

Лекция 5. Металлы и их соединения. Применение и источники загрязнения. Токсичность. Подвижность. Биоаккумуляция. Металлорганические соединения.

Для многих регионов Земного шара и Российской Федерации характерна проблема загрязнения компонентов окружающей среды тяжелыми металлами.

Существует несколько определений термина «тяжелые металлы», в соответствии с которыми эти элементы характеризуются высокой атомной массой (более 40 а. е. м.) или плотностью (более 7...8 г/см<sup>3</sup>). Согласно некоторым определениям из перечня исключают благородные металлы (Au, Ag, Pt и металлы платиновой группы), редкие элементы (Li, Be, Ti, Mo, W и др.), нецветные металлы (Fe, Mn). Интерес к тяжелым металлам вызван тем, что многие из них являются микроэлементами, необходимыми для жизни, однако в больших количествах могут оказывать токсическое действие на организмы. Особенно токсичными считаются Hg, Pb, Cd, меньшая токсичность присуща As, Ni, Cr, Mo, Co, Mn, Cu (по убыванию).

Воздействие ртути Hg — даже в небольших количествах — может вызывать серьезные проблемы со здоровьем и представляет угрозу для внутриутробного развития плода и развития ребёнка на ранних стадиях жизни. Ртуть может оказывать токсическое воздействие на нервную, пищеварительную и иммунную системы, а также на лёгкие, почки, кожу и глаза. ВОЗ рассматривает ртуть в качестве одного из десяти основных химических веществ или групп химических веществ, представляющих значительную проблему для общественного здравоохранения.

Наиболее ядовиты пары и растворимые соединения ртути. Сама металлическая ртуть менее опасна, однако она постепенно испаряется даже при комнатной температуре. Ртуть и её соединения (сулема, каломель, киноварь, цианид ртути) поражают нервную систему, печень, почки, желудочно-кишечный тракт, при вдыхании — дыхательные пути (а проникновение ртути в организм чаще происходит именно при вдыхании её паров, не имеющих запаха). По классу опасности ртуть относится к первому классу (чрезвычайно опасное химическое вещество). Ртуть — типичный представитель кумулятивных ядов. ПДК ртути в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,0003 мг/л.

Кадмий Cd относится к веществам с высокой способностью накапливаться в организме в течение жизни. Токсичность этого элемента связана, в частности, с его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты. Симптомы отравления кадмием зависят от способа его попадания в организм. При вдыхании развивается одышка, кашель, цианоз, отек легких. При проникновении через желудочно-

кишечный тракт возникает понос и рвота. Хроническая интоксикация вызывает поражение почек, поражение костной ткани и легких. Отчетливо выражены канцерогенные и мутагенные свойства. ПДК кадмия в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,001 мг/л.

Свинец Pb и его соединения являются потенциальными канцерогенами для организма человека. Свинец накапливается в костях, вытесняя соли кальция. Кроме того, он депонируется в мышцах, печени, почках, селезенке, головном мозге, сердце и лимфатических узлах. Для свинцовой интоксикации характерна «свинцовая колика» – резкий спазм сосудов, повышение артериального давления, спастико-атонические явления в кишечнике, появление судорожных припадков, развивается гипохромная анемия. ПДК свинца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,01 мг/л.

Неорганические соединения мышьяка As относятся к 1 категории канцерогенов. У человека острое отравление мышьяком вызывает появление металлического вкуса во рту, рвоту, сильные боли в животе, острую сердечно-сосудистую и почечную недостаточность, судороги. Хроническая интоксикация (при потреблении воды, содержащей более 0,1 мкг/л мышьяка) вызывает гиперпигментацию, кератоз, рак кожи. ПДК мышьяка в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,01 мг/л.

В природе металлы редко встречаются изолированно; совместное действие двух металлов может отличаться от их изолированного действия на организм – возможно как усиление токсического эффекта (Zn и Cu, Zn и Ni), так и ослабление (Zn и Cd). Широкое применение тяжелых металлов в хозяйственной деятельности сопровождается поступлением их в составе техногенных загрязнений в атмосферу, гидросферу, почву, биосферу и образованием техногенных биогеохимических аномалий.

#### Природные источники тяжелых металлов

Главный природный источник тяжелых металлов – это породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы (см. табл. 1). Минералы тяжелых металлов могут быть включены в массу горных пород в виде вкраплений высокодисперсных частиц. Также в породообразующих минералах могут присутствовать атомы тяжелых металлов как результат изоморфного замещения макроэлементов с близким ионным радиусом в структуре кристаллической решетки. Например, K может замещаться на Sr, Pb, Na – на Cd, Mn, Sr, Bi, Mg – на Ni, Co, Sb, Sn, Pb, Mn, Fe – на Cd, Mn, Sr, Bi. Многие элементы поступают в биосферу с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями.

В природе известно около 20 минералов ртути, но главное промышленное значение имеет киноварь  $\text{HgS}$  (86,2 % Hg). В редких случаях предметом добычи является самородная ртуть, метациннабарит  $\text{HgS}$  и блёклая руда — шватцит (до 17 % Hg).

Основная масса кадмия рассеяна в большом числе минералов (более 50), преимущественно в сульфидах цинка, свинца, меди, железа, марганца и ртути. Самостоятельных месторождений кадмий не образует. Его извлечение происходит главным образом из минералов цинка и, прежде всего, из сфалерита.

Свинец входит в состав 80 различных минералов. Важнейшие из них: галенит  $\text{PbS}$ , церуссит  $\text{PbCO}_3$ , англезит  $\text{PbSO}_4$  (сульфат свинца). Часто образует крупные залежи свинцово-цинковых или полиметаллических руд, галенит часто встречается и в месторождениях других металлов: колчеданно-полиметаллических, медно-никелевых, урановых, золоторудных и др.

Известно около 200 мышьяковосодержащих минералов. В небольших концентрациях часто сопутствует свинцовым, медным и серебряным рудам. Минерал, имеющий промышленное значение для получения мышьяка — арсенопирит (мышьяковый колчедан)  $\text{FeAsS}$  или  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$  (46 % As), также перерабатывают мышьяковистый колчедан — лёллинит ( $\text{FeAs}_2$ ) (72,8 % As), скородит  $\text{FeAsO}_4$  (27—36% As). Большая часть мышьяка добывается попутно при переработке мышьяковосодержащих золотых, свинцово-цинковых, медноколчеданных и других руд.

Вынос металлов с континентов в океан осуществляется главным образом с речным стоком (см. табл. 2). Наиболее активно вовлекаются в водную миграцию растворенные формы Ag, Hg, Zn, Mo, Cd, Cu. Фиксированные во взвешях Fe, Mn, Cr, V, Pb, Co выносятся в количестве 98% от общей массы выносимых с речным стоком металлов.

Таблица 1

Распределение масс тяжелых металлов в оболочках Земли

Металл	Масса металла			
	в растительности суши, $10^6$ т	в океане (растворенные формы), $10^{12}$	в осадочной оболочке, $10^{12}$ т	в гранитном слое земной коры, $10^{12}$ т
Fe	500,0	4658	60720	295000
Mn	600,0	548	1752	5740
V	3,75	-	171	623
Cr	4,50	274	132	278
Zn	75	6850	129	418

Cu	20	1233	56	164
Pb	3,13	41,1	32	131
Ni	5	685	92	213
Co	1,3	41,1	22	60
Mo	1,2	-	3,3	11
Cd	0,09	151	0,4	1,3
Hg	0,03	206	0,6	0,26

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных

Существует и перенос металлов из океана на сушу вместе с аэрозольными частицами (они также вымываются из атмосферы осадками). Морские аэрозоли формируются главным образом в результате разрушения пузырьков воздуха на гребнях волн. При разрыве покрывающей пузырек пленки в воздух поступают мелкие частицы, которые теряют значительную часть воды. В результате образования реактивной струи при схлопывании полости, возникающей после разрушения пленки, в атмосферу выбрасываются также более крупные капли воды. Интересно отметить, что по солевому составу морской аэрозоль отличается от морской воды – он аномально обогащен некоторыми элементами: Pb, Cu, Mn, Fe, Cd, Hg, Ag, Zn. Коэффициент обогащения по отношению к натрию океанической воды для K и Mg примерно равен 1, а для некоторых других металлов гораздо больше: Co – 10, Cu – 800, Mn – 1000, Pb – 4000, Al – 5000, Fe – 104, Zn –  $2 \cdot 10^4$ . По некоторым расчетам, благодаря океанам в атмосферу поступает 5...20 % таких элементов как Cu, V, Zn.

Таблица 2

Главные миграционные потоки металлов

Ме- талл	Масса металла, Мт/год					
	Биологический круговорот		Речной сток		Перенос с пылью с континентов на акваторию	Перенос с акватории на сушу с атмосферными осадками
	на суше	в океане (фотосинтетика)	Растворимых форм	в составе взвешей		
Fe	34,0	47,3	27,4	963,0	65,0	0,132
Mn	35,0	0,99	0,41	20,5	4,0	0,176
Zn	5,2	4,40	0,82	5,86	0,90	0,240
Cu	1,3	0,77	0,28	1,51	0,11	0,141

Ni	0,34	0,33	0,12	1,58	0,38	0,057
Cr	0,31	0,16	0,041	2,46	0,19	-
V	0,26	0,33	0,040	2,30	0,25	-
Pb	0,21	0,011	0,041	2,87	0,040	0,44
Co	0,086	0,110	0,011	1,51	0,038	-
Mo	0,085	0,220	0,037	0,057	0,004	-
Cd	0,008	0,055	0,009	0,013	0,0006	-
Hg	0,002	0,017	0,003	-	0,0008	-

Обратный перенос металлов из океана на сушу не компенсирует речной сток (см. табл. 2), и следовательно происходит накопление металлов в океане, где они переходят в нерастворимые формы и накапливаются в донных отложениях. Таким образом, глобальные циклы тяжелых металлов характеризуются малой степенью замкнутости. Повторное вовлечение металлов из осадочных толщ в циклы массообмена происходит в результате тектонических процессов.

Значительная часть металлов вовлечена в биотический круговорот (см. табл. 2). Массы металлов, проходящих через биологические круговороты на суше и в океане, соизмеримы, но их соотношение неодинаково. Так, растительность суши захватывает больше Mn и Pb, фотосинтезирующие организмы океана – больше Mo и Co. В растения суши тяжелые металлы могут поступать через корневую систему, а также через листовые пластинки из атмосферных осадков. Существует тесная связь между химическим составом растений и горных пород. Так, в растениях над рудными залежами содержится больше металлов, чем в растениях, обитающих в обычных, безрудных местах. Этот эффект положен в основу биогеохимического метода поисков руд на основе химического анализа листьев и побегов у представителей обычной флоры в данной местности. Также известны уникальные растения, сигнализирующие о присутствии определенных металлов в породах. Например, галмейная флора сигнализирует о присутствии цинка. В золе галмейной фиалки (*Viola lutea*, var. *calaminaria*), галмейной ярутки (*Thlaspi calaminare*) содержится 13...21% оксида цинка, что в 150 раз больше его среднего содержания в растительности суши. Существуют различные эндемичные виды растений, которые растут в условиях высокой концентрации олова (на отвалах старых оловянных рудников), меди (на отвалах меднорудных разработок), кобальта (на выходах медно-кобальтовых руд). В представителе кобальтовой флоры бурачке (*Alyssum bertolinii*) обнаружено 7,86 % никеля, что в тысячи раз больше среднего содержания никеля в растениях.

В целом концентрация микроэлемента в растениях зависит от большого числа факторов: содержания элемента в почвообразующих породах, их минералогического состава, типа почв, рельефа и расположения уровня грунтовых вод, особенностей морфологии и физиологии растений и др. В присутствии повышенных концентраций элементов могут встречаться угнетенные и уродливые формы растений.

Зеленые части растений могут выделять металлы в окружающую среду в составе фитонцидов, улетающих в атмосферу, и невозгоняющихся соединений, смываемых дождем. Было показано, что растения выделяют иглообразные частицы размером около 200x30 нм, содержащие большие количества Zn, Cd, Pb. По расчетам, с площади 1 км растительность выделяет в приземный слой тропосферы за год до 9 кг Zn, 5 г Pb, глобальная эмиссия растениями в атмосферу оценивается в 300 тыс. т Zn в год, 300 т Pb в год. Повышенные концентрации металлов в воздухе наблюдаются в выделениях хвойных деревьев субальпийских лесов некоторых горнорудных районов США. В них зарегистрировано 1...12 мкг/г свинца, в то время как в нерудных районах его значительно меньше.

#### Техногенные источники тяжелых металлов

Техногенное поступление в биосферу для ряда металлов значительно превосходит природное. О масштабах антропогенного влияния на круговороты элементов можно судить по следующим примерам. Глобальное выделение Pb из природных источников составляет 12 тыс. т в год, антропогенная эмиссия – 332 тыс. т в год. Вклад техногенного Cd составляет около 84...89%, Cu – 56...87%, Ni – 66...75%, Hg – 58% от количества металла, выделяемого природными источниками. Из мирового антропогенного потока этих элементов 26...44% приходится на Европу, а на долю европейской территории бывшего СССР – 28...42% от всех выбросов в Европе.

Основное количество тяжелых металлов поступает в окружающую среду в результате высокотемпературных процессов: черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива и др. Наиболее мощные ореолы рассеяния тяжелых металлов возникают вокруг металлургических предприятий в результате выбросов в атмосферу. Максимальное загрязнение почвы наблюдается в зоне до 5 км от предприятия, 10...30 % от общего количества металла в выбросе распространяются на расстояние более 10 км. В составе выбросов преобладают оксиды.

При сжигании угля, нефти, сланцев вместе с дымом в атмосферу поступают элементы, содержащиеся в этих видах топлива. Каменный уголь содержит Se, Cr, Pb, Hg, Ag, Sn, Ti, U, Ra и другие металлы. Ежегодно только при сжигании угля в атмосферу выбрасывается урана в 60 раз больше, чем может быть включено в естественный

биогеохимический цикл, кадмия – в 40, иттрия и циркония – в 10, олова – в 3...4, ртути – в 8700 раз (54% эмиссии Hg поступает в результате сжигания угля). На эти выбросы приходится около 90% эмиссии Cd, Hg, Sn, Ti, Zn в атмосферу.

Источниками загрязнения окружающей среды ртутью также являются: сброс сточных вод электролизных фабрик по производству хлорощелочей и едкого натра и предприятий, где сульфат ртути используется в качестве катализатора; использование в сельском хозяйстве различных биоцидов, содержащих ртутные соединения; добыча золота; захоронение и сжигание ртутьсодержащих промышленных и бытовых отходов.

Кадмий и его соединения попадают в окружающую среду в составе сточных вод и выбросов при производстве кадмиевых электродов, применяемых в аккумуляторах, неорганических красящих веществ (пигментов), плёночных солнечных батарей. Кадмий широко используется для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы (кадмирование), как компонент твёрдых припоев (сплавов на основе серебра, меди, цинка) для снижения их температуры плавления, как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров. Существенное количество кадмия поступает в организм курильщиков с табачным дымом.

Загрязнение природных вод и воздуха свинцом происходит при производстве свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, электротехнических изделий (припой), средств защиты от ионизирующего излучения, неорганических пигментов, инсектицидов, боеприпасов, при захоронении и сжигании отходов.

Мышьяк используется при производстве полупроводников, пигментов, для легирования сплавов свинца (дробь, пули). Он широко распространен в содержащих фосфаты породах и соответственно встречается в виде примесей в фосфатных удобрениях или субстанциях, производимых из этого сырья. Некоторое количество мышьяка используется в качестве пестицида в виде арсенатов натрия и меди.

Для металлов, находящихся в газовой фазе выбросов в составе твердых частиц, продолжительность пребывания в атмосфере определяется временем жизни фракций аэрозолей и пыли, которое для нижней атмосферы не превышает 1...2 недели. Исключение составляют пары ртути и элементов, образующих гидрофобные инертные металлоорганические соединения – свинец Pb, олово Sn, мышьяк As, сурьма Sb. Долгоживущими атмосферными формами металлов могут также быть их карбонилы, например, тетракарбонил никеля Ni(CO)<sub>4</sub>. Пары металлической ртути в тропосфере существуют около 0,5...2 лет (их содержание в континентальной атмосфере составляет 1...4 нг/м<sup>3</sup>). Они могут частично переходить в водную фазу атмосферных аэрозолей, где могут происходить процессы окисления или восстановления ртути. Соединения

двухвалентной ртути находятся в атмосфере всего несколько суток, поскольку они легко растворяются и вымываются осадками.

Таблица 3

Сельскохозяйственные источники загрязнения почв различными элементами

Ме- талл	Поступление металла, мг/кг сухой массы почв					
	при оро- шении сточными водами	с фосфатными удобрениями	с известью	с азотными удобре- ниями	с органи- ческими удобре- ниями	с пес- тици- дами
As	2...26	2...1200	0,1...24	2,2...120	3...25	22...60
Cd	2...1500	0,1...170	0,04...0,1	0,05...8,5	0,3...0,8	-
Co	2...260	1...12	0,4...3,0	5,4...12	0,3...24	-
Cr	20...40600	66...245	10...15	3,2...19	5,2...55	-
Cu	50...3300	1...300	2...125	1...15	2...60	12...50
F	2...740	8500...38000	300	-	7	18...45
Hg	0,1...55	0,01...1,2	0,05	0,3...2,9	0,09...0,2	0,8...42
Mn	60...3900	40...2000	40...1200	-	30...550	-
Mo	1...40	0,1...60	0,1...15	1...7	0,05...3	-
Ni	16...5300	7...38	10...20	7...34	7,8...30	-
Pb	50...3000	7...225	20...1250	2...27	6,6...15	60
Se	2...9	0,5...25	0,08...0,1	-	2,4	-
Sn	40...700	3...19	0,5...4,0	1,4...16,0	3,8	-
Zn	700...49000	50...1450	10...450	1...42	15...250	1,3...25

Очищение атмосферы от тяжелых металлов происходит за счет сухого и влажного осаждения на подстилающую поверхность. По данным 1980-1990 гг. поток различных металлов на почву для Западной Европы характеризовался следующими значениями в мг/(м<sup>2</sup>·год): Pb – 2...50, Zn – 5...35, Cu – 1...25, Ni – 0,2...2, Cd и Cr – 0,1...1.

Загрязнение почв может происходить и в результате сельскохозяйственной деятельности: при внесении пестицидов, минеральных удобрений, осадков бытовых сточных вод (применяемых в качестве органического удобрения) (см. табл. 3). Например, при норме внесения суперфосфата в количестве 90 кг P/га в почву попадает примерно 11 г Cu, 50 г Pb, 1 г Cd.

Некоторое количество тяжелых металлов поступает в окружающую среду из отвалов рудников или металлургических предприятий с водными или воздушными

потоками, с выбросами предприятий химической, тяжелой и атомной промышленности. Заметное загрязнение атмосферного воздуха и почвы происходит за счет транспорта. Так, 86% свинца поступает в атмосферу от автотранспорта; ширина придорожных аномалий содержания Pb в почве вблизи автострад достигает 100 м и более.

Среди наиболее активных источников поступления тяжелых металлов выделяются крупные индустриально развитые города. Металлы сравнительно быстро накапливаются в почвах городов и крайне медленно из них выводятся при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии. Период полуудаления (удаления половины от начальной концентрации) варьирует от десятилетий до тысячелетий: для Zn он составляет 70...510 лет, Cd — 13...1100 лет, Cu — до 310...1500 лет, Pb — 770...5900 лет.

#### Трансформация антропогенных выбросов тяжелых металлов в почве

Первым этапом трансформации оксидов тяжелых металлов в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором. Находясь в такой простой системе, как вода в равновесии с CO<sub>2</sub> атмосферного воздуха, оксиды тяжелых металлов подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Так, оксид цинка (ZnO) наиболее стабилен и менее растворим по сравнению с оксидами свинца и кадмия (PbO и CdO). Его растворимость при pH 4 ...8 более чем в 100 раз ниже, чем растворимость PbO, и почти в 10<sup>4</sup> раз ниже, чем CdO. В отличие от оксида цинка оксиды свинца и кадмия неустойчивы в воде и преобразуются в гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты свинца, карбонат кадмия. Парциальное давление CO<sub>2</sub> в почвенном воздухе во много раз превышает таковое в атмосфере, поэтому в почве преобладают более устойчивые гидрокарбонаты и карбонаты цинка и свинца (Zn(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>). Из малорастворимых соединений в почве помимо карбонатов возможно и образование фосфатов металлов. После растворения неустойчивых оксидов может происходить адсорбция ионов металлов на присутствующих в почве органических веществах, глинистых частицах, гидроксидах железа (см. рис. 1).

В этих процессах тяжелые металлы проявляют различную способность к поглощению, зависящую как от свойств металла, так и от свойств функциональных групп компонентов почвы, связывающихся с ним. При взаимодействии ионов с нерастворимыми компонентами почвенного гумуса возможно образование как относительно непрочных связей, допускающих катионный обмен, так и прочных внутрикомплексных связей, обеспечивающих выход металлов из миграционных потоков.

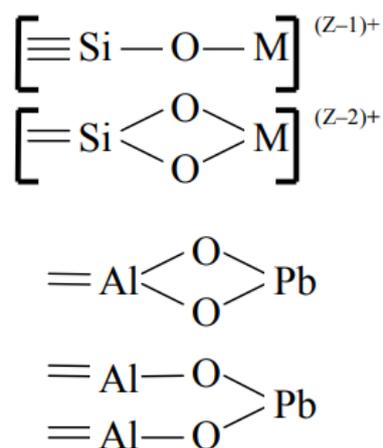


Рис. 1. Примеры соединений металлов с поверхностными ОН-группами

Для черноземов содержание металлов, связанных с органическим веществом, составляет 25% (Zn) и 30% (Cu) от общего количества цинка и меди в этом почвенном горизонте. В других типах почв содержание подобных форм металлов значительно меньше. Еще большие массы тяжелых металлов (около 50% от общего содержания) аккумулированы на гидроксидах железа в виде более прочных комплексов, образующихся по механизму хемосорбции. Часть металлов связывается с глинистыми минералами (гидроксидами алюминия, алюмосиликатами и др.) (см. рис. 1). В этом случае имеют место как прочные хемосорбционные связи, так и связи, допускающие катионный обмен. Обменные формы тяжелых металлов, связанные как с минеральным, так и с органическим веществом, составляют незначительную часть от общей массы металлов, находящихся в почве.

#### Токсичность металлов в гидросфере

Металлы в природных водах могут находиться в виде взвешенных частиц и коллоидов, простых или сложных гидратированных катионов и анионов, гидроксокомплексов, низко- и высокомолекулярных комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами различной структуры и прочности.

Среди неорганических форм в пресных водах наиболее токсичны для водных растений и животных растворенные формы металлов – ионы металлов и их гидролизированные формы, не связанные в комплексы. Следует отметить, что у переходных металлов наибольшую токсичность проявляют ионы в высшей степени окисления, например, Cr(IV) токсичнее, чем Cr(III), Sn(IV) токсичнее, чем Sn(II). Изменение степени окисления металла в природной воде происходит за счет химических и биохимических процессов.

Продукты гидролиза металлов по токсичности отличаются от ионов. Так, для водорослей *Selenastrum carpicornutum* токсичность  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  примерно в 5 раз меньше, чем токсичность  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же время из ряда соединений  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  наиболее токсичной считается последняя форма, что объясняется различием в механизмах проникновения металла через клеточную мембрану. Факторами среды, влияющими на токсичность незакомплексованных ионов тяжелых металлов, являются жесткость воды (увеличение жесткости снижает токсичность), pH среды (различные виды зависимости).

Снижение концентрации свободных ионов в большинстве случаев способствует детоксикации водной среды. Оно может происходить за счет различных процессов в водоемах: адсорбции ионов металлов на поверхности минеральных и органических взвешенных частиц (причем содержание металлов на частицах может на несколько порядков превышать содержание свободных ионов), комплексообразования с участием неорганических и особенно органических лигандов, формирования нерастворимых неорганических соединений (фосфатов, карбонатов, сульфидов).

Как правило, в присутствии комплексообразователей токсичность металла снижается. Например, смертность *Daphnia magna* зафиксирована при концентрации свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  порядка  $10^{-9}$  моль/л (0,064 мкг/л). В присутствии же избыточных количеств пиродифосфата ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) какого-либо угнетения дафний не было зафиксировано при концентрациях ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на несколько порядков больше ( $(2...5) \cdot 10^{-6}$  моль/л). Гуминовые вещества природных вод также заметно снижают токсический эффект металлов. В то же время в ряде опытов для комплексов меди с лимонной кислотой и аминокислотами показано увеличение токсичности по сравнению со свободными ионами. Это указывает на необходимость детального изучения химической природы комплексных соединений металлов и механизмов их проникновения в организм.

Гуминовые вещества природных вод участвуют в одном природном процессе, влияющем на токсичность тяжелых металлов. Гуминовые кислоты и фульвокислоты являются донорами метильных групп, благодаря которым образуются металлоорганические соединения. В природных экосистемах образуются метилированные формы ртути, свинца, олова, мышьяка, сурьмы. Металлоорганические соединения обладают более высокой токсичностью, чем свободные ионы металлов, благодаря большей биодоступности. Например, личинки *Chaoborus*, инкубируемые в воде, содержащей ртуть или метилртуть (в обоих опытах содержание Hg составляло 0,1 мкг/л), накапливают во втором случае на порядок больше ртути. Среди техногенных металлоорганических соединений печально известен тетраэтилсвинец  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , применявшийся в качестве присадки для повышения октанового числа топлива (в

настоящее время в США, странах Европейского союза и России запрещено применение тетраэтилсвинца в автомобильном бензине). Опасность тетраэтилсвинца связана с его летучестью и способностью проникать не только через легкие и пищеварительный тракт, но и через неповрежденные кожные покровы.

Метилртуть может образовываться в присутствии гуминовых веществ в темноте при температуре 20...70 °С и рН 6...8. Под действием света возможны химические процессы, также приводящие к метилированию ртути. При этом происходит фотостимулированное разложение нерастворимых минералов (например, HgS) с образованием элементарной ртути или ее иона. Если в растворе, омывающем минерал, находятся ацетат-ионы, возможно образование ацетата ртути, который подвергается фотохимическому разложению с перегруппировкой:



Однако главная роль в метилировании иона ртути принадлежит различным микроорганизмам. Процесс в большинстве случаев идет по механизму переноса аниона  $\text{CH}_3^-$  и катализируется ферментом метилтрансферазой с метилированной формой витамина В12 (существуют и другие механизмы биометилирования). Образуется монометилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) и диметилртуть ( $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ), различающиеся по свойствам (монометилртуть хорошо растворима в воде и липидах и благодаря этому легко проникает через кожные барьеры). Диметилртуть растворима только в липидах и летуча. В пищевой цепи наблюдается эффект биомагнификации – увеличение концентрации токсиканта при переходе от низшего уровня пищевой цепи к высшему. Если в планктоне водной экосистемы содержание ртути составляет около 0,01 мкг/г, то в мышечных тканях хищных рыб оно достигает 0,5...1,5, а у рыбоядных птиц 3...14 мкг/г. Употребление в пищу рыбы с высоким содержанием метилированных форм ртути стало причиной болезни Минамата, впервые зарегистрированной в 1956 году в Японии. Причиной возникновения болезни был продолжительный сброс ртуть содержащих отходов химического завода в залив Минамата. В результате содержание метилртути в рыбе из залива составило до 36000 мкг/кг, в моллюсках из залива до 85000 мкг/кг, в воде залива до 680 мкг/л. Болезнь унесла жизни более 200 человек, пострадало несколько тысяч жителей. Спустя десятилетия у значительной части детей, рожденных женщинами, проживавших в районе Минамата, отмечали симптомы поражения нервной системы и нарушения психического развития.

Сброс ртуть-содержащих стоков – не единственный путь загрязнения водных экосистем. Высокое содержание ртути было отмечено в гидробионтах искусственных водохранилищ. При этом в воде и донных отложениях концентрация металла была на

уровне фоновой. Выяснилось, что источником загрязнения стали затопляемые почвы. Исследования искусственных водохранилищ показали, что наиболее интенсивно биометилирование и биомагнификация происходят в первые годы, при этом у рыб-фитофагов максимальное содержание ртути достигается через 5, а у хищников – через 7 лет после затопления. Возвращение к нормальным концентрациям наступает не раньше, чем через 25 лет. Избежать ртутного загрязнения можно, если перед заполнением водохранилища полностью удалить из его будущего ложа растительность и верхний слой почвы. Другим способом борьбы с этой проблемой является добавление в воду извести, поскольку биодоступность ртути резко уменьшается с увеличением рН.

Проявлением хронического отравления кадмием в наиболее тяжелой форме является болезнь «итай – итай» (от японских «ой-ой больно»), характеризующаяся деформацией скелета с заметным уменьшением роста, поясничными болями, болезненными явлениями в мышцах ног, утиной походкой. Кроме того, отмечаются частые переломы размягчённых костей, а также нарушение функций поджелудочной железы, изменения в желудочно-кишечном тракте, гипохромная анемия. Самым грозным осложнением является почечная недостаточность, которая приводит к смерти больного. Первые упоминания о данном заболевании жителей префектуры Тояма в Японии появились около 1912 года. Вплоть до 1946 года причину странной болезни жителей префектуры объяснить не могли и относили её или к какой-то природно-очаговой болезни или к неизвестной бактериальной инфекции. Поиски причин странной болезни были начаты медиками в 1940—50 годы. Первоначально в качестве причины заболевания называли отравление свинцом, так как в 30 км вверх по течению находилась свинцово-рудная шахта. Только в 1955 году доктор Хагино с коллегами предположил, что странная болезнь может быть вызвана хроническим отравлением солями кадмия. В 1961 году префектура Тояма провела расследование, которое возложило всю ответственность за загрязнение окружающей среды и отравление жителей префектуры солями кадмия и других тяжёлых металлов на компанию «Мицуи». В 1968 году Министерство здравоохранения и социального обеспечения Японии выступило с заявлением о симптомах болезни, вызванной отравлением солями кадмия.