

ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ АН СССР  
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА  
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ  
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

С.В. Морозов, Л.И. Кузубова  
МАРГАНЕЦ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Аналитический обзор

НОВОСИБИРСК  
1991

Морозов С.В., Кузубова Л.И. Марганец в питьевой воде: Аналит. обзор /ГПНТБ СО АН СССР; Новосиб. ин-т орган. химии.— Новосибирск, 1991. — 68 с.

В обзоре представлена информация о марганце в питьевой воде, путях поступления, нормах содержания, методах анализа. Рассмотрены вопросы влияния марганца на организм человека и животных, метаболизм в организме, его токсичность. Кратко представлены возможные методы деманганизации питьевой воды.

Обзор рассчитан на научных работников в области экологии, медицины, микробиологии, а также специалистов, занимающихся вопросами водоподготовки и улучшения качества питьевой воды.

Ответственный редактор д-р хим. наук Р.Ю. Бек  
Обзор подготовлен к печати Н.И. Коноваловой

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1991

## ВВЕДЕНИЕ

В 1975 г. был опубликован обзор информационных материалов Рабочей группы ВОЗ об остром и длительном воздействии на здоровье человека пяти тяжелых металлов и металлоидов (мышьяка, кадмия, свинца, марганца, ртути) /1/. Обзор был выполнен с целью пересмотра стандартов питьевой воды, а также "выработки рекомендаций, касающихся тех областей, где срочно необходимы дальнейшие исследования".

Такие рекомендации были сделаны для четырех элементов, а марганец был отнесен к "вторичным", т.е. имеющим второстепенное значение загрязнителям питьевой воды, не представляющим угрозы для здоровья населения.

Марганец – биологически необходимый элемент для живого организма, он участвует в различных жизненно важных процессах таких, как липидный и углеводный обмен, образование соединительной ткани, катализирует окислительно-восстановительные реакции, фосфорилирование и др. Источником марганца для организма служат пища и питьевая вода.

Принято было считать, что количество марганца, поступающего в организм с питьевой водой слишком незначительно, чтобы отразиться на общем балансе, даже если в воде содержится относительно большое количество этого элемента /1/.

Международным стандартом питьевой воды /2/ установлен "максимально допустимый уровень марганца 0,5 мг/л, наивысший рекомендованный уровень – 0,05 мг/л". Рекомендуемый уровень обусловлен микробиологическими (рост бактерий, потребляющих марганец), т.е. техническими причинами, но не токсикологическими.

Однако данные исследований, проведенных в последующие годы, показали, что марганец не столь безобидная примесь в питьевой воде. На незаслуженно приписанный марганцу статус экологически безопасного микроэлемента было обращено внимание тогда, когда была установлена корреляция между высоким уровнем марганца в питьевой воде и высокой патологией при деторождениях у женщин, проживающих в штате Миссури (США). Кроме того, еще в 50-е годы марганец был описан как стойкий мутаген, вызывающий ошибки (как и показано позднее) при син-

тезе ДНК в случае замены им магния в ферменте полимераза. Отмечено также, что быстродействующий мутагенный потенциал марганца реализуется не только в патогенезе новорожденных, но и в возникновении онкологических и сердечных заболеваний.

При обсуждении влияния марганца на организм человека в 1981 г. была подчеркнута необходимость исследований токсикологических характеристик марганца, потребляемого с питьевой водой /3/. Такие исследования были предприняты в нашей стране и за рубежом. Имеющиеся к настоящему времени данные представлены в предлагаемом обзоре. Наряду с этим дан материал по содержанию марганца в поверхностных и подземных водах, нормативному содержанию в питьевой воде, путях поступления марганца в организм и возможных патологиях, возникающих при воздействии на организм различных количеств марганца и изученных главным образом при профессиональном воздействии марганца на организм человека. Показана необходимость соблюдения установленных предельных норм содержания марганца в питьевой воде и возможные методы ее деманганации.

Обзор рассчитан на научных работников в области экологии, медицины, микробиологии, химии, а также специалистов, занимающихся вопросами водоподготовки и улучшения качества питьевой воды.

## Глава I. МАРГАНЕЦ В ВОДЕ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## I. I. Общая характеристика марганца, содержание в воде

Марганец - элемент УП группы периодической системы, атомный номер 25:

Атомный вес	54,93
Удельный вес	7,2
Точка плавления	1245°C
Точка кипения	2097°C
Давление пара 1 мм рт. ст. при 1227°C	11'.

Марганец относится к первому переходному периоду элементов и поэтому может существовать в 10 валентных состояниях от -3 до +7, в связи с этим возможно большое количество ионных форм в комбинациях как с неорганическими, так и органическими лигандами /3/.

После железа и титана марганец, широко распространенный в природе переходный элемент, не встречается, однако, в виде свободного металла. Как в земной коре, так и в воде морей и рек, марганец присутствует в виде оксидов, сульфидов, карбонатов, силикатов\*.

По данным /4, 5/, в соответствии с приблизительными оценками средняя концентрация марганца в земной коре и глубоководных морских донных отложениях составляет около 1000 мг/кг, в каменном угле - от 6 до 100, в сырой нефти - от 0,001 до 0,15 мкг/кг. Среднее содержание марганца в почве около 600 - 900 мг/кг с колебаниями от 1 до 7000 мг/кг в зависимости от геологического строения, значения pH, окислительно-восстановительного потенциала почвы и других факторов. Несмотря на малую растворимость в воде минералов, содержащих марганец, постепенное выветривание приводит к переходу их в растворимые

---

\*Мировая добыча марганцевых руд (пиролюзита, браунита, манганита, родонита и др.) составляет предположительно 20 млн т в год. Самые большие мировые месторождения марганцевых руд находятся в Советском Союзе (Кавказ, Украина), Бразилии, Индии, Заире. Содержание марганца в рудах колеблется от 10 до 40% /6/.

формы, за счет чего происходит пополнение содержания марганца в речной и морской воде.

Установлено, что в поверхностных водах различных озер Америки содержание марганца колеблется от 0,02 до 87,5 мкг/л, при среднем значении 3,8 мкг/л /7/. На дне океанов образуются марганцевые конкреции, состав которых зависит от химического состава воды, скорости осаждения, вулканической деятельности, органической продуктивности. Количество марганцевых конкреций в морской воде огромно; по расчетам в Тихом океане находится около 1,5 триллиона т отложений с содержанием марганца, равным 16 - 50% /1/. Средняя концентрация марганца в морской воде, по данным /8/, составляет 0,4 мкг/л. Исследования содержания марганца в водах Северного моря, северо-восточных районов Атлантического океана, Ла-Манша и Индийского океана показали варьирование концентрации от 0,03 до 4,0 мкг/л со средними значениями 0,06 - 1,2 мкг/л. В эстуариях и прибрежных водах Ирландского моря и вдоль побережья Северного моря в Великобритании эти величины составляли 0,2 - 25,5 мкг/л, со средними значениями 1,5 - 6,1 мкг/л /8/.

В воде рек содержание марганца зависит от сезона и составляет от сотых долей до сотен микрограммов на 1 л (наименьший уровень - зимой). Высокие концентрации марганца (до нескольких миллиграммов на 1 л) были обнаружены в водах, дренирующих насыщенные минеральными солями районы, и в водах, загрязненных промышленными стоками /9 - 11/.

В нашей стране в подземных водах, не связанных с марганецсодержащей породой, определяют марганец в количествах от 1 до 250 мкг/л /11/.

Сравнительно высокое среднее содержание марганца отмечено в Японии при анализе проб подземных вод /12/.

Таким образом, все воды содержат марганец, вымываемый из почв и горных пород. В морской воде он находится главным образом в виде двуоксида ( $MnO_2$ ), часть его образуется из солей марганца в результате деятельности бактерий, обитающих в почве и океанических донных илах. Переходу марганца из горных пород и почв в растворимые формы способствуют низкие значения pH. Так, кислые шахтные воды выносят значительное количество марганца в окружающую среду. В растворенном виде мар-

ганец свободно циркулирует в подземных водах, но, поступая в проточные воды со средним значением рН, осаждается, обогащая донные отложения.

Марганец очень подвижен в кислых водах тундры и лесных ландшафтов, содержание его здесь повышено, и растения часто страдают от его избытка, и от недостатка - в условиях щелочной среды степей и пустынь.

## 1.2. Пути поступления марганца в питьевую воду

Пресные подземные воды, используемые для водоснабжения, сконцентрированы главным образом в верхней части земной коры в зоне активного водообмена на глубине до 600 м. Их освоение на различных глубинах для водоснабжения определяется технико-экономическими возможностями водоподъемных насосов /13, 14/.

Химический состав пресных подземных вод определяют многие природные факторы, основным из которых является физико-химическое взаимодействие воды с породами различного состава и структуры на пути от источников питания до участков разгрузки. Кроме того, качественный состав воды может формироваться при смешении различных подземных потоков, может зависеть от просачивания атмосферных осадков, характера почвенного покрова и растительности, биохимического взаимодействия с фильтрующей средой, количества и качества наполняемой и отбираемой воды. Поэтому при изысканиях и разведке подземных вод для водоснабжения всегда детально изучаются гидрохимические условия и состав вод /14/.

В составе природных пресных подземных вод в зависимости от содержания выделяют макрокомпоненты (концентрация от единиц до сотен миллиграммов на 1 дм<sup>3</sup>) и микрокомпоненты (концентрация очень мала и редко составляет 1 - 5 мг/дм<sup>3</sup>) /14/.

К макрокомпонентам, относительное содержание которых определяет гидрохимический тип подземных вод относятся хлориды, сульфаты, бикарбонаты натрия, магния, кальция, калия, а к микрокомпонентам - соли брома, йода, фтора, бора, лития, стронция, меди и радия. Кроме того, в заметных количествах

могут содержаться в природных подземных водах ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ; сульфидные соединения:  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HS}^-$ , органические вещества, газы, микроорганизмы (бактерии, простейшие, водоросли, грибы, вирусы, актиномицеты). При правильной конструкции и эксплуатации скважин взвешенные вещества, кроме микроорганизмов, в подземных водах отсутствуют.

Природные аномалии качества подземных вод, отмечает А.Е. Орадовская /14/, выявляются в районах, где воды залегают в отложениях, обогащенных некоторыми неорганическими (ртуть, медь, железо, свинец, цинк, хлориды калия и натрия) и органическими (торф, уголь) веществами. Ухудшение качества подземных вод наблюдается также на прибрежных участках речных долин, где они постоянно или периодически подпитываются речной водой, имеющей повышенные минерализацию и жесткость.

Концентраций марганца в питьевой воде существенно зависит от используемого источника водоснабжения.

По данным /6/, концентрация марганца в подаваемой потребителю питьевой воде из источников водоснабжения 100 крупных городов США варьировала от необнаруживаемых величин до 1,1 мг/л при среднем значении 5 мкг/л; при этом для 97% всех источников питьевого водоснабжения эти концентрации были ниже 100 мкг/л. Согласно данным обследования службы общественного здравоохранения США, уровни марганца в водопроводной воде из 148 источников городского водоснабжения лежали в пределах 0,002 - 1,0 мг/л при среднем значении 10 мкг/л. Средние концентрации марганца в питьевой воде в Федеративной Республике Германии колебались от 1 до 63 мкг/л.

Основные пути попадания марганца в подземные воды, используемые для питьевого водоснабжения, - разложение в воде марганецсодержащих пород и фильтрация через почву атмосферных осадков, сточных вод, смывов и т.д. Если первый путь обуславливает определенные соединения, то второй - фильтрация через почву различных водопотоков - дает сложный по составу комплекс загрязнений подземных пресных вод, в том числе и соединениями марганца.

Один из фильтруемых водопотоков - атмосферные осадки, загрязненность которых значительна в промышленных районах. Так, на основании анализа проб на 32 станциях США показано /15/,



что присутствие марганца в атмосферных осадках связано главным образом с деятельностью человека (средняя концентрация марганца в пробах 0,012 мг/кг).

Основными источниками загрязнения окружающей среды были дымовые и пылевые выбросы, аэрозоли, образующиеся при металлургических процессах (главным образом в виде  $MnO_2$ ), разработке месторождений, литье стали, сварке, резке металлов /16/. Выбросы в атмосферу от доменных печей и электропечей значительно варьируют в зависимости от протекающего процесса и уровня действующего контроля (табл. I) /6/.

Дополнительное загрязнение атмосферы марганцем происходит при сжигании транспортными средствами жидкого топлива, содержащего добавки метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганца в качестве антидетонатора (продукт сгорания -  $Mn_3O_4$ ). Выброс соединений марганца работающими на бензине транспортными средствами в среднем достигает 0,03 - 0,1 мг/км /17/.

Кроме того, выбросы марганца в атмосферу возможны там, где он применяется даже в небольших количествах: в производстве линолеума, в ситценабивном деле, приготовлении спичек и пиротехники, при сжигании марганецсодержащих отходов.

По данным /8/, среднегодовые концентрации марганца в атмосферном воздухе незагрязненных районов составляют примерно 0,01 - 0,03 мкг/м<sup>3</sup> (в городских - до 0,07 мкг/м<sup>3</sup>), при локальном загрязнении (литейные, ферро- и силикомарганцевые производства) до 0,3 - 0,5 мкг/м<sup>3</sup>.

Вещества антропогенного происхождения, обуславливающие химическое загрязнение подземных вод, попадают в них из промышленных стоков, при растворении атмосферными остатками сырья, твердых отходов, при неправильном использовании сельскохозяйственных удобрений и ядохимикатов (один из них фунгицид - манэб - марганецэтиленбисдителиокарбамат).

По данным /4/, в самой почве среднее содержание марганца предположительно составляет 500 - 900 мг/кг. Величины уровней содержания марганца в почве определяются такими показателями как pH и Eh. Накопление марганца происходит не на поверхности почвы, а в подпочве, причем 60 - 90% его обнаруживают и в песчаной фракции. В круговороте марганца в почве участвуют  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$ . При биологическом окислении  $Mn^{+2}$  прев-

## Выброс марганца в атмосферу

Процесс	Количество
Разработка месторождений марганца	0,09 кг/т добываемого марганца
Выплавка:	
металлического марганца	11,36 кг/т выплавляемого
ферромарганца:	
доменная печь	1,86 кг/т получаемого
электропечь	10,86 получаемого
силикомарганца	
электропечь	31,55 кг/т получаемого
Переработка:	
углеродистой стали:	
доменная печь	10,22 кг/1000 т чушкового чугуна
мартеновская печь	23,18 кг/1000 т стали
кислородный конвертор	20,00 кг/1000 т стали
электропечь	34,45 кг/1000 т стали
чугуноприсадочных прутков	150,00 кг/1000 т стали
	7,27 кг/т используемого марганца
сплава цветных металлов	5,45 мг/т -"
батарей	4,54 кг/т -"
химических соединений	4,54 кг/т -"
Бытовое потребление каменного угля	3,50 кг/т сжигаемого угля

Примечание. Свыше 90% производимого в мире марганца используется для производства стали в виде ферромарганца, силикомарганца или зеркального чугуна (шпигеля), а также для получения сплавов цветных металлов. Многие соединения марганца ( $KMnO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCl_2$ ) входят в состав удобрений, кормов для животных, лекарственных средств, красителей, катализаторов, консервантов древесины.

рашается в  $Mn^{+3}$  и затем снова восстанавливается в  $Mn^{+2}$ . Между всеми формами марганца, вероятно, существует динамическое равновесие /18, 19/. Окислительная способность высших оксидов возрастает с увеличением кислотности среды. Растворимые формы имеют важное экологическое значение, так как его содержание в растениях определяется главным образом количеством растворимого в почвах марганца. В хорошо дренируемых почвах растворимость марганца всегда возрастает с увеличением кислотности почв.

Марганец не считается металлом, загрязняющим почвы /19/. Токсическое действие марганца может проявляться в почвах при его содержании выше 1000 мг/кг сухой массы, обычно на очень кислых почвах и легко устраняется известкованием.

На уровень марганца в питьевой воде, кроме перечисленных путей поступления, влияют добавки перманганата калия, используемого в практике питьевого водоснабжения как бактерицидное средство и дезодорант, хорошо устраняющий посторонние привкусы и запахи, а также как альгицидное средство, обеспечивающее гибель водорослей, забивающих фильтры и вызывающих появление запахов и привкусов в воде.

В технологическом процессе очистки воды семивалентный марганец переходит в двух- и четырехвалентную форму. Последняя, обуславливающая изменение окраски воды, практически нерастворима в ней и задерживается на фильтрационных установках; остаточные количества двухвалентного марганца могут обнаруживаться в воде.

Отмечая химические особенности марганца, авторы обзора /3/ показали, что содержание марганца в воде может характеризоваться значительными колебаниями ("приливами и отливами"). Это обусловлено различной растворимостью соединений марганца при разных рН. Так, в пресной воде марганец при нейтральном и высоких значениях рН выпадает в осадок в виде оксидов, но при снижении рН вновь переходит в раствор. Это может иметь место, например, в придонном слое резервуаров и прудов. В результате этих процессов концентрация марганца в воде резервуаров может достигать 150 мг/л.

Свой вклад в процесс "приливов и отливов" марганца в питьевой воде вносят также развивающиеся на стенках резервуаров и водопроводных труб бактерии и водоросли, биологически

концентрирующие марганец. В дальнейшем при их отмирании в воду выделяются его существенные количества. Во всех странах отмечается закупорка водопроводных линий грибopodobными отложениями на стенках труб и образование осадков в резервуарах. В этой же работе показано, что очищенная питьевая вода (особенно мягкая) часто содержит более высокие концентрации марганца, чем неочищенная, что объясняется осаждением и повторным растворением марганца в различных частях водораспределительной сети. По-видимому, в связи с этим в отдельных пробах из источников городского водоснабжения (США) были обнаружены концентрации марганца до 100 мкг/л, в отличие от средних, равных 5 - 10 мкг/л /8/.

### 1.3. Нормативное содержание марганца в питьевой воде

По данным ВОЗ /1/, нормирование марганца в питьевой воде основано на санитарно-технических и органолептических данных:

Международный стандарт питьевой воды\* '2'

наивысший рекомендованный уровень, мг/л	0,05
максимально допустимый уровень, мг/л	0,5
Европейские нормы качества питьевой воды /20/	
приблизительный уровень, выше которого может возникнуть неблагоприятное влияние, мг/л	0,1
СССР /21/	
норматив, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,1
США /1, 3/	
регламентируемый уровень, мг/л	0,05

При экспериментальном обосновании ПДК марганца в воде установлено /22, 23/, что хлористый марганец ( $MnCl_2$ ) и сернокислый марганец ( $MnSO_4$ ) сильно влияют на вкус воды; порог ощущения по вкусу для этих соединений 0,1 - 0,4 мг/л. В то же время на цвет, прозрачность и запах нет влияния до 100 мг/л.

---

\*Приведены формулировки, принятые в соответствующих стандартах.

Двуоксид марганца ( $MnO_2$ ) изменяет прозрачность - окраску воды. Для двуоксида марганца в отношении питьевой воды пороговая концентрация соответствует 10 мг/л.

Что касается токсичности марганца, то в соответствии с выводами, опубликованными в /24/, недействующей концентрацией всех соединений марганца в питьевой воде (по влиянию на здоровых людей) является 2 мг/л. Более высокие концентрации вызывают изменения нервной деятельности, усиливают накопление фосфора в костях, уменьшая выведение его с мочой; приводят к снижению активности ферментов холинэстеразы и церулоплазмينا крови. При цитогенетических исследованиях обнаружено увеличение митотической активности клеток костного мозга.

Отметим для сравнения, что в работе /22/ автор, по данным хронического санитарно-токсикологического эксперимента, считает недействующей дозу марганца 5 мг/кг веса (примерно 100 мг/л в пересчете на питьевую воду), так как ему не удалось отметить какие-либо изменения динамики веса, процентного содержания гемоглобина, количества эритроцитов, лейкоцитов, гликогенобразующей функции печени, условно-рефлекторной деятельности, в газообмене по потребности кислорода, а также в гистологическом строении тканей и органов подопытных животных.

По данным /1/, марганец рассматривается как "вторичный загрязнитель" питьевой воды и на основании экономических и эстетических критериев регламентируется в стандарте США на уровне 0,05 мг/л, что совпадает с наивысшим рекомендованным уровнем международного стандарта питьевой воды /2/. Как уточняют авторы работы /6/, ПДК для марганца 0,05 мг/л мотивирована психологическими причинами, а указанный лимит установлен ниже предела, с которого начинается заметный рост марганцефильных бактерий, ответственных за засорение водопроводов.

Есть ли необходимость регламентировать марганец в питьевой воде по токсикологическому признаку?

Считалось, что потребление марганца в количествах, умеренно превышающих обычное потребление с рационом (3 - 7 мг/сутки), не представляет опасности для здоровья, а потому нет необходимости в такой регламентации (Drinking Water and Health: Report of gafe Drinking Water Committee. 1977. NAS. Washington) /1, 3/.

Однако известно токсическое действие марганца на животных и человека. Как отмечено в /25/, острые отравления человека развиваются в основном при действии солей. Известны случаи острого отравления при вдыхании пыли сульфата, хлорида, метабората марганца и приеме внутрь перманганата калия. При этом преобладали симптомы расстройства кровообращения, резкая одышка, помрачение сознания, в более легких случаях – раздражение дыхательных путей или желудочно-кишечного тракта.

В связи с этим рассмотрим информацию о метаболизме марганца в организме, его воздействии на различные органы.

## Глава 2. МЕТАБОЛИЗМ МАРГАНЦА В ОРГАНИЗМЕ

### 2.1. Поглощение марганца

Основные пути поступления марганца в организм – дыхательный (поглощение ингаляционного марганца) и желудочно-кишечный тракт (поглощение марганца, поступившего с пищей и питьевой водой). Поглощение через кожу незначительно /6, 8/. Каковы уровни поступления марганца в организм?

Главный источник эмиссий марганца в воздух – металлургия и сжигание угля. В свободном атмосферном воздухе концентрация марганца часто колеблется от 0,05 до 0,2 мг/м<sup>3</sup>, а ингалированное количество его может быть от 0,5 до 2 мг в день /6/.

Значимым с количественной точки зрения источником марганца для человека является пища (табл. 2). Большинство пищевых продуктов содержит марганец в концентрациях ниже 5 мг/кг (сырой массы). В зерне, рисе, орехах его уровни превышают 5 мг/кг, а в листьях чая после окончательной обработки содержится марганца несколько сотен миллиграммов в 1 кг. Суточное потребление марганца с пищей у взрослого 2 – 9 мг (в США и Европе – 2 – 5 мг/сутки). Средний уровень потребления марганца для детей от очень раннего до подросткового возраста составляет 0,06 – 0,08 мг/кг массы тела, в то время как для грудных детей – 0,002 – 0,004 мг/кг массы тела /8, 28/.

Отметим еще раз, что средние уровни марганца в питьевой

Таблица 2

Уровни содержания марганца в некоторых пищевых продуктах /8/

Продукт	Марганец, мг/кг сырой массы	
	/26/	/27/
<b>Крупы</b>		
ячменная мука	17,8	9,9
кукуруза	2,1	3,8
рис шлифованный	1,5	9,6
рис нешлифованный	2,1	32,5
рожь	13,3	34,6
пшеница	5,2 - 11,3	13,7 - 40,3
Мясо и птица	0,1 - 0,8	0,1 - 2,7
Рыба	0,1	0,1 - 0,5
<b>Молочные продукты</b>		
молоко	0,2	0,5
масло	1,0	0,1
яйца	0,5	0,3
<b>Овощи</b>		
бобы	0,2	1,8
горох	0,6	26
капуста	1,1	0,8
шпинат	7,8	1,8
помидоры	0,3	0,2 - 0,6
<b>Фрукты</b>		
яблоки	0,3	0,2 - 0,3
апельсины	0,4	0,3
груши	0,3	0,1 - 0,4
Орехи грецкие	7,5	19,7

Примечание. В СССР содержание марганца в зерновых культурах колеблется от 2 до 100 мг/кг сырой массы, в бобовых культурах - от 0,36 до 32, а в корнеплодах - от 0,2 до 15 мг/кг, в свекле достигало 37 мг/кг /8/.

воде (в городах США (1966 г.) обычно колебались от 5 до 10 мг/л, в отдельных пробах из источников городского водоснабжения были обнаружены концентрации марганца до 100 мг/л. Если нормальное среднесуточное потребление воды принять равным 500 - 2200 мл, то среднесуточное потребление марганца с водой в указанном регионе составляло 2 - 55 мг и, по-видимому, не превышало I - 2% от общего поступления марганца в организм.

По данным /8/, суточная потребность в марганце для взрослого человека около 2 - 3 мг.

Считают, что поглощение достаточно мелких частиц для всех вдыхаемых металлов (менее нескольких десятых микрометра в диаметре) связано с дальнейшим поступлением их в кровь. Исследованиями В.А. Хубутия /29/ показано, что уровень накопления частиц и поступление их в кровь зависит от мукоцилиарного барьера индивидуума. Часть вдыхаемых частиц марганца, вовлекаемых в мукоцилиарный транспорт, может быть проглочена и поглощена через желудочно-кишечный тракт. Всасывание из желудочно-кишечного тракта ввиду низкой растворимости марганца в пищеварительных соках мало, и механизм этого процесса неизвестен.

В работе /30/ приведены результаты количественного поглощения марганца из желудочно-кишечного тракта у здоровых взрослых при использовании радиоактивного  $MnCl_2$ . Установлено, что  $3 \pm 0,5\%$  от введенного количества  $MnCl_2$  абсорбируется, при этом индивидуальные различия организма определяют уровень поглощения соединения, Самый низкий отличался от самого высокого в 5 раз. При определении скорости поглощения марганца авторы не учитывали реадсорбцию его в ходе печеночно-кишечной циркуляции, считая эту погрешность незначительной.

Поглощение марганца в желудочно-кишечном тракте у животных составляло менее 4% /31/. Однако отмечено /32/, что у молодых крыс поглощение марганца в кишечнике достигает 70% по сравнению с I - 2% у взрослых крыс. И еще одна особенность: у крыс, получавших с пищей высокие дозы марганца (1000 - 2000 мг/кг), поглощение было значительно ниже, чем у животных, получавших самую низкую дозу (4 мг/кг) /33/.

Немного известно о факторах, влияющих на поглощение марганца. Например, в присутствии этанола (в дозе 4 г/кг) увели-



чивается поглощение марганца из желудочно-кишечного тракта /34/. Могут также влиять уровень марганца и железа в пищевом рационе, тип соединения марганца, недостаток железа в организме и возраст /30, 35/. Так, у 13 больных железodefицитной анемией поглощение марганца составляло 7,5 - 2%. У 6 шахтеров с высоким уровнем марганца в тканях возрастание его выведения сопровождалось повышением выведения железа, усугубляя уже имеющуюся анемию. Повышенная скорость поглощения марганца в данном процессе играет определенную роль при профессиональном воздействии (см. разд. 2.4).

Используя дуоденальную перфузию раствором хлористого марганца (концентрация марганца примерно 0,5 мкг/мл), авторы работы /35/ показали, что у больных с недостатком железа поглощение марганца может подавляться при добавлении железа в раствор. Кроме того, в состоянии нагрузки железом марганец у людей и крыс поглощается в кишечнике диффузией, а при недостатке железа - транспортом в двенадцатиперстной и тонкой кишке.

На поглощение марганца в организме влияют также кальций и фосфорная кислота, добавки которых в определенных количествах в рацион домашних животных не только снижают количество поглощенного марганца, но и уменьшают стабильность его в желудочно-кишечном тракте /36/.

## 2.2. Распределение марганца в организме

Марганец - необходимый элемент клеток всех живых организмов, он либо входит в состав металлопротеинового комплекса ферментов (например, пируватдекарбоксилазы, супероксидсмутазы), либо является активатором многих ферментов, либо может в силу сходства физико-химических свойств с магнием, замещать его во многих энзиматических системах. Этими свойствами обусловлено участие марганца в различных видах обмена. Марганец необходим для формирования соединительной ткани и костей, роста организма, эмбрионального развития внутреннего уха, репродуктивной функции, функции центральной нервной системы и эндокринных желез. Всего в теле взрослого человека содержится 10 - 20 мг марганца /8/.

В табл. 3 /4/ приведены данные по содержанию марганца в различных тканях (органах) людей, не подвергавшихся никаким известным профессиональным и дополнительным воздействиям марганца.

Таблица 3  
Марганец в тканях человека, мг/кг сырой массы /4/

Ткань или орган	Метод определения марганца	
	эмиссионная спектроскопия	атомная абсорбция
Аорта	0,11	-
Головной мозг	0,27	0,25
Жир	-	0,07
Сердце	0,22	0,19
Кишечник	-	-
Почка	0,90	0,58
Печень	1,30	1,20
Легкое	0,19	0,21
Мышца	0,06	0,08
Яичники	0,16	0,19
Поджелудочная железа	1,18	0,74
Селезенка	0,13	0,08
Семенники	0,13	0,20
Трахея	0,19	0,22
Ребро	-	0,06

Исследованиями показано, что концентрации марганца в крови, плазме и сыворотке достаточно низки и в течение длительного времени постоянны /37, 38/. Видимо, каждый орган имеет свой характерный уровень концентрации марганца, который, по данным японских исследований /39/, наиболее высок в печени, поджелудочной железе, почках, кишечнике. Сравнительно высокая концентрация марганца обнаружена в надпочечниках. О.Ю. Добрынина, Л.Г. Давилян /40/ показали, что с возрастом марганец не накапливается в организме, отмечена лишь тенденция к повышению его концентрации в пигментированных тканях (темных воло-

сах или пигментированной коже) /41/. В то же время в почках определено статистически достоверное уменьшение содержания марганца после 60-летнего возраста, у женщин 4,4, у мужчин до 3,8 мг/кг /42/.

Показан факт плацентарного переноса марганца. В печени доношенных плодов концентрация его была на 7 - 9% выше, чем в печени взрослого. Вообще у детей в возрасте до 6 недель отмечено более высокое содержание марганца, чем у детей старшего возраста, особенно в тканях, характеризующихся низкими концентрациями марганца. У детей старше 6 недель по мере дальнейшего роста накопления марганца не происходит /43/.

В крови и сыворотке возможны незначительные сезонные различия в концентрации марганца (летом и осенью уровни ниже), а также суточные (днем выше) /4/.

Средняя концентрация марганца в моче людей, не подвергавшихся его воздействию, колеблется от 3 до 21 мкг/л /44/.

Избирательное накопление марганца в различных органах при длительном введении его подтверждено и в экспериментах на животных /4/.

### 2.3. Транспорт

Авторы работы /6/ считают, что содержание марганца в тканях регулируется скорее путем выделения, чем поглощения. При этом важную роль играет энтерогепатальная циркуляция. Накопление поглощенного марганца в печени позволило предполагать, что марганец образует комплексы с компонентами желчи или сразу попадает в желчь /45, 46/. Другой путь - перенос марганца в плазме в трехвалентной форме. Транспорт марганца в кровяной плазме обеспечивается белком трансманганином, который не тождествен трансферину /6/. Марганец, связанный с трансманганином, легко обменивается на марганец, связанный с тканями /47/.

Внутривенно введенный марганец быстро исчезает из крови. Этот процесс включает три фазы: самую быструю, соответствующую, видимо, проникновению марганца через стенки капилляров; более медленную - поступление марганца в митохондрии и самую медленную - накопление марганца в ядрах клеток. После парен-

терального введения марганец накапливается в органах, богатых митохондриями, прежде всего в печени /47/, а равновесие между кровью и тканью печени наступает очень быстро /48/.

#### 2.4. Выведение

По данным /1, 8/, марганец почти полностью (95 - 98%) выделяется через желудочно-кишечный тракт, в основном с желчью. В печени марганец соединяется с желчью и выделяется в кишечник, причем в кишечнике он частично реадсорбируется /49/. На крысах показано, что после внутривенной инъекции дихлорида марганца 12% от введенной дозы выделялось с желчью в течение 3 ч и 27% в течение 24 ч. У собак часть марганца выводится также с соком поджелудочной железы.

Исследования на человеке показали, что только небольшие количества марганца (около 0,1 - 1,3% суточного введения) выводились почками с мочой. Выведение с мочой не увеличивалось при закупорке желчных протоков и при повышенной марганцевой нагрузке.

По данным /50/, марганец выделяется также через кишечную стенку в двенадцатиперстной и тонкой кишке. Исследователи обратили внимание на возможность быстрой энтерогепатальной циркуляции, которая регулирует выделение марганца через пищеварительный тракт. Значение энтерогепатальной циркуляции подтвердилось и в эксперименте на животных (крысы).

С потом ежедневно может выводиться в среднем 30 - 120 мкг марганца (если принять ежедневный объем пота равным 0,5 - 2 л/сутки); с волосами и ногтями - около 2 мкг марганца в сутки /51/. Небольшие количества марганца переносятся через плаценту и с грудным молоком - 10 - 20 мкг/сутки /44/.

Таким образом, основной путь выведения марганца через желудочно-кишечный тракт с желчью, в меньших количествах с соком поджелудочной железы. Небольшое количество марганца экскретируется с мочой. Обычно концентрация марганца в моче людей от 3 до 21 мкг/кг. Превышение этой величины считают показателем повышенной нагрузки марганцем. Содержание марганца в кале выше 6 мг/100 г также свидетельствует о вредной экспозиции.

Исследование процесса выделения марганца тесно связано с изучением периода биологического полураспада (полувыведения). При исследовании учтены такие факторы, как тип воздействия (пероральное, парентеральное, однократное, повторное), тип метаболической модели, внутри- или межвидовые различия, длительность фаз выведения /4/. Обнаружено, что выведение марганца из организма происходит в две фазы (медленную и быструю). Для человека средний период биологического полувыведения составляет примерно 4 суток для быстрой фазы и 37 - 39 суток - для медленной. В течение медленной фазы выводилось около 60 - 65% марганца, в исключительных случаях - 90% /52/.

Изучение тканевого клиренса\* марганца у 19 здоровых добровольцев показало, что после однократной инъекции  $^{54}\text{MnCl}_2$  период его полувыведения составлял 37,5 дня для всего организма, 25 дней - для печени, 57 - для бедренной кости и 54 дня для головы, для крови и плазмы - менее 1,5 мин /53/.

Исследование хемобиокинетики  $^{54}\text{MnCl}_2$  на обезьянах показало, что период полувыведения марганца для всего организма равен 95 дням. Не отмечено снижения уровня марганца в головном мозге в течение всего экспериментального периода, равного 278 дням. Это свидетельствует о более длительном периоде полувыведения  $^{54}\text{MnCl}_2$  в тканях головного мозга по сравнению с организмом в целом / 54, 55/. Дефицит железа ускоряет клиренс марганца /35/.

### Глава 3. ДЕЙСТВИЕ ИЗЫТКА МАРГАНЦА НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ

В экспериментальных и эпидемиологических исследованиях выяснена биологическая роль марганца, заключающаяся в формировании соединительной ткани и костей, росте организма, углеводном и липидном обмене, репродуктивной функции, участии

---

\*Клиренс (англ. clearance - очищение) - очищение плазмы крови от анализируемого вещества.

в функции головного мозга и др. (см. также разд. 2.2) /4, 48/. Особенности биохимических свойств марганца заключаются в его способности катализировать образование связи глюкозамин-серин в процессе синтеза мукополисахаридов хрящевой ткани, через митохондриальный фермент пируваткарбоксилазу (марганцевый металлофермент) марганец связан с метаболизмом углеводов, кроме этого, пищеварительные ферменты полидипептидаза и сукцинатдегидрогеназа являются марганецзависимыми ферментами. Также обнаружено, что марганец *in vitro* может замещать другие металлы, в частности магний, кальций в различных биологических реакциях. Марганец также необходим как кофактор в окислительном фосфорилировании.

В общем, оценка минимальной физиологической потребности человека в марганце затруднена. ВОЗ на основании данных по суточному потреблению марганца и марганцевому балансу у человека считает, что поступление 2 - 3 мг/сутки для взрослого человека достаточно /56/. По данным работ /57, 58/, эта величина составляет 1,25 мг.

Дефицит марганца в организме не описан в виде четкого синдрома. У лиц с экспериментально вызванным недостатком витамина К отмечен ряд признаков, объясняемых отсутствием марганца в диете, - пониженный уровень свертывающих белков, выраженная гипохолестеринемия, задержка роста волос, ногтей, легкий дерматит, пигментные изменения цвета волос, умеренная потеря массы тела /59/.

Недостаток в организме марганца у различных животных в экспериментальных исследованиях приводил к повышенной ломкости костей, искривлению передних конечностей, задержке роста, уменьшению размера нижней челюсти, врожденным уродствам, мертворожденности, а также смертности новорожденных, дегенерации семенных протоков и аспермии (крысы, кролики), стерильности (крысы). При тяжелой недостаточности марганца животные не скрещиваются /4, 48/.

Кроме того, показана связь марганца с липидным обменом, дефицит его стимулирует синтез жирных кислот и холестерина в печени, ограничивает синтез половых гормонов. Отмечены и другие эффекты.

## 3.1. Токсичность марганца

Токсичность марганца зависит от соединения, в которое он входит. Например, соединения двухвалентного марганца в 2,5 - 3 раза токсичнее трехвалентных /8/. В табл. 4 приведены среднесмертельные дозы (ЛД<sub>50</sub>) различных соединений марганца.

Таблица 4  
Острая токсичность различных соединений марганца /8/

Соединение	Животные	Путь введения	ЛД <sub>50</sub> , мг/кг
Двуоксид марганца	Мыши	Подкожный	550**
Хлорид марганца	Мыши	Пероральный	275 - 450
	Крысы	Пероральный	250 - 275
	Морские свинки	Пероральный	400 - 810
Сульфат марганца	Мыши	Внутрибрюшинный	64
	Мыши	Подкожный	146**
Нитрат марганца	Мыши	Пероральный	305**
	Мыши	Внутрибрюшинный	56
Перманганат калия	Мыши	Пероральный	750
	Крысы	Пероральный	750
	Морские свинки	Пероральный	810
ДАР - Mn*	Мыши	Пероральный	>8000
Твердый остаток	Мыши	Внутрибрюшинный	>1200
Пыль-Дар- Mn*	Мыши-самцы	Пероральный	2790
Пыль	Мыши-самцы	Пероральный	2570

\*ДАР относится к процессу удаления двуокиси серы из дымовых газов. Осадок ДАР-Mn-окислы марганца, используемые в процессе десульфурации (твердый остаток). Пыль ДАР-Mn -отработанные газы и пыль, образующиеся в процессе работы десульфурационной установки.

\*\*Смертельная доза (ЛД<sub>100</sub>).

По данным /6, 8, 60 - 66/, соединения марганца имеют определенный порог токсического действия\* при избыточном воздействии на организм, могут приводить к неблагоприятным последствиям. Все известные профессиональные отравления марганцем вызваны преимущественно хроническим воздействием его оксидов, сплавов или сварочных аэрозолей. Они выявлены у шахтеров марганцевых рудников, у рабочих сталеплавильных и ферросплавных производств, на заводах по изготовлению сухих гальванических элементов и электродов для электросварки, у электросварщиков.

Хроническое марганцевое отравление чаще всего может быть вызвано воздействием марганцевой пыли в высоких концентрациях. Заболевание может развиться спустя несколько месяцев или лет от начала воздействия в зависимости от его интенсивности. Как отмечено в /8/, возникающие нарушения обратимы, если воздействие марганца устранено на достаточно ранней стадии, но при этом возможна остаточная повышенная чувствительность к марганцу.

Прежде чем обсуждать возможность токсического воздействия марганца, содержащегося в питьевой воде, рассмотрим, как отражается избыточная его экспозиция на отдельных органах и системах.

### 3.2. Действие на центральную нервную систему

Исторически впервые марганцевую интоксикацию наблюдали у шахтеров при добыче марганцевых руд. Симптомы этого отравления были описаны еще в 1837 г. /68/. Острое марганцевое отравление характеризовалось психическими нарушениями, включающими нарушение памяти, дезориентацию, состояние тревоги, галлюцинации.

В дальнейшем исследователи описали признаки и симптомы хронического марганцевого отравления /8/. Были выделены три стадии отравления.

Субклиническая стадия, для которой обычно характерно

---

\*Порог в физиологии - минимальная интенсивность раздражителя, вызывающего специфическую реакцию возбудимой структуры /67/.



скрытое начало заболевания с такими довольно неопределенными симптомами, как отсутствие аппетита, астения, сонливость, бессонница, гипосексуальность и головная боль.

Ранняя или начальная клиническая стадия с психической и неврологической симптоматологией. Начинают проявляться симптомы поражения экстрапирамидной системы. Начальный симптом, характерный для этой фазы, — нарушение речи, иногда приводящее к немоте. Повышение тонуса лицевой мускулатуры обуславливает маскообразное лицо, наряду с этим снижается способность к выполнению точных движений. Часто отмечается повышенная эмоциональность и оживление сухожильных рефлексов на нижних конечностях.

Стадия полного или выраженного хронического марганцевого отравления характеризуется психомоторным расстройством и неврологическими симптомами. Самый явный признак отравления — выраженная ригидность из-за повышения тонуса мышц, — наиболее характерна для нижних конечностей и лица. Типичные симптомы — астения, адинамия, мышечные боли, парестезии, нарушение речи и снижение полового влечения. Экстрапирамидальная дисфункция, отчетливо проявляющаяся на этой стадии, обуславливает близкое сходство поражения с паркинсонизмом, однако отмеченный при этом тремор часто интенционный, а не тремор в состоянии покоя, типичный для паркинсонизма. Установлено, что в отличие от паркинсонизма марганцевая интоксикация часто связана с некоторой дистонией, определяемой как постуральная неустойчивость дополнительных мышечных групп. Признаки нарушения психической сферы включают апатию, немотивированный смех, плаксивость, раздражительность, беспокойство и галлюцинации. Повышенное слюно- и потоотделение указывает на поражение вегетативной нервной системы /69, 70/.

К факторам, влияющим на развитие хронического марганцевого отравления, относятся алкоголизм, авитаминоз, и расстройства функции печени /71/.

Первые гистологические изменения, обнаруженные в опытах на животных, которым вводился внутривенно двуххлористый марганец (8 мг/кг массы тела), включали разрушение нейронов в коре мозжечка и головного мозга. Степень выраженности поражения головного мозга возрастала до 180 дней воздействия и

была прямо пропорциональна количеству содержащегося в головном мозге марганца /8/. В работах /72, 73/ показано, что отдельные симптомы марганцевого отравления (мышечная ригидность, тремор), а также биохимические сдвиги могут проявляться еще до того, как будут обнаружены гистологические изменения.

### 3.3. Действие на печень

В эксперименте на животных, получавших внутривенно марганец в концентрации 55 - 60 мг/кг массы тела, было обнаружено значительное снижение желчевыделения и способности печени к выделению билирубина. Гистологически исследователи ассоциировали это с холестатическими изменениями /6/. В то же время доза 30 - 40 мкг на крысу не вызывала у них какого-либо снижения желчевыделения в течение суток /47/. В работе /6/ приведены данные о том, что подкожное введение дозы 170 мг/кг вызывает через 18 ч некроз печени, причем отмечено, что депонирование марганца в печени связано с уровнем содержания тиамина в пищевом рационе.

У крыс, которым внутривенно вводили двуххлористый марганец в дозе 3,5 мг/сутки в течение 32 дней, отмечали застой в печени, тромбоз центральных вен и очаговые некрозы с лейкоцитарной фильтрацией /74/. Другие эффекты действия марганца, связанные, по-видимому, с метаболизмом печени, включали повышение синтеза холестерина, нарушение жирового и углеводного обмена с отложением жира в печени и надпочечниках и увеличение свертывающей активности крови /75, 76/.

### 3.4. Действие на сердечно-сосудистую систему

Как отмечала Н.А. Сементовская /77/, многолетние клинические наблюдения показали, что в клинике марганцевого отравления наряду с нервной патологией у многих больных были обнаружены различные сердечно-сосудистые нарушения токсической природы. Дополнительное целенаправленное изучение состояния сердечно-сосудистого аппарата при различных стадиях хронической интоксикации марганцем проведено у представителей двух профессиональных групп - электросварщиков и рабочих, приготавливающих электроды для электросварщиков.

Несмотря на то, что были и другие сопутствующие неблагоприятные профессиональные факторы, (такие как окислы азота, фтористый водород, окись углерода, концентрации которых были на уровне или превышали ПДК) влияние марганца и его соединений было признано преобладающим и позволило ученым сделать следующие выводы: у больных с хронической интоксикацией марганцем наряду со значительной патологией нервной системы наблюдаются функциональные отклонения сердечно-сосудистой системы, возникающие на фоне уже развивающейся неврологической симптоматики; установлена определенная корреляция между частотой и выраженностью изменений сердечно-сосудистой системы и степенью тяжести интоксикации; сердечно-сосудистые нарушения характеризуются лабильностью кровяного давления и пульса с тенденцией к гипертензии и тахикардии, сопровождаются выраженными нарушениями тонуса сосудов, сочетаются с изменениями биоэлектрической активности сердечной мышцы и снижением сократительной способности миокарда. Наблюдаемые изменения указывают на расстройство нервно-рефлекторной регуляции сердечно-сосудистой системы и клинически проявляются в форме нейроциркулярной дистонии и дистрофии миокарда.

В.А. Остроухова, И.В. Блакина /78, 79/ установили избирательность токсического действия солей марганца: первичность поражения миокарда и почек по сравнению с печенью. Они выявили специфический эффект влияния солей марганца (и меди) на активность окислительных ферментов в миокарде, обусловленный, по-видимому, биологической ролью этих металлов в катализе многих реакций, особенно окислительных. Отметив, что активность ферментов миокарда и сыворотки крови достаточно информативны в оценке кардиотоксического действия соединений марганца (и других металлов), авторы предложили использовать ферментные тесты при гигиеническом нормировании солей металлов для оценки кардиотоксического эффекта.

### 3.5. Влияние на систему кровообращения и кровь

Гематологические эффекты, возникающие в связи с токсическим воздействием марганца на организм, выявлены на экспериментальных животных.

У крыс подкожное введение  $MnCl_2$  в количестве 50 - 150 мг/кг веса тела вызывало повышение гематокрита, концентрации гемоглобина, хлоридов, фосфатов и магния в сыворотке крови, и значительное снижение концентрации железа и кальция. У овец с анемией, получавших пищевой рацион с содержанием марганца 1000 - 2000 мг/кг, наблюдалось угнетение восстановления гемоглобина. Этот эффект подтвержден на кроликах и поросятах /80/.

Минимальный уровень содержания марганца в пищевом рационе, угнетающий синтез гемоглобина, у овец составил 45 мг/кг, у поросят - 50 - 125 мг/кг /80/. Эффект угнетения синтеза гемоглобина исчезал при добавлении в рацион (свиньям) железа в количестве 400 мг/кг /81/.

Было описано также влияние марганца на снижение кровяного давления у экспериментальных животных /6/.

### 3.6. Действие на репродуктивную функцию

Наиболее полные данные в этом направлении получены грузинскими исследователями в связи с изучением вопросов гигиены труда при добыче и переработке марганцевой руды в Грузинской ССР /82, 83/. Для определения специфичности воздействия соединений марганца на функцию мужских и женских половых желез, а также выяснения потенциальной и реальной опасности их гонадо- и эмбриотропного действия применены гигиенические, клинические и экспериментальные методы исследования. Полученные данные обобщены в следующие выводы /83/:

- соединения марганца неблагоприятно влияют на менструальную функцию, течение беременности и родов работниц марганцевого производства;

- за время работы на марганцевом производстве с большой частотой проявляются нарушения полового цикла, увеличивается частота самопроизвольных абортов и преждевременных родов, вдвое чаще, чем у контрольной группы случаи мертворождений; последнее свидетельствует о вовлечении половых желез мужчин в патологический процесс. Расстройство генеративной функции мужчин нередко предшествует развитию клинической картины марганцевой интоксикации.

Нарушение генеративной функции отмечено у животных, под-

вергнутых воздействию соединений марганца, независимо от путей введения, причем порог специфического воздействия соединений марганца как при остром, так и повторном хроническом опытах находился ниже порога общетоксического действия. Основным проявлением нарушения генеративной функции самцов является подавление процесса сперматогенеза, активности зрелых сперматозоидов и нарушений оплодотворяющей способности.

Эмбриотоксическое действие марганца в большей степени проявлялось в первой половине беременности, особенно в период имплантации, когда увеличивалось количество недоразвитых и, особенно погибших эмбрионов.

На растущий организм соединения марганца оказывали двухфазное действие: вначале стимулирующее рост и развитие, а затем угнетающее рост и половую функцию. Наиболее чувствительными были животные в период, предшествующий половому созреванию.

Ученые отметили также, что соединения марганца, воздействуя на организм производителей, вызывают изменения в потомстве как первого, так и второго поколений, что выражалось в увеличении числа погибших и недоразвитых эмбрионов, снижении жизнеспособности потомков, уменьшении числа потомков в помете, а также в задержке полового созревания и в подавлении генеративной функции /83, 84/.

Среди других эффектов, вызываемых токсическим воздействием марганца и его соединений, можно отметить мутагенное и канцерогенное действие. Эти эффекты зафиксированы на моделях микробных мутаций и на экспериментальных животных /6, 85, 86/. (См. также гл. 4).

#### Глава 4. ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ

Как было отмечено ранее (гл. 1, 2), марганец в организм поступает ингаляционным путем, с пищевыми продуктами и с питьевой водой.

По данным американских исследователей /6, 8/, количество

ингаляционного марганца составляет 0,5 - 2 мг/сутки, поступление с пищевыми продуктами - 2 - 9, с питьевой водой - 2 - 55 мкг/сутки. Естественно, в каждом случае количество поступающего в организм тем или иным путем марганца индивидуально и зависит от региона. Там, где имеются залежи марганцевых руд и их переработка, будет повышение содержания марганца в атмосфере, почве, воде, растениях и соответственно в пищевых продуктах.

Комитет экспертов ВОЗ считает, что поступление марганца на уровне 2 - 3 мг/сутки достаточно для взрослых /53/.

Несмотря на то, что среднесуточное поступление в организм марганца с питьевой водой может быть незначительно, влияние его все же ощутимо, ибо на животных показано, что при поступлении в организм низких доз марганца поглощение его увеличивается /33/.

Авторы работы /87/ предоставили интересные данные по санитарно-токсикологической оценке марганца при поступлении в организм с питьевой водой. В эксперименте на белых беспородных крысах изучено обшетокическое, эмбриотоксическое и мутагенное действие марганца при поступлении в организм с питьевой водой из расчета 0,0025, 0,005, 0,05 и 0,5 мг на 1 кг массы тела (0,05, 0,1, 1,0 и 10 мг/л соответственно). Марганец сплавляли животным в течение 7 месяцев в виде его хлористой соли.

Наблюдение за функциональным состоянием животных осуществлялось по следующим показателям: суммационно-пороговому показателю (СПП), активности щелочной фосфатазы, холинэстеразы, лактатдегидрогеназы (ЛДГ) в крови, глутаминаталаниновой и глутаминатаспарагиновой трансаминаз в ткани печени, мозга и содержанию ВН-групп в крови, ткани мозга и печени, а также тканевому дыханию и окислительному фосфорилированию в митохондриях печени и кумуляции марганца в органах. Особое внимание уделяли определению эмбриотоксического и мутагенного действия марганца.

Было установлено, что степень выраженности эффекта марганца по одним показателям функционального состояния животных зависела от доз, а по другим этого не наблюдалось. При увеличении доз нарастало проявление политропности действия марганца. Так, под влиянием максимальной дозы нарушалось функциональное

состояние подопытных животных по всем изученным тестам, при использовании средней дозы - изменялись активность ЛДГ, содержание ЗН-групп в крови и в некоторой степени СПП. Доза марганца 0,005 мг/кг вызывала лишь некоторое снижение активности ЛДГ крови животных.

В то же время минимальная доза марганца способствовала более эффективному использованию кислорода (изучение тканевого дыхания и окислительного фосфорилирования).

При хроническом воздействии марганец увеличивал доимплантационную эмбриональную гибель животных всех опытных групп и снижал постимплантационную.

При кратковременном поступлении марганца в организм (только в период беременности) у подопытных животных уменьшалась эмбриональная смертность, но более выражено, чем при длительном воздействии на процессы оссификации костной системы плодов.

Результаты исследований позволили высказать предположение о том, что мутагенное действие марганца в максимальной из изученных доз реализуется за счет мелких рецессивных изменений, проявляющихся в первом поколении. Средняя доза (0,05 мг/кг) действует менее выражено и обуславливает накопление рецессивных деталей во втором поколении.

Исследователи подчеркивают, что марганец также обладает выраженными кумулятивными свойствами и уровень накопления его в органах животных зависит от количества, поступившего в организм.

Результаты эксперимента /87/ позволили сделать следующие выводы:

1. Марганец при поступлении в организм с питьевой водой в сравнительно малых дозах способен оказывать неблагоприятное политропное действие, которое проявляется как общетоксическим эффектом, так и отдаленными последствиями.

2. Отмечается дозовая зависимость проявления неблагоприятного действия марганца на организм животных. Пороговая доза марганца по общетоксическому, эмбриотоксическому и мутагенному эффектам - 0,005 мг/кг (см. также /88 - 89/).

В работе /90/ на экспериментальных животных (крысы), ко-

торым добавляли в питьевую воду  $MnCl_2$  в дозе 0,1, 1 и 5 мг/л в течение 6 месяцев, наблюдали достаточно выраженные морфологические изменения в коре лобной доли, неостриатуме, среднем мозге и варолиевом мосту. На некоторых участках мозга выявлены рассеянные очаги утраты нейронов. При дозе 0,1 мг/л нарушений не отмечено.

Более высокие концентрации марганца в питьевой воде (10 и 20 мг/мл) использованы в экспериментах на беременных крысах /91/. Через 2 ч после введения крысам  $^{54}MnCl_2$  (15-й день беременности) обнаружено 18,6% введенной дозы в печени и почках, 0,1% в мозге, 1,5% в плаценте, 0,7 в матке и 0,5% в тканях плода. У крыс, получавших с 1-го дня беременности воду, содержащую марганец в концентрации 5 - 20 мг/мл, 11% общего количества марганца выявили в печени, 0,5% в почках, 0,4 в тканях плода и 2,2% в плаценте, матке и тканях плода. При использовании воды с марганцем в концентрации 10 и 20 мг/мл снижалась масса тела беременных крыс и уменьшалось потребление воды. Данные эксперимента позволили сделать вывод о том, что марганец проникает через плаценту, но не оказывает нейротоксического действия из-за незначительной аккумуляции в центральной нервной системе плода.

Проблема токсикологии марганца в питьевой воде достаточно широко обсуждается в обзоре /3/. Изменяющуюся в сторону увеличения концентрацию марганца в питьевой воде авторы обзора рассматривают как возможный патогенный фактор в развитии уродства, рака и сердечных заболеваний.

Колебания концентрации марганца в питьевой воде, как было отмечено ранее, объясняются физико-химическими свойствами этого элемента, проявляющимися в его способности образовывать органические и неорганические соединения, растворимость которых в воде изменяется в зависимости от pH и Eh. Подтверждение тому - осадки на дне хранилищ резервуаров, наконец, накипь в чайнике, содержащие значительное количество марганца. При низких значениях pH увеличивается растворимость соединений марганца\*.

---

\*Например, приготовление пищи в кислой среде.



Значительный вклад в увеличение концентрации марганца в питьевой воде вносят марганецпоглощающие бактерии, образующие осадки и приносящие много неприятностей не только при эксплуатации систем водоснабжения, но и при потреблении питьевой воды. Комья растущих бактерий, забивая порой полностью водопроводные трубы, могут выводить их из строя, а отмирающие хлопья бактериальной массы дают не только муť в питьевую воду (ухудшаются органолептические характеристики), но и дополнительное количество освобождающегося марганца\*.

Повышенный уровень марганца, поступающего в организм с питьевой водой, может приводить к увеличению содержания его в крови и тканях /3/. Несмотря на то, что марганец – необходимый элемент, в некоторых случаях его избыток в клетках и митохондриях может вызвать мутагенное действие. Этот эффект, вероятно, обусловлен тем, что марганец замещает магний в клеточных ферментных реакциях, особенно проходящих с участием полимеразы, репликации и транскрипции ДНК и РНК. В этом случае фермент вызывает значительно больше ошибок, чем при активизации магнием. Возникающие в результате мутации митохондрий, а затем клеток могут играть важную роль в канцерогенезе, тератогенезе, развитии атеросклероза, а также в возникновении врожденных дефектов (см. также /92/).

Авторы обзора /3/ подчеркивают, что мягкая питьевая вода, в которой отсутствуют кальций и магний (обеспечивающие жесткость), но больше марганца, гораздо хуже для здоровья. Например, эпидемиологическая статистика использования мягкой воды коррелирует с сердечными заболеваниями.

Кальций играет важную роль в процессах возбуждения, сокращения мышц, активации ферментных систем, инициации клеточного деления, секреции и др. Нарушение кальциевого обмена может приводить к повреждению и гибели клеток. Нарушение кальциевого обмена может быть вызвано, в частности, тем, что ряд металлов-антагонистов (в том числе марганец) вступают в конкурентный обмен с ионом кальция, существенно влияя на такие возбу-

---

\*Для предотвращения роста марганцевых бактерий рекомендуется концентрация марганца в питьевой воде не выше 0,05 мг/л /1 – 3/.

димые ткани, как нервные и мышечные.

Как считают М.П. Чекунова и Н.А. Минкина /93/, интерес представляют данные о зависимости связывания ионов металлов с кальмодулином мембран мозга. По возрастающей степени такого связывания ионы металлов располагаются в следующем порядке:  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . В противоположность этому  $Mg^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  проявляют слабое связывание. Наибольшим сродством к белковому рецептору кальция – кальмодулину обладает свинец как заместитель кальция в кальмодулинзависимых реакциях, в меньшей степени – кадмий, марганец, барий. И тем не менее, отмечено, что все наиболее активно связывающиеся с кальмодулином металлы действуют нейротропно.

Авторы работы /93/ делают вывод о том, что изучение кальцийзависимого механизма позволяет прогнозировать токсические эффекты металлов, так как конкурентные взаимоотношения их с ионами кальция служат ключом к пониманию избирательного действия их на нервную и мышечную системы. Таким образом, кальций как бы "защищает" клетку от нейротоксичных металлов (в том числе от марганца)\*.

Отрицательное влияние избытка марганца в питьевой воде проявляется также в организме в возрастающем эндогенном синтезе холестерина и в связи с этим возникновением тромбообразования и атеросклероза. Повышенный уровень холестерина в крови отражается в свою очередь на синтезе гормонов /3, 94/.

В конце 1989 г. опубликованы данные изучения влияния повышенных концентраций марганца в питьевой воде Уральского региона (от 10 до 30 ПДК) на некоторые показатели здоровья населения (смертность, заболеваемость взрослых и детей, физическое и психическое развитие новорожденных и детей первого года жизни, репродуктивную функцию) /95/.

Эпидемиологические исследования проводились в населенных пунктах, питьевое водоснабжение которых осуществляется за счет подземных вод. Макро- и микроэлементный состав (медь, никель, свинец, мышьяк, алюминий, хром, сухой остаток, кальций, маг-

---

\*Кальций в питьевой воде уменьшает экстракцию марганца при заварке чая /3/.

ний и др.) питьевой воды изучаемых населенных пунктов идентичен, кроме марганца (табл. 5).

Таблица 5  
Содержание марганца в питьевой воде исследованных населенных пунктов, мг/л /95/

Сезон года	Контрольный район	Опытный район № 1	Опытный район № 2
Лето	0,03 - 0,06	0,03 - 1,0	1,7 - 2,6
Осень	0,01 - 0,05	0,3 - 1,1	1,1 - 1,8
Зима	0,04 - 0,1	0,2 - 1,0	1,1 - 3,2
Весна	0,02 - 0,06	0,4 - 1,0	0,9 - 1,5

Анализируя структуру смертности населения, исследователи отметили (табл. 6), что в изучаемых районах главные причины смертности одинаковы, но в районе, где в питьевой воде содержание марганца доходит до 30 ПДК, установлено достоверное увеличение общей смертности (злокачественные новообразования, несчастные случаи, травмы, отравления, болезни органов дыхания, инфекционные заболевания), а также болезней органов кровообращения (доминируют кровоизлияния в мозг) и мочеполовой системы (доминируют нефриты, нефрозы).

Таблица 6  
Влияние повышенных концентраций марганца питьевой воды на смертность населения, ‰/95/

Район	Общая смертность	Смертность от болезни	
		органов кровообращения	мочеполовой системы
Контрольный	112,5	40,2	0,7
Опытный № 1 (Кратность превышения марганца до 10)	110,5	51,6	0,6
Опытный № 2 (Кратность превышения марганца до 30)	203,0*	75,0*	13*

\*Достоверные различия.

Отмечен также отчетливо выраженный подъем показателей общей смертности детей в раннем возрасте (табл. 7).

Таблица 7

Стандартизованные показатели общей смертности детей, о/оо /95/

Возраст, год	Мальчики		Девочки	
	опыт	контроль	опыт	контроль
До I года	9,7*	0,6	7,2*	2,2
I - 4	2,5*	0,3	11,6*	0,8
5 - 9	1,1	1,2	1,3	0,3
10 - 14	1,0	1,1	1,6	0,8
Всего	14,3*	3,2	21,5*	3,8

\*Достоверные различия

Установленная дозовая зависимость влияния марганца в питьевой воде на здоровье населения подтверждена данными исследований по определению корреляции между смертностью жителей 23 населенных пунктов от заболеваний сердечно-сосудистой системы и различными уровнями содержания марганца в питьевой воде; коэффициент корреляции составил 0,79, уравнение регрессии:  $Y = 30,59 + 26,0$ .

При более глубоком изучении влияния марганца в питьевой воде в районе № 2 (превышение ПДК доходит до 30) исследователи зарегистрировали достоверное повышение заболеваемости болезнями кожи и подкожной клетчатки, костно-мышечной и мочеполовой систем в различных группах населения; выявлено большое число случаев осложнений беременности и родов по ряду показателей.

Таким образом данные экспериментальных и эпидемиологических исследований, приведенные в работах /3, 87 - 89, 95/ свидетельствуют об определенной роли марганца питьевой воды в развитии различных нарушений в организме.

Повышенный прием марганца с питьевой водой приводит к быстрому увеличению его уровня в плазме и сыворотке /3/.

В работе /96/ предложено использовать этот фактор как современ-

ный диагностический индикатор инфаркта миокарда. Для диагноза хронического отравления определение марганца в крови и сыворотке имеет ограниченное значение. Так, было показано /6/, что при хроническом марганцевом отравлении с выражено развитым неврологическим поражением уровень марганца в крови остается часто в пределах нормы, тогда как у шахтеров марганцевых рудников это значение бывает повышенным без очевидных признаков интоксикации.

Важным фактором является индивидуальная чувствительность к марганцу, за счет различной способности печени и почек к выделению марганца. Поэтому лабораторный диагноз хронического марганцевого отравления неспецифичен. В работе /6/ подчеркнуто, что специфический диагностический тест пока не описан. Повышение содержания марганца в моче и кале свидетельствует об экспозиции, но нет четкой корреляции между содержанием марганца в анализах и клиническим состоянием. Важным препятствием, тормозящим научные исследования токсического действия марганца в эпидемиологических изучениях, является отсутствие разработанного экспозиционного теста для марганца как в окружающей среде, так и на производстве. Один из возможных путей для решения этой задачи — использование факта накопления марганца, подобно мышьяку и другим металлам, в волосах в случае повышенной экспозиции. Хотя следует отметить, что в непигментированных структурах, белых волосах и ногтях марганец концентрируется хуже, чем в пигментированных. Как бы то ни было, но необходимы дополнительные исследования для разработки теста экспозиции марганца, применимого при эпидемиологических обследованиях.

Ю.Н. Талакин /97/, изучая токсичное действие на организм металлов в низких концентрациях (марганец, свинец, ртуть), экспериментально наблюдал у теплокровных животных и у работающих с данными металлами людей однотипные, фазные изменения функциональной активности симпатoadреналовой системы. В начальные сроки воздействия малых концентраций изучаемых металлов происходил значительный выброс накопленных в надпочечниках гормонов и активизировались процессы, ведущие к их синтезу. Отмечены фазовые изменения в содержании катехоламинов в надпочечниках белых крыс, отражающие преимущественно мобилизацию гормона наряду с нарастанием его биосинтеза.

Высокая чувствительность симпатoadреналовой системы тепловых животных и людей к воздействию малых концентраций марганца (а также свинца, ртути), подтверждаемая усиленной экскрецией с мочой адреналина, норадреналина и ДОФА (у рабочих), а также уменьшением содержания в надпочечниках белых крыс указанных выше гормонов-медиаторов, позволяют, по мнению автора /97/, рекомендовать ряд биохимических тестов для диагностики доклинических проявлений микроинтоксикаций марганцем, свинцом и ртутью.

## Глава 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

В табл. 8 представлены методы анализа марганца в питьевой воде, рекомендованные ныне действующими стандартами питьевой воды (международный, европейский стандарты, ГОСТ).

Таблица 8

Методы анализа марганца в питьевой воде, рекомендованные соответствующими стандартами питьевой воды

Стандарт	Уровень, мг/л	Колориметрирование
Международный		а) с персульфатом
наивысший рекомендованный	0,05	б) с периодатом
максимально допустимый	0,5	в) метод ААС
		а) с персульфатом
		б) с периодатом
Европейские нормы качества	0,1	
СССР	0,1	С персульфатом аммония или калия

Для определения марганца в воде наиболее широко используется фотометрический метод, основанный на окислении соединений марганца персульфатом аммония или калия в кислой среде в присутствии катализатора нитрата серебра до марганцевой кис-

лоты, окрашивающей раствор в розовато-фиолетовый цвет; предел обнаружения марганца – 1 мкг в анализируемом объеме раствора; диапазон измеряемых концентраций – 0,001 – 0,005 мг/м<sup>3</sup> /6, 98/.

Классическим "мокрым" методом химического анализа проб воды (и воздуха) на содержание марганца является периодатный /99, 100/. Его можно применять почти в любой химической лаборатории, так как он не требует сложного оборудования, однако его чувствительность довольно низка (0,1 мг/м<sup>3</sup>) по сравнению с другими методами.

Для определения марганца в водных пробах может быть использован перманганатный метод, но он не позволяет определять комплексы трехвалентного марганца и двуокиси марганца. Для этого был разработан модифицированный формальдоксимовый метод для анализа проб воды и почвы /101/.

Для анализа объектов окружающей среды наиболее эффективна атомно-абсорбционная спектроскопия. Сравнительная простота, быстрота и высокая чувствительность обуславливают широкое применение этого метода и для определения марганца /102 – 104/ в воде. При этом пробы могут концентрироваться простым выпариванием, экстракцией /105, 106/ или сорбцией /107/.

Возможно также использование метода атомно-эмиссионной спектрометрии /108, 109/, однако этот метод дает заниженные результаты при определении марганца по сравнению с атомно-абсорбционной спектроскопией /110/.

Проведено определение марганца в воде с помощью рентгено-спектрального флуоресцентного анализа с использованием Ni-носителя (предел обнаружения 0,03 мкг) /111/. В работах /112, 113/ определяли следы марганца в воде с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с использованием соосаждения на титане.

Каждый из используемых методов анализа имеет свои преимущества и недостатки, но, по-видимому, наиболее подходящим методом анализа марганца в воде является атомно-абсорбционная спектроскопия.

## Глава 6. ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ МАРГАНЦА

Для пресных поверхностных и подземных вод характерно колебание концентрации марганца [3, II4]. Это является результатом окислительно-восстановительных процессов, протекающих в придонных участках водоемов. Так, в работе [II5] представлены данные многолетних наблюдений, показывающих изменения содержания марганца в речной воде в зависимости от сезона (рис. I, [II5]).

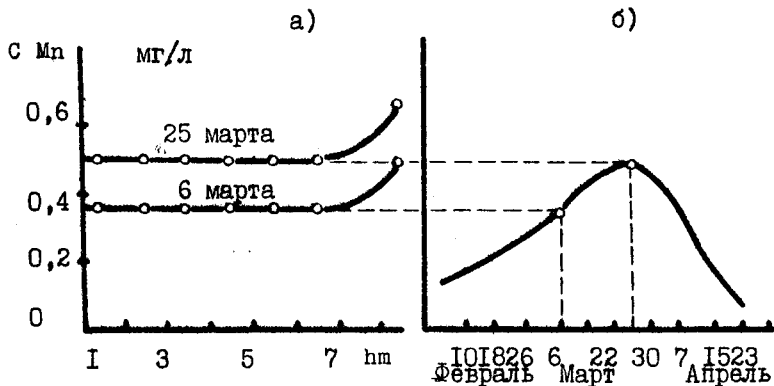


Рис. I. Изменение содержания марганца в днепровской воде [II5]:  
а) по глубине; б) по числам месяца

Как видно из рис. I, значительное количество марганца в днепровской воде, используемой для водоснабжения г. Киева, появляется в предпагодный период. Видимо, в зимний период при ледоставе создаются благоприятные условия для перехода марганца из донных отложений в толщу воды. Основную роль в этом процессе играет диоксид углерода, который способствует растворению марганецсодержащих соединений. Марганец из донных отложений переходит в воду в виде органолигандных комплексов, при разложении которых образуются двухзарядные ионы  $Mn^{2+}$ . В дальнейшем они образуют малорастворимые гидроксиды и оксиды, удаляемые из воды. Появление максимума концентрации марганца объясняется различием скорости разложения органоминеральных



комплексов марганца и последующего выделения его малорастворимых соединений.

Перераспределение существующих в воде форм марганца (неорганические и органические комплексы, хелатированные формы, свободные ионы с молекулами воды в их первом координационном слое) зависит от pH и Eh среды. Эти основные показатели и используются при выборе способа очистки воды от марганца.

Известная диаграмма Пурбе  $Eh = f(pH)$  отражает состояние системы марганец-вода в координатах окислительно-восстановительный потенциал - значение pH и дает наглядное представление о возможных способах очистки воды от марганца (рис. 2), /II6/).

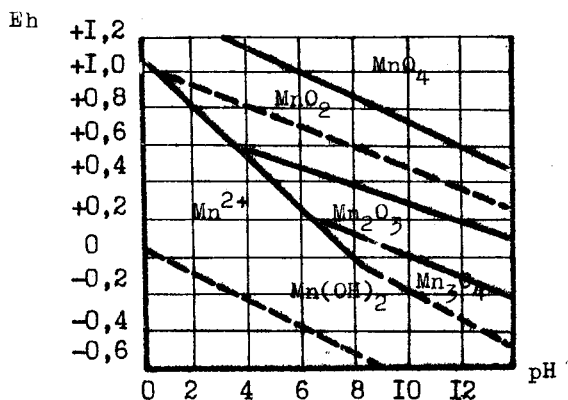


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для марганца

Вертикальными прямыми показаны значения pH гидратообразования при реально устанавливаемом равновесии в системе. Увеличение Eh среды путем применения сильных окислителей без корректирования значения pH воды или повышение значения pH при недостаточном Eh, а также совместное применение сильного окислителя и едких щелочей для повышения pH - вот те принципы, которые могут быть использованы при очистке воды от марганца.

Марганец в подземных водах практически всегда встречается одновременно с железом, что объясняется парагенетической связью между этими элементами. Поэтому процесс деманганации тесно связан с процессом деферизации /II7, II8/.

Чистая вода с  $pH = 7$  обладает слабым разлагающим действием для осадочных кремнистых пород, содержащих марганец и железо. В кислотной или щелочной среде минералы разлагаются немного быстрее. В подземных водах растворенный кислород, двуоксид углерода, азотная и серная кислоты, гуминовые комплексы, аммиак, хлориды, микроорганизмы, а также температура и скорость течения потока определяют переход марганца и железа в растворимые формы.

Как отмечено в /119/, воды с содержанием свободного двуоксида углерода более 15 мг/л при средней карбонатной жесткости и содержании сульфат-иона более 50 мг/л, а также мягкие и очень мягкие воды с содержанием кислорода более 5 мг/л считаются способными растворять железо и марганец.

Знание характеристик воды ( $pH$ ,  $Eh$ , природы и дисперсии растворенных форм железа и марганца, двуоксида углерода, кислорода и сульфидов, содержания гуминовых комплексов в воде и других показателей) позволяет манипулировать ими при очистке воды от марганца и железа.

При деманганации-деферизации воды протекают следующие процессы:

окисление растворимых соединений железа и марганца (параллельно окисление присутствующих в воде органических соединений);

удаление из воды свободного двуоксида углерода, десорбция сероводорода (регулирование  $pH$ );

коагулирование коллоидных соединений железа и марганца;

фильтрация воды для задержания железа и марганца.

Эти процессы по-разному представлены в различных методах деманганации воды.

Альтернативные способы обработки воды при ее деманганации следующие /120/:

аэрация - седиментация - фильтрация;

химическое окисление - седиментация - фильтрация;

фильтрация на цеолитах;

ионообменный способ обработки.

К этим методам следует добавить биохимический способ и очистку с помощью мембран.

Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения. Комбинация методов, по-видимому, наилучшая альтернатива, эффек-

тивность которой перед внедрением должна быть доказана лабораторным контролем и проверена на пилотных установках.

Деманганация воды окислением (аэрацией или химическими реагентами) представлена на рис. 3 /120/.

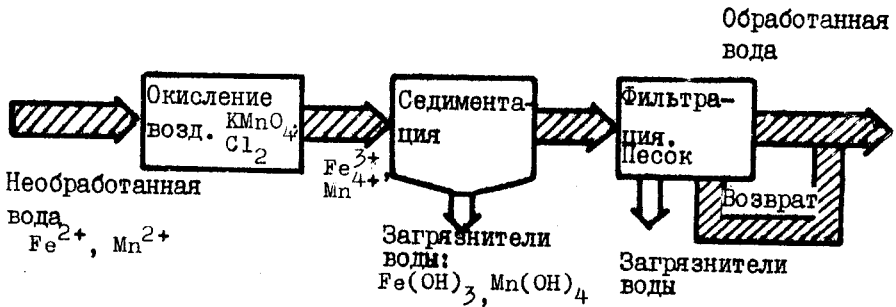
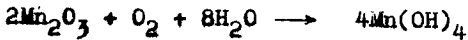
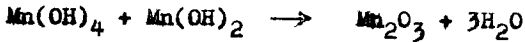


Рис. 3. Окисление - седиментация - фильтрование

Окисление может быть выполнено безреагентным способом (метод глубокой аэрации, метод "Виредокс") или с помощью химических реагентов-окислителей (перманганат калия, озон, хлор и др.).

Метод глубокой аэрации осуществляется в вакуумно-эжекционном аппарате. В обрабатываемой воде под вакуумом происходит сначала удаление свободной углекислоты вследствие чего pH повышается до  $8 \div 8,5$ . Затем в эжекционной части аппарата при диспергировании воды до капельного состояния она насыщается кислородом воздуха. При аэрировании ионы  $Mn^{2+}$  окисляются до  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , которые гидролизуются, выпадают в осадок в виде гидроксидов. Так как реакция окисления  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  протекает медленно и зависит от pH, для полноты удаления марганца воду дополнительно подщелачивают и отстаивают. После седиментации осуществляется фильтрование через песчаный фильтр.

При пропускании подщелоченной воды, содержащей марганец, через песчаный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок  $Mn(OH)_4$ , который адсорбирует  $Mn^{2+}$ . Эти ионы гидролизуются и, реагируя с ранее выпавшим осадком, образуют  $Mn_2O_3$ , легко окисляющийся растворенным в воде кислородом:



Образующийся  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  вновь участвует в процессе, катализируя окисление.

Процесс окисления  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии оксидов марганца резко ускоряется при фильтровании аэрированной воды через контактный фильтр, загруженный дробленым пиролюзитом  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или "черным песком" (рис. 4 /121/).

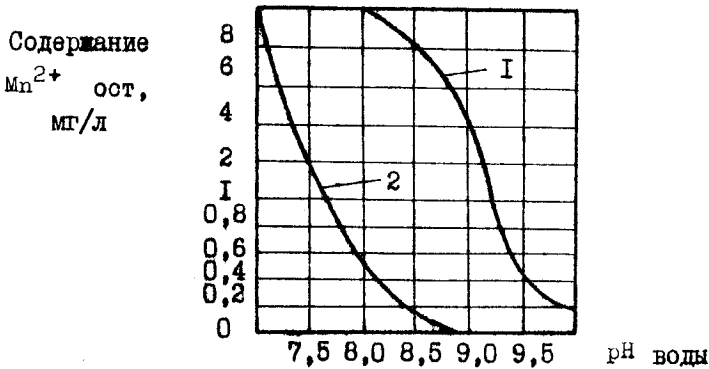


Рис. 4. Влияние контакта воды с оксидами марганца на скорость окисления кислородом воздуха (выдержка после аэрирования 60 мин, фильтрование):

1 - без применения катализатора;

2 - после контакта с  $\text{Mn}(\text{OH})_4$

Образование пленки оксидов марганца на поверхности зерен песка в период его подготовки к работе ускоряется введением в подаваемую на фильтр воду I - 3 мг/л перманганата калия.

Восстанавливают каталитическое действие "черного песка" обработкой 0,1 - 0,5%-м раствором перманганата калия из расчета 0,66 г на 1 г удаляемого марганца. Содержание марганца в фильтрате снижается до 0,1 мг/л. Для улучшения процесса сорбции в воду вместе с перманганатом калия вводится 3 - 4 мг/л активной кремниевой кислоты /121, 122/. Роль сорбента и катализатора окисления  $\text{Mn}^{2+}$  в данном случае могут играть присутствующие в аэрируемой воде ионы железа.

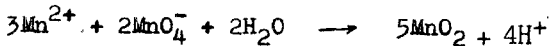
Деманганация воды по методу "Виредокс" производится путем обработки подземных вод непосредственно в водоносном пласте кислородом (инъекция в водоносные горизонты воды, обогащенной воздухом с кислородом). Происходит окисление железа и марганца, образующиеся нерастворимые соединения задерживаются в толще водоносного грунта.

Метод простой, экономичный, но целесообразно использование его при содержании марганца в подземной воде до 0,5 мг/л и достаточно высоком рН. На процесс деманганации и деферизации влияют железо- и марганецпоглощающие бактерии /II6, II8, I23, I24/.

Использование окислителей при очистке питьевой воды позволяет не только значительно ускорить процесс образования нерастворимых гидроксидов марганца и железа, но и попутно решать проблемы очистки воды от загрязнителей органического происхождения, обеззараживания воды и ее дезинфекции /I25/.

В процессе водообработки применяются окислители: хлор и некоторые его соединения, перманганат калия, кислород, озон, перекись водорода.

Перманганат калия при деманганации воды позволяет быстро и эффективно окислять  $Mn^{2+}$  до нерастворимого диоксида, образующийся дисперсный осадок  $MnO_2 \cdot 2H_2O$  или  $Mn(OH)_4$ , имея большую удельную поверхность ( $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ), является эффективным сорбентом.



На окисление 1 мг  $Mn^{2+}$  расходуется 1,88 мг  $KMnO_4$  /I2I/.

Удаление марганца перманганатом калия из поверхностных вод осуществляется на фильтровальных станциях параллельно с использованием методов очистки воды (коагулирование, фильтрование, хлорирование и др.); из подземных вод – подачей раствора перманганата в трубопровод перед фильтрами. Дополнительное введение в очищаемую воду активизированной кремниевой кислоты способствует образованию крупных хлопьев осадка, продлевая таким образом момент проскока ионов марганца и железа через фильтрующую загрузку.

Очистить воду от марганца перманганатом калия можно на 95 – 99%, метод рекомендован СНиП 2.04.02–84 /I26/, но, как отмечает А.И. Назаров, по ряду причин экономического и тех-

нического характера в СССР для деманганации воды он не нашел широкого применения /II6/.

О з о н - высокоэффективный окислитель в процессе деманганации и деферизации воды. Параллельно с деманганацией происходит обеззараживание воды и улучшение ее органолептических свойств.

Преимущества процесса озонирования заключаются в компактности озонаторных установок, отсутствии громоздкого реагентного хозяйства, возможности полной автоматизации процесса. При озонировании (расход озона - 1,45 мг/мг  $Mn^{2+}$ ) ионы марганца удаляются фильтрованием через зернистую загрузку скорых фильтров.

Озонаторные станции функционируют в США, Франции, ФРГ, Канаде и в других странах. В нашей стране в практике водоочистки озон широко не применяется из-за высокой стоимости озонаторных установок. Кроме того, следует отметить, что при окислении в первую очередь образуется мелкодисперсная взвесь оксидов железа, которая катализирует распад озона. В связи с этим очистку можно проводить в две стадии: сначала - окисление двуоксида железа и выделение его из воды, а затем окисление озоном марганца, коагулирование, отстаивание и фильтрование. Как отмечает Г.И. Николадзе /II9/, это может быть оправдано лишь для водопроводов большой производительности в основном при заборе воды из поверхностных источников.

И все же интерес к использованию озона в нашей стране усиливается и ориентировочно к 1993 г. (в г. Дзержинске) предусмотрен выпуск озонаторов для очистки питьевой воды.

Х л о р - сильный окислитель, двухвалентные ионы марганца достаточно быстро им окисляются при pH 4, эффективное окисление происходит при pH 8 + 8,5.

Хлорирование воды при ее осветлении, дезинфекции - наиболее распространенный процесс водоподготовки в нашей стране. Хлорируют воду не только из открытых источников, но и из почти всех артезианских скважин.

В зависимости от целей используется пре-, пост- и перехлорирование. Исследование природы применяемого для деманганации окислителя показало, что степень удаления марганца из воды при использовании хлора значительно выше, чем кислорода.

Кислород однако активизируется как окислитель в присутствии хлора. Это было учтено при разработке технологии деманганации методом глубокой аэрации воды /II9/.

Возможно использование в качестве окислителя о к с и д а х л о р а, но практически это затруднено из-за сложных в строительстве и эксплуатации установок, что особенно невыгодно на сооружениях очистки подземных вод небольшой производительности.

Итак, использование химических окислителей позволяет превратить растворимые формы марганца и железа в нерастворимые гораздо быстрее, чем при аэрации, однако – это не только дополнительные расходы, но и строгая необходимость соблюдения правил обращения с ними.

Фильтрация – обязательная стадия при деманганации воды. Основным рабочим элементом фильтровальных сооружений является фильтрующая загрузка.

Для очистки хозяйственно-питьевой и технической воды используют зернистые фильтры, где фильтрующая загрузка – кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, вулканические и другие материалы /II9 – I22, I26 – I30/.

В зависимости от крупности зерен фильтрующего слоя фильтры делят на мелкозернистые (размер зерен верхнего слоя песка 0,3 – 1 мм), средние (0,5 – 0,8 мм) и крупнозернистые (1 – 2 мм). По скорости фильтрации\* бывают медленные (0,1 – 0,2 м/ч), скорые (5,5 – 14 м/ч) и сверхскорые (25 м/ч). По давлению, под которым работают фильтры, они делятся на безнапорные (открытые) и напорные; по направлению фильтрующего потока – на одно-, двух- и многопоточные. Кроме того, фильтры бывают одно- и многослойные, фильтрующие материалы характеризуются истираемостью, измельчаемостью и химической стойкостью, фильтры – также грязеемкостью, временем защитного действия и фильтроциклом (интервал времени между двумя промывками). Это объясняет огромное число публикаций, посвященных исследованиям различных фильтров, фильтрующих загрузок, их модификаций.

---

\*Скорость фильтрации – частное от деления количества очищаемой воды за единицу времени на площадь поверхности фильтрующего слоя.

Универсальной, эффективной и широко применяемой является окислительная фильтровальная загрузка - "черный песок" - зерна цеолита, покрытые оксидами марганца (песок обрабатывается последовательно 0,5%-м раствором  $MnCl_2$  и  $KMnO_4$ ). Оксиды оказывают в дальнейшем каталитическое действие на окисление ионов  $Mn^{2+}$ .

При насыщении фильтра осадком через определенное время происходит пропуск ионов марганца и железа в очищенную воду. Регенерируют фильтры промывкой раствором  $KMnO_4$ . Альтернатива - добавка раствора перманганата в очищаемую воду. Цеолитовые фильтры чувствительны к загрязнениям органическими материалами (рис. 5). Присутствующие в воде сульфиды и нитраты также уменьшают эффективность фильтров. Использование дополнительных слоев, например, антрацита, может улучшать характеристики цеолитовых фильтров.

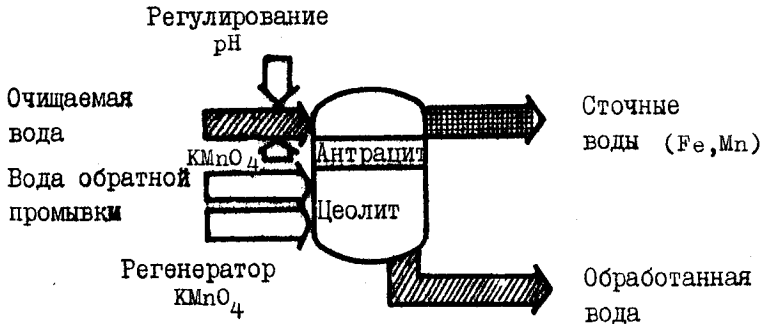


Рис. 5. Фильтрация на цеолитовом фильтре

Кроме оксидов марганца исследованы другие катализаторы окисления, наносимые на зерна фильтрующей загрузки. Это соли меди, медно-никелевые сплавы /114/. Лабораторные исследования показали возможность использования в качестве окислителей пероксидов двухвалентных металлов; циркония, цинка, титана, магния, кальция /130/. Наиболее высокой активностью обладают пероксиды магния и кальция, так как они нетоксичны, их можно использовать для очистки питьевой воды.

Авторы работы /130/ утверждают, что предлагаемый метод удаления железа и марганца с применением пероксидов магния и кальция - наилучший из всех используемых. Процесс менее сло-



жен, требует значительно меньших затрат по сравнению со всеми известными. Фильтры с исследованными окислительными загрузками окисляют и другие примеси в воде (сероводород, гуминовые кислоты, патогенные микроорганизмы, тяжелые металлы).

Метод ионного обмена при деманганации осуществляется фильтрованием воды через катионовую загрузку (рис. 6 /120/). При пропускании воды через фильтры с ионообменными смолами  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  адсорбируются, замещая эквивалентное число ионов  $Na^+$  или  $H^+$ , вытесняемых в воду.

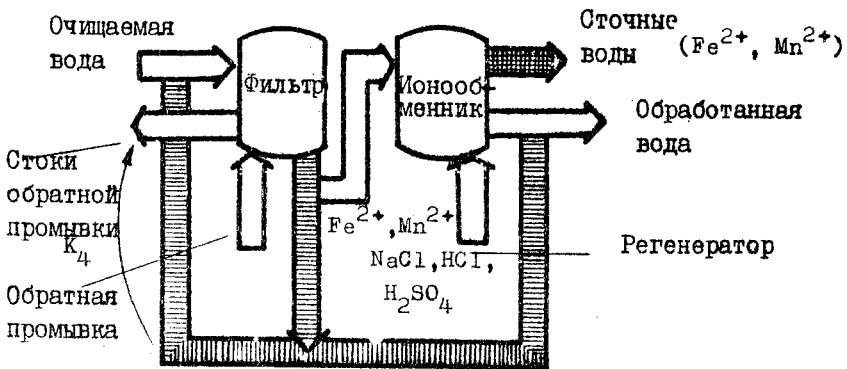


Рис. 6. Очистка воды на ионообменных смолах

Когда смолы насыщаются, их регенерируют, отмывая соляной, серной кислотами, растворами едкого натра или хлорида натрия. Как отмечено в /120/, этот метод позволяет достичь высокой степени очистки с одновременным умягчением воды, но он дорогостоящий и может использоваться там, где нужны небольшие количества высокоочищенной воды. Уменьшить стоимость очистки можно, разбавляя очищенную воду неочищенной, но это допускается там, где не требуется суперчистая вода.

Однако в работе /115/ приведены данные, показывающие, что использование на Днестровской и Деснянской водопроводных станциях ионообменного способа очистки питьевой воды (катионит КУ-2) в  $Na$ - или  $H$ -форме не давало полной очистки воды от марганца.

Исследователи отмечают, что в воде присутствуют анионные и катионные формы марганца. Концентрации марганецсодержащих анионных форм практически постоянны, что объясняется предельной рас-

творимостью этих соединений в воде при данных природных условиях. Заметным колебаниям подвержены концентрации катионных форм марганца. Все изменения в суммарном содержании марганца в воде происходят за счет этих форм. Результатам использования для очистки воды катионита КУ-2 были противопоставлены достаточно эффективные (до значений ПДК) данные применения оксида магния. Эффект, полученный от его использования на фильтрах, объяснен тем, что pH полного осаждения гидроксидов магния и марганца близки /115, 129/. Растворимость добавляемого в воду оксида магния очень мала и оксид магния является своеобразным коллектором при извлечении гидроксида марганца.

Биохимический метод заключается в использовании марганец-потребляющих бактерий для удаления марганца из воды. Для этого на зернах загрузки фильтра высевают бактерии *Metallogenium personatum*, *Caulococcus manganifer*, *Bacteria manganicus* с последующим фильтрованием обрабатываемой воды. Бактерии, отмирая, образуют на фильтрах пористую массу, содержащую большое количество оксида марганца, катализирующего дальнейшее окисление  $Mn^{2+}$ .

Отмечено /119/, что подбор условий очистки воды (скорость фильтрации, дополнительная подача кислорода) позволяет с помощью данного метода полностью удалить марганец из воды.

Большое внимание уделяется использованию активных функциональных мембран для очистки воды /131 - 133/.

В работе /131/ приведены основные сведения по разделяющим функциональным мембранам: назначение (микро- и ультрафильтрация, обратный осмос, диализ и др.), диаметр пор (от 1 до 0,1 мкм), область применения (получение сверхчистой воды для электронной промышленности, обессоливание морской воды, очистка сточных вод, выделение низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений). Названы конструктивные материалы для изготовления мембран, а также результаты их применения. Одна из важнейших проблем в данной технологии - загрязнение мембран и их очистка. В работе /132/ описано несколько вариантов использования мембранной технологии совместно с биологическими методами для очистки воды. Отмечено, что несколько международных проектов используют эту схему для очистки воды. Высказывается предположение, что это направление будет широко распространено в конце 90-х годов.

Все-таки представляется, что эта технология пока довольно дорогостоящая и пригодна для получения высокоочищенной воды.

После перечисления методов деманганации воды остановимся еще раз на методе "Виредокс". Основу этого метода составляет окисление растворенных в воде форм марганца и железа в водоносном горизонте и фильтрация через почву /134 - 136/. Этот метод деманганации-деферизации воды в производственных условиях более 10 лет применяют в Финляндии, Швеции, ФРГ, Австрии и других странах при малых (10 - 100 м<sup>3</sup>/ч), средних (50 - 400 м<sup>3</sup>/ч) и больших (40 - 2100 м<sup>3</sup>/ч) расходах воды.

Воду, насыщенную кислородом воздуха, закачивают в водоносный слой и после окисления ионных форм марганца и железа откачивают очищенную воду. При этом методе очистки воды содержание железа в ней изменяется от 10,4 - 11,8 до 0,1 мг/л, а марганца от 1,23 - 1,44 мг/л до следовых количеств.

Для эффективного окисления может быть использована не только азрированная вода, но и введение кислорода и других окислителей /137/. Подача воды в горизонты может производиться двумя способами: 1) через дополнительные инфильтрационные колодцы; 2) через колодцы, работающие как инфильтрационные, так и отборные. Технологически может применяться внешняя и внутренняя инфильтрация. Выбор технологии определяется геогидрологическими и геохимическими параметрами /136, 138/. В работе /139/ приведены практические рекомендации для решения проблем, возникающих при эксплуатации станций, работающих по данному методу.

Экономическая эффективность и качественные характеристики, получаемые при очистке воды, свидетельствуют в пользу широкого использования и распространения метода "Виредокс".

В заключение главы следует подчеркнуть, что стоимость метода обработки воды зависит от исходных ее характеристик, количества и требований, предъявляемых к обработанной воде.

Как отмечено в /120/, простых решений проблемы деманганации-деферизации воды нет. В каждом случае необходимо рассмотрение наиболее эффективных и экономичных способов обработки и обязательный учет других загрязнителей. Выбор метода необходимо согласовывать со специалистом-практиком по очистке грунтовых вод для питьевого водоснабжения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных о марганце в питьевой воде показывает, что этот элемент обычно рассматривали как "вторичный загрязнитель", влияющий на органолептические характеристики питьевой воды.

По международным стандартам питьевой воды, максимальный допустимый уровень марганца в питьевой воде - 0,5 мг/л, наивысший рекомендованный уровень 0,05 мг/л, ниже которого не образуются отложения биологически активного марганца и резко замедляется рост марганецпотребляющих бактерий в трубопроводах, вызывающие жалобы населения и экономические проблемы.

В материалах ВОЗ (1975 г.) было отмечено, что "марганец, содержащийся в питьевой воде, не представляет угрозы для здоровья", поэтому верхнего предела для него не устанавливали. Присутствие марганца в питьевой воде по техническим причинам нежелательно. На этом основании были разработаны существующие стандарты (0,1 и 0,5 мг/л) и рекомендации (0,05 мг/л) для питьевой воды. В последние годы стали появляться данные о том, что при длительном поступлении с питьевой водой в сравнительно малых дозах марганец оказывает общетоксическое, мутагенное и эмбриотоксическое действие. Советские ученые эпидемиологическими исследованиями показали, что потребление марганца питьевой воды в дозах, превышающих ПДК, повышает уровень общей смертности, особенно детей раннего возраста, заболеваемость детей раннего возраста, заболеваемость населения, вызывает осложнения беременности и родов.

На основании этого исследователи в нашей стране (Свердловский НИИ гигиены труда и заболеваний) и за рубежом (USA, Department of Family and Community Medicine University of Missouri, Columbia) считают необходимой замену лимитирующего показателя вредности при нормировании марганца в питьевой воде с органолептического на токсикологический.

Практически во всех странах подготовка воды для питьевого водоснабжения предусматривает очистку ее от железа и марганца. Принятые стандарты питьевой воды обуславливают выбор метода очистки. Отметим при этом значительную разницу в стандартах питьевой воды по содержанию марганца в нашей стране (0,1 мг/л) и, например, в США (0,05 мг/л).

Учитывая сведения о неблагоприятном политропном действии марганца, поступающего в организм с питьевой водой в сравнительно малых дозах, необходимо при подготовке воды к потреблению специально проводить деманганацию воды (до уровня международного стандарта) и контролировать содержание марганца в питьевой воде для того, чтобы не только удовлетворять эстетическим потребностям, но и исключить потенциальную возможность угрозы здоровью населения. Вывод советских исследователей сводится к необходимости неотложных мероприятий по оптимизации водопользования населения: безотлагательного внедрения очистки питьевой воды. Пока в большинстве регионов нашей страны этому вопросу уделяется недостаточно внимания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Опасности для здоровья, связанные с присутствием кадмия, марганца, ртути и свинца в воде / Европейское региональное бюро. Всемирная организация здравоохранения. - Копенгаген, 1975. - С. 57 - 82.
2. Международные стандарты питьевой воды. - 3-е изд. - Женева: ВОЗ, 1973. - 18 с.
3. Marienfeld C.J., Collins M. The ebb and flow of manganese: a possible pathogenic factor in birth defects, cancer and heart disease // Trace Subst. Environ. Health Proc. 15th Annu. Conf. Columbia, Mo., (June 1 - 4, 1981) Columbia, Mo. - 1981. - Vol. 15. - P. 3 - 18.
4. Manganese / National Research Council Washington, DC. National Academy of Sciences. - 1973. - P. 1 - 191.
5. Turekian N.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Geol. Soc. Amer. Bull. - 1961, - N 72. - P. 175 - 191.
6. Benco V., Ciort M. Гигиеническо-токсикологическая проблематика марганца // Журн. гигиены, эпидемиологии, микробиологии и иммунологии. - 1984. - Т. 28, № 2. - С. 149 - 160.
7. Kleinkopf M.D. Spectrographic determination of trace elements in lake waters of Northern Maine // Geol. Soc. Amer. Bull. - 1960. - N 71. - P. 1231 - 1242.
8. Марганец. Совм. изд. Программы ООН по охране окружающей среды. Междунар. орг. труда и Всемирн. орг. здравоохран. - Женева: ВОЗ, 1985. - 119 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Серия I7).
9. Содержание никеля, марганца, молибдена, ванадия, титана, меди и свинца в водах нижнего течения и дельты Волги / Бесчетнова Э.И., Самойлов В.В., Купчик Г.Л. и др. // Гигиена и санитария. - 1968. - № 8. - С. 105.
10. Morris A.W. Seasonal variation of dissolved metal in inshore waters of the Menai straits // Mar. Pollut. Bull. - 1974. - Vol. 5, N 4. - P. 54 - 59.
11. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. Микроэлементы в медицине. - М.: Медицина, 1970. - 268 с.

12 Kimura J., Minura S., Higuchi J. Nature of under ground water in Japan // Ann. Rep. Tokyo Metrol. Res. Lab. Public Health. - 1969. - Vol. 20. - P. 119 - 121.

13. Защита подземных вод от загрязнения / Орадовская А.Е., Бичевер Ф.М. и др. - М.: Недра, 1979. - 254 с.

14. Орадовская А.Е., Лапшин Н.М. Санитарная охрана водозаборов подземных вод. - М.: Недра, 1987. - 166 с.

15. Larrus A.Z., Lorange F., Lodge J.P. Lead and other metal ions in United States precipitation // Environ Sci. Technol. - 1970. - N 4. - P. 55 - 58.

16. Михайлов В.А. Отравление марганцем рабочих сталеплавильных цехов // Клиника, патогенез и профилактика профзаболеваний химической этиологии на предприятиях цветной и черной металлургии. - Свердловск, 1969. - С. 190 - 206.

17. Effect of fuel additives on the chemical and physical characteristics of particulate emissions in automotive exhaust / Moran J.B., Balwin M.J., Manary O.J. et al. - Washington. DC.: US Environmental Protection Agency. - 1972. - 345 p.

18. Zajic J.E. Microbial Biochemistry. - New York: Academic Press, 1969. - P. 156 - 168.

19. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / Под ред. Саста Ю.Е. - М.: Мир, 1989. - 439 с.

20. Европейские нормы качества питьевой воды. - Женева: ВОЗ, 1963. - 47 с.

21. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 6 с.

22. Хазарадзе Р.Е. Экспериментальное обоснование предельно допустимой концентрации марганца (двухвалентного и четырехвалентного) в воде водоемов: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Тбилиси, 1963. - 22 с.

23. Хазарадзе Р.Е. Материалы к обоснованию предельно допустимой концентрации марганца в воде водоемов // Гигиена и санитария. - 1961. - № 12. - С. 8 - 14.

24. Шиган С.А., Витвицкая Б.Р. Экспериментальное обоснование допустимых остаточных концентраций перманганата калия в питьевой воде // Гигиена и санитария. - 1971. - № 9. - С. 15 - 16.

25. Вредные химические вещества. Неорганические соединения У - УШ групп: Справ. изд. / Бандман А.Л., Волкова Н.В., Трехова Т.Д. и др.; Под ред. Филова В.А. и др. - Л.: Химия, 1989. - 592 с.
26. Shroeder H.A., Balassa D.D., Pipton J.A. Essential trace in man; manganese, a study on homeostasis // J. chron. Dis. - 1966. - N 19. - S. 545 - 511.
27. Buthlie B.E. Chromium, manganese, copper, zinc and cadmium content of New Zealand // N.L. Med. J. - 1975. - N 82. - P. 418 - 424.
28. Keen Carl Z., Lönnnerdal B., Hurley L.S. Manganese // Biochem. Essent. Ultratrace Elem. - New York; London. - 1984. - P. 89 - 132.
29. Хубутия В.А. Распределение и задержка униполярно электрoзаряженной производственной пыли марганца в органах дыхания // Гигиена труда. - 1972. - № 2. - С. 27 - 31.
30. Chronic manganese poisoning. Individual Susceptibility and absorption of iron / Mena J., Horiuchi K., Burke K. et al. // Neurology. - 1969. - N 19. - P. 1000 - 1006.
31. Suruki J. Studies on excessive oral intake of manganese. Part 2. Minimum dose for manganese accumulation in mouse organs // Shikoku Acta Med. - 1974. - N 30. - P. 32 - 45.
32. Mena J., Horiuchi K., Lopez G. Factors enhancing entrance of manganese into the brain: Iron deficiency and age // J. nucl. Med. - 1974. - N 15. - P. 516.
33. Absorption as a factor in manganese homeostasis / Abrams E., Lassiter J.W., Miller W.J. et al. // J. Anim. Sci. - 1976, - N 42. - P. 630 - 636.
34. Effects of ethanol on the transport of manganese by small intestine of the rat / Schafer D.F., Stephenson D.V., Barak A J. et al. // J. Nutr. - 1974. - N 104. - P. 101 - 104.
35. Thomson A.B.R., Olatunbosyn D., Valberg L.S. Interrelation of intestinal transport system for manganese and iron // J. Lab. clin. Med. - 1971. - Vol. 78, N 4. - P. 642 - 655.
36. Lassiter J.W., Morton J.D., Miller W.J. Influence of manganese on skeletal development in the sheep and rat // Trace element metabolism in animals. Proceedings of WAAR / IBR International Symposium, Aberdeen, July, 1969. - Edinburgh, Livingstone, 1970. - P. 130 - 132.



37 Cotzias G.C., Miller S.T., Edwards J. Neutron activation analysis: the stability of manganese concentrations in human blood and serum // J. Lab. clin. Med. - 1966. - N 67. - P. 836 - 849.

38. Studies on manganese I. Determination in serum by atomic absorption spectrometry / Mahoney J.P., Sargent K., Greenland M. et al. // Clin. Chem. - 1969. - N 15. - P. 312 - 322.

39. Heavy metals in normal Japanese subjects (Amounts of 15 heavy metals in 30 subjects / Kitamura S., Sumino K., Hatajima K. et al. // Environ. Health Rep. - 1974. - N 28. - P. 29 - 60.

40. Добрынина О.Ю., Давидян Л.Г. Возрастные изменения в содержании железа, марганца, меди и кобальта в органах здоровых мужчин // Мед. журн. Узбекистана. - 1969. - № 12. - С. 47 - 50.

41. Cotzias G.C., Papavasiliou P.S., Miller S.T. Manganese in melanins // Nature. - 1964. - N 201. - P. 1228 - 1229.

42. Anke M., Schneider H.J. Trace element concentrations in human kidney in relation to age and sex // Zschr. Urol. - 1974. - N 67. - P. 357 - 362.

43. Accumulation of Cu, Zn, Mn, Cr and Co in the human liver before birth / Widdowson E.M., Chan H., Harrison G.S. et al. // Biol. Neonate. - 1972. - Vol. 20, N 5. - 6. - P. 360 - 367.

44. McLeod B.E., Robinson M.F. Metabolic balance of manganese in young women // Br. J. Nutr. - 1972. - N 27. - P. 221 - 227.

45. Tichi M., Cikrt M. Manganese transfer into the bile in rats // Arch. Toxicol. - 1972. - N 29. - P. 51.

46. Klassen C.D. Biliary excretion of manganese in rats, rabbits and dogs // Toxicol. appl. Pharmacol. - 1971. - N 29. - P. 458 - 467.

47. Cikrt M. Biliary excretion of  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{52}\text{Mn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  in the rat // Brit. J. ind. Med. - 1972. - N 29. - P. 74 - 80.

48. Underwood E.J. Trace elements in human and animal nutrition. - Second Ed. - New York; London: Acad. Press. - 1962. - P. 439.

49. Papavasiliou P.S., Miller S.T., Cotzias G.C. Role of liver in regulating distribution and excretion of manganese // Amer. J. Physiol. - 1966. - N 211. - P. 211 - 216.

50. Bertinchamps A.J., Miller S.T., Cotzias G.C. Interdependence of routes excretory manganese // Amer. J. Physiol. - 1966. - N 211. - P. 217 - 224.
51. International Commission on Radiological Protection Report of Task Group on Reference Man. - Oxford: Pergamon Press, 1975. - P. 361 - 364, 393 - 394.
52. Mahoney J.P., Swall W.J. Studies on manganese III The Biological half-life of radiomanganese in man and factors which affect this half-life // J. clin. Invest. - 1968. - N 47. - P. 643 - 653.
53. Chronic manganese poisoning, clearance of tissue manganese concentrations with persistence of the neurological picture / Cotzias G.C., Horiuchi K., Fuenzalido S. et al. // Neurology. - 1968. - N 18. - P. 376.
54. Dastur D.K., Manghani D.K., Radhavendran K. Distribution and fate of  $^{54}\text{Mn}$  in the monkey studies of different parts of the central nervous system and other organs // J. clin. Invest. - 1971. - N 50. - P. 9 - 20.
55. Brain manganese accumulation following systemic administration of different forms / Gianutsos G., Seltzer M.D., Saymeh R. et al. // Arch. Toxicol. - 1985. - Vol. 57, N 4. - P. 272 - 275.
56. The hazards to health of persistent in water Annexes to the Report of a WHO Working Group. - Copenhagen, WHO Regional Office for Europe. - 1973. - P. 111 - 134.
57. Engel R.W., Price N.O., Miller R.F. Copper, manganese, cobalt and molybdenum balance in preadolescent girls // J. Nutr. - 1967. - N 92. - P. 197 - 204.
58. Schlage G., Worthberg B. Manganese in the diet of healthy preschool and school children // Acta Paediatr. Scand. - 1972. - P. 648 - 652.
59. Doisy E.A. Micronutrient controls on biosynthesis of clotting proteins and cholesterol // Trace substances in environmental health. - VI. - Columbia: Mo, University of Missouri, 1973. - P. 193 - 199.
60. IARC Working Group, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to man // Lyons International Agency for Research on Cancer, 1976. - Vol. 12. - P. 137 - 149.

61. Shukla Girja S., Sigal Radhey I. The present status of biological of toxic metals in the environment: lead, cadmium and manganese // *Can. J. Physiol. and Pharm.* - 1984. - Vol. 62, N 8. - P. 1015 - 1031.

62. Платонов А.Н. Роль клинко-психологических исследований в ранней диагностике хронической марганцевой интоксикации: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Л., 1980. - 21 с.

63. Израэль Е.Н. Нервно-психические нарушения в клинике хронической интоксикации нейтронными промышленными ядами (марганец, сероуглерод, ртуть): Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - М., 1976. - 16 с.

64. Грацианская Л.Н. Некоторые новые данные о хронической производственной интоксикации марганцем // *Гигиена труда и профзаболеваний.* - 1957. - № 6. - С. 30 - 35.

65. Badawy A.B.N., Shakour A.A. Trace Elem. Man and Anim. - ТЕМА 5. Proc. 5th Int. Sump. Trace Elem. Man and Anim. - Aberdeen, June - July. - 1984. - London, 1985. - P. 261 - 262.

66. Langston J.W., Irwin J., Ricaurte G.A. Neurotoxins, parkinsonism and parkinson's disease // *Pharmacol. and Ther.* - 1987. - Vol. 32, N 1. - P. 19 - 49.

67. Словарь физиологических терминов. - М.: Наука, 1987. - С. 286.

68. Couper J. On the effect of balck oxide of manganese when inhaled into the lungs // *British Annals of Medicine. Pharmacy. Vital Statistics and General Science.* - 1837. - N 1. - P. 41 - 42.

69. An exploratory study of manganese exposure to welders / Chandra S.V., Shukla G.S., Srivastawa R.S. et al. // *Clin. Toxicol.* - 1981. - N 18. - P. 407 - 418.

70. Langston William J., Irwin Ian., Ricaurte George A. Neurotoxins, Parkinsonism and Parkinson's disease // *Pharmacol. and Ther.* - 1987. - Vol. 32, N 1. - P. 19 - 49.

71. Stokinger H.E. The metals (exluding lead); Manganese / Patty F.A., Fasset D.W., Trisch D.D. // *Industrial Hygiene and Toxicology.* - 2nd revised ed. - New York: Interscience Publishers, 1962. - Vol. 2. - P. 1079 - 1089.

72. Study of subacute toxicity of manganese dioxide in monkeys / Suzuki Y., Mouri T., Nishiyama K. et al. // *Tokushira J.*

Exp. Med. - 1975. - N 22. - P. 5 - 10.

73. Neff N.H., Barret R.E., Costa E. Selection depletion of caudate nucleus dopamin and serotonin ehronic manganese dioxide administration to squirrel // *Experientia* (Basel). - 1969. - N 25. - P. 1140 - 1141.

74. Jonderko G., Szczurek Z. Pathomorphological studies of the internal organs in experimental manganese poisoning // *Arb. Gewerbepathol. Gewerbehyg.* - 1967. - N 23. - S. 106 - 116.

75. Рошин А.В. О некоторых механизмах токсического действия металлов // *Материалы I Всесоюз. конф. по ранней диагностике и профилактике профзаболеваний химической этиологии.* - М.: Ин-т гигиены труда и профзаболеваний, 1971. - С. 42 - 45.

76. Церетели М.Н., Кипиани С.П. Состояние активности и свертывающей системы крови при манганотоксикозе // Там же. - С. 36 - 37.

77. Сементовская Н.А. Состояние сердечно-сосудистой системы при хронической интоксикации марганцем: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Л., 1970. - 17 с. - В надзаг.: Ленингр. гос. Ордена Ленина институт усовершенствования врачей им. С.М. Кирова.

78. Остроухова В.А., Блакина И.В. Оценка кардиотоксического действия химических факторов производственной среды (на примере соединений металлов) // *Тез. докл. II Съезда гигиенистов УССР* (16.- 18 дек. 1966 г., Львов). - Львов, 1966. - С. 156 - 157.

79. Мячина Л.Я. Активность моноаминоксидазы в нервных элементах и мышечной ткани сердца при марганцевой интоксикации // *Комбинированное действие химических и физических факторов производственной среды.* - Свердловск, 1972. - С. II4 - II6.

80. Hartman R.H., Matrone G., Wise G.H. Effect of high dietary manganese on hemoglobin formation // *J. Nutr.* - 1955. - N 57. - P. 429 - 439.

81. Matrone G., Hartman R.H., Glawson A.J. Studies of a manganese - iron antagonism in the nutrition of rabbits and baby // *J. Nutr.* - 1959. - N 67. - P. 309 - 317.

82. Манджгаладзе Р.Н. Некоторые клинико-экспериментальные данные действия соединений марганца на половую сферу // *Вопр. гигиены труда и профпатологии.* - Тбилиси, 1966. - Т. II. - С. 123 - 130.

83. Манджгаладзе Р.Н. Влияние соединений марганца на процессы репродукции: Автореф. дис. ... д-ра мед. наук. - Тбилиси, 1969. - 21 с. - В надзаг.: Тбил. НИИ гигиены труда и проф. заболеваний М-ва здравоохранения Грузинской ССР.
84. Dokov V.V., Halacheva L.P., Yonkov Y.J. Cytochemical investigations into the influence of manganese on man's fertility // Докл. Болг. АН. - 1988. - Vol. 41, № 10. - P. 123 - 126.
85. Балезин С.Л., Сайченко С.П. Особенности комбинированного мутагенного действия хрома и марганца на модели микробных мутаций // Гигиена и санитария. - 1988. - № 12. - С. 22 - 24.
86. Манджгаладзе Р.Н. О мутагенных свойствах соединений марганца // Вопросы гигиены труда и профпатологии. - Тбилиси, 1966. - Т. II. - С. 125 - 130.
87. Санитарно-токсикологическая оценка марганца при поступлении в организм с питьевой водой / Гольдина И.Р., Надеенко В.Г., Сайченко С.П. и др. // Гигиена и санитария. - 1984. - № II. - С. 80 - 81.
88. Сайченко С.П., Надеенко В.Г. Экспериментальная оценка генетической опасности металлов при поступлении в организм с питьевой водой // Проблемы гигиены труда, профпатологии и токсикологии в горнодобывающей и металлургической промышленности: Сб. науч. тр. - М., 1985. - С. 75 - 80.
89. Надеенко В.Г., Сайченко С.П., Рудных А.А. К обоснованию безопасных уровней ряда металлов по мутагенному эффекту при поступлении в организм с питьевой водой // Тез. докл. 21 Всесоюз. съезда токсикологов "Проблемы охраны здоровья населения и защита окружающей среды от химических вредных факторов". - Ростов н/Д, 1986. - С. 240 - 358.
90. Cardozo Jose, Bonilla Ernesto. The neuropathology of experimental chronic manganese poisoning in rats, a preliminary report // Invest. clin. - 1985. - Vol. 26, № 2. - P. 117 - 124.
91. Kontur Paul J., Fechter Laurence D. Brain manganese catecholamine turnover and development of startle in rats prenatally exposed to manganese // Teratology. - 1985. - Vol. 32, № 1. - P. 1 - 11.

92. Orgel A., Orgel L.E. Induction of mutations in bacteriophage T with divalent manganese // J. Mol. Biol. - 1965. - N 14. - P. 453 - 457.
93. Чекунова М.П., Минкина Н.А. Роль конкуренции металлов с ионами кальция с механизмом токсического специфического действия // Гигиена и санитария. - 1989. - № 3. - С. 67 - 69.
94. Doisy E.A. Micronutrient controls on biosynthesis of clotting proteins and cholesterol // Trace Substances in Environmental Health. - University of Missouri Columbia, 1972. - P. 193 - 198.
95. Гигиеническая оценка влияния марганца питьевой воды на здоровье населения / Борзунова Е.А., Коньшина Л.Г., Романцова О.А., Хаземова Л.А. // Вопросы гигиены и профессиональной патологии в металлургии: Сб. науч. тр. - М.: НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, 1989. - С. II - I7.
96. Hedge B., Griffith G.C., Butt E.M. Tissue and serum manganese levels in evaluation of heart muscle damage a comparison with S.C.O.T. // Proc. Soc. E.B.M. - 1961. - N 107. - P. 734 - 737.
97. Талакин Ю.Н. Активность симпатoadреналовой системы как критерий токсического действия на организм металлов низкой концентрации // Тез. докл. I Всесоюз. съезда токсикологов. - "Проблемы охраны здоровья населения и защиты окружающей среды от химических вредных факторов", Ростов-на-Дону. - Ростов н/Д, 1986. - С. 358 - 359.
98. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. - М.: Наука, 1974. - 220 с.
99. Determination of manganese in air: Periodate oxidation method // Manual of analytical of method recommended for sampling and analysis of atmospheric contaminants. Cincinnati, OH. American Conference of Governmental Hygienists. - P. Mn1 - Mn4.
100. Перегуд Е.А., Чернет Е.В. Определение окислов и солей марганца // Химический анализ воздуха промышленных предприятий. - Л.: Химия, 1970. - С. 342 - 343.
101. Самохвалов О.Г., Чеботарева Н.А., Жукова Л.Ф. Определение доступного марганца в почвах с применением формальдоксина // Химия в сел. хоз-ве. - 1971. - № 1. - С. 63 - 65.

102. Methods for chemical analyses of water and wastes / US Environmental protection Agency. - Washington, US, EPA, 1974. - 228 p. - (EPA Report No EPA-600/16-72-002).
103. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. - М.: Наука, 1966. - 392 с.
104. Львов Б.В. Аналитической атомно-абсорбционной спектроскопии - 25 лет // Журн. аналит. химии. - 1980. - Т. 35, вып. 6. - С. 1975.
105. Кулиш Н.Г., Лукианец И.Г., Москаленко Н.А. Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в водных пробах после предварительного концентрирования // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. естеств. наук. - 1985. - № 3. - С. 78 - 79.
106. Determination of trace metals in low ionic strength waters using zeeman and deuterium background correction for graphite furnace atomic absorption spectrometry / Fishman M.J., Ferryman G.R., Schroder L.J. et al. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1986. - Vol. 69, N 4. - P. 704 - 708.
107. Speciation of soluble manganese in lake water with Chelex-100 and polyacrilate resin XAD-7 / Corsini A., Wade Gwen, Wan Chi Chung et al. // Can. J. Chem. - 1987. - Vol. 65, N 5. - P. 915 - 918.
108. Определение девяти элементов в водных растворах окислителей методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой после удаления свинца из концентрата / Yamada K., Kujiurai O., Kohri M. et al. // Бунсэки кагаку. - 1987. - Vol. 36, N 7. - Т. 67. - P. 71.
109. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение минеральных компонентов в природных водах с использованием высокодисперсных коллекторов / Симонова Л.В., Тузова А.М., Родионова Н.М. и др. // Определение нормированных компонентов в природных и сточных водах. - М., 1987. - С. 80 - 84.
110. Коренев А.П., Коновалов Г.С. Сравнение атомно-абсорбционного и спектрального эмиссионного методов определения тяжелых металлов в природных водах // Гидрохим. материалы. - 1985. - № 93. - С. 93 - 101.
111. Watanabe H., Berman S., Russel D.S. Determination of trace metals in water using X-ray fluorescence spectrometry // Talanta. - 1972. - Vol. 19, N 12. - P. 1363 - 1375.

112. Рентгенофлуоресцентный анализ следов металлов в воде с использованием соосаждения на титане / Nishioka Hischi, Tanaka Mitsuhiko, Maeda Joshimichi et al. // Канке гидэюу. Environ, Concer Eng. - 1986. - Vol. 15, N 12. - P. 968 - 972.
113. Multielement analysis of water residue: a PIXE measurement / Ali M., Bismas S.K., Akhter S. et al. // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 322, N 8. - P. 755 - 760.
114. Chiswell Barry, Mokhtar B. Marlin The specification of manganese in freshwaters // Talanta. - 1986. - Vol. 33, N 8. - P. 669 - 677.
115. Формы марганца в поверхностных водах и методы их удаления / Гороновский И.Т., Шабловская Г.К., Забарилло А.Б. и др. // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, № 1. - С. 358 - 360.
116. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. - М.: Высш. шк. - 1987. - 479 с.
117. Manganese and Iron // Water Technol. - 1988. - Vol. 11, N 4. - P. 26 - 27, 31.
118. Chandler J. Iron and manganese // Water Well J. - 1989. Vol. 43, N 3. - P. 40 - 42.
119. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. - М.: Стройиздат, 1987. - 240 с.
120. McFarland W.E., Stearns P.E. Ground water Treatment Alternatives for Industry. Part. 1. Iron and Manganese Removal // Plant Engineering (USA). - 1985. - Vol. 39, N 13. - P. 62 - 66.
121. Кульский Л.А., Строчач П.П. Технология очистки природных вод. - 2-е изд., перераб. и доп. - Киев: Выща шк., 1986. - 352 с.
122. Кульский Л.А., Некоричевская В.Ф. Химия воды: физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. - Киев: Выща шк., 1983. - 240 с.
123. Grombach P. Groundwater treatment in situ in the aquifer // Water Supply. - 1985. - Vol. 3, N 1. - P. 13 - 18.
124. The removal of iron and manganese in groundwater through aeration underground / Jechlingler G., Kasper W., Scholler F. et al. // Water Supply. - 1985. - Vol. 3, N 1. - P. 19 - 25.



125. Окислители и технология водообработки / Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизупов В.В. - Киев: Наук. думка, 1979. - 177 с.
126. Назаров А.И. Удаление марганца из подземных вод фильтрованием // Очистка подземных и сточных вод. - Ростов н/Д, 1986. - С. 18 - 25.
127. Руденко Г.Г., Гороновский И.Т. Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях. - Киев: Будивельник, 1976. - 208 с.
128. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В 2 ч. / Кульский Л.А., Гороновский И.Г., Когановский А.М., Шевченко М.А. - Киев: Наук. думка, 1980. - 1206 с.
129. Удаление из воды марганца, фосфатов и фторидов фильтрованием через обожженный доломит / Шабловская Г.К., Жуманов О., Забарилло А.Б., Гороновский И.Т. // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, № 3. - С. 275 - 276.
130. Hou K., Webster T.J., Gerba C.P. Microporous filter with oxidizing power for iron and manganese removal from water // J. Environ. Sci. and Health, A. - 1988. - Vol. 23, N 5. - P. 483 - 496.
131. Takisawa A. Активные функциональные мембраны // Inform. Mater. energy Theory Life. - 1987. - Vol. 55, N 2. - С. 96 - 100.
132. Olsen Jentoft. Membranes and biotechnology the 90-e methods of producing water // Water Supply. - 1988. - Vol. 6, N 1 - 2. - С. 151 - 159.
133. Wrasidlo W.J. Brunswick Corp. ПАТ. США 4629563 Asum Asummetric membranes. МКИ В 01 Д 13/00, НКИ 210/500.34.
134. Seifried C.F., Olthoff R. Undergroung removel of iron and manganese // Water Supply. - 1985. - Vol. 3, N 2. - P. 117 - 142.
135. Grombach P. Groundwater treatment insity in the aquifer // Water Supply. - 1985. - Vol. 3, N 1. - P. 13 - 18.
136. Einhorn D. Enteisenung im Grundwasser leiter // Wasser-wirt. - Wassertechnol. - 1985. - Vol. 35, N 4. - S. 83.
137. Hallberg R., Martinell R. Заявка 8505096 Междунар. РСТ, МКИ С 02 F 1/64, С 02 F 1/72. A process for purification of water.

138. Olthoff Reinold. Erkenntnisse zur Errichtung und zum Betrieb einer unterirdischen Wasserraufbezeitungsanlage // Eisen und Mangan / BDR, Brunenbau, Bau Nasserwerken, Rohrleitungsbau. - 1987. - Vol. 38, N 4. - S. 158 - 165.

139. Braester C., Martinell R. The vyderox and nitredox methods of in situ treatment of groundwater // Water Sci. and Technol. - 1988. - Vol. 20, N 3. - P. 149 - 163.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

I. ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава I. МАРГАНЕЦ В ВОДЕ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ.....	5
I.1. Общая характеристика марганца, содержание в воде.....	5
I.2. Пути поступления марганца в питьевую воду.....	7
I.3. Нормативное содержание марганца в питьевой воде.....	12
Глава 2. МЕТАБОЛИЗМ МАРГАНЦА В ОРГАНИЗМЕ.....	14
2.1. Поглощение марганца.....	14
2.2. Распределение марганца в организме.....	17
2.3. Транспорт.....	19
2.4. Выведение.....	20
Глава 3. ДЕЙСТВИЕ ИЗБЫТКА МАРГАНЦА НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ.....	21
3.1. Токсичность марганца.....	23
3.2. Действие на центральную нервную систему.....	24
3.3. Действие на печень.....	26
3.4. Действие на сердечно-сосудистую систему.....	26
3.5. Влияние на систему кровообращения и кровь.....	27
3.6. Действие на репродуктивную функцию.....	28
Глава 4. ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ.....	29
Глава 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ....	38
Глава 6. ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ МАРГАНЦА.....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	52
ЛИТЕРАТУРА.....	54

Морозов Сергей Владимирович  
Кузубова Людмила Ивановна

Марганец в питьевой воде  
Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Подписано к печати 29.01.91.                      Формат 60x84/16  
Бумага писчая.                      Ротапринт. Усл. печ. л. 4,5.  
Уч. изд. л. 3,8.                      Тираж 300 экз.                      Заказ №54. Цена 2 р.

ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, ул. Восход, 15.  
Типография ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2: