа в растворимое двухвалентное соединение, то поглощение металла снижается, не говоря уже о тех случаях, когда в пище присутствуют вещества, связывающие железо в нерастворимые комплексы (например, фосфаты в злаках и яичных желтках или щавелевая кислота в овощах). В злаках, особенно в цельной муке, содержится фитиновая кислота (инозит гексафосфат), которая дает нерастворимые комплексы с железом и другими металлами, что значительно снижает их усвоение. С другой стороны, некоторые вещества, присутствующие в натуральных продуктах, могут способствовать поглощению железа, восстанавливая его и тем самым повышая растворимость его соединений. Уже упоминались аскорбиновая кислота и аминокислоты, содержащие SH-группы. Аскорбиновая кислота образует с железом растворимый комплекс и способствует его поглощению стенками слизистой, особенно в кислых средах. Так, при одновременном употреблении с мясом некоторых продуктов увеличивается абсорбция железа. Это, вероятно, объясняется наличием цистеина в мясе.

В мясе и других продуктах железо входит в состав гема гемоглобин и миоглобин – дыхательные пигменты, представляющие собой металлопорфириновые комплексы в крови и мышцах. Для усвоения через слизистую не требуется предварительно расщеплять гемы, на него не действуют такие фосфаты и фитаты. Комплекс расщепляется только после всасывания, и затем атом железа вступает в цепь переноса и превращений.

На абсорбцию железа в кишечнике также влияет самочувствие человека. Усиленная перистальтика и различные расстройства кишечника препятствуют всасыванию. Поэтому уровень абсорбции железа отличается у разных людей и даже у одного человека в течение жизни. Это зависит от пищевого статуса и других факторов, таких, как состав пищевого рациона.

Согласно докладу ФАО/ВОЗ, уровень абсорбции металла из различных пищевых продуктов может колебаться от 1 до 20 %. Железо по-разному абсорбируется из продуктов животного и растительного происхождения. Если изобразить это графически, то рис окажется внизу шкалы, а телятина вверху. В среднем при обычном для западных стран рационе питания у мужчин абсорбируется примерно 6 %, у женщин – 14 % железа, а у людей с недостатком железа в организме – до 20 %.

Абсорбированное железо либо накапливается, либо включается в различные обменные процессы. Для дальнейших превращений железо должно быть, прежде всего, перенесено из клеток слизистой. На этом этапе оно снова окисляется из двухвалентного состояния в трехвалентное, затем соединяется с транспортным белком трансферрином. Этому процессу способствует медьсодержащий белок – церулоплазмин. Трансферриновый комплекс переносится в селезенку и печень, и Fe (III) опять превращается в ферритин. Некоторое количество железа попадает в костный мозг, где синтезируется гемоглобин. Порядка 70 % общего содержания железа в организме сосредотачивается в эритроцитах крови. Остальная часть концентрируется в окислительных ферментах клеток тканей. Присутствие в организме свинца может ингибировать некоторые стадии процесса синтеза гемоглобина. Свинец препятствует присоединению железа к молекуле порфирина, а также мешает синтезу самой молекулы порфирина.

Железо является необходимым микроэлементом. Служба здравоохранения и социального обеспечения Великобритании рекомендует потреблять железо с пищей мужчинам в количестве 10 мг/сут, а женщинам – 12 мг/сут. Но во время беременности или в период активного роста потребности организма в железе возрастают.

Поступление железа тщательно регулируется содержанием металла в организме, но иногда может поглощаться его избыточное количество. В результате накопления металла в организме развивается болезнь – сидероз. В печени накапливается железо в количествах, намного превышающих нормальный уровень в 1 г/кг. Сидероз, связанный с избытком железа, нередко встречается среди населения на юге Аф-

рики. Есть предположения, что это связано с употреблением в больших количествах приготовленного в домашних условиях пива, загрязненного железом. В этих местах для его приготовления часто используют банки из-под масел. Например, концентрация железа в пиве составляла 300 мг/л. Жители этих районов выпивают за сутки свыше 4 л такого пива. Поэтому в печени алкоголиков обнаружены высокие концентрации железа. Аналогичные явления отмечались в Нормандии, где концентрация железа в сидре составляла до 16 мг/л. Предположительно, развитие цирроза печени связывали с наличием железа в алкогольных напитках.

Использование для приготовления пищи чугунных кастрюль, возможно, явилось причиной гемосидероза, отмечавшегося среди ряда африканских и других народов. В Папуа-Новой Гвинее исследовали степень загрязнения пищи железом при использовании кухонной посуды.

В целом избыточное количество железа в пище полезно для здоровья. Возможно, именно поэтому среди населения, не заменившего традиционную кухонную утварь на сковородки с тефлоновым покрытием и другую современную посуду, редко наблюдаются случаи анемии, вызванные недостаточным поступлением железа в организм.

**Транспортирование и распределение.** Обмен железа в организме включает следующие процессы: всасывание в кишечнике, транспорт к тканям, утилизацию и депонирование, экскрецию и потерю. Всасывание железа происходит преимущественно в тонком кишечнике и у здорового взрослого человека составляет примерно 1 мг/сут.

Механизмы всасывания различны для присутствующего в пище негемового и гемового железа. Негемовое, или ионизированное, железо представлено в организме солями и комплексами трехвалентного (окисного) железа с белками и органическими кислотами. Условием всасывания негемового железа являются его предварительный перевод в растворимую форму и восстановление до двухвалентного состояния. Фитиновая кислота и фосфаты образуют с железом нерастворимые соли. В связи с этим злаки, богатые этими соединениями, являются плохим источником доступного, утилизируемого железа.

Пищевые волокна и танины чая также связывают железо в нерастворимые комплексы. То же самое относится к яйцам, желток которых содержит большое количество фосфатов. Аскорбиновая кислота, цистеин способствуют всасыванию негемового железа. При этом аскорбиновая кислота не только восстанавливает трехвалентное железо в двухвалентное, но и образует с ним хелатное соединение, хорошо растворимое при низких значениях pH. Всасывание гемового железа, т.е. входящего в состав гема гемоглобина и миоглобина, не требует каких-либо предварительных условий: гемовый комплекс абсорбируется клетками слизистой оболочки тонкого кишечника целиком. Именно этим обусловлена наиболее легкая утилизация железа из продуктов животного происхождения по сравнению с растительными (негемовая фор-

ма). Фитат, фосфаты и аскорбиновая кислота не влияют на всасывание гемового железа. В усвоении железа определенная роль, по-видимому, принадлежит желудочному соку и соляной кислоте, способствующим образованию растворимых форм ионизированного железа. С этим обстоятельством может быть связана высокая частота железодефицитных анемий (ЖДА) при ахлоргидрии.

Часть железа, поступившего в клетки слизистой оболочки тонкого кишечника, соединяется со специфическим транспортным белком трансферрином. В комплексе с ним железо попадает в кровоток и переносится к тканям. Трансферрин относится к фракции  $\gamma$ -глобулинов. Нормальная концентрация трансферрина в плазме крови составляет около  $250 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$ , таким образом,  $100 \text{ см}^3$  плазмы связывает  $250\text{--}400 \text{ мкг}$  железа. Эта так называемая общая связывающая железо способность (ОСЖС) может существенно возрасти при увеличении потребности организма в микроэлементе, например, у женщин в поздней стадии беременности, а также при железодефицитной анемии.

В норме ОСЖС насыщена не полностью, концентрация железа, связанного с трансферрином в плазме крови, составляет  $100\text{--}150 \text{ мкг}/100 \text{ см}^3$ , т.е.  $20\text{--}25 \%$  ОСЖС. При дефиците железа (ДЖ) его уровень в плазме крови и степень насыщенности трансферрина существенно снижаются.

Большая часть железа, утилизируемого в организме человека, потребляется костным мозгом и используется для биосинтеза гемоглобина вновь образуемых эритроцитов (ретикулоцитов).

На первом этапе утилизации железо связывается ретикулоцитами трансферрина, а после освобождения из него включается в гем синтезируемого гемоглобина. Длительность жизни эритроцита составляет в среднем 120 сут. Ежедневно в организме обновляется  $1/120$  общей массы эритроцитов, на что расходуется  $20\text{--}25 \text{ мг}$  железа – значительно больше, чем поступает за сутки с пищей. Основная часть железа, используемого для синтеза гемоглобина вновь образуемых эритроцитов, извлекается из тканевых депо и погибших эритроцитов. Эта реутилизация осуществляется клетками системы мононуклеарных фагоцитов печени, селезенки и костного мозга, которые захватывают нежизнеспособные эритроциты, разрушают их, освобождают железо из гемоглобина и возвращают его в плазму. Ежедневно такой реутилизации подвергается  $21\text{--}24 \text{ мг}$  железа.

Железо депонируется главным образом в клетках ретикулоэндотелиальной системы печени, селезенки и костного мозга. В норме запасы железа в организме взрослого человека составляют около  $1 \text{ г}$ , в том числе до  $300 \text{ мг}$  в костном мозге. Важнейшей формой депонирования микроэлемента в тканях является ферритин – водорастворимый и относительно легко реутилизуемый комплекс с белком апоферритином, способным связывать до  $20 \%$  железа. При увеличении количества депонированного железа ферритин переходит в аморфный, нерастворимый в воде гемосидерин, содержащий до  $35 \%$  железа, преимущественно в виде зерен его гидроокиси (сидероз).

В испражнениях здоровых людей определяется 6-16 мг железа (в зависимости от его содержания в рационе), большая его часть – невоссавшееся железо. Фактические же потери микроэлемента организмом равны 0,3-0,5 мг/сут; они складываются из железа слущивающихся клеток слизистой оболочки кишечника и железа желчи. Последнее попадает в желчь вместе с продуктами распада, причем преимущественно всасывается вновь.

С мочой в сутки выделяется 0,1-0,3 мг железа.

Часть железа удаляется с потом и слущивающимся эпителием кожи. Мужчины теряют 0,6-1 мг железа в сутки, женщины – в 2 раза больше, что обусловлено его потерями с кровью во время менструаций и родов, а также с грудным молоком во время лактации. Потеря железа с кровью за менструальный цикл составляет 16-32 мг, т.е. 0,5-1 мг/сут в расчете на месяц. При концентрации железа в грудном молоке 50 мкг/100 см<sup>3</sup> ежедневная потеря его в период лактации достигает 0,25-0,5 мг.

Учитывая, что в кишечнике абсорбируется не более 10 % железа пищи, рекомендуемая норма потребления его с рационом составляет для мужчин 10 мг/сут. Потребность женщин в железе вдвое выше, однако в связи с большей эффективностью его всасывания женщинам рекомендуется потреблять 18 мг/сут, а во время беременности и лактации – 38 и 33 мг/сут соответственно.

**Опасности.** Недостаток железа в организме является наиболее распространенным микроэлементозом и наиболее частой причиной развития анемии. По данным ФАО/ВОЗ, 80 % всех алиментарных анемий приходится на долю железодефицитных, от которых страдает 1/5 населения нашей планеты. Дефицит железа часто возникает у детей и женщин детородного возраста, потребляющих пищу с относительно низкой энергетической ценностью.

Причины ДЖ следующие:

- бедный железом рацион питания;
- увеличение потерь железа при менструациях, хронической потере крови (в случае язвы желудка, нарушения деятельности пищеварительного тракта и мочеполового аппарата), при хронической гемоглобинурии, паразитарной инфекции, операциях, травмах и др.;
- мальабсорбция железа при постгастрэктомии, заболеваниях тонкого кишечника;
- увеличенная потребность в железе при беременности и в детском возрасте.

Выделяют три стадии ДЖ в организме

- предлатентный,
- латентный (анемия без анемии);
- железодефицитная анемия (ЖДА).

Согласно определению, принятому научной группой ФАО/ВОЗ, алиментарная анемия – это состояние, при котором содержание гемо-

глобина в крови ниже нормы вследствие недостаточности одного или нескольких важных питательных веществ независимо от причины этой недостаточности.

Нормальный уровень гемоглобина, по рекомендациям ФАО/ВОЗ, составляет, г/л: для детей в возрасте от 6 мес. до 6 лет – 110, от 6 лет до 14 лет – 120; для мужчин – 130; для женщин – 120, беременных – 110.

Железодефицитная анемия определяется как анемия, ассоциированная с дополнительными лабораторными доказательствами истощения запасов железа, выявленная на основании результатов одного или более лабораторных тестов. Биохимическими показателями ДЖ служат низкая концентрация ферритина и железа в сыворотке крови, низкий коэффициент насыщения трансферрина, увеличение уровня протопорфирина в эритроцитах, трансферрина в сыворотке крови и общей железосвязывающей способности сыворотки крови.

На начальном, предлатентном этапе развития ДЖ наблюдается истощение общих запасов железа в депо организма, однако поступление его для нужд эритропоэза еще не снижено. Изменение обмена металла в этот период подтверждается уменьшением содержания гемосидерина в макрофагах костного мозга, некоторым снижением количества сывороточного ферритина, повышением концентрации трансферрина в сыворотке крови и увеличением абсорбции железа из кишечника.

Вторая стадия, латентный ДЖ, характеризуется полным истощением запасов железа в депо организма, что проявляется снижением концентрации железа и ферритина в сыворотке крови, увеличением общей железосвязывающей способности сыворотки крови и повышением концентрации трансферрина при полном отсутствии гранул гемосидерина в клетках костного мозга. Однако уровень гемоглобина в крови остается в пределах нормы. В связи с этим часто латентный ДЖ своевременно не диагностируется, так как при обычном анализе крови концентрация гемоглобина и количество эритроцитов не отклоняются от нормальных величин.

Третья стадия ЖДА протекает со всеми присущими этому заболеванию гематологическими, биохимическими и клиническими проявлениями, выраженность которых зависит от степени тяжести патологии.

Недостаток железа в организме ведет к ЖДА, обусловленной его нехваткой для биосинтеза гемоглобина. Клиническая картина достаточно неспецифична и зависит от стадии заболевания. ЖДА к окончанию срока беременности наблюдается у 30-73 % женщин. Это является причиной развития осложнений беременности (выкидыши, преждевременные роды, внутриутробная смерть плода, слабость родовых схваток, атония матки и восприимчивость к инфекциям), а также внутриутробных пороков развития.

ЖДА часто возникает на первом году жизни детей. С одной стороны, это связано с истощением запасов микроэлемента в грудном возрасте, с другой – с недостаточным поступлением его с пищей, так как в грудном молоке и молочных смесях железа содержится мало. Наибо-



лее активно у плода железо депонируется в последние три месяца беременности. Дети с ЖДА чаще подвержены различным инфекционным заболеваниям. Нарушения клеточного иммунитета при ДЖ возникают быстро и рано, еще до первых признаков малокровия. Актуальность проблемы ДЖ определяется не только его широкой распространенностью, но и, прежде всего, нарушением деятельности практически всех органов и тканей, что приводит к снижению адаптации и росту заболеваемости.

Чрезвычайно чувствителен к ДЖ головной мозг. Отмечено отставание в психомоторном развитии детей в возрасте до 2 лет с ЖДА. Анемия снижает работоспособность, так как тормозит транспорт кислорода в ткани. Обнаружены также нарушения терморегуляции. Даже незначительное уменьшение уровня гемоглобина может привести к снижению способности выполнять работу максимальной и субмаксимальной интенсивности.

При ДЖ установлены ослабление кислотообразующей функции желудка, активности амилазы, липазы, трипсина, воспаления в желудке и двенадцатиперстной кишке, дистрофии и атрофии слизистой оболочки, кишечные кровопотери. В связи с этими нарушениями в пищеварительном канале ухудшаются расщепление и усвоение белка, жира, углеводов, витаминов, иными словами, развивается синдром мальабсорбции. Дистрофические нарушения слизистых оболочек определяют такие клинические симптомы ДЖ, как снижение аппетита, срыгивание и рвота после приема пищи, пристрастие к малосъедобным предметам (мел, глина, известь, земля, лед, замороженные продукты и пр.). Перечисленные изменения органов и клинические проявления могут наблюдаться не только в случаях ЖДА, но и при латентном ДЖ.

В профилактике железодефицитных анемий определяющими являются раннее распознавание и лечение латентного (скрытого) ДЖ, который проявляется изменениями биохимических показателей, характеризующих обмен элемента при нормальной концентрации гемоглобина в крови. Эти мероприятия предполагают назначение препаратов железа в виде таблетированных форм или препаратов парентерального введения (как с профилактической, так и с лечебной целью); оптимизацию структуры питания и обогащение пищевых продуктов массового или специализированного назначения железом; создание и применение биологически активных добавок к пище с железом.

Анализ направлений профилактики железодефицитных состояний свидетельствует, что первое возможно только для лечения больных в стационарах и для поддерживающей терапии в амбулаторных условиях, а также с целью профилактики дефицита железа у беременных женщин и людей с очень высоким риском железодефицитной анемии. Второе направление более перспективно, так как позволяет охватить достаточно большие контингенты населения и способствует профилактике ДЖ на самых ранних, доклинических стадиях его развития.



Профилактика железодефицитных состояний представляет собой сложный комплекс мероприятий, направленных на рационализацию питания. В данном случае улучшение структуры питания должно предусматривать не только оптимизацию содержания железа в рационах, но и полную сбалансированность их в соответствии с физиологической потребностью той или иной группы населения в энергии, основных пищевых веществах, витаминах и минеральных элементах

**Гигиенические мероприятия.** Этот элемент тесно связан с важнейшими функциями организма, является незаменимой частью гемоглобина и миоглобина, входит в состав цитохромов, участвующих в переносе электронов по дыхательной цепи митохондрий, а также окислительно-восстановительных ферментов каталазы и пероксидазы. Во всех этих белках, относящихся к классу гемопротеидов, железо включено в порфириновую структуру гема. В клетках имеется функционально активное негемовое железо, также участвующее в переносе электронов.

В организме взрослого человека содержится около 3-4 г железа, из которых 70 % может быть определено как жизненно необходимое и 30 % – депонированное в тканях. Свыше 80 % такого железа находится в эритроцитах в составе гемоглобина, остальное количество – в миоглобине, ферросодержащих ферментах.

У здоровых мужчин из смешанной пищи всасывается 3-8 % железа, организму женщин требуется в 2 раза больше железа, и всасывание его достигает 10 %. Однако при снижении запасов в организме всасывание микроэлемента может увеличиться до 70-80 %.

Из растительной пищи усваивается около 1 % железа, из продуктов животного происхождения – 10-25 %. Незначительная абсорбция железа из растительных продуктов связана с присутствием в них фитатов. Усвоение железа снижается при употреблении молока, яиц, чая. Добавление к пшеничной муке отрубей (до 10 %) ухудшает абсорбцию железа из хлеба. Действие чая особенно поразительно: при его употреблении усвоение железа шестикратно снижается (до 2 %). Поглощение железа из различных продуктов животного происхождения варьирует от 6 % (ферритин) до 22 % (мясо, печень). По количеству поступающего с пищей железа нельзя судить об общем количестве его поглощения и усвоения. Следует помнить, что рацион может играть важную роль в развитии недостаточности железа.

Как правило, при массовых обследованиях населения определяются концентрация гемоглобина в крови, количество эритроцитов и значительно реже – показатель гематокрита. При снижении уровня гемоглобина в крови ставится диагноз: анемия. Однако подтверждение или отрицание этого диагноза можно получить лишь при исследовании специфических биохимических показателей (концентрации железа, трансферрина и ферритина в сыворотке крови, общей железосвязывающей способности сыворотки крови, коэффициента насыщения

трансферрина и концентрации протопорфирина в эритроцитах). В качестве дополнительных методов диагностики железодефицитных состояний могут быть использованы десфераловый тест, изучение всасывания железа, концентрации рецепторов трансферрина и содержание железа в клетках костного мозга.

Когда один из вышеперечисленных показателей изменяется, но уровень гемоглобина в крови остается в пределах нормы, можно предположить наличие латентного ДЖ. В этих случаях крайне необходимо тщательное биохимическое обследование, позволяющее подтвердить или опровергнуть предположение. Это исключительно важно для диагностики ДЖ на стадии до заболевания (анемии), прежде всего, в группах риска – среди детей (особенно до 2 лет), беременных и кормящих женщин.

Для выявления широко распространенной анемии (скрининговые исследования) бывает достаточно определить уровень гемоглобина. При менее выраженной ЖДА ценность этого метода снижается. В последние годы разработаны иммунорадиометрические методы для измерения ферритина в сыворотке крови.

**Железо в пищевых продуктах.** Железо является необходимым микроэлементом в питании человека. Организм взрослого человека содержит приблизительно 4 г железа. Основная его часть находится в крови в виде составной части гемоглобина и в тканях в виде миоглобина, а также входит в состав многих ферментов, играя роль переносчика кислорода.

Наиболее богаты железом печень, колбасы с добавлением крови, а также зерновые, бобовые, гречневая крупа и пшено.

Пищевые продукты для коррекции недостаточности железа в рационе можно разделить на две большие группы:

- пищевые продукты, в составе которых железо находится в гемовой форме (продукты на основе мяса говядины, свинины, птицы с добавлением печени, селезенки, препаратов крови, сывороточного белкового концентрата; кровь убойных животных);

- пищевые продукты, содержащие незначительное количество железа, как правило, в малоусваиваемой форме, но вполне доступные для населения.

Для профилактики недостаточности железа широкое распространение в мире получило дополнительное обогащение микроэлементами муки, хлебобулочных, кондитерских изделий, макарон, молока и молочных продуктов, сыра, растворимого кофе, сухого картофельного пюре, сахара, соли, безалкогольных напитков, продуктов детского питания.

Обогащение пищевых продуктов железом предполагает решение трех задач:

- выбора солей железа для добавления в тот или иной продукт;
- выбора продукта для обогащения железом;
- количества вносимого микроэлемента.

В Англии мероприятия по обогащению пищевых продуктов железом осуществляются с 1953 г., когда парламентом было узаконено добавление железа в пшеничную муку в дозе 16,5 мг/кг. Железо в муку добавляют и в других странах: Дании (восстановленное железо), Норвегии (сернокислое закисное железо), США (восстановленное или сернокислое закисное железо в дозе до 35 мг/кг). В Швеции в муку добавляют соли железа непосредственно на мукомольных предприятиях, что позволило организовать выпуск обогащенной муки в крупных масштабах и обеспечить более точное и равномерное дозирование солей железа.

Добавление железа к поваренной соли было принято для профилактики ЖДА в Индии. В Европе и Северной Америке обогащаются железом пшеничная мука, хлеб, выпечка, молоко.

Для обогащения пищевых продуктов в мире используется ряд соединений железа: сернокислое закисное, фосфорнокислое, восстановленное, глицерофосфат, карбонат, глюконат, хлорное, ортофосфат оксида, фумарат, лактат, ЭДТА-железо, комплексы железа с фруктозой и ксилитом и т.д. Усвояемость железа из различных соединений неодинакова и зависит не только от химической формы, но и от сочетания с конкретным пищевым продуктом.

Усваивание одной и той же формы железа из различных продуктов зависит от наличия в них пищевых веществ, способных тормозить либо усиливать абсорбцию металла в желудочно-кишечном тракте.

Обогащение пищевых продуктов должно проводиться строго дифференцированно, чтобы достичь максимального эффекта при минимально возможной дозе добавляемого железа. Увеличение дозы железа в продукте может не только повлечь за собой нежелательные последствия (перегрузка организма железом, диарея, прооксидантное действие железа и т.д.), но и ухудшить усвояемость самого нутриента.

При выборе продукта-носителя следует учитывать традиции в питании и долю его потребления в рационе населения. Вместе с тем в ряде регионов не существует какого-либо одного продукта, который употреблялся бы всем населением. Возникает необходимость обогащения нескольких самых распространенных пищевых продуктов в дозах, которые, с одной стороны, оказывали бы профилактический эффект в отношении наиболее уязвимых групп населения, а с другой – не подвергали бы риску избыточного накопления этого элемента в организме.

Процесс обогащения пищевых продуктов требует разработки технологических приемов, обеспечивающих наибольшую сохранность железа в готовых изделиях и стабильность обогащенных продуктов в процессе хранения. В то же время нельзя не учитывать тот факт, что при кулинарной и технологической обработке пищевых продуктов часть железа может теряться, либо переходить в труднорастворимые или нерастворимые комплексы.

Рекомендуются следующие способы обогащения пищевых продуктов: растворение источников железа в жидком пищевом продукте с последующей распылительной сушкой; напыление на поверхность пищевого продукта; внесение в продукт в виде микрокапсул; добавление в композицию пищевого продукта на одной из технологических стадий. Последний способ наиболее распространен, так как не требует изменения технологических процессов и проводится на существующих установках.

Основным продуктом, который обогащается железом, служит мука, поскольку приготовленные из нее изделия (хлебобулочные и мучные кондитерские) играют важнейшую роль в питании населения различных стран. Это позволяет охватить профилактическими мероприятиями большой контингент населения. Однако всасывание железа из обогащенной муки зависит не только от его формы, но и от присутствия соединений, которые могут увеличивать либо уменьшать его абсорбцию.

Почти все пищевые продукты содержат железо. Однако в некоторых случаях при ограниченном поступлении или недоступности потребности организма в железе не удовлетворяются.

Иногда железо специально вводят в продукты питания для восполнения его потерь в процессе обработки пищи. Например, в зерне пшеницы содержится около 40 мг/кг металла, из которых 75 % теряется в процессе помола. При этом в муке остается только 10 мг/кг железа. Поэтому в Великобритании, Швеции и некоторых других странах на мельницах производится обогащение железом выпускаемой продукции либо железоаммонийным нитратом, либо восстановленным металлическим железом.

Железо попадает в пищу также с водой, оно обычно содержится в водопроводной воде. Металл попадает в нее как из природных источников, так и после систем обработки и подачи воды. Средний уровень железа в водопроводной воде одного из городов США составил 166 мкг/л. Аналогичные данные получены в других странах. Они не превышают предельно допустимой концентрации железа в питьевой воде, равной 0,3 мг/л, которая была установлена Службой по контролю за качеством питьевой воды США. Более высокие концентрации железа наблюдаются в старых системах водоснабжения, при хранении воды в железных контейнерах или при контакте с чугунными или гальванизированными трубами. Содержание железа в родниковой и речной воде зависит от природы образующих горных пород и наличия источника загрязнений.

Пищевые продукты содержат железо в самых разных количествах.

В Великобритании были установлены следующие уровни содержания железа в пищевых продуктах, мг/кг: свежее мясо – 3-4; печень – 6-14; рыба – 0,5-1; яйца – 2-3; пшеничная мука – 0,7-1,5; отруби – 3-7; овсяная мука – 3,8-5,1; зелень – 0,4-18; картофель и другие корнеплоды – 0,3-2; фрукты – 0,2-4; коровье молоко – 0,1-0,4.

Концентрация железа в консервированных продуктах значительно выше и определяется скоростью миграции металла из материала банки

в раствор. Скорость перехода металла определяется значением pH, условиями консервирования и другими факторами. При этом большое значение имеет концентрация нитратов в консервах.

Плоды папайя содержат такое большое количество  $\text{NO}_3$ , что их запрещено консервировать. Это относится и к некоторым фруктам, растущим в умеренном климате. По данным исследований, концентрации железа составляют: в консервированных грейпфрутах – 5,3 мг/кг; грушах – 5; черной смородине – 33; ананасах – 31; консервированной зеленой фасоли – 2,8; в переработанном горохе – 9,9; грибах – 5,1 мг/кг.

Расхождение данных о содержании металлов в консервированной пище возникает в результате использования различных методов контроля на предприятиях. В большинстве случаев консервированная пища содержит больше железа, чем свежая или замороженная. Поэтому если рацион питания состоит в основном из консервированных продуктов, то в организм человека поступают сравнительно большие количества железа и других металлов из материала консервной банки.

В молоке железо связано с мембраной жирового шарика и является компонентом белка лактоферрина. Коровье молоко является не только бедным источником железа, но и содержит его в плохо усваиваемой форме. Железо, дополнительно внесенное в молоко, практически полностью связано с белковой фракцией молока, но это железо легко удаляется при промывании белков водой.

Нормальное содержание железа в свежесвыдоенном молоке составляет около 0,2 мг/кг. Содержание железа в молоке зависит от породы животного, периода лактации, комплекса зоотехнических и природно-географических факторов. Железо переходит в молоко при контакте его с металлической тарой.

С токсикологической точки зрения нет необходимости устанавливать верхний предел содержания железа в молоке и молочных продуктах. ПДК железа устанавливают для некоторых продуктов, качество которых зависит от содержания железа. Например, FAO/ВОЗ установило ПДК железа для кислотного казеина, полученного распылительной сушкой – 20 мг/кг, полученного вальцевой сушкой – 50 мг/кг. В некоторых странах установлены ПДК железа для масла – не более 0,25 мг/кг, в России – 5 мг/кг.

Превышение ПДК вызывает окислительную порчу указанных продуктов. В масле появляется металлический привкус. Содержание железа в масле снижают, промывая водой масляное зерно.

Присутствие железа в воде, напитках и пищевых продуктах в избыточных количествах ухудшает их внешний вид и качество. Воду с высокой концентрацией железа нежелательно использовать как в промышленности, так и в бытовых условиях. Такая вода имеет горьковатый или вяжущий привкус, что влияет на вкус напитков. Железо образует окрашенные комплексы со многими органическими соединениями, включая танины. В связи с этим присутствие железа в консервированных продуктах может привести к изменению их окраски и порче.

В довершение всего железо подобно меди может катализировать реакции окисления ненасыщенных карбоновых кислот, что приводит к прогорканию жиров и порче жиросодержащих пищевых продуктов. Поэтому для приготовления пищи как дома, так и на производственных предприятиях предпочтительно использовать не содержащую железо воду. Если же имеется только такая вода, то металл осаждают с помощью связывающих железо хелатных соединений. Это дорогой процесс, но он необходим для предотвращения порчи пищевых продуктов.

### 8.7. Молибден

Молибден – это единственный металл из второй группы переходных металлов, который имеет большое биологическое значение. Давно известно, что он необходим для жизнедеятельности растений и почти также необходим животным. Хотя нет неопровержимых доказательств его необходимости для человека, можно не сомневаться, что металл играет важную роль в организме и возможно даже является незаменимым. Однако, как и другие металлы из первой серии переходных элементов, он может вызывать отравление, если его содержание превышает допустимые количества.

**Физические и химические свойства.** Молибден Mo, порядковый номер – 42, атомная масса – 95,94. Это матовый серебристо-белый ковкий металл с высокой температурой плавления 2610 °С.

Он очень устойчив к действию кислот, трудно окисляется на воздухе при обычных температурах. Однако при высокой температуре окисляется кислородом воздуха.

Химические свойства молибдена сложны и пока еще недостаточно исследованы. Как и другие переходные металлы, он может находиться в нескольких степенях окисления от 2<sup>+</sup> до 6<sup>+</sup>. Но практическое значение имеет высшая степень окисления 6<sup>+</sup>. Низковалентные соединения молибдена встречаются только в металлоорганических комплексах.

Наиболее устойчивая степень окисления 6<sup>+</sup>. При нагревании металла на воздухе образуется триоксид MoO<sub>3</sub> – устойчивое белое твердое вещество. Оно растворяется в щелочах с образованием молибдатов типа M<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, которые имеют тенденцию к образованию полимолибдатов M<sub>6</sub>Mo(Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)•4H<sub>2</sub>O.

Известно много комплексных соединений Mo (V) с цианидами, роданидами и различными органическими хелатами. Аналогичные комплексы образует Mo (IV) и Mo (III). Как и оранжево-красный комплекс Mo(V) с CNS-, они все окрашены. Химия молибденовых сплавов обширна и сложна так же, как и соединений молибдена с неметаллами.

**Распространение.** Молибден один из редких элементов. По распространению в природе занимает 54-е место. Он содержится в почвах в количестве 2 мг/кг. Однако в некоторых местах его содержание значи-

тельно больше, его можно обнаружить по тому токсическому действию, которое он оказывает на растения и животных.

Металл содержится в целом ряде руд. Наиболее важная среди них – молибденит  $\text{MoS}_2$ . Эта руда обнаружена во многих районах земного шара, однако единственное большое месторождение имеется в Колорадо (США). Производство молибдена достигает 60 тыс. т/г. Руда обогащается (обычно при пенной флотации), а затем нагревается для перевода в  $\text{MoO}_3$ , который очищают от примесей и восстанавливают водородом.

**Применение.** Молибден в основном используется при производстве сталей. Это очень твердые и прочные стали, используемые для производства машин и вооружения.

Соединения молибдена применяются также в химической промышленности как катализаторы. Молибден входит в состав некоторых красок и других пигментов. Небольшое количество металла используется в сельском хозяйстве для удобрения почв.

**Метаболизм и токсическое действие.** Молибден хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте. 50 % поглощенного человеком молибдена попадает в кровь. Однако время удерживания очень мало и большая часть молибдена выводится через почки с мочой.

Молибден хорошо всасывается из продуктов питания, преимущественно в тонком кишечнике. Обмен молибдена в организме в значительной степени зависит от деятельности микрофлоры желудочно-кишечного тракта.

Выяснение роли молибдена в обмене веществ связано с открытием трех молибденсодержащих ферментов: ксантиноксидазы, альдегидоксидазы и сульфитоксидазы.

Из 15 известных в настоящее время молибденсодержащих ферментов наиболее существенное значение в патологии человека имеют ксантиноксидаза и сульфитоксидаза. Ксантиноксидаза катализирует окисление ксантина, гипоксантина и альдегидов с поглощением кислорода и образованием соответственно мочевой кислоты, ксантина и карбоновых кислот, а также активных свободнорадикальных форм кислорода. Ксантиноксидаза является важным ферментом обмена пуринов: она катализирует реакцию, завершающую образование мочевой кислоты в организме человека. При генетическом дефекте ксантиноксидазы и нарушении реабсорбции ксантина в почечных канальцах возникает ксантинурия, характеризующаяся выделением с мочой большого количества ксантина и тенденцией к образованию ксантиновых камней. При этом содержание мочевой кислоты в сыворотке крови и суточном количестве мочи резко снижается.

Сульфитоксидаза превращает сульфит в сульфат и отличается строгой специфичностью к своему субстрату. Фермент присутствует



преимущественно в печени, где он локализуется в межмембранном пространстве митохондрий.

Генетический дефект сульфитоксидазы у человека проявляется выраженными аномалиями мозга, умственной отсталостью, эктопией хрусталика и повышенным выделением с мочой сульфитов, сульфостицина и тиосульфата при заметном снижении количества сульфатов. Молекулярная основа этой патологии неизвестна. Предполагается, что она наступает либо в связи с накоплением токсических количеств сульфитов в одном из критических органов, либо из-за отсутствия сульфата, необходимого для образования сульфолипидов и белков. Тяжелые патофизиологические нарушения при этом дефекте свидетельствуют о незаменимости молибдена для организма человека.

Ксантиноксидаза, альдегидоксидаза, пурингидроксилаза и пиридоксальоксидаза объединяются под названием «молибденовые гидроксилазы», поскольку они катализируют гидроксилирование субстратов за счет молекулы воды.

Предполагается возможная связь избытка молибдена в пище с возникновением подагры. Вероятно, что повышенный синтез ксантиноксидазы и интенсификация пуринового обмена приводят к накоплению избыточного количества мочевой кислоты, с выделением которого не справляются почки. При этом мочевая кислота и ее соли откладываются в сухожилиях и суставах («молибденовая подагра»). Однако в горных районах Армении, в других интенсивно обогащенных молибденом техногенных регионах такая патология не зафиксирована.

Об отравлении человека молибденом имеется всего несколько сообщений. Исследование, проводимое в Армении, где в почвах содержится довольно много молибдена, указало, что возможна взаимосвязь между употреблением овощей, выращенных на богатых молибденом почвах, и частотой возникновения подагры. Было высказано предположение, что увеличение содержания молибдена в организме приводит к повышению активности ксантиноксидазы. Это способствует синтезу мочевой кислоты и приводит к подагре.

При экспериментальном молибденозе у лабораторных животных наблюдаются задержка роста, деформация костей, анемия, анорексия, утрата оплодотворяющей способности у самцов. Цинк и сероводород усиливают токсичность молибдена; медь и неорганический сульфат ее уменьшают.

Хроническая профессиональная интоксикация молибденом вызывает функциональные изменения печени, повышение содержания мочевой кислоты и молибдена в сыворотке крови. Затем появляются полиартралгии, артрозы, гипотония, снижаются концентрация гемоглобина, число эритроцитов и лейкоцитов в периферической крови.

Метаболизм молибдена тесно связан с метаболизмом серы и меди. Сера и ее соединения могут в некоторых случаях ограничивать усвоение и время удерживания молибдена, что приводит к увеличению

выделения металла с мочой у животных. Таким образом, можно лечить заболевания, вызванные отравлением молибденом.

Медь также влияет на усвоение и метаболизм молибдена и в целом смягчает симптомы, вызванные избыточным поглощением молибдена. Важно то, что отравление медью может иметь место у овец даже в случае небольшого поступления меди в организм, если при этом содержание молибдена и серы в рационе очень малы. И наоборот, если содержание меди в рационе мало, то даже небольшие количества молибдена могут вызвать отравление. Эти эффекты усиливаются, если в пищу ввести сульфаты. Если же меди достаточно, то для отравления требуются значительно большие количества металла. Наличие в пище сульфатов может полностью предотвратить отравление молибденом. На это сложное взаимодействие между медью, серой и молибденом также влияет марганец.

Что касается человека, то выделение меди с мочой также зависит от количества поглощенного молибдена.

**Содержание в пищевых продуктах.** Данных о содержании молибдена в пище человека очень мало, однако подробно изучалось содержание металла в рационе животных. Это связано с тем, что проблема роли молибдена как необходимого для организма человека элемента не так важна, как проблема избыточного поглощения металла домашними животными в некоторых частях земного шара. Ежедневно в организм человека попадает от 0,1 до 0,5 мг металла. В случаях загрязнения окружающей среды действующими шахтами и металлургическими предприятиями это количество увеличивается.

Ориентировочная суточная потребность в молибдене составляет 0,1-0,5 мг. Содержится молибден во многих пищевых продуктах растительного происхождения (зерновые, бобовые, гречиха, семена подсолнечника), а также в говяжьих почках и печени.

Содержание молибдена изменяется в зависимости от типа пищевого продукта. Наименьшее количество содержится в мясе, корнеплодах и молочных продуктах. Больше всего молибдена присутствует в бобовых культурах, злаках, зелени, а также в потрохах.

В бобах и бобовых растениях его содержание колеблется от 0,2 до 4,7 мг/кг, в злаках от 0,12 до 1,14 мг/кг. В зерновых некоторое количество молибдена накапливается во внешних слоях колосьев. Поэтому при очистке муки содержание металла снижается.

В травах и овощах, растущих на почвах с высоким естественным содержанием металла или загрязненных промышленными отходами, содержание молибдена может быть намного выше среднего. Содержание металла может также увеличиваться при использовании удобрений, в состав которых входит молибден, и использовании сточных вод. В последних металла может быть до 30 мг/кг (по сухой массе). Когда содержание молибдена на пастбищных землях достигает 100 мг/кг, а при нормальных условиях оно колеблется от 3 до 5 мг/кг (по сухой массе), у крупного рогатого скота отмечаются явные признаки отравления.

## 8.8. Марганец

Марганец Mn – элемент под номером 25, имеет атомную массу 54,94. По химическим и физическим свойствам марганец очень похож на железо. Однако он тяжелее и более хрупкий, а также менее тугоплавкий (температура плавления 1245 °C).

Марганец химически активный металл, который растворяется на холоду в разбавленных кислотах, не являющихся оксикислотами, горит в хлоре с образованием хлорида марганца ( $\text{MnCl}_2$ ) и реагирует с кислородом при высоких температурах, образуя оксид  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Марганец также может давать соединения с бором, углеродом, кремнием и фосфором.

**Соединения.** Для марганца характерно несколько степеней окисления, однако не все из них имеют практическое значение, поскольку они очень редко встречаются. Наиболее стабильными и важными являются соединения двухвалентного марганца Mn (II). Он образует соли со всеми известными анионами. Большая часть этих солей растворима в воде и кристаллизуется в форме кристаллогидратов. Mn (II) также образует серию комплексов с хелатными агентами, такими, как ЭДТА, оксалат и этилендиамин.

Соединения Mn (III) встречаются реже. В водных растворах Mn (III) не стабилен и легко восстанавливается до соединений Mn (II).

Не имеют существенного значения и соединения Mn (IV). Однако оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , пиролюзит, встречается в природе и является одной из основных марганцевых руд.

Mn (VI) обнаружен только в марганат-ионе –  $(\text{MnO}_4)^{2-}$ . Из соединений Mn (VII) наиболее известны соединения, в состав которых входит перманганат-ион  $(\text{MnO}_4)^-$ .

Перманганат калия – наиболее широко используемое соединение Mn (VII). Это сильный окислитель, и он широко применяется в химии и фармацевтической промышленности. Из-за того, что по цвету раствор перманганата похож на вино и повсеместно распространен, известно много случаев отравления марганцем.

**Распространение.** Марганец довольно широко распространен в природе. Он составляет около 0,09 % литосферы и является двенадцатым из наиболее распространенных элементов. Из тяжелых металлов только железо более распространенный элемент. Встречается несколько различных форм марганцевых руд, наиболее важной является пиролюзит – оксид  $\text{MnO}_2$  (IV). Эта руда добывается в различных районах Африки, России и Канаде. Получают марганец из оксида и других руд (главным образом карбоната) путем обжига на воздухе с последующим восстановлением металлическим алюминием.

**Извлечение.** Самым важным источником марганца является диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ), который обнаруживается в природных и осадочных отложениях в виде пиролюзита. Можно выделить еще два типа отложений: скопления карбонатов, состоящих главным образом из родохрозита ( $\text{MnCO}_3$ ), а также слоистые отложения. Однако лишь осадочные отложения имеют значительный размер, и вырабатываются они обычно открытыми методами. Когда же необходима подземная выработка, применяется камерно-столбовая система разработки; техника глубокой разработки металла используется редко.

**Применение.** Марганец имеет три наиболее важные области применения в производстве стали:

- как реагент для восстановления кислорода и серы, как добавка в производстве специальных сталей, сплавов алюминия и меди;
- при изготовлении сухих гальванических элементов, в производстве перманганата калия и других реактивов, содержащих марганец;
- как окисляющий агент в химической промышленности.

Марганец используется также как покрытие для электродов. Некоторые соли применяют в качестве осушителей для льняного масла, для отбеливания стекла и текстиля, в крашении и дублении кожи и как удобрение. Метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонил  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  (ММТ) используется как добавка к топливной нефти, как ингибитор дыма, как антидетонационная добавка к бензину (газолину) и в качестве добавки к тетраэтилсвинцу.

**Метаболизм и токсическое действие.** Марганец не абсорбируется организмом в больших количествах. В кровь через стенки желудочно-кишечного тракта переходит не более 10 % марганца, поглощенного с пищей. Интенсивность абсорбции зависит от общего состава пищи и, химической формы связи марганца. Абсорбированный марганец выделяется желчью и выводится с калом. В организме взрослого человека содержится 8 мг марганца, причем наибольшая его концентрация – в мышцах и печени.

При загрязнении атмосферы металлической промышленной пылью в легких также может накапливаться марганец в относительно больших концентрациях.

Марганец необходим для поддержания здоровья животных и людей. При отсутствии металла у животных наблюдается ряд хорошо изученных симптомов недостаточности. Это особенно выражается в нарушениях строения скелета. В этих случаях органическое строение костей и хрящей нарушено, а содержание в хрящах важных соединений, таких, как аскорбиновая кислота и хондроитинсульфат, ниже нормы.

Марганец играет важную роль в клеточном метаболизме. Он входит в активный центр многих ферментов (например, ферментов системы синтеза полисахаридов). Нарушения функций этих ферментов являются причиной возникновения дефектов строения хрящей. Более

того, пируваткарбоксилаза – фермент системы энергетического обмена – содержит четыре прочно связанных атома марганца на каждую молекулу биотина. Марганец является также компонентом ферментов супероксиддисмутаза, которые подробно изучаются. Эти ферменты играют определенную роль в защите организма от вредного воздействия перекисных радикалов и представляют защиту при некоторых формах рака.

Марганец входит в состав и других ферментов, таких, как фосфотрансферазы, аргиназы, а также нуклеазы и ДНК-полимеразы.

Известно вредное воздействие марганца на здоровье горняков и рабочих марганцевых производств, но явных доказательств токсичности марганца, входящего в состав пищевых продуктов, нет. Острое отравление парами металла у горняков, добывающих марганец, влияет на центральную нервную систему и может привести к помешательству. Но сведений о подобных неврологических расстройствах при непосредственном заглатывании марганца человеком или животными нет. Марганец, видимо, является одним из наименее токсичных металлов.

Подобно другим переходным металлам марганец образует целый ряд комплексов с органическими реагентами, что используется при колориметрическом анализе.

**Марганец в пищевых продуктах.** Марганец присутствует в растительных и животных тканях. Он встречается в пищевых продуктах и питьевой воде.

Содержание марганца в большинстве продуктов ограничено небольшим интервалом концентраций, однако различия содержания марганца в различных видах продуктов питания имеются.

Например, злаки, особенно неочищенные, богаты марганцем, его содержание от 2,4 до 14 мг/кг, в мясе и рыбе марганца меньше – 0,35-1,1 и 0,45-1,3 мг/кг соответственно.

Овощи, особенно корнеплоды, несколько богаче марганцем, чем продукты животного происхождения (0,5-2,2 мг/кг). Фрукты могут содержать марганца около 3,6 мг/кг. Для Англии очень существенным источником марганца вследствие большого потребления является чай. Сухой чай содержит от 350 до 900 мг/кг марганца, а различные напитки (включая чай, кофе и множество безалкогольных напитков) содержат от 7,1 до 38 мг/кг марганца.

Анализ общего рациона взрослого человека дает следующие средние значения суточного потребления марганца, мг/кг.

Злаки	Мясо	Рыба	Молоко	Жиры	Овощи	Фрукты и сахара	Напитки	Всего
1,56	0,09	0,02	До 0,04	До 0,02	0,41	0,28	0,24	4,6

Среднее суточное потребление марганца в Великобритании (4,6 мг/кг) укладывается в пределы (2-9 мг), допустимые в ряде стран.

Однако действительный уровень потребления зависит от вида диеты. Если чай не употребляется в большом количестве, то основным источником потребления марганца являются злаки. В этом случае количество потребленного марганца будет зависеть от степени очистки злаков.

При технологической обработке уровень марганца существенно уменьшается не только в злаковых культурах, но и других продуктах, например сахаре. Сахар-сырец содержит 0,4 мг/кг, а рафинированный сахар менее 0,05 мг/кг металла. Потери металла при обработке злаков несколько меньше, например, содержание марганца составляет: 4,7 мг/кг – в початках кукурузы и 2,05 мг/кг – в кукурузной муке, 2,8 мг/кг – в необработанном рисе и 1,53 мг/кг – шлифованном.

### 8.9. Селен

Селен Se, порядковый номер – 34, атомная масса – 78,96, плотность – 4,79 г/см<sup>3</sup>.

По химическим свойствам селен похож на серу, однако по сравнению с серой он более слабый окислитель. Селен горит в кислороде с образованием твердого диоксида – SeO<sub>2</sub>. Он взаимодействует с галогенами и многими другими металлами и неметаллами.

**Соединения.** Селен встречается в виде нескольких аллотропных модификаций, одна из которых металлический (серый) селен. Эта кристаллическая модификация состоит из параллельных зигзагообразных цепей атомов и является стабильной при комнатной температуре. Электропроводность селена возрастает при попадании световых лучей. Это свойство используется в фотоэлектрических приборах.

Другой кристаллической модификацией является сероподобный моноклинный красный селен. Также известны аморфные модификации красного и черного селена.

Селениды ряда металлов образуются при прямом взаимодействии элементов. Селеноводород (H<sub>2</sub>Se) образуется при действии разбавленных кислот на некоторые селениды. H<sub>2</sub>Se – бесцветный газ с резким неприятным запахом, чрезвычайно токсичен.

Селенистая кислота H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> образуется при взаимодействии диоксида селена с водой. Она образует два ряда солей: селениты и гидроселениты аналогично сульфитам и гидросульфитам. Как и триоксид серы, триоксид селена (SeO<sub>3</sub>) – белый кристаллический порошок, образует кислоту H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>. Селеновая кислота по своим свойствам очень похожа на серную. Селеновой кислоте соответствует ряд солей – селенатов.

**Распространение.** Селен широко распространен в породах и почвах. Однако крупные залежи селена отсутствуют, и экономичное извлечение его непосредственно из земных пород невозможно.

Среднее содержание селена в почве около 0,2 мг/кг, хотя распространение его в почвах различно. Селен присутствует вместе с теллу-

ром в осадках и шламах, оставшихся после электролитического выделения меди. Главным его поставщиком являются Канада, США и Зимбабве, занимающиеся производством меди.

Среднее содержание селена в осадочных горных породах составляет 0,6, в почве – 0,1-0,2 мг/кг. В почвах РФ содержится селена от 0,012 мг/кг (подзольные почвы) до 2,2 мг/кг (сероземы).

**Извлечение.** Селен повсеместно распространен в земной коре, хотя его абсолютное содержание невелико. Селен редко встречается в свободном виде. В виде селенидов он обычно сопутствует более распространенным сульфидам. Селен можно выделить из пыли, образующейся в результате сгорания сульфидных руд, таких, как пирит  $\text{FeSe}_2$ . Его также получают из осадка в свинцовых камерах, который образуется при производстве серной кислоты. Большая часть мирового производства селена приходится на Канаду, США и частично Замбию. Шламы, образующиеся при извлечении меди, содержат до 15 % селена.

**Применение.** Селен имеет большое значение в отдельных отраслях промышленности в связи с его способностью изменять электропроводность. При освещении селен может генерировать ток небольшой силы. Эти свойства используются в конструкциях фотоэлементов, автоматических реле и затворах, в копировальных машинах и ряде электронных приборов. Селен высокой чистоты также используется как эффективный выпрямитель переменного тока.

Кроме электронной промышленности, селен применяется в производстве нержавеющей стали и специальных медных сплавов. Он облегчает их механическую обработку. Селен используется в стекольной промышленности для устранения зеленого окрашивания, которое обусловлено присутствием силикатов железа. В больших концентрациях селен придает красный цвет стеклу и керамике.

Наряду с серой селен используют при вулканизации резины. Он также используется в сельском хозяйстве для обогащения почв с низким естественным содержанием этого металла.

**Метаболизм и токсическое действие.** Свыше 90 % потребляемого человеком селена алиментарного происхождения.

Селен относят к эссенциальным микроэлементам. Он входит в состав металлоферментов, в частности, глутатионпероксидазы, обеспечивающей разрушение образующихся в клетках организма избыточных количеств водородных пероксидаз и органических перекисных соединений. Селен защищает токоферолы и липиды биомембран от окислительного повреждения, предотвращает образование избыточных количеств свободных радикалов и канцерогенного малондиальдегида, стимулирует синтез серосодержащих аминокислот, участвует в детоксикации ртути, кадмия, мышьяка, свинца, никеля и ряда других металлов.

Он повышает светочувствительность сетчатки глаза, в определенных дозах тормозит канцерогенез. Биологическая активность селена



зависит от химической формы, в которой он содержится в пищевых продуктах, питьевой воде, организме.

Хронический селеноз наблюдался лишь у людей, проживающих в селеновых биогеохимических провинциях и использовавших только пищевые продукты местного производства. Заболевание характеризовалось хроническим дерматитом (зудом, шелушением кожи), повышенной утомляемостью, головокружением, болью в суставах, увеличенной заболеваемостью кариесом зубов.

Селен отличается высокой токсичностью, он способен кумулироваться в организме. Минимальная смертельная доза при приеме внутрь для человека – 2-4 мг/кг массы тела.

Абсорбция селена желудочно-кишечным трактом зависит как от химической формы элемента, так и от поглощенного количества. Элементарный селен абсорбируется слабо. У животных абсорбция селена осуществляется в основном в двенадцатиперстной кишке. Возможно, что элемент ко всем тканям транспортируется белками. Полагают, что селен замещает серу в белках и других клеточных компонентах, образуя селеноцистин и селенометионин. Абсорбированный селен быстро выводится из организма (при условии, что его поступление не превышает скорости вывода) с калом, мочой, выдыхаемым воздухом.

На селеновый обмен может влиять присутствие сульфатов и других веществ. Сульфаты снижают токсичность селена при его избытке и увеличивают при недостатке. Наиболее эффективным противоядием селена является мышьяк.

Селен является необходимым питательным микроэлементом для животных. В течение длительного времени был известен сельскохозяйственным ученым как высокотоксичный элемент. Такие заболевания скота, как «щелочная болезнь» и blind staggers, встречающиеся в Северной Америке и других частях мира, происходят в результате как острого, так и хронического отравления селеном.

Было обнаружено, что в организме пастбищных животных, которые питаются подножным кормом, произрастающим на богатой селеном почве, аккумулируются токсичные количества элемента. Селен быстро абсорбируется из растений, содержащих селен, в достаточно токсичных для животных количествах, а также из корма, в который добавлены растворимые соли селена.

Некоторые симптомы отравления селеном были также отмечены у людей, живущих в этих областях. Предельно допустимые концентрации селена в пищевых продуктах, например в Австралии следующие: напитки и жидкие продукты – 0,2 мг/кг, съедобные потроха – 2 мг/кг, остальные продукты – миллиграмм на килограмм.

Механизм токсикологического действия селена неясен. Существуют данные, что элемент нарушает процессы клеточного окисления при восстановлении сульфгидрильных групп дегидрогеназ.

Селен является не только токсичным, но также и необходимым микроэлементом. При уменьшении содержания селена в пище ниже 0,1 мг/кг возникает дистрофия мышц у крупного рогатого скота и овец,

экссудативный диатез у домашней птицы и печеночная недостаточность у свиней.

Селен необходим для функционирования целого ряда ферментов животных и человека. Эти ферменты являются селенсодержащими белками, к ним относятся, например, глутатион-пероксидаза в клетках человека. Глутатион-пероксидаза является важнейшим соединением, препятствующим накоплению водородной пероксидазы и органических перекисей в клетках и тканях. Показано, что многие другие ферменты также являются селеносодержащими белками.

Селен в организме выполняет и другие биологические функции. Возможно, что он препятствует отравлению ртутью. Есть данные о взаимосвязи селена и витамина Е. Недостаток этих элементов вызывает дистрофию мышц у многих животных. Было высказано предположение, что витамин Е защищает восстановленный в клетках селен в виде селенида ( $\text{Se}^{2-}$ ) от окисления. Существуют эпидемиологические доказательства того, что большое потребление селена в детстве приводит к предрасположенности к кариесу зубов. Однако в других исследованиях это не подтвердилось. Селен также является канцерогеном у крыс, но предотвращает рак у людей. Это следует из ряда наблюдений.

**Селен в пищевых продуктах.** Естественное содержание селена в пищевых продуктах составляет 0,01-0,5 мг/кг. Бедны этим микроэлементом молоко, фрукты и овощи (0,01-0,02 мг/кг), наиболее богаты продукты морского происхождения (в рыбе – 0,28-1,0 мг/кг), почки, мясо (0,09-0,016), зерновые продукты (0,03-0,23 мг/кг). Много селена в земляных и других орехах.

Такое малое поступление связано с низким содержанием селена в окружающей среде. В Новой Зеландии, где большая часть обрабатываемых земель также бедна селеном, его ежедневное потребление еще меньше – порядка 25 мкг. Среднесуточное потребление селена составляет: в США – 60-150 мкг, в Канаде – 110-220 мкг, в Нидерландах – 110 мкг, во Франции – 166 мкг и в Италии – 141 мкг.

Известны различные виды растений, которые аккумулируют селен, однако в рационе человека они не используются. Так, пастбищное растение *Astragalus racemosus*, произрастающее на богатой селеном почве среднего запада США, аккумулирует 15 г/кг селена или однолетнее бобовое растение *Neptunia amplexicaulis* в Квисленде (Австралия) содержит более 4 г/кг селена (на сухую массу). Оба растения могут содержать вполне достаточно селена, чтобы вызвать отравление у пасущихся животных.

Продуктами, наиболее богатыми источниками селена, являются рыба, некоторые виды мяса и орехи, поэтому состав рациона существенно влияет на уровень ежедневного потребления данного элемента. Например, в Канаде морская рыба содержит 0,9 мг/кг селена, что существенно выше, чем в Великобритании.

В Норвегии уровни селена в рыбных продуктах также высоки: от 0,19 мг/кг – для угрей до 4,43 мг/кг – для икры омара.

Богатыми источниками селена являются орехи, что представляет опасность для приверженцев вегетарианской диеты. Отдельные образцы бразильских орехов кешью содержат более 53 мг/кг элемента. Грецкие и земляные орехи также богаты селеном.

Сточные воды не являются источником поступления селена в организм человека даже в районах с высоким естественным уровнем содержания селена.

### В.10. Хром

Хром широко распространен в земной коре, он составляет 0,04 % твердой породы. Содержание хрома в различных горных породах и почвах сильно варьирует, однако как жизненно необходимый микроэлемент он содержится в количествах, достаточных для растений, животных и людей. В промышленности хром применяется сравнительно недавно. Он используется при изготовлении сталей, сплавов, металлических покрытий. Существует множество важных областей его применения, в том числе как материал при производстве оборудования для пищевых предприятий и посуды. Именно это привело к увеличению потребления хрома с пищевыми продуктами. Доказано, что хром является необходимым элементом для животных и человека. Ученые-медики изучают роль хрома в метаболизме и последствия как избытка, так и недостатка в организме этого металла.

**Физические свойства.** Хром Cr, порядковый номер – 24, атомная масса – 52. Это слаболетучий тяжелый металл с плотностью – 7,2 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления около 1 890 °С. Температура плавления зависит от кристаллической структуры.

Хром представляет собой голубовато-серебристый очень твердый и хрупкий металл, он весьма стоек по отношению ко многим коррозионным агентам.

**Соединения.** Из девяти возможных степеней окисления хрома три имеют практическое значение: 2<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup>, 6<sup>+</sup>. Наиболее стабильными и важными являются соединения хрома (III). Хром образует ряд трехвалентных соединений, таких, как оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хлорид CrCl<sub>3</sub>, сульфат Cr<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Ацетат, цитрат и хлорид Cr (III) имеют промышленное значение.

Cr (III) также образует большое количество стабильных комплексов. Интерес представляет широко используемая в препаративной химии для осаждения тяжелых металлов так называемая соль Рейнеке, NH<sub>4</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>•(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O.

Практически все соединения хрома в высшей степени окисления находятся в оксоформе и являются потенциальными окислителями.

Соединения Cr (VI) включают хромат- ( $\text{CrO}_4$ )<sub>2</sub> и дихромат- ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ )<sub>2</sub> ионы. Важнейшими соединениями этого типа являются хроматы свинца, цинка, кальция и бария, а также хроматы и дихроматы натрия и калия.

Малостабильный ион Cr (II) легко окисляется до Cr (III). Известно несколько других форм хрома, таких, как Cr (IV) и Cr (V), однако они не имеют биологического значения.

**Распространение.** Несмотря на то что хром присутствует в большинстве горных пород и руд, промышленной рудой является только хромит  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это смешанная руда, содержащая свыше 55 % оксида хрома. При восстановлении руды углеродом образуется феррохром – сплав железа и хрома. Чистый хром получают из этого сплава при электролизе или конверсии в дихромат натрия путем обработки горячей щелочью в присутствии кислорода и последующем восстановлении алюминием.

**Применение.** Хром в основном применяется в металлургической промышленности для получения нержавеющей стали и покрытия металлических изделий с целью коррозионной защиты.

Феррохром и хром используются в промышленности в качестве легирующих добавок. Хром также используется для получения красок и в полиграфической промышленности. Дубление соединениями хрома является традиционным способом приготовления кожаных изделий. Хроматы добавляют в качестве антикоррозионных агентов в воду, и, вероятно, их присутствие в оборотной воде на производственных объектах приводит к значительному выделению промышленных хроматов в атмосферу.

Наиболее токсичен шестивалентный хром  $\text{Cr}^{6+}$ , который поступает в организм из загрязненной среды. В России среднее содержание хрома в почве – 20 мг/кг, в черноземах – 300 мг/кг. Концентрация хрома в природных водах редко превышает 0,003 мг/л, в России составляет 0,001-0,012 мг/л, в отдельных случаях достигает 0,112 мг/л. Более высокий уровень хрома  $\text{Cr}^{6+}$  иногда обнаруживается в производственных стоках.

**Метаболизм и токсическое действие.** Абсорбция хрома желудочно-кишечным трактом зависит от химической формы элемента. Трехвалентный хром абсорбируется мало, примерно 1 % от поглощенного количества, хроматы же абсорбируются легче (2 %).

Органические соединения хрома, такие, как фактор глюкозной толерантности (GTF), легче абсорбируются в желудочно-кишечном тракте. Исследования, в которых изучали выделения хрома с мочой в зависимости от его ежедневного потребления, показали, что в организме абсорбируется около 10 % содержащегося в пище хрома.

Абсорбированный хром быстро выводится из крови. Основная часть хрома накапливается в различных органах, особенно в печени,

где найдены трехвалентные соединения хрома. Концентрация хрома во всех тканях падает со временем, за исключением легких, где его содержание выше среднего из-за загрязненности окружающей среды.

Выделение абсорбированного хрома происходит главным образом с мочой. Больше всего хрома накапливается в волосах, от 0,2 до 2 мг/кг.

Хром является необходимым элементом для организма человека и животных. Его основная роль заключается в поддержании нормального уровня содержания глюкозы в организме. Недостаток металла в рационе приводит к нарушению глюкозного и липидного обмена и может привести к диабету и атеросклерозу.

Хром присутствует в биологических объектах преимущественно в трехвалентной форме  $\text{Cr}^{3+}$ . Многие исследователи относят  $\text{Cr}^{3+}$  к биомикроэлементам. Он является кофактором инсулина и необходим для оптимального использования глюкозы, а также для роста и генетически обусловленной продолжительности жизни. Наиболее токсичен шестивалентный хром ( $\text{Cr}^{6+}$ ), который поступает в организм из загрязненной среды.

Выделенная из дрожжей фракция, содержащая хром, была названа фактором глюкозной толерантности. Точная структура этой фракции неизвестна, однако предполагают, что это комплексное соединение трехвалентного хрома, никотиновой кислоты и различных аминокислот.

Аналогичный эффект наблюдается при отсутствии инсулина. Возможно, хром в факторе глюкозной толерантности взаимодействует с гормональным инсулином, облегчая его связывание с рецепторами клеточной мембраны. Участие хрома в углеводном и других обменных процессах обнаружили недавно. До сих пор еще не установлена суточная потребность человека в хrome.

Известны острые и хронические заболевания, вызванные воздействием на организм хрома и его соединений. Рабочие кожевенных заводов страдают хронической язвой, возникающей под действием соединений хрома (VI). У людей, работающих с хромом и его соединениями, встречается аллергическая экзема и другие формы дерматита, а также рак верхних дыхательных путей и легких.

Нет доказательств, что хром, обычно попадающий в пищу либо из исходного сырья, либо из нержавеющей посуды при ее приготовлении, отрицательно влияет на здоровье человека. Однако введение больших количеств дихромата калия приводит к смертельным отравлениям. Меньшие количества вызывают повреждения почек и печени.

Данные о токсичности хрома разноречивы, вследствие того что имеют значение валентность хрома, тип соединения, в которое он входит, возраст животных и ряд других факторов. Доказана небольшая токсичность  $\text{Cr}^{3+}$ .

Интерес представляет описанный в США случай, когда семья осталась здоровой, употребляя в течение нескольких лет воду, содержащую 1 мг/л (0,03-0,05 мг/кг массы тела)  $\text{Cr}^{6+}$ .

**Хром в пищевых продуктах.** Хром в небольших количествах находится в большинстве пищевых продуктов и напитков (от следовых концентраций до 0,5 мг/кг). Среднее суточное потребление хрома с пищей приблизительно составляет 50-80 мкг. Было обнаружено, что его содержание в продуктах питания, производимых в США, колеблется от 0,175 до 0,470 мг/кг.

По нормативам FAO/ВОЗ, Европейским стандартам качества питьевой воды, стандартам России, США и ряда других стран, ПДК  $\text{Cr}^{6+}$  в воде установлена 0,05 мг/л, а  $\text{Cr}^{3+}$  по стандарту России – 0,5 мг/л. Некоторые авторы исходя из вероятности того, что  $\text{Cr}^{6+}$  является канцерогеном, предлагают снизить ПДК до 0,01 мг/л.

В США для постоянного орошения сельскохозяйственных культур на всех типах почв установлена ПДК хрома 5 мг/л, а для кратковременного орошения устойчивых к действию хрома культур – 20 мг/л.

В России принята ПДК хрома в продуктах питания 0,5 мг/кг, в продуктах питания детей – 0,1 мг/кг, в напитках – 0,05 мг/кг. В России временными гигиеническими нормативами рекомендуется ПДК хрома в молочных продуктах, фруктах, соках и напитках 0,1 мг/кг, в мясопродуктах, хлебопродуктах, овощах – 0,2 мг/кг, в рыбопродуктах – 0,3 мг/кг.

В нашей стране среднее содержание хрома в почве 20 мг/кг, в черноземах – 300 мг/кг. Концентрация хрома в природных водах редко превышает 0,003 мг/л. Более высокий уровень хрома  $\text{Cr}^{6+}$  иногда обнаруживается в производственных стоках.

По данным FAO/ВОЗ, чаще всего в растениях содержится хрома 20-50 мкг/кг. Были обнаружены в продуктах и растениях следующие количества хрома: во фруктах – 0-200 мкг/кг, в овощах – 0-360 мкг/кг, в злаках – 10-520 мкг/кг, в молоке – 10 мкг/кг, в мясопродуктах – 20-560 мкг/кг, в морепродуктах – 10-440 мкг/кг.

Причиной повышенного содержания хрома (особенно  $\text{Cr}^{6+}$ ) в растительных продуктах могут быть залегание хромсодержащих минералов, загрязненные хромом сточные воды и их осадки (они содержат до 8000 мг в 1 кг сухой массы), материалы пищевого оборудования и консервных банок. Использование посуды из нержавеющей стали приводит к возрастанию концентрации хрома в пище (в одном исследовании до 3500 мкг/кг). Однако, случаи токсического действия хрома, мигрировавшего из нержавеющей стали в тару, не зарегистрированы.

Концентрация хрома в различных видах пищевых продуктов следующая, мг/кг: в морских продуктах 0-0,44; злаках 0-0,52; фруктах 0-0,2; овощах 0-0,36; мясе – 0,02 – 0,56. В молоке содержится 0,01 и масле 0,17 мг/кг хрома.

При рафинации пищевых продуктов могут быть большие потери хрома. Так, сахар-сырец содержит 0,3 мг/кг хрома, а рафинированный – только 0,02 мг/кг, аналогично нешлифованный рис – 0,16, а шлифованный – 0,04 мг/кг. Различия содержания хрома в непросеянной пшенице и белой муке менее существенно – 0,05 и 0,03 мг/кг соответственно.

Использование посуды из нержавеющей стали иногда приводит к возрастанию уровня хрома в пищевых продуктах до 3,5 мг/кг. Курение способствует увеличению ежедневного поглощения металла. В среднем на сигарету приходится 1,4 мкг хрома.

Количество хрома, поступающего с питьевой водой, зависит от источника воды, способа ее обработки, а также системы водопровода. Было определено, что в речной воде содержится от 1 до 10 мкг/л хрома. В городе содержание хрома в воде в отдельных случаях может быть до 80 мкг/л. Средний уровень содержания хрома в городских водах США приблизительно 2,3 мкг/л. Это существенно ниже установленного в США в 1962 г. допустимого предела содержания хрома, равного 50 мкг/л.

Потенциальным источником повышения концентрации хрома (как и других тяжелых металлов) в пищевых продуктах является загрязнение сточными водами. В отстое было обнаружено свыше 8 г/кг хрома. Использование таких веществ для сельскохозяйственных целей может привести к потреблению хрома растениями и животными выше среднего содержания.

### 8.11. Бериллий

Бериллий Be – находится во II А группе периодической системы. В эту же группу входят магний, кальций и радий. Эти металлы известны под общим названием щелочно-земельных.

Порядковый номер – 4, атомная масса – 9,01, плотность – 1,85 г/см<sup>3</sup>. Это легкий, серебристо-белый, очень прочный, упругий металл, имеющий ряд важных для промышленности свойств.

**Производство и применение.** Процесс получения бериллия очень дорог. Основным источником получения бериллия является алюмосиликатный минерал берилл. Из 1 т берилла получают 35 кг бериллия. Он также содержится в целом ряде драгоценных камней, например в изумруде. Для получения бериллия берилл вначале обжигают и выщелачивают. Затем полученный гидроксид переводят в хлорид, который восстанавливают марганцем для получения чистого металла или сплавляют с медью. Мировое производство бериллия измеряется не тоннами, а килограммами. Это объясняется его дороговизной, а также тем, что он используется в очень малых количествах при производстве сплавов.

**Использование.** Он используется для изготовления окон рентгеновских трубок, так как лучше других легких элементов пропускает рентгеновские лучи. Специальные сплавы бериллия, например, сплав с медью, используются для изготовления вибрационных пружин. Кроме того, его используют для изготовления деталей, которые должны обладать высокой электро- и теплопроводностью. Большим достоинством



бериллиевых сплавов является и то, что они не электризуются и не намагничиваются. Оксид бериллия раньше использовался для изготовления флюоресцентных трубок и экранов. Однако когда стало известно, что оксид и другие соединения бериллия сильно токсичны, его перестали применять в этих целях.

Использование бериллия в промышленности все время растет. Количество используемого бериллия невелико, однако из его сплавов изготовлены многие предметы быта. Кроме того, бериллий и его соединения играют важную роль в ядерной, космической и военной промышленности. Бериллий является химическим аналогом алюминия. Так, например, его соли в воде легко гидролизуются, а гидроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами. При растворении гидроксида в щелочи образуются соединения типа  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$ .

**Метаболизм и токсическое действие.** Через желудочно-кишечный тракт всасывается небольшая часть поступившего с пищей бериллия. В кислой среде желудка всасывается около 20 % поглощенного бериллия. Абсорбированный металл разносится по всем органам и тканям в виде связанного с белком коллоидного фосфата.

Некоторое количество бериллия, подобно магнию, откладывается в костях. Введен термин бериллиоз для обозначения заболевания, возникшего вскоре после вдыхания пыли или паров солей малоизвестного в то время металла бериллия. Это заболевание развилось у сотен рабочих, включая тех, кто трудился в новой тогда ядерной промышленности. Все они по роду своей деятельности контактировали с чистым бериллием, его сплавами и солями. Некоторые из заболевших погибли. Было обнаружено, что частицы металла и его соединений вызывают обширное локальное повреждение тканей во всех местах отложения. Особенно этот процесс развивается в легких и на коже.

Очень опасным источником отравления бериллием являются флюоресцентные трубки, покрытые фосфорнокислым бериллием. Такие трубки уже не применяются около 30 лет. Однако старые трубки приносят много вреда в тех случаях, когда осколки попадают на кожу. Причины токсичности бериллия окончательно не установлены. Металл является сильным ингибитором некоторых ферментов, особенно щелочных фосфатаз. Он также влияет на метаболизм белков и нуклеиновых кислот, что, возможно, приводит к развитию рака. Есть сообщения и о других воздействиях бериллия на клеточном уровне. В литературе описано несколько случаев, когда вдыхание бериллиевой пыли и контакт с металлом приводили к заболеваниям. Однако нет прямых доказательств того, что попадание в организм металла и его соединений приводит к болезням, даже в ситуациях, известных под названием «случаи соседства». Это когда вспышки заболевания отмечаются не у самих рабочих бериллиевых завода, а у людей, живущих рядом с ним. Тем не менее опыты с крысами показали, что введенные в организм бериллиевые соли могут оказать серьезное воздействие на костную

систему и спинной мозг. Однако не установлено, может ли последовать аналогичный эффект после потребления пищи, бывшей в контакте с бериллием или его солями. Но из-за возможности такого воздействия бериллиевые сплавы не рекомендуется использовать как материал оборудования для приготовления пищи.

**Бериллий в пищевых продуктах.** Существует немного данных относительно предельно допустимых концентраций бериллия в рационе питания. Установлено, что в развитых странах в организм человека ежедневно поступает 100 мкг бериллия. Получены следующие данные о содержании бериллия в пищевых продуктах, мг/кг сухой массы: картофель – 0,17; помидоры – 0,24; рис – 0,08; хлеб – 0,12.

Существует небольшой естественный фон загрязнения растительности и воды бериллием. Однако основное загрязнение окружающей среды происходит вблизи тепловых электростанций и металлургических предприятий.

Известно несколько растений, которые способны накапливать бериллий. Это может стать причиной избыточного поглощения металла домашними животными и людьми. Бериллий присутствует также в табачном дыме. Постоянно возрастает применение бериллиевых сплавов при производстве электрических выключателей и реле, деталей для инструментов, подвижных частей оборудования, различного рода двигателей. В связи с этим в процессе производства продуктов питания могут возникнуть ситуации, когда оборудование, содержащее бериллий, окажется использованным не для тех цепей, для которых оно было предназначено. Из-за высокой токсичности бериллия последствия такого использования могут оказаться очень серьезными.

## 8.12. Стронций

Стронций Sr, порядковый номер – 38, атомная масса – 87,62. Это мягкий золотисто-желтый ковкий металл с температурой плавления 768 °С. Он является химическим аналогом кальция.

**Производство и применение.** Стронций – металл, распространенный в литосфере. Например, его концентрация в морской воде составляет около 8 мг/л.

Его получают электролизом двух наиболее богатых стронцием руд целестина  $\text{SrSO}_4$  и стронтианита  $\text{SrCO}_3$ . Мировое производство стронция составляет 12 тыс. т в год. Большой интерес представляют химические, а не металлургические свойства металла. Его используют в качестве газопоглотителя для удаления остатков газа из вакуумных трубок.

Соли стронция используются в пиротехнике и освещении для получения красивых цветов, а также при производстве керамики и пластмасс. Небольшое количество металла используется при очистке цинка, в постоянных магнитах, при производстве чугуна и в фармацевтической промышленности.

**Метаболизм и токсическое действие.** Стронций плохо абсорбируется в кишечном тракте, и основная часть металла, попадающего в организм с пищей, сразу же выделяется с фекалиями. Оставшийся в организме стронций замещает кальций и в небольших количествах накапливается в костях. У мышей, получавших с пищей на протяжении года большие количества лактата стронция, отмечали подавление процесса кальцинирования растущих костей и остановку роста.

Инъекции хлорида стронция приводили к развитию дыхательной недостаточности и смерти крыс. Однако данных о токсическом действии нерадиоактивного стронция на людей при заглатывании его с пищей нет.

**Содержание в пищевых продуктах.** Содержание нерадиоактивного стронция в пищевых продуктах исследовалось мало. Концентрация металла в плодах, растущих на нормальной почве, колеблется от 1 до 169 мг/кг (в пересчете на сухую массу). Однако некоторые плоды способны накапливать элемент в количествах, иногда достигающих нескольких тысяч миллиграммов на килограмм.

В животных тканях содержится от 0,06 до 0,50 мг/кг металла. Взрослый человек с пищей поглощает от 0,4 до 2 мг/день стронция.

### 8.13. Барий

**Физические и химические свойства.** Барий Ва – элемент, имеющий порядковый номер – 56, атомную массу – 137,34. Барий самый тяжелый из щелочноземельных металлов. Это светло-серебристый металл с температурой плавления 850 °С и плотностью 3,63 г/см<sup>3</sup>.

По своим химическим свойствам он во многом схож с кальцием. Большее значение имеет то, что сульфат бария является одним из наименее растворимых веществ.

**Производство и применение.** Основным источником получения бария являются встречающиеся в природе сульфат бария (барит) и карбонат бария (витерит).

Обычно с помощью древесного угля их переводят в сульфиды, которые затем используют для получения различных химических соединений, используемых для промышленных нужд.

Ежегодно производится около 4 млн т бария. Основные производители – США, Россия, Канада, Мексика и Германия. В других странах барита добывается значительно меньше, и его без дальнейшей переработки используют как утяжелитель бурового раствора при бурении нефтяных и газовых скважин.

В настоящее время в этих целях используется около 80 % добываемого барита. Соединения бария применяются при производстве стекла, как наполнитель при производстве бумаги, текстильной продук-

ции и кожи, при изготовлении керамики, телевизионных трубок, кирпичей, в качестве пигментов в красках, при получении смазочных масел и создании постоянных магнитов. Некоторое количество используется при рафинировании сахара, а также при получении некоторых химических препаратов. К ним относятся инсектициды, родентициды и различные косметические средства, такие, как депиляторы. Одной из важнейших областей применения бария является использование сульфата бария в качестве контрастного средства при рентгенологических исследованиях.

**Метаболизм и токсическое действие.** Барий поглощается из пищи в незначительных количествах и, как правило, не задерживается в тканях. Сульфат бария очень плохо растворим. Нет доказательств того, что после приема контрастного средства при рентгенологическом исследовании желудка в организме накапливается сульфат бария. Было показано, что хомяки поглощают до 10-30 % растворимых долей бария.

Поступивший в организм барий способен, как и другие щелочноземельные металлы, накапливаться в скелете.

Барий не считается необходимым элементом для человеческого организма. Предположения о том, что растения и животные нуждаются в барии, не подтвердились. Имели место случаи нечаянного или преднамеренного отравления барийсодержащими домашними средствами и медицинскими препаратами. В Китае была зарегистрирована вспышка пищевого отравления барием, вызванного природным загрязнением поваренной соли, добывавшейся на местных разработках.

**Содержание в пищевых продуктах.** Содержание бария в различных продуктах питания колеблется от 10 до нескольких тысяч миллиграмм на килограмм.

Ежедневно в организм человека поступает в среднем 1,33 мг бария. Вегетарианская диета, если ее значительную часть составляют орехи, может содержать большее количество бария. Ряд морских организмов обладает способностью концентрировать элемент из морской воды.

Некоторые овощи, соевые бобы и помидоры также могут накапливать барий до количества, превышающего его содержание в почве от 2 до 20 раз. Концентрация бария в водопроводной воде в США колеблется от 7 мкг до 15 мг/л.

## 8.14. Бор

Бор В, порядковый номер – 5, атомная масса – 10,8, широко распространен в природе.

С сельскохозяйственной точки зрения, биологическое значение этого металла велико. В месторождениях он представлен в основном в виде натриевой соли – буры.

В промышленности бор используется в производстве стали, изготовлении электрических проводов, изделий из стекла, эмали и керамики. Бор и бура используются для смягчения воды, производства минеральных удобрений и в фармацевтической промышленности.

При вегетарианской диете в организм человека ежедневно поступает свыше 20 мг бора, так как растительная пища особенно богата этим элементом. Бор может попадать в желудочно-кишечный тракт также при случайном приеме внутрь фармацевтических и бытовых средств, содержащих этот элемент. Бор хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте.

Обычно элемент быстро выделяется с мочой и в тканях задерживается незначительно. Хотя бор является необходимым элементом для жизнедеятельности растений, его необходимость для животных не установлена. Не известны также симптомы, связанные с недостатком бора в организме у человека. У овец, которые паслись на пастбищах, расположенных на богатых бором почвах, наблюдались отклонения в деятельности желудочно-кишечной и дыхательной систем. При случайных попаданиях в организм человека соединений бора также наблюдались симптомы сильного отравления.

### 8.15. Висмут

Висмут Bi, порядковый номер – 83, атомная масса – 208,98, не производится в больших количествах, применяется в целом ряде отраслей промышленности. В пищевых продуктах висмут содержится в микроколичествах, и ежедневно в организм человека с пищей попадает от 5 до 20 мкг металла.

Он может содержаться в пище в довольно больших количествах при случайных загрязнениях. Висмут присутствует в косметических и фармацевтических препаратах, например, присыпках, в вяжущих веществах, средствах, нейтрализующих кислоты, и в антисептиках. Все это приводит к тому, что в домашних условиях висмут является потенциальным источником загрязнения пищи. Из-за низкой температуры плавления и способности давать сплавы с другими металлами висмут используется в припоях, сварке и антикоррозионных покрытиях. Наличие таких сплавов на заводах, производящих продукты питания, может привести к загрязнению продукта.

Висмут не обладает полезными свойствами, он также не входит в число необходимых человеческому организму элементов. Введенные животным соединения висмута вызывают нарушения в деятельности печени и почек.

Попадание внутрь большого количества висмутсодержащих фармацевтических препаратов приводит к серьезным отравлениям детей и некоторых взрослых. Однако не отмечали случаев отравления пищей, содержащей висмут.

### 8.16. Цирконий

Цирконий Zr, порядковый номер – 40, атомная масса – 91,22. В организме человека содержится около 0,4 г циркония. Он широко распространен в литосфере. В земной коре содержание металла около 0,03 %.

Фактически он распространен больше, чем такие металлы, как свинец, медь, никель и цинк. Это твердый металл, устойчивый к коррозии, и число отраслей, где он применяется, непрерывно растет. Цирконий применяется, например, как компонент сплава с железом для создания сверхпрочных сталей.

Большое значение имеет диоксид циркония. Это связано с его огнеупорными свойствами. Цирконий – природный силикат, имеет различные окраски и применяется как полудрагоценный камень. Цирконий присутствует в большинстве пищевых продуктов. Его содержание в свежем мясе колеблется в интервале от 1 до 3 мг/кг. Во фруктах и морских продуктах его содержание значительно меньше. Рассчитано, что в среднем человек получает 3,5 мг циркония в день.

Сведений о поглощении и метаболизме циркония в человеческом организме мало. Соединения циркония для крыс малотоксичны. Нет сведений о том, что наличие циркония в рационе питания вызывает у людей раковые заболевания.

### 8.17. Германий

Германий Ge, этот редкий металл раньше не представлял интереса для промышленности. Однако недавно выяснилось, что он обладает некоторыми очень полезными свойствами. Германий (порядковый номер – 32, атомная масса – 72,59) является уникальным полупроводником. Это делает его незаменимым в электронике и смежных отраслях промышленности, выпускающих транзисторы, которые теперь вытесняют электронные лампы. Применение транзисторов самое разнообразное, поэтому применение германия как в бытовых, так и в промышленных целях постоянно растет.

Германий присутствует почти во всех пищевых продуктах, однако его содержание не превосходит 1 мг/кг. Ежедневно в организм человека попадает около 0,4 мг германия.

Опыты на животных показали, что германий и его соли абсорбируются довольно быстро. В организме он распределяется равномерно по всем тканям. Выделяется довольно легко в основном с мочой.

Введение некоторых соединений германия в организм подопытных животных вызывало токсическое действие, которое проявлялось в сокращении срока жизни, дегенеративных изменениях печени и почек и даже в тератогенном эффекте. Однако доказательств того, что германий аналогично воздействует на организм человека, нет.

### 8.18. Вольфрам

Порядковый номер вольфрама W – 74, атомная масса – 183,85. Это прочный и твердый металл, широко использующийся как в чистом виде, так и в виде сплавов и различных соединений. Вольфрам и его сплавы используют для изготовления нитей накаливания осветительных ламп, контактов, бритв, металлорежущих станков и других высокоскоростных механизмов. Карбид вольфрама используется в качестве абразивного материала. Металл используется во многих отраслях промышленности, и в редких случаях возможен его контакт с пищевыми продуктами.

Несмотря на его широкое использование, содержание вольфрама в пище и в воде достаточно низкое. Было установлено, что ежедневно в организм человека поступает от 8 до 13 мкг. Содержание вольфрама в водопроводной воде в Швеции колеблется от 0,03 до 0,1 мкг/л.

Мало сведений о том, какое количество вольфрама из пищи усваивается в организме человека. Не доказано, что металл необходим для жизнедеятельности людей и животных. Случаи отравления вольфрамом людей не наблюдались. Однако при скормливания животным пищи, содержащей вольфрам, было отмечено его отрицательное действие.

Вольфрам опасен, так как имеет способность вступать в антагонизм с молибденом, который включен в нормальные метаболические процессы. В эксперименте на животных присутствие вольфрама приводило к снижению активности молибдензависимых ферментов – ксантиноксидазы и сульфитоксидазы. Неизвестно, проявляется ли такой антагонизм у людей.

### 8.19. Теллур

Теллур Te, порядковый номер – 52, атомная масса – 127,60, довольно редкий металл подгруппы серы. По своим химическим свойствам близок к селену.

Используется для целого ряда промышленных нужд, в основном в металлургической промышленности. При добавлении теллура улучшаются технологические свойства сталей и сплавов. Также используется при производстве стекла, пластмасс и резин. В небольших количествах он используется в химической промышленности как катализатор, при производстве взрывчатых веществ, антиоксидантов и в различных электронных устройствах. Некоторые соединения теллура используются в терапевтических целях. Содержание теллура в пищевых продуктах колеблется от 10 до 50 мкг/кг.

Ежедневно в организм человека попадает порядка 100 мкг металла. Из попавшего в организм теллура всасывается до 10 %. Металл в основном накапливается в костной ткани. Общее содержание теллура в организме взрослого человека приблизительно 8 мг.



Теллур быстро экскретируется с калом и мочой. Примечательно, что небольшое количество попавшего в организм теллура выделяется при дыхании в виде диметилтеллурида. Это вещество имеет запах чеснока. Поэтому у людей и животных, подвергавшихся воздействию теллура или его соединений, отмечается «чесночное дыхание».

В эксперименте с животными продолжительное воздействие соединений теллура привело к серьезным нарушениям метаболических процессов. Повреждались печень и почки, а также нарушалось функционирование нервной системы.

У людей, подвергавшихся воздействию теллура по роду деятельности, симптомы поражения были менее выражены. Случайное попадание соединений теллура в количестве нескольких граммов привело к ряду смертельных отравлений. Проведенные недавно исследования указывают на возможность тератогенного воздействия теллура на людей.

## 8.20. Таллий

Таллий Tl, порядковый номер – 81, атомная масса – 204,37, широко распространен в природе в небольших количествах. В вулканических породах содержится около 0,5 мг/кг таллия. Во многих почвах его концентрация в 10 раз выше.

Таллий – очень токсичный металл. Он используется в основном для получения пестицидов и применяется против грызунов. Были попытки запретить его использование. Однако появление большого количества крыс, не чувствительных к варфарину, привело в последние годы к увеличению применения таллия.

Таллий применяют и при изготовлении некоторых приборов, а также как катализатор. Однако загрязнение пищи чаще всего происходит из-за использования таллия в пестицидах. Данных о содержании таллия в обычной пище нет, но случаев отравления в результате случайного загрязнения пищи таллийсодержащими пестицидами известно много.

Таллий быстро и полностью абсорбируется из пищи. Он быстро распределяется по всему телу. Больше всего он накапливается в почках. Выделяется таллий с калом, мочой, слюной и откладывается в волосах. Его обнаруживают в женском молоке. Таллий способен проникать через плацентарный барьер.

Соединения таллия обнаруживают куммуляционный эффект. Острое отравление обычно проявляется в тошноте, диарее и болях в животе, затем наступают делириозное состояние, судороги, циркуляторные нарушения, летальный исход. Выздоровление может быть полным, но могут возникнуть и психические нарушения, что часто наблюдается у детей.

Так, употребление ячменя, содержавшего сульфат таллия, привело к 27 случаям отравления, 7 из них оказались смертельными.

Случаи отравления таллием отмечались и в результате неправильного применения лекарственных препаратов, содержащих таллий. К таким препаратам относятся мази для лечения стригущего лишая. В одном обзоре были проанализированы 778 случаев отравления таллием. В 6 % этих случаев был смертельный исход. Необходимо также учесть случаи возможного отравления таллием на производстве.

### 8.21. Титан

Титан Ti, порядковый номер в периодической системе – 22, атомная масса – 47,90. Это твердый, хотя и легкий (плотность 4,5 г/см<sup>3</sup>) металл с температурой плавления 1668 °С. Он очень устойчив к коррозии. Это восьмой из самых распространенных элементов. Он составляет 0,6 % земной коры. Ведется промышленная добыча двух основных минералов титана: ильменита и рутила. Мировое производство титана составляет около 1,5 млн т.

Титан легкий, твердый и устойчивый к окислению металл, он широко используется в авиационной промышленности. Оксид титана иногда используется как белый пигмент при производстве красок, эмалей, оберточной бумаги и пластмасс.

В пищевой промышленности оксид титана используется как придающая белый цвет добавка в муку, кондитерские и молочные продукты. Она также используется при производстве смесей сухих напитков.

В фармацевтической промышленности титан используется в лосьонах для загара как экран УФ-лучей.

Изучению метаболизма титана в организме человека посвящено всего несколько работ. Имеются сведения, что в желудочно-кишечном тракте всасывается очень небольшое количество титана. Выделение поглощенного титана происходит быстро, однако нет экспериментальных данных о способе и скорости выделения. Нет сведений также о том, что поглощенный титан выполняет жизненно важную функцию или что он необходим для жизнедеятельности организма, о токсичности титана и его соединений.

Титан повсеместно распространен, овощи, хлебные злаки и другие продукты растительного происхождения почти всегда им загрязнены. Однако это загрязнение поверхностное, так как металл плохо поглощается и накапливается внутри растений и животных. В хлебных злаках, овощах, молочных и других продуктах питания обнаружено около 1,8-2,4 мг/кг титана.

Водопроводная вода содержит в среднем 2 мкг/л металла. Было установлено, что в США в организм человека ежедневно попадает от 3 до 600 мкг титана. У людей, живущих в окрестностях завода, работающего на угольном или жидком топливе, ежедневное поступление титана может быть больше.

## 8.22. Ванадий

Ванадий V, порядковый номер – 23, атомная масса – 50,94. Это довольно легкий металл с плотностью – 6,11 г/см<sup>3</sup>. Чистый металл устойчив к коррозии, тверд и имеет серо-стальную окраску. Однако металл чаще всего используется не в чистом виде, а в виде сплава с железом – феррованадия. Его применяют при получении стали и чугуна, что придает им прочность и делает их более ковкими.

Ванадий, как и другие переходные металлы, имеет несколько степеней окисления от 2<sup>+</sup> до 5<sup>+</sup>. В щелочной среде ванадий V (V) присутствует в виде ванадат-иона (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Ион VO<sup>2+</sup> является самым устойчивым из четырехвалентных соединений ванадия. Химические свойства ванадия таковы, что в биологических системах он может быть восстановителем, аналогично железу и меди.

Ванадий широко распространен в природе, его содержание в литосфере составляет 0,02 %. Однако простые руды ванадия редки, и он обычно присутствует в комбинации с другими металлами (например, в карнотите, где кроме урана, который в основном добывают из этой руды, содержится также ванадий).

Выделение чистого ванадия из руд затруднено из-за большой реактивности металла при высоких температурах. По этой причине, как уже отмечалось, промышленностью производится в основном феррованадиевый сплав. Основным потребителем ванадия и его сплавов является металлургическая промышленность.

Поступление ванадия в организм человека может увеличиться в результате использования в сельском хозяйстве сточных вод, где его содержится от 20 до 400 мг/кг.

В желудочно-кишечном тракте ванадий плохо абсорбируется. Удерживаемый в организме ванадий накапливается в костях и зубах. Его находят в зубной эмали и дентине человека. Ванадий также может замещать фосфор в зубах.

В некоторых морских организмах (оболочниках, асцидиях) ванадий, очевидно, выполняет биохимическую роль как компонент ванадоцитов – зеленых клеток крови, содержащих 4 % V (III). В этих клетках ванадий, возможно, транспортирует кислород. Для высших организмов ничего похожего не наблюдалось. Хотя постоянное присутствие ванадия в клетках животных и человека дает возможность предположить, что он необходим в процессе метаболизма жиров. В высоких концентрациях ванадий подавляет синтез холестерина и приводит к снижению уровня фосфолипидов и холестерина в крови. Металл также подавляет развитие кариеса, стимулируя минерализацию зубов.

Ванадий нетоксичен для человека. Однако на крыс даже малые количества ванадия оказывают явно выраженное токсическое действие. Если в организм рабочих попадает ванадиевая пыль, то, кроме раздражения глаз и дыхательных путей, у них может происходить дезактивация фермента холинэстеразы. Это приводит к дефициту холина,

что может быть причиной заболеваний печени и почек. При поступлении чистого ванадия с пищей такие явления не наблюдались.

Существует мало данных о содержании ванадия в рационе человека. Содержание ванадия в различных группах пищевых продуктов следующее, мг/кг массы свежего продукта: морские продукты 0-51; злаки 0-6,03; фрукты 0-0,18; овощи 0-6,0; орехи 0-1,96. В мясе ванадий не содержится.

В среднем ежедневно в организм человека попадает 2 мг ванадия. Однако это количество зависит от состава диеты. Можно предположить, что в пище, содержащей много растительных и животных жиров, содержание ванадия значительно выше. В продуктах, из которых добывают растительные масла, например сое, кукурузе, земляных орехах и оливках, содержится свыше 40 мг/кг ванадия.

### 8.23. Серебро

Серебро Ag, порядковый номер в периодической системе – 47, атомная масса – 107,87. Это белый, блестящий, мягкий и ковкий металл, великолепно поддающийся шлифовке. Температура плавления 960 °С. Серебро обладает высокой электро- и теплопроводностью. Эти два свойства объясняют его применение в электротехнической промышленности.

Серебро сравнительно инертный металл, однако он темнеет в присутствии серы и сероводорода. Серебро имеет две степени окисления:  $1^+$  и  $2^+$ , но в большинстве соединений серебро находится в состоянии Ag (I). Наиболее важные соединения Ag (I) – нитрат, ацетат и галлоиды.

Серебро получают как побочный продукт при очистке свинца. Купелирование серебрясодержащих свинцовых руд для получения чистого серебра применялось еще в Древнем Риме. В Великобритании этот способ был основным при получении металла. В больших количествах серебро получают также из аргенита. Основными производителями серебра являются Канада, Перу, Россия, США и Мексика.

Помимо использования серебра в ювелирной промышленности и для чеканки монет, его применяют для производства столовой посуды. Серебро дает ряд ценных сплавов с медью, кадмием и свинцом. Химические свойства серебра широко используются в фотографии. Соли серебра, обладающие бактерицидными свойствами, используют для очистки воды. Серебро используется также в фармацевтической промышленности.

Об уровне абсорбции серебра в желудочно-кишечном тракте мало известно. Опыты, проведенные на животных, показывают, что всасывается не более 10 % металла. Поглощенное серебро накапливается, вероятно, в печени и коже.

Не доказано, что серебро необходимо организму человека. Потребление животными нитрата серебра в количестве нескольких сот

миллиграммов в день приводит к нарушению деятельности сердечно-сосудистой системы и печени.

Продолжительное применение солей серебра внутрь вызывает у людей стабильную серо-голубую пигментацию кожи, глаз и слизистых оболочек. Это явление известно как аргирия. Клинические симптомы могут наблюдаться также в легких и других органах. Подобные эффекты были отмечены после употребления таблеток против курения. Нет сообщений о случаях развития указанных симптомов при поступлении серебра из пищи. Согласно имеющимся данным, наличие в рационе жителей Турции селена, а также меди и витамина Е снижает токсичность серебра.

В организм человека с пищей поступает не более 20 мкг/день серебра. Содержание серебра в приготовленной пище может возрастать за счет использования посуды или кухонной утвари с серебряным покрытием. Но даже в этом случае загрязнение очень незначительно.

Питьевая вода обычно содержит очень небольшое количество серебра, за исключением тех случаев, когда вода дезинфицировалась солями серебра. В США установлен стандарт на питьевую воду, согласно которому предельно допустимая концентрация серебра 50 мкг/л.

Овощи и некоторые продукты растительного происхождения, выращиваемые в окрестностях электростанций, работающих на угле, могут накапливать серебро в количествах выше средних. Было высказано предположение, что особенно много серебра накапливает капуста и другие овощи рода Brassica. Они хорошо аккумулируют серебро и из воды.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В учебном пособии рассмотрена часть химических элементов – металлов. Одни из них жизненно необходимы для нормального функционирования человеческого организма, другие – токсичны даже в малых дозах. Металлы в больших или меньших количествах присутствуют во всех пищевых продуктах, что может привести как к положительным, так и к отрицательным последствиям. Вопросы влияния металлов на организм человека представляют интерес для технологов пищевых производств, диетологов, токсикологов и врачей.

С точки зрения загрязнения пищевых продуктов токсичными элементами, существует несколько теорий. Согласно одной из них, все химические элементы периодической системы делят на 3 группы: элементы как незаменимые факторы питания (эссенциальные макро- и микроэлементы), неэссенциальные (необязательные) для жизнедеятельности организма и токсичные. Согласно другой точке зрения, все элементы необходимы для жизнедеятельности, но в определенных количествах.

Таким образом, не всегда возможно установить различие между жизненно необходимыми и токсичными элементами. Все они могут проявлять токсичность, если они потребляются в избыточном количестве. Кроме того, токсичность химических элементов может проявляться в их взаимодействии друг с другом. Например, физиологическое воздействие кадмия на организм, в том числе его токсичность, зависит от количества присутствующего цинка, а функции железа в клетках определяются присутствием меди, кобальта и в некоторой степени молибдена и цинка. Тем не менее существуют химические элементы, которые проявляют сильно выраженные токсикологические свойства при самых низких концентрациях и не выполняют какой либо полезной функции. К таким токсичным элементам относят ртуть, кадмий, свинец, мышьяк. Они не являются ни жизненно необходимыми, ни благотворными, и даже в малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций организма.

С увеличением научных познаний и технологических возможностей возникают новые проблемы в тех сферах жизнедеятельности, которые раньше не являлись проблемными. Новые данные позволяют уточнить представления о значении и роли присутствующих в пище металлов.

Изучение металлов в таком аспекте позволит узнать, как они взаимодействуют с другими элементами, и установить их влияние как на физиологические, так и психологические факторы, определяющие реакцию в организме человека на присутствие загрязняющих веществ в пище. Можно предположить, что и остальные металлы, которые не были рассмотрены в этом пособии, найдут применение как в промышленности, так и в быту, в результате чего они смогут либо наносить вред, либо положительно воздействовать на функции жизнедеятельности в организме человека.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев, С. В.* Экология человека : учебник / С. В. Алексеев, Ю. П. Пивоваров. — М. : ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2001.
2. *Баренников, В. Д.* Экологическая безопасность сельскохозяйственной продукции / В. Д. Баренников, Н. К. Кириллов. — М. : КолосС, 2005.
3. *Донченко, Л. В.* Безопасность пищевой продукции : учебник / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : ДеЛи принт, 2005.
6. *Патин, С. А.* Микроэлементы в морских организмах и экосистемах / С. А. Патин, Н. П. Морозов. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981.
7. Рейли, К. Металлические загрязнения пищевых продуктов : пер. с англ. / К. Рейли. — М. : Агропромиздат, 1995.
9. *Сафронова, Т. М.* Сырье и материалы рыбной промышленности / Т. М. Сафонова, В. М. Дацун, С. Н. Максимова. — СПб. : Лань, 2013.
10. *Алексеева, Н. Ю.* Состав и свойства молока как сырья для молочной промышленности : справочник / Н. Ю. Алексеева, В. П. Аристова, А. П. Патратий и др. ; под ред. Я. И. Костина. — М. : Агропромиздат, 1986.
11. Биотехнология морепродуктов / под ред. О. Я. Мезеновой. — М. : Мир, 2006.
12. *Бремнер, Г. А.* Безопасность и качество рыбо- и морепродуктов / Г. А. Бремнер. — СПб. : Профессия, 2009.
13. *Донченко, Л. В.* Безопасность пищевой продукции / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. — М. : ДеЛи принт, 2007.
14. *Закревский, В. В.* Безопасность пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище. Практическое руководство по санитарно-эпидемиологическому надзору / В. В. Закревский. — СПб. : ГИОРД, 2004.
15. *Ким, И. Н.* Ртуть в гидробионтах: содержание и возможность снижения при технологической обработке / И. Н. Ким, Т. И. Штанько, А. А. Кузнецов // ВИНТИ. Серия «Экологическая экспертиза». — 2008. — Вып. 6. — С. 59—79.
16. *Ким, И. Н.* Токсичные металлы в гидробионтах / И. Н. Ким, А. А. Кушнирук, В. В. Кращенко // ВИНТИ. Серия «Экологическая экспертиза». — 2010. — Вып. 4. — С. 2—60.
17. *Ким, И. Н.* Пищевая безопасность морепродуктов / И. Н. Ким, В. В. Кращенко, А. А. Кушнирук. — Владивосток : Дальрыбвтуз, 2010.



18. Лукьянова, О. Н. Селен в морских организмах / О. Н. Лукьянова, Л. Т. Ковековдова, Н. Э. Струппуль, Н. В. Иваненко. — Владивосток : ТИНРО-Центр, 2006.

19. Позняковский, В. М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров / В. М. Позняковский. — Новосибирск : Сибирское университетское изд-во, 1999.

20. Рейли, К. Металлические загрязнения пищевых продуктов : пер. с англ. / К. Рейли. — М. : Агропромиздат, 1986.

23. Сафронова, Т. М. Сырье и материалы рыбной промышленности / Т. М. Сафронова, В. М. Дацун, С. Н. Максимова. — М. : Лань, 2013.

24. Сейсума, Э. К. Тяжелые металлы в гидробионтах Рижского залива / Э. К. Сейсума, И. Р. Куликова, Д. Р. Вадзис, М. Б. Легздиня. — Рига : Зинатне, 1984.

25. Христофорова, Н. К. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого / Н. К. Христофорова, В. М. Шулькин, В. Я. Кавун, Е. Н. Чернова. — Владивосток : Дальнаука, 1994.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте urait.ru  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны**  
**в электронной библиотечной системе «Юрайт»**  
biblio-online.ru

*Учебное издание*

**Ким Игорь Николаевич,  
Штанько Татьяна Ивановна,  
Кращенко Виктория Владимировна**

# **ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ. НАЛИЧИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ**

Учебное пособие для СПО

Под общей редакцией *И. И. Кима*

Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 13,31.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru