

Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Институт неорганической химии  
Аналитический центр Объединенного института геологии,  
географии и минералогии  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Серия "Экология"**  
Издается с 1989 г.  
**Выпуск 59**

**Л.И. Кузубова, О.В. Шуваева, Г.Н. Аношин**

## **МЕТИЛРТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Распространение, образование в природе,  
методы определения

Аналитический обзор

Новосибирск, 2000

ББК 51.2 + 28.082

**Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н.** Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН. Ин-т неорг. химии. Аналит. центр Объедин. ин-та геологии, географии и минералогии СО РАН. - Новосибирск, 2000. - 82 с. - (Сер. Экология. Вып. 59).

ISBN 5-7623-0866-9

Обзор посвящен механизмам образования и распространению в природе одного из опасных загрязнителей - монометилртути, ее токсическим характеристикам, гигиеническим последствиям воздействия на гидробионтов, экспериментальных животных и человека. Особое внимание обращено на значительное повышение содержания ртути в рыбе, обитающей во вновь созданных водохранилищах.

Представлены современные методы определения метилртути в различных компонентах природной среды, в том числе в природных водах, донных осадках и рыбе, часто аккумулирующей метилртуть в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации.

Обзор может быть полезен всем интересующимся проблемами экологии, экотоксикологии водной экологии, аналитической химии.

Научный редактор кандидат геолого-минералогических наук Г.Н. Аношин

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик  
Н.И. Коноваловой  
Т.А. Калюжной

© Государственная публичная  
научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 2000

## ВВЕДЕНИЕ

Прошло более 40 лет с тех пор, когда (в 1955 - 1959 гг.) залив Минамата (Япония) приобрел печальную известность из-за массовых отравлений местных жителей, употреблявших в пищу рыбу, выловленную в загрязненных ртутьсодержащими промышленными стоками водах залива. Разразившаяся затем среди отравленных людей болезнь, проявлявшаяся расстройством психики, нарушением координации движений, потерей чувствительности, слуха, зрения, речи и другими признаками, позднее была названа "болезнью Минамата" и вошла в лексикон токсикологов.

Не менее драматичным по последствиям было зарегистрированное в 1971 - 1972 гг. в Ираке массовое отравление людей хлебом, изготовленным из зерна, содержащего метилртуть\*. В дальнейшем отравления людей, хотя не столь массовые, были отмечены в Канаде, Швеции. По времени они совпадали с публикациями о загрязнении ртутью вод тех озер или водохранилищ, где проживало коренное население, пораженное неизвестной ранее болезнью Минамата [1 - 4].

Трагические случаи отравлений людей метилртутью обозначили так называемую ртутную проблему и послужили поводом для включения этого соединения в список опасных токсикантов, а также всестороннего исследования его характеристик. Перечень вопросов для изучения данной ртутной опасности оказался весьма обширным. Он включает сбор информации о содержании в окружающей среде как метилртути, так и ее предшественников - элементной и неорганической ртути, изучение механизмов образования, трансформации и круговорота соединений ртути в природных условиях, исследование последствий токсического воздействия метилртути на живой организм, а также поиск путей его нейтрализации.

Несомненно чрезвычайно важными оказываются и сопутствующие проблемы, связанные с постановкой различных инструментальных измерений, обеспечивающих достоверную информацию, в том числе в процессе мониторинга, проводимого в различных направлениях в контексте обсуждаемой проблемы.

Основные результаты исследований, наблюдений, измерений отражены в известных публикациях ВОЗ "Гигиенические критерии состояния окружающей среды для ртути и метилртути" [1, 2, 4], а также в других работах. В настоящем обзоре они дополнены данными, опубликованными в последние и последние годы, в том числе с учетом региона (Западная Сибирь), что может представить интерес для специалистов различных отраслей науки и практики - химиков, экологов, гигиенистов, токсикологов и др.

---

\* В обзоре для обозначения соединений метилртути ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) использован часто употребляемый (см. напр., [1]) общий термин "метилртуть".

## Глава 1. МЕТИЛРТУТЬ И ЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Известно, что в природных условиях образование метилртути происходит в основном при метилировании неорганической ртути в водной среде\*, физико-химические параметры которой тесно взаимосвязаны с механизмом процесса. Наличие в окружающей среде исходных неорганических соединений ртути - необходимое (но не единственное) условие синтеза ее метилпроизводных. Ибо некоторые исследователи утверждают [2], что при прочих равных условиях количество образующейся метилртути удваивается при 10-кратном увеличении содержания ртути и ее неорганических соединений в объектах окружающей среды. Поэтому, прежде чем рассматривать возможные механизмы образования метилртути, необходимо принять во внимание информацию о природных и техногенных источниках ртути и ее соединений, особенностях их трансформации и миграции в окружающей среде (рис. 1.1).

### 1.1. Природные источники ртути

К основным природным источникам ртути относят ртутные и ртутьсодержащие месторождения, газовыделение из недр земли, а также испарение из естественных водоемов [1 - 10].

В земной коре ртуть содержится в незначительном количестве. По современным оценкам ([3, 10, 11] и ссылки оттуда) кларк ртути или ее среднее содержание в земной коре составляет  $4,5 \cdot 10^{-6}\%$  (0,45 мг/кг, г/т), что позволяет отнести ртуть к так называемым редким элементам. Основная масса ртути в литосфере находится в рассеянном состоянии, создавая природный глобальный геохимический фон и лишь 0,02% ее сконцентрировано в месторождениях в виде различных ртутных минералов, образование которых связывают с обогащением разнообразного состава рудных месторождений ртутью, постоянно выделяющейся с газами из глубин земли, в том числе при извержениях вулканов. Хотя к настоящему времени известно 87 ртутных, 17 ртутьсурьмяных и 68 ртутьсодержащих минералов [5], и количество их постоянно увеличивается, число основных ртутьсодержащих

---

\* Исследователи [3] не отрицают возможной конвертации бактериями анаэробного цикла неорганических соединений ртути в органические в живых тканях.

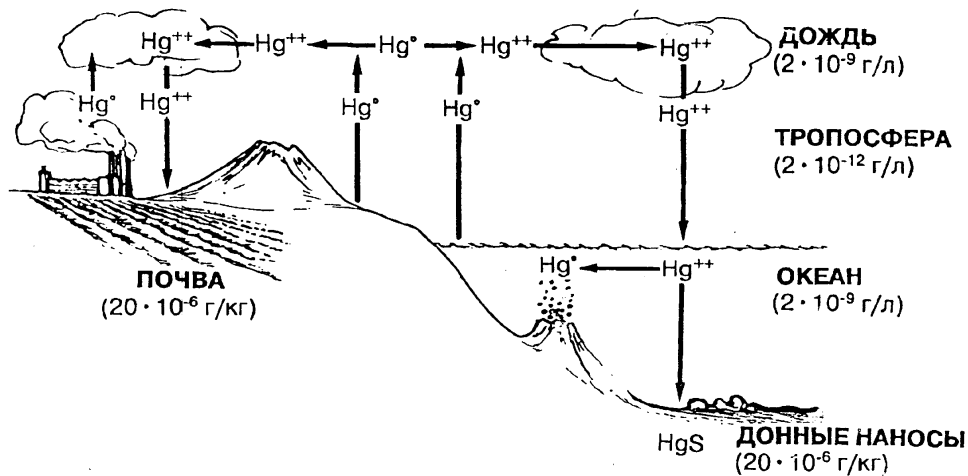


Рис. 1.1. Глобальный круговорот ртути:

Ртуть выделяется в атмосферу как из естественных, так и из антропогенных источников в элементарной парообразной форме ( $\text{Hg}^{\circ}$ ). Она превращается в растворимую форму (предположительно,  $\text{Hg}^{++}$ ). Последняя возвращается на поверхность земли с дождевой водой, может восстанавливаться в  $\text{Hg}^{\circ}$  и вновь выделяться в атмосферу. Океанские наносы, как полагают, являются последним поглотителем, где ртуть осаждается в форме  $\text{HgS}$  [1].

минералов составляет около 30. Среди последних наиболее часто в месторождениях обнаруживается киноварь ( $\alpha$ -HgS - 86,21% Hg), которую используют как основное сырье при производстве ртути. Обычно содержанием этого минерала определяют промышленную кондицию ртутного месторождения.

Основные ртутные месторождения локализованы в пределах планетарных ртутных поясов (Тихоокеанский, Средиземноморский и Центрально-Азиатский), приуроченных к глобальным структурам Земли и контролируемых системами глубинных разломов. В пределах планетарных ртутных поясов располагаются региональные пояса и зоны. Так, на территории Сибири, входящей в Центрально-Азиатский пояс, ртутные месторождения сконцентрированы в трех рудных провинциях: Алтае-Саянской, Забайкальской и Верхояно-Колымской. По разведанным запасам ртути первая из них наиболее значительна. Все известные ртутные месторождения Сибири принадлежат к низкотемпературным гидротермальным образованиям, сформированным на умеренных глубинах или в приповерхностных условиях, а руды этих месторождений в большинстве монометалльны [10]. Самородную металлическую ртуть в месторождениях киновари обнаружить, однако, не удается. Это объясняют тем, что скорость испарения ртути превышает скорость ее образования [3, 11].

Значительные поступления паров ртути в атмосферу связывают с газовой выделением Земли и извержениями вулканов. Например [2, 4, 12], по расчетам специалистов при последнем катастрофическом извержении вулкана Кракатуа (Индонезия) было выброшено в атмосферу  $\sim 27000$  т ртути.

Известна также возможность концентрирования ртути в газовых месторождениях. По данным [11] содержание ртути в углеводородных газах может достигать 1 - 3 мг/м<sup>3</sup>, в нефтях - 2 - 10<sup>-3</sup>%. По запасам ртути эти месторождения иногда соответствуют мелким и средним ртутным месторождениям, на некоторых из них производят попутное извлечение ртути [10]. На основе данных о содержании ртути в нефти и природном газе Н.А. Озерова [11] обосновала необходимость выделения ртутных поясов нового типа, хотя, по мнению авторов [12], масштабы этого явления и количественные оценки требуют дальнейшего изучения.

В гидросфере наличие ртути обусловлено образованием в определенных условиях ее растворимых соединений: в зоне гипергенеза первичные минералы ртути подвергаются растворению. При этом часть ртути переходит в водный раствор и в газовую фазу, часть адсорбируется природными сорбентами, образуя вторичные ртутные минералы. В свою очередь вторичные минералы, среди которых киноварь, метациннабарит также являются поставщиками ртути в подземные и поверхностные воды, почвенную и приземную атмосферу, хотя масштабы этого процесса менее значительны по сравнению с первичными минералами.

Пары элементарной ртути, постоянно поступающие в атмосферный воздух, также участвуют в различных процессах. Они переходят в твердую фазу, сорбируются на мелкодисперсных частицах и удаляются из атмосферы. Наличие окислителей в атмосферном воздухе (озона) способствует переводу некоторой части элементарной ртути Hg (0) в растворимые формы Hg (II), вымываемые атмосферными осадками. Так, в естественных ус-

ловиях, где на поведение ртути существенное влияние оказывают рН среды и окислительно-восстановительный потенциал, поддерживается относительно устойчивое равновесие между ртутью, содержащейся в атмосфере, гидросфере и литосфере [3].

Обозначенные выше основные природные источники ртути - ртутные и ртутьсодержащие месторождения, газовыделения из недр Земли, испарение из естественных водоемов - авторы работы [3] подразделяют на глобальные, региональные и локальные. В свою очередь они могут быть эндо- и экзогенными. Дегазация мантии и земной коры - глобальный эндогенный источник ртути. Экзогенные источники - вымывание и испарение из ртутьсодержащих месторождений и природных водоисточников. Среди названных источников ведущая роль, по мнению исследователей ([3, 4, 12] и ссылки оттуда), принадлежит дегазации земной коры, включая зоны ртутной минерализации и испарение из океанов. Другие источники - деятельность вулканов, ветровая эрозия почв и т. п. - менее значимы. Свой вклад в общий баланс ртути, поступающей в окружающую среду, вносят ртутные ореолы (лито-, гидрохимические и газовые), сопровождающие любой ее природный источник. Наиболее масштабными из них считают литохимические ртутные ореолы [10].

По оценке комитета экспертов ФАО/ВОЗ [2] за счет естественных процессов в окружающую среду может поступать ртути от 25000 до 150000 т в год, при этом за счет естественного газовыделения из земной коры - от 25000 до 125000. Расчеты показывают [13], что на континентах ежегодно высвобождается около 50000 т ртути. Хотя эти расчеты довольно условны, т. е. естественные источники ртути до конца не выявлены, и оценки вклада известных природных источников довольно разноречивы, в целом можно полагать, что минимальные ежегодные поступления ртути из природных источников в окружающую среду находятся в пределах от 30000 до 100000 т ([12] и ссылки оттуда).

## **1.2. Промышленные источники ртути**

Несмотря на то, что трудно различить определяемую в объектах окружающей среды ртуть природного происхождения, исследователи пытаются, особенно в последние годы, оценить промышленную эмиссию ртути или уровень антропогенного загрязнения ртутью окружающей среды. При этом учитываются как добывающие ртуть и ртутьсодержащие материалы, так и перерабатывающие их отрасли промышленности (табл. 1.1).

Мировой уровень добычи ртути составляет 9900 - 10000 т/год [2, 3, 12], причем в процессе добычи, переработки и использования теряется около половины этого количества, которое распыляется и рассеивается в окружающей среде, включаясь в биотический кругооборот. По данным, приведенным в [14], потребление ртути в странах с рыночной экономикой в середине 80-х гг. оценивалось в 4400 т, в 90-х - 3600 - 3700, в это же время в странах СНГ - 1250 т в год. Более 60% ртути в странах СНГ используется предприятиями по производству хлора и каустической соды с устарев-

Основные источники техногенного загрязнения окружающей среды  
ртутью и ее соединениями [3]

Природные и техногенные материалы и продукты как источники поступления ртути в окружающую среду	Отрасль промышленности (типичные технологические процессы), место материального источника и загрязнения в технологическом процессе	Вид производства, сфера применения
Руда (ртутная, полиметаллическая)	Цветная металлургия, термическая переработка; сырье	Производство ртути, цветных металлов (меди, цинка и т. д.), серной кислоты
Нерудные ископаемые материалы	Термическая переработка; сырье	Производство цемента
Органическое топливо (уголь, торф, нефть, древесина)	Сжигание и термическая переработка; сырье	Производство тепловой и электрической энергии, коксохимия
Ртуть и содержащие ее технологические полупродукты и целевые продукты	Химическая, химико-фармацевтическая, электротехническая, амальгамирование; сырье, вспомогательный материал, наполнитель, катализатор, технологическое оборудование (ртутный катод)	Производство хлора и каустической соды; неорганических и органических соединений ртути, электровакуумное производство, приборостроение. Извлечение драгоценных металлов из руд, медицина (стоматология), лабораторная практика
Неорганические ртутьсодержащие соединения (вещества, технологические полупродукты и целевые продукты производства)	Химическая, химико-фармацевтическая, электротехническая; сырье, катализатор, компонент изделия, используемый продукт	Производство неорганических и органических соединений ртути, ацетальдегида, химических источников электрического тока, красок, защита гидротехнических сооружений и подводных частей судов от обрастания, медицина, фармация, фотодело, лабораторная практика
Органические ртутьсодержащие соединения (вещества, технологические полупродукты и целевые продукты производства)	Химическая, химико-фармацевтическая, сырье, используемый продукт	Защита растений от вредителей и болезней в сельскохозяйственном производстве (протравливание семян), защита гидротехнических сооружений и подводных частей судов от обрастания, медицина, фармация, лабораторная практика, борьба со слизевобразованием в производстве бумаги

ревшим технологическим циклом и оборудованием, хотя наметилась тенденция (особенно за рубежом) к совершенствованию технологий, использующих методы и системы, снижающие удельные расходы и потери ртути, учитывая ее токсичность и высокие миграционные свойства.



Выделяют три основные группы отраслей промышленности с достаточно высокой эмиссией ртути и ее соединений в окружающую среду [3, 14]:

1. Предприятия цветной металлургии, производящие металлическую ртуть непосредственно из ртутных руд и концентратов, а также путем вторичной переработки продуктов ее содержащих;

2. Предприятия химической и электротехнической промышленности, где ртуть используется в качестве одного из элементов производственного цикла;

3. Предприятия, добывающие и перерабатывающие руды различных металлов (помимо ртутного), углеводороды (нефть, газ, уголь), производящие цемент, флюс для металлургии, т. е. там, где ртуть является попутным компонентом, иногда даже в заметных количествах.

Перечень источников антропогенной ртути дополняют промышленные и бытовые отходы и предприятия по их переработке.

Отмечая попытки исследователей оценить мировое антропогенное загрязнение окружающей среды ртутью, авторы работы [14] подчеркивают, что количественная оценка такого загрязнения в каждом регионе требует специального изучения из-за различных уровней содержания ртути в имеющихся ртутьсодержащих рудных месторождениях, наличия предприятий, перерабатывающих или использующих ртуть.

Обозначив основные источники антропогенной эмиссии ртути, рассмотрим некоторые характеризующие их количественные данные на примере Сибирского региона, представленные в работе [14].

Наиболее значительные потери ртути отмечены при пирометаллургическом способе ее получения. Ртуть теряется с огарками, отходящими газами, пылями и вентиляционными выбросами. Существенный вклад вносят неучтенные потери, они могут составить до 45% от учтенных. К ним отнесены: потери ртутьсодержащего минерала при транспортировке, утечка технологического газа и готовой продукции. Например, баланс ртути, производимой в трубчатых вращающихся печах на Сибирском Акташском горно-металлургическом комбинате (и на аналогичных заводах), где, после того как были исчерпаны запасы Акташского ртутного месторождения, используют вторичное ртутьсодержащее сырье, представлен в табл. 1.2.

Как видно из табл. 1.2, при производстве ртути в атмосферу с отходящими газами попадает около 2% от ее потенциального объема, содержащегося в перерабатываемом сырье, 5% - ртути в твердых отходах, 0,2% - в жидких стоках и 7% - неучтенных потерь.

С учетом сложившейся структуры потерь при производстве ртути и возможных изменений объемов ее производства в Сибири вероятные ежегодные производственные потери, по мнению авторов [14], составят от 5 до 22 т.

Предприятия, использующие ртуть в технологических процессах промышленного производства, также поставляют ее в окружающую среду с газовыми выбросами, сточными водами, твердыми, жидкими и пастообразными отходами. Это предприятия, где применяют электрохимические процессы на ртутном катоде, производят химические источники тока, пестициды (гранозан, меркурбензол и др.), производят или используют приборы с ме-

## Баланс ртути при обжиге сырья в трубчатых вращающихся печах [14]

Сырье и продукты обжига	Масса	Выход, %	Содержание ртути, %	Распределение ртути	
				кг	%
Руда	1385,2 т	100	0,112	1549,2	100
Огарок	1289 т	93,05	0,0059	75,7	4,89
Пыль пылевых камер	8,95 т	0,05	0,04	3,7	0,2
Пыль циклонов	75,5 т	5,4	0,06	47,0	3,03
Слив из циклона и конденсатора	2540 м <sup>3</sup>	-	1,24 мг/дм <sup>3</sup>	3,16	0,2
Отходящие газы	966420 м <sup>3</sup>	-	29,5 мг/м <sup>3</sup>	28,5	1,84
Металл (прямой отбивкой)	255,3 кг	0,18	-	255,3	16,48
Пек	5,91 т	0,43	16,13	1030,2	66,5
Неучтенные потери	-	0,29	-	105,35	6,8
<b>Итого</b>		<b>100</b>		<b>1549,2</b>	<b>100</b>

таллической ртутью. В перечне этих предприятий наиболее ртутноемкими являются производства хлора и каустической соды. В Сибири именно эти предприятия являются основными потребителями ртути. Зная годовую потребность в ртути предприятий данного типа, используемые технологии и оснащенность современным оборудованием, авторы [14] с достаточной степенью точности оценивают уровень потерь ртути на них в окружающую среду, равный 150 - 180 т в год. При этом основная часть ртути (98 - 118 т в год) поступает в водную среду, с общеобменным воздухом и технологическими газами в атмосферу выделяется 50 - 60 т ртути в год и в твердых отходах — 0,6 - 0,7 т ртути ежегодно.

Среди других предприятий Сибирского региона, использующих ртуть и вносящих значимый вклад в загрязнение окружающей среды, упомянуты [14]: производство оксидов ртути (Алтайхимпром) - с ртутной эмиссией 21,2 т в год, производство гремучей ртути (Новосибирск) - потери ртути - 12 т в год, производство химических источников тока (Новосибирск и Новокузнецк) - 770 кг и экспонирование цветных кинескопов (Новосибирск) - 70 кг.

Значительные объемы ртутной эмиссии в Сибири связывают с предприятиями цветной и черной металлургии, переработкой и сжиганием углей, нефти, газового конденсата, природного газа. Так, на НГМК (Норильский горно-металлургический комбинат) выбросы ртути в зависимости от используемой руды могут быть от 750 до 2500 кг/год, на Беловском цинковом заводе — 270 - 350 кг, Новосибирском оловокомбинате - от 8 до 33 кг. Данных по другим аналогичным предприятиям региона в рассматриваемой публикации нет.

При добыче золота (Сибирь - крупная золотоносная провинция) на каждый килограмм добытого драгоценного металла в отвалы попадает примерно 0,1 кг ртути, плюс потери ее на стадии обогащения. В результате годовые потери ртути в Сибири при добыче золота ориентировочно составляют 12,7 т/год [14, 15].

Черная металлургия (Западно-Сибирский и Кузнецкий металлургические комбинаты, производящие чугуны, те же и Алтайский и Кемеровский коксохимические комбинаты - сухой кокс) поставляют в окружающую среду до 1690 кг ртути в год; сжигание угля на ТЭЦ - до 7100 кг; при добыче, сжигании и переработке нефти - до 5435 кг; сжигании газа - 46 кг ртути в год. В целом по теплоэнергетике эмиссию ртути определяют в пределах 6355 - 12580 кг/год.

Суммарное поступление ртути из всех источников антропогенного происхождения авторы [14] оценивают по Сибири примерно в 300 т/год, что составляет около 2% от глобальной антропогенной эмиссии (12900 т). Распределение ртути в атмосфере, водных объектах и почве из отмеченных источников представлено в табл. 1.3.

Анализируя данные табл. 1.3, авторы работы [14] делают интересные выводы о том, что в целом эмиссия ртути в окружающую среду Сибири из антропогенных источников невелика для достаточно большой площади региона (0,7% суши), но значительна для проживающего здесь населения (0,5 % от общего населения Земли). Среди прочих выделяются лидеры ртутного загрязнения - химическая (производство хлора и каустической соды) и золотодобывающая промышленность (в целом 90% от всей ртутной эмиссии), обуславливающие наибольший поток ртути в атмосферу и воду. По выбросам в атмосферу в расчете на одного человека (3,8 г ртути в год) Сибирь намного превышает соответствующую среднюю величину на одного жителя Земли, равную 0,9 г/год (см. также табл. 1.4).

Т а б л и ц а 1.3

Поступление ртути в окружающую среду из различных отраслей промышленности Сибири, т/год [14]

Среда	Химическая промышленность	Цветная металлургия, производство ртути	Черная металлургия	Теплоэнергетика	Электротехника и электроника	Добыча золота	Всего
Атмосфера	58,5	10,6	1,1	10,8	0,11	10,6	97,7 (30,9%)
Водные объекты	109,0	0,2	-	-	0,06	10,6	119,8 (40,3%)
Почва (отвалы, твердые отходы и др.)	66,7	4,8	-	-	0,67	13,2	85,4 (28,8%)
<b>Итого</b>	234,2 (78,9%)	15,6 (5,3%)	1,1 (0,4%)	10,8 (3,6%)	0,8 (0,3%)	34,4 (11,5%)	296,9 (100%)

## Ориентировочный атмосферный бюджет ртути в Сибири и в ряде других регионов, т/год ([14] и ссылки оттуда)

Поток ртути	Земля в целом	Сибирь	Европа	Канада	США
<b>Эмиссия:</b>					
антропогенная	4500	90	1100	30	650
природная	3000	40	10	20	20
<b>Всего</b>	<b>7500</b>	<b>130</b>	<b>1110</b>	<b>50</b>	<b>670</b>
<b>Осаждение:</b>					
влажное	50002	110	400	150	500
сухое	500	90	100	100	50
<b>Всего</b>	<b>7500</b>	<b>200</b>	<b>500</b>	<b>250</b>	<b>550</b>
Чистое осаждение	0	+ 70	- 600	+ 200	- 320

При этом величины осаждения получены авторами расчетным путем, исходя из данных по глобальному бюджету ртути, с учетом удельного потока ее на поверхность Земли в различных районах (степных, сельскохозяйственных, лесных, промышленных) при сухом и влажном осаждении.

В целом примерный баланс ртути для окружающей среды Сибири складывается из следующих величин. Суммарное поступление ртути из антропогенных источников в водоемы и реки оценивается примерно в 120 т/год, вынос реками в Мировой океан - 70 т/год. Чистое осаждение, выражаемое разницей между суммарным осаждением и суммарной эмиссией, составляет 70 т/год. Поступление ртути из антропогенных источников на поверхность Сибирского региона оценивается в 90 т/год. В результате ежегодно в окружающей среде Сибири остается  $120 - 70 + 70 + 90 = 210$  т ртути, что приводит к постепенному повышению ее содержания во всех компонентах окружающей среды [14].

### 1.3. Миграция и превращения ртути в окружающей среде

Ртуть в окружающей среде находится в состояниях, различающихся степенью окисления - Hg (0), Hg (I) и Hg (II). Каждому состоянию элемента присущи свои физико-химические характеристики, миграционные и токсичные свойства. Отметим, что с точки зрения риска для здоровья человека наиболее опасны пары элементарной ртути и ее органические алкилпроизводные, особенно монометилртуть,  $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$ .

В обзоре [2] соединения ртути классифицированы как летучие, к которым относят  $\text{Hg}^0$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , водорастворимые или реакционноспособные -  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{HgS}$ .

Этой классификации соответствуют экспериментально найденные коэффициенты распределения различных неорганических и органических соединений ртути в системе воздух/вода [1], подтверждающие наличие в атмосфере в основном летучих  $\text{Hg}^0$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Обладая к тому же достаточно продолжительным временем существования (от 0,4 до 3 лет) эти соединения мигрируют на значительные расстояния. Часть ртути (менее 1% общей ртути в атмосфере) при этом попадает на поверхность земли в неизменном виде в процессе сухого осаждения, а часть (10 - 20 %) превращается в водорастворимые соединения и удаляется из атмосферы с осадками.

С поверхности земли часть осажденной ртути вновь выделяется в атмосферу в виде  $\text{Hg}^0$ , другая часть ртути и ее соединения поглощаются почвами, железными и марганцевыми рудами, глинистыми и донными осадками поверхностных водоемов. В донных осадках водоемов ртуть осаждается в форме образующегося нерастворимого сульфида  $\text{HgS}$ .

Постоянно протекающие в естественных условиях процессы адсорбции ртути и ее соединений наземными природными объектами, с одной стороны, и десорбции из них в атмосферу ее летучих форм - с другой, обуславливают существование подвижного равновесия различных форм ртути в атмосфере, лито- и гидросфере, т. е. природный цикл - круговорот ртути.

Таким образом, такие свойства, как летучесть ртути и некоторых ее соединений, устойчивость во внешней среде, растворимость в атмосферных осадках, способность к сорбции почвой и взвешенными частицами в водной среде определяют постоянный круговорот ртути и ее производных в природе (см. рис. 1.1), обеспечивая и поддерживая фоновый уровень их содержания в объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, а также в биологических объектах растительного и животного происхождения), характерное для конкретной местности.

Предполагают [1 - 3, 12] существование двух типов геохимических круговоротов ртути в окружающей среде - глобального, вовлекающего преимущественно ртуть из природных источников, и локального - в основном из техногенных источников.

Несомненно, наличие локального круговорота влияет на геохимический цикл ртути, приводя иногда к значительным отклонениям естественных фоновых значений в различных природных объектах конкретного региона. В связи с этим понятен интерес исследователей к повсеместной оценке эмиссии ртути, а также ее трансформации в процессе кругооборота [1 - 3, 11 - 17].

Количественная оценка глобальной и локальной эмиссии ртути могла бы помочь выделить ее природные и антропогенные источники. Однако, по мнению авторов [12], количественно оценить оба источника эмиссии ртути весьма непросто, так как, с одной стороны, трудно определить естественные фоновые уровни концентрации ртути в объектах окружающей среды из-за широко распространенного антропогенного загрязнения ртутью промышленно развитых территорий и, с другой - попутно в процессе исследований приходится решать многие проблемы, известные и возникающие, в том числе обусловленные физико-химическими свойствами ртути (высокой подвижностью, летучестью, изменением форм пребывания в биосфере в зависимости от природных условий и т. д.).

В перечне объектов, претерпевающих воздействие ртути и ее соединений в процессе их кругооборота (циркуляции), оказываются человек, животный мир, растения (см. рис. 1.2).

Сведения о трансформации соединений ртути в природе приобретает особое значение в контексте образования особо опасных метилированных производных, накоплении и содержании их в природных объектах.

В случае стабильного превышения норм рассматриваемых экотоксикантов становится острой проблема снижения уровня антропогенной эмиссии ртути в окружающую среду. Ибо значительное, превышающее допустимые нормы количество антропогенной ртути тесно связано с повышенным загрязнением объектов окружающей среды метилпроизводными ртути.

### 1.3.1. Метилирование ртути

Среди соединений ртути, участвующих в глобальном круговороте, органические производные (в частности, метилртуть) занимают особое место в силу своей токсичности. Неорганические формы ртути не аккумулируются в цепочках питания человека, за исключением отдельных видов грибов. Такими свойствами обладают, как показали случаи известных в мире отравлений рыбой в Японии (Минамата), метилпроизводные ртути [1 - 3, 18, 19].

Образование этих соединений, по данным исследований ([1 - 3, 17, 20 - 37] и ссылки оттуда), происходит главным образом в толще вод и в осадках пресных и морских вод в результате взаимосвязанных биохимических, химических и фотохимических процессов, обуславливающих генерирование и взаимодействие ионов ртути и метильных групп в определенных условиях среды (рН, Eh, t°).

В природных водах содержание ртути невелико. Средняя концентрация ее в водах зоны гипергенеза составляет  $9,1 \cdot 10^{-4}$  мг/л, океана -  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/л, что, как отмечено в [23], объясняется, с одной стороны, низким кларком ртути в литосфере ( $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ ) и, с другой - высокой устойчивостью главного гипогенного минерала - киновари в условиях окисления. Образующиеся в зоне окисления ртутных месторождений соединения ртути с сульфат-ионом нестойки, ртуть восстанавливается, образуя самородную форму, в том числе с помощью микроорганизмов [30].

Ртуть в природных водах встречается в формах  $Hg^0$ ,  $Hg(I)$  и  $Hg(II)$  [17], причем в хорошо аэрируемых водах (Eh  $\geq 0,5B$ ) преобладает  $Hg(II)$ , а в восстановительных условиях -  $Hg^0$ . Концентрация ионных форм ртути контролируется постоянно протекающими процессами гидролиза [22]. Одновременно следует иметь в виду, что ртуть является типичным элементом - комплексообразователем, образуя в водной среде комплексные соединения с такими лигандами, как  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $OH^-$  и др. При рН = 6 доминируют в воде гидроксо-, хлоридные, лимоннокислые, фульватные комплексы [27]. При повышении рН роль комплексообразования возрастает, увеличивается и степень ионизации содержащихся в воде и донных осадках гумусовых соединений. Для пресноводных фульвокислот при изменении рН от 4 до 6 количество комплексообразующих центров, приходящихся

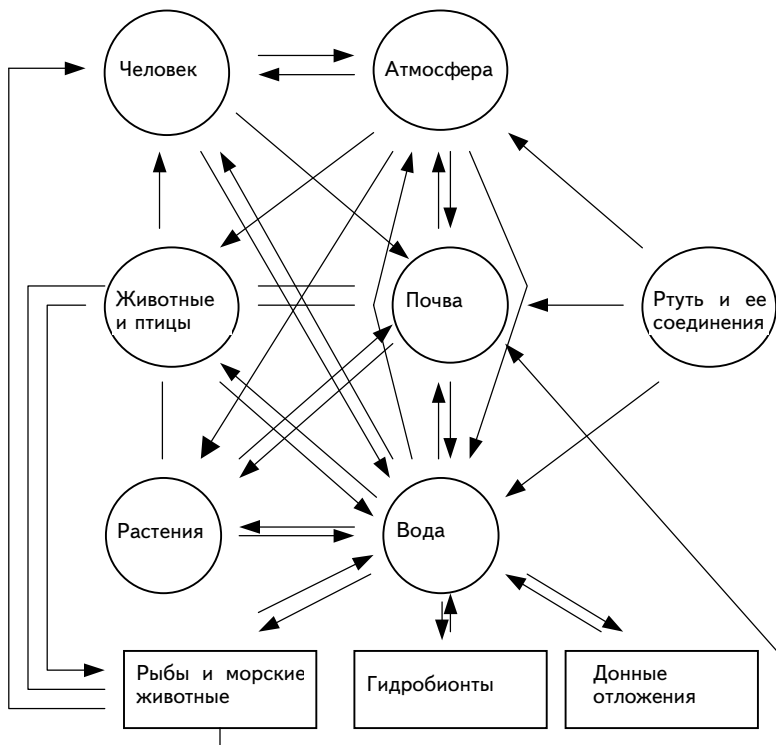
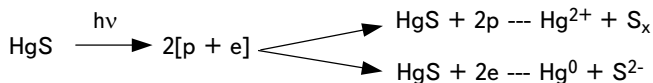


Рис. 1.2. Схема циркуляции ртути и ее соединений в окружающей среде [3]

на молекулу фульвокислоты, возрастает примерно в 4 раза. В то же время степень закомплексованности ртути зависит не от ее аналитической концентрации, а от концентрации фульвокислот. Комплексы, образующиеся в результате активного взаимодействия ионных форм ртути с органическими лигандами, аккумулируются в донных осадках, где их концентрация может быть в  $10^5$  раз выше, чем в воде [25, 29].

Образование ионных форм ртути возможно также в процессе фотоблужения. Как показано в работе [22], при облучении взвеси сульфида ртути в воде происходит фотохимическое разложение этого устойчивого соединения. Механизм процесса описан авторами в терминах электронно-дырочной проводимости с учетом того, что сульфид ртути - полупроводник p-типа, а фототок обусловлен фотодырками, инжектированными в соединении при фотовозбуждении. Количество ионов  $Hg^{2+}$ , перешедших в рас-

твор из сульфида ртути, точно соответствует фототокку. Процесс может быть представлен следующим уравнением реакции.

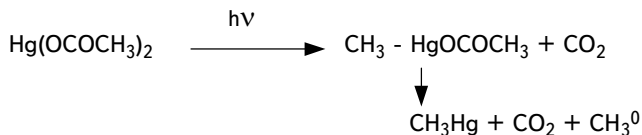


Источником метильных групп являются присутствующие в воде и донных осадках органические вещества, деструктурируемые в основном микроорганизмами до простых молекул и частиц (водорода, углекислоты, формиата, окиси углерода, ацетата, метанола, метиламина и др.), которые являются субстратом для другой группы метанообразующих бактерий (*Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanomicrobium*, *Methanogenium* и др.). Последние представляют высокоспециализированную группу прокариотных микроорганизмов, для которых реакция образования метана служит единственным источником энергии. Функционируют эти археобактерии - самые древние обитатели Земли в анаэробных условиях в пресных и соленых водах в интервале pH 6 - 8 и при различных температурах, вплоть до 70° и даже 100°C [28, 31].

С метаногенными прокариотическими сообществами трофически тесно связаны метанокисляющие бактерии (*Methylomonas*, *Methylocystis*, *Methylosinus* и др.), в наибольшем количестве обитающие в придонных горизонтах над илом и в зоне термоклина, где они интенсивно окисляют метан, препятствуя выходу его из воды в атмосферу. Только в 10-метровом придонном слое воды разрушается 3/4 метана, поступающего в водную среду из грунта, остальное количество метана в связи с его низкой растворимостью в воде (1 - 5 мг/л) удаляется в газообразном состоянии в виде пузырьков воздуха в атмосферу ([22, 34] и ссылки оттуда).

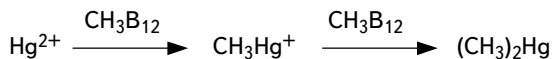
В работе [22] обсуждается три возможных механизма метилирования ртути в водной среде. Так, для образования монометилртути ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) *химическим* путем необходимо наличие неорганических соединений ртути (II) и органических соединений - доноров метильных групп (например, уксусной, пропионовой кислот, метанола, этанола и др.).

В процессе *фотохимического* метилирования ртути образовавшиеся при фоторазложении (см. выше) сульфида ртути реакционноспособные ионы  $\text{Hg}^{2+}$  взаимодействуют с имеющимися в водной среде фрагментами органических соединений, например, ацетат-ионом. Фотооблучение способствует разложению образовавшихся молекул ацетата ртути, и продуктами этой реакции могут быть фрагменты  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , а также  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^\uparrow$  и  $\text{Hg}^0\uparrow$ . Последние, обладая высокой летучестью, удаляются в атмосферу.

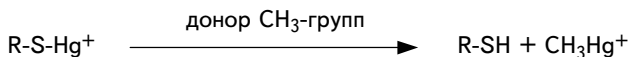




Как установлено к настоящему времени [22], один из механизмов биохимического метилирования включает процесс  $V_{12}$ -зависимого трансметилирования. Катализатор этого процесса, выявленный у аэробных и анаэробных бактерий, актиномицетов, простейших, а также выделенный из тканей птиц и млекопитающих фермент - метилтрансфераза, простетическая группа которого метилкорриноид содержит витамин  $V_{12}$ . Именно метилкорриноид осуществляет перенос метильного радикала от субстрата к иону ртути.



Варианты процесса: в одном случае метанобразующие бактерии, будучи источником метилкорриноида, превращают в метилртуть только соли ртути; в другом - (в процессе участвует гриб *Neurospora Crassa*) соли ртути метилируются только после стадии образования комплекса с гомоцистеином или цистинном.



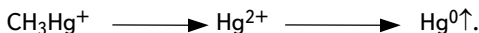
Доноры метильных групп - холин, бетаин или фермент трансметилаза.

Как видно, во всех процессах активными взаимодействующими частями являются образующиеся тем или иным путем ионы ртути и метильные группы. При этом каждая из стадий любого из упомянутых выше процессов может проходить лишь в определенных условиях, среди которых важную роль играют температура, окислительно-восстановительный потенциал, pH среды, интенсивность фотооблучения, аэробные или анаэробные условия обитания, а также другие параметры [6, 20, 21, 23, 25, 35]. Изменение какого-либо из них меняет не только кинетику рассматриваемого процесса, но и механизм его и, соответственно, продукты реакции. Так, исследование совокупности всех натуральных данных и специально проводившиеся эксперименты показали [21, 38], что в реальных условиях выход метилртути положительно коррелирует с общей микробальной активностью среды. Стерилизация образцов на порядки снижает скорость метилирования, что демонстрирует принципиально важную роль микроорганизмов в образовании метилртути в водной среде. Кроме того, необходимо отметить, что скорость образования диметилртути в несколько тысяч раз ниже скорости синтеза метилртути.

Например ([22] и ссылки оттуда), в последние годы обнаружено, что химическое метилирование ртути с участием гуминовых и фульвокислот (доноров метильных групп) протекает в темноте в широком интервале pH (от 0 до 14), но максимальное образование метилртути наблюдается близко к нейтральной среде, т. е. при pH 6 - 8. В этом случае процесс происходит только в интервале температур 20 - 70°C, при 4°C процесс не идет. В то же время в опытах с фульвокислотой установлено образование метилртути при градиенте температур от 4 до 70°C.

Таким образом, механизм образования метилртути, включая ряд биохимических и чисто химических стадий, весьма чувствительных к параметрам внешней среды, в природных условиях достаточно сложен и, как справедливо отметил С.А. Сухенко [6], в настоящее время изучен недостаточно. Ибо существует многообразие факторов (см., например, [39, 40]), влияющих на протекание процесса в различных объектах и в реальных условиях.

Реакция метилирования ртути обратима, выделены микроорганизмы, осуществляющие обратный процесс деметилирования метилртути [1, 41].



Наряду с реакциями метилирования - деметилирования в донных отложениях протекают многие другие процессы с вовлечением тех или иных форм ртути. Так, в анаэробных условиях ртуть химически связывается сульфидной серой с образованием нерастворимых соединений, в которых ртуть практически недоступна для метилирующих микроорганизмов. Считается, что реакции окисления - восстановления и метилирования - деметилирования повсеместно происходят в окружающей среде, и каждая экосистема достигает своего собственного равновесного состояния в отношении отдельных форм ртути. Судьба образовавшихся метилпроизводных различна: диметилртуть как летучее вещество испаряется из воды (при  $\text{pH} > 7$ ), метилртуть (при  $\text{pH} < 7$ ) включается в биоценоз. Причем у метилртути более высокая способность проникать через биологические мембраны по сравнению с неорганическими формами ртути [1 - 3].

Некоторые исследователи считают, что биохимический процесс метилирования, в том числе диметилирования, а также деметилирования ртути является неким механизмом детоксикации ртути у примитивных организмов,

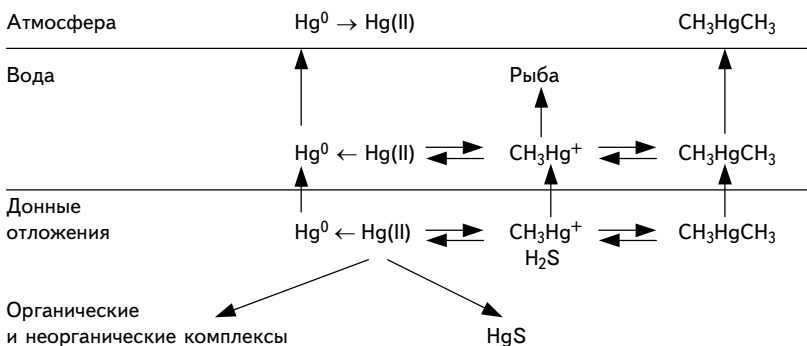


Рис. 1.3. Биохимический цикл ртути в водоемах [43]

переводящих ее в более подвижные формы, проникающие через биомембраны, а также диффузию в водной среде и избавляющихся таким образом от этого элемента [42]. Как только метилртуть выделилась из микроорганизмов, она включается в пищевую цепь за счет диффузии и прочного связывания с функциональными группами белков в водной биоте и обычно достигает наивысшей концентрации в тканях хищных рыб, находящихся на вершине водной цепочки питания [1].

Суммируя вышесказанное, приведем схему из работы [43], которая отражает современные представления о круговороте ртути в водной среде, представляющего собой совокупность достаточно сложных взаимосвязанных процессов, направление и равновесие которых может смещаться в ту или иную сторону при воздействии различных внешних факторов (рис. 1.3).

В частности, одним из факторов, влияющих на разложение метилртути в поверхностных водах, является интенсивность солнечного излучения. Результаты исследований, опубликованные в работе [44], показывают, что открытие механизма фоторазложения метилртути вносит изменение и дополняет существующее представление о водном круговороте ртути, в котором доминирующая роль в процессе разложения метилртути в естественных водных условиях отводилась микроорганизмам.

## Глава 2. РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ

Как видно из схемы (см. рис. 1.3), наличие метилртути характерно для водной среды, где происходит метилирование неорганической ртути, ныне рассматриваемое исследователями ([1 - 6] и ссылки оттуда) как “ключевой этап процесса миграции ртути по пищевым цепям водных экосистем”. При этом метилртуть, благодаря более высокой по сравнению с неорганическими формами ртути способности проникать через биологические мембраны, а также чрезвычайно высокому химическому сродству к сульфгидрильным и другим реакционноспособным функциональным группам белков (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -OH) достаточно быстро аккумулируется большей частью водной биоты [6, 45, 46].

Напомним, что для ртути характерен весьма высокий коэффициент накопления ( $lgk = 2 - 4$ ), что объясняют не только ее способностью образовывать стойкие ртутьорганические комплексы, но и вытеснять из биомолекул практически все другие металлы. Это свойство отличает ртуть (тем более метилртуть, являющуюся более липофильной, чем ртуть в ионной форме) от других тяжелых металлов, для которых закономерностью миграции в биоте является уменьшение содержания в ряду: фитопланктон - микрозоопланктон - макрозоопланктон - планктоноядные рыбы - хищные рыбы - млекопитающие. Для примера приведем данные [23] о содержании общей ртути в гидробионтах открытых районов Северной Атлантики (мг/кг): фитопланктон - 0,005; зоопланктон - 0,01; мальки рыб - 0,01; взрослые рыбы планктонофаги - 0,1; кальмары - 0,24; меч-рыба - 0,05 - 4,9; акула - 0,16 - 0,7; тунцы - 0,1 - 1,26; синий марлин - 0,35 - 4,0. Чрезвычайно важно то, что период полувыведения ртути из организма рыб оценивается месяцами, а иногда годами. В результате отмечают ([23] и ссылки оттуда) две тенденции: накопление концентрации ртути с возрастом в результате общего количества потребленной пищи при достаточно длительном периоде ее выведения из организма и снижение концентрации ртути в результате увеличения массы тела рыб. Исследования показали, что во всех случаях преобладает первая тенденция. Поэтому существует корреляционная зависимость между накоплением ртути и размерами (массой) всех изученных видов пресноводных и морских рыб, а также их возрастом. При этом выявлена еще одна особенность - коэффициент накопления ртути для рыб в пресных водоемах существенно выше, чем для морских рыб тех же отрядов.

Высокая, по сравнению с другими соединениями ртути, эффективность усвоения организмом метилртути, а также наиболее низкая скорость ее

выведения обуславливают преобладание именно этого соединения в тканях рыб. Исследования показали, что преимущественно в этой форме ртуть поступает по пищевой цепи от организмов низших трофических уровней к высшим, достигая максимальных значений у крупных хищников (табл. 2.1).

Что касается распределения ртути по различным органам, то оно, как отмечают авторы [1, 23], не носит ярко выраженного неоднородного характера и определяется в основном видовыми особенностями рыб, а также некоторыми довольно тонкими деталями ртутной нагрузки на гидробионтов. Во всяком случае данные многочисленных исследований показывают, что более 80 - 95% ртути сосредоточено в мышечной ткани (спинная часть) рыб. Таким образом, именно рыба в пищевом рационе является для человека и животных основным источником метилртути (см. табл. 4.1) - опасного токсиканта, с которым связаны случаи массовых отравлений в Японии и в других странах [1 - 4, 47 - 49]. С ними во многом связано возникновение так называемой ртутной проблемы.

Среди многих, возникающих в рамках ртутной проблемы, вопросов, которые требовали ответа, попытки исследователей объяснить "почему уровни метилртути в рыбе возрастают, когда массы пресных вод перемещаются или меняют направление" ([1, 6] и ссылки оттуда). Предположение о том, что это связано с деятельностью человека по регулированию речного стока и с образованием искусственных водохранилищ или увеличением площадей озер в последующие годы нашло свое подтверждение. Анализ результатов исследований показал, что в недавно созданных водохранилищах, где отсутствует поступление сточных вод, в рыбах обнаруживаются высокие содержания ртути, даже при фоновых уровнях ее содержания в воде, породах и почвах зон затопления. По мнению С.А. Сухенко [6], - это

Т а б л и ц а 2.1

Усредненные данные по содержанию метилртути (мг Hg/кг сырой массы) в мышечной ткани различных видов рыб [1]

Виды рыб	Атлантический океан	Тихий океан	Индийский океан	Средиземное море
Нехищные:				
Скумбрия	0,07 - 0,2	0,16 - 0,25	0,005	0,24
Сардины	0,03 - 0,06	0,03	0,006	0,15
Другие съедобные рыбы	0,08 - 0,27	0,07 - 0,09	0,02 - 0,16	0,1 - 0,3
Хищные:				
Тунец	0,3 - 0,8	0,3	0,064 - 0,4	1,2
Меч-рыба	0,8 - 1,3	1,6	-	1,8
Акула, морская собака, скат	1,0	0,7 - 1,1	0,004 - 1,5	1,8

Примечание: при отсутствии данных анализа метилртути использованы результаты анализа общей ртути.

явление обоснованно считается в настоящее время одним из самых серьезных экологических последствий создания водохранилищ, особенно там, где рыба из водохранилищ составляет основу пищевого рациона не только жителей, обитающих по их берегам, но и при коммерческом лове рыбы, реализуемой в дальнейшем в странах с традиционно высоким уровнем ее потребления.

Приведем некоторые наиболее интересные примеры, подтверждающие вышесказанное, причем нам представляется целесообразным в данном случае использовать данные обзора [6] безвременного ушедшего талантливого исследователя С.А. Сухенко, на высоком научном уровне рассмотревшего ртутную проблему водохранилищ.

Первые данные о высоком содержании ртути в рыбе (окуне до 7,3 мг/кг) из искусственных водоемов были опубликованы в США в 1974 г. Отсутствие в то время соответствующих показателей по естественным водоемам не позволило связать два фактора - высокое содержание ртути в рыбе и искусственное происхождение водоема. На это исследователи обратили внимание позднее при сравнительном изучении нескольких водохранилищ в шт. Юж. Каролина и Иллинойс. Сопоставление полученных результатов позволило выявить важную и характерную особенность - взаимосвязь между повышенным содержанием ртути в рыбе и возрастом искусственного водохранилища (табл. 2.2) при достаточно низких содержаниях ее в воде (0,1 мкг/л), донных отложениях (< 0,5 мг/кг) и почвах зон затопления (0,08 мг/кг).

Одновременно наблюдения (водохранилища в шт. Айдахо) показали, что при отсутствии внешних источников ртути по мере старения водоема и повышения его трофичности содержание ртути в рыбе обычно снижается. Этот вывод был подтвержден результатами наблюдения за изучаемыми параметрами самого молодого водохранилища, где за год содержание ртути в окуне среднего размера понизилось с  $1,90 \pm 0,12$  до  $0,69 \pm 0,06$  мг/кг. Кроме того, в других давно созданных водохранилищах спустя много лет не было отмечено ртутной проблемы, несмотря на довольно высокий уровень ртути в абиотических компонентах. Для водохранилища Америкэн Фоллс, шт. Айдахо эти показатели в 1974 г. (спустя 35 лет после его заполнения) были: вода - 0,25 : 1,78 мкг/л, донные отложения - 0,21 - 0,95 мг/кг, содержание ртути в рыбе в среднем 0,30 мг/кг.

Другой аналогичный пример - в крупном горном водохранилище (начало заполнения 1963 г.) спустя десятилетие отмечали фоновое содержание

Т а б л и ц а 2.2

Ртуть в мышечной ткани окуня (*Micropterus salmoides*) в водохранилищах шт. Юж. Каролина ([6] и ссылки оттуда)

Водохранилище	Возраст водоема, годы	Величина pH	Hg, мг/кг
Hartwell	12	$7,0 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,09$
Keowee	4	$6,6 \pm 0,1$	$3,99 \pm 0,90$
Jocassee	1	$6,3 \pm 0,1$	$4,49 \pm 0,23$

ртути в воде - около 0,01 мкг/л, горных породах ложа - 0,03 мг/кг и донных отложениях - 0,05 мг/кг. Содержание ртути в рыбе было в среднем 0,2 мг/кг и более высокое - 0,5 мг/кг у крупных особей хищных видов.

Основным источником ртути в рыбе уже в то время исследователи считали почвы, содержащие большое количество органики, в которых после затопления усиливаются темпы микробного метилирования. Ртуть в этих условиях трансформируется в более растворимые формы, поглощаемые гидробионтами. Факторами, влияющими на этот процесс, считали величину рН воды, понижение которой повышало биодоступность ртути, что наиболее характерно для молодых водохранилищ. Из других факторов выделяли кислородный режим и аэробные условия придонной части водоемов, способствующие процессу метилирования ртути. По-видимому, с годами по мере истощения верхнего слоя затопленных почв замедляются процессы трансформации ртути и ее соединений и таким образом снижается общее количество ртути, потенциально доступное для гидробионтов.

Настоящим полигоном для изучения проблемы повышенного содержания ртути в рыбе, начиная с 70-х гг. стала **Канада**, когда в соответствии с крупным гидроэнергетическим проектом воды одной реки (р. Черчилл) через цепь озер перебрасывали в другую (р. Нельсон). При этом уровень озер значительно поднялся, затопляя прилегающие территории. Вот тогда в течение первых 2 - 3 лет было отмечено резкое повышение содержания ртути в рыбе из водоемов, охваченных реализацией проекта. Наиболее высокими были показатели у хищных рыб из водоемов с наибольшей дополнительной площадью затопления. Так, если содержание ртути у хищных рыб из озер, площадь которых увеличилась на 13 - 21%, было 0,5 - 1,0 мг/кг, то при увеличении площади на 31 - 37%, оно составило 0,6 - 1,6 мг/кг, а на 282% - 1,2 ÷ 2,9 мг/кг.

В озерах, не охваченных данным проектом, этого явления не наблюдали.

Постепенно, в течение последующих 13 лет для некоторых видов (щука и др.) показатели содержания ртути стабилизировались на достаточно высоких значениях. У бентофагов, однако, уже через 5 лет наблюдали снижение ранее достигнутых максимальных уровней, а в целом для сига, например, отмечена аномально низкая способность к биоаккумуляции ртути. По-видимому, этого следовало ожидать, учитывая расположение рассматриваемых видов в пищевой цепи водоема. В то же время по наблюдениям исследователей на протяжении 20 лет (1970 - 1990) в щуке всегда было больше ртути, чем в судаке, несмотря на их примерно одинаковый пищевой рацион и расположение в трофической цепи водоема. Полагают, что причина кроется в поведении видов. Щука в отличие от судака, обитающего обычно по всей акватории озера, предпочитает мелководья. В данном случае это затопленные почвы, где активно протекают процессы метилирования ртути.

Из трех наиболее изученных видов (щука, судак, сиг) только для судака выявлена значимая корреляция между содержанием ртути в его мышечных тканях и средней скоростью метилирования ртути. Поэтому именно судак определен как ярко выраженный индикаторный вид, интегрирующий и усредняющий пространственную неоднородность в системах метилирования ртути в водоеме.

Отчетливо и остро ртутная проблема в Канаде проявилась при реализации крупнейшего гидротехнического комплекса “Ла-Гранд” ([6, 50, 51] и ссылки оттуда), включавшего строительство трех гидроэлектростанций на реке Ла-Гранд, отвод в нее вод из рек Истмейн, Опинака и Кониаписко (что удваивало средний расход р. Ла-Гранд), а также создание пяти крупных водохранилищ с объемами от 8,5 до 61,7 км<sup>3</sup> и площадями водной поверхности от 765 до 4285 км<sup>2</sup>.

В соответствии с программой проекта для оценки возможных изменений в окружающей среде при создании комплекса, начиная с 1978 г., была развернута широкая сеть мониторинга с целью определения уровней содержания ртути в воде, донных отложениях и рыбе региона до начала работ. В дальнейшем наблюдению за изменением содержания ртути в рыбе из водохранилищ комплекса “Ла-Гранд” и естественных водоемов, расположенных в сходных геолого-географических и климатических условиях (хотя и со своими гидрологическими и морфологическими особенностями), проводились также с помощью специально созданной сети мониторинга.

Наблюдения показали (табл. 2.3), что создание водохранилища Ла-Гранд вызвало резкое в зависимости от вида закономерное повышение содержания ртути в рыбе. Причем, если у хищных рыб с годами содержание ртути продолжало повышаться, то у мирных видов оно постепенно снижается. Так как последние служат пищей для хищников, со временем происходит снижение содержания ртути и у них.

Наблюдения позволили также выявить другие характерные особенности. Одна из них - при высокой степени водообмена в водохранилище и меньшей площади его затопления уровень содержания ртути в рыбе обычно меньше, а при растянутом во времени, ступенчатом заполнении водоема затягивается достижение максимального уровня. Исследования показали, что если максимум достигнут за 2 - 7 лет после затопления водоема, то более медленный возврат к естественным значениям, характерным для природных водоемов, происходит через 20 - 30 лет.

Результаты наблюдений и математического моделирования динамики накопления ртути рыбой из водохранилищ, с учетом различных многочисленных параметров позволили исследователям предсказать, что максимум накопления ртути в рыбе из водохранилищ комплекса Ла-Гранд должен быть ориентировочно между 5-м и 10-м годами затопления, а возврат к естественным уровням можно ожидать через 15 лет после заполнения водоема у мирных видов рыб и через 20 - у хищных.

Еще одна важная особенность. Обнаружено, что содержание ртути у мирных видов рыб вниз по течению от плотин, у нижнего бьефа в 2 - 3 раза выше, чем у тех же видов из водохранилища. Полагают, что это связано с изменением пищевого состава мирных рыб, поедающих перерубленную турбинами ТЭС рыбу. Так, с невольным повышением трофического уровня увеличивается концентрация ртути у мирных рыб в нижнем бьефе. Ниже по течению по мере удаления от плотины содержание ртути в рыбе снижается. Полагают также, что временное достижение естественных уровней содержания ртути в рыбе вниз по течению от плотины, когда ослабевает влияние водохранилища и плотины, занимает столько же времени, сколько в самом водохранилище.



Т а б л и ц а 2.3

Содержание ртути (мг/кг) в мышечной ткани основных видов рыб (стандартные размеры, сырой вес) из водохранилищ комплекса Ла-Гранд в зависимости от времени с момента их заполнения [6,50]

Водоем	Чукучан 400 мм	Сиг 400 мм	Щука 700 мм	Судак 400 мм
Природные водоемы региона	0,16	0,16	0,61	0,68
<b>Ла-Гранд-2</b>				
3 года (1982)	0,41	0,52	1,31	1,92
5 лет (1984)	0,67	0,57	2,67	2,50
7 лет (1986)	0,63	0,49	2,35	2,26
9 лет (1988)	0,61	0,48	2,99	2,80
<b>Опинака</b>				
4 года (1984)	0,79	0,49	2,28	1,97
6 лет (1986)	0,61	0,40	1,64	1,73
8 лет (1988)	-	0,48	2,03	1,96
<b>Ла-Гранд-3</b>				
3 года (1984)	0,31	0,34	0,91	1,20
5 лет (1986)	0,33	0,31	1,34	-
7 лет (1988)	0,43	0,41	1,98	-
<b>Ла-Гранд-4</b>				
4 года (1987)	0,31	0,40	0,79	-
6 лет (1989)	0,40	0,38	1,12	-
<b>Кониписко</b>				
2 года (1984)	-	0,41	-	-
5 лет (1987)	0,32	0,46	0,97	-
7 лет (1989)	0,38	0,47	1,35	-

Повышенные содержания ртути в рыбе характерны и для водохранилищ **Финляндии**, что обусловило проведение активных исследований экологических последствий процессов миграции и трансформации ртути в окружающей среде. Создаваемые с 50-х гг. небольшие по площади с регулируемым уровнем мелкие водоемы Финляндии обычно накапливают воду в весенне-летний период и сбрасывают большую часть ее в осенне-зимний. Специфика этих водохранилищ обусловлена в значительной степени влиянием на качество воды затопленных почв, являющихся в основном торфяниками (до 90% от всей площади). Это значит, что вода в водохранилищах в отличие от воды из природных водоемов содержит большое количество растворенной органики в виде гумусовых соединений, имеет низкие значения pH (5,0 ÷ 6,7), а также низкое содержание кислорода в гипolimнионе.

Эти условия способствуют повышению биодоступности ртути. Результаты природных и лабораторных исследований показали, что существует тесная взаимосвязь между содержанием ртути в рыбе и типом затопленных земель. Если возникает обилие гумусовых соединений, то происходит взаимодействие их с ртутью и образование стойких водорастворимых комплексов, легко поглощаемых рыбой. Этим объясняется наблюдаемая хорошая корреляция между концентрацией ртути в рыбе и содержанием растворимых в воде органических веществ (по перманганатной окисляемости), а также возрастом водоема (в логарифмической шкале). Финские исследователи подтвердили отмеченную в других странах тенденцию снижения почти вдвое содержания ртути в рыбе через 10 - 15 лет после заполнения водохранилищ.

Низкие значения рН воды, способствующие повышению биодоступности ртути, в определенной мере обусловлены кислотными осадками, выпадающими на акватории водоемов и в водосборные бассейны.

Влияние сезонного регулирования уровней водохранилищ на повышение содержания ртути в рыбе объясняется действием льда вблизи береговой линии, который после отступления воды выдавливает, как пресс, в водоем поровые воды донных отложений, богатые ртутьсодержащими комплексами гуминовых соединений и "свободную" органику. Специально поставленные лабораторные эксперименты подтвердили это явление.

Изучение финскими исследователями механизмов метилирования ртути не привело их пока к однозначному ответу. Хотя, принимая во внимание результаты экспериментальных работ, они отдают предпочтение концепции микробиального метилирования ртути, протекающего в толще донных отложений в присутствии большого количества гуминовых соединений.

**В России** (как и ранее в Советском Союзе) при проектировании и строительстве гидросооружений до последнего времени не было попыток оценить экологические последствия реализации проектов в виде повышения содержания ртути в рыбе во вновь созданных водохранилищах. Среди многих других элементов ртуть определяли лишь в уникальном природном водоеме - озере Байкал (в воде и донных отложениях), начиная с 70-х гг. с целью изучения пространственно-временных характеристик, изменчивости микроэлементного состава, оценки фоновых уровней концентраций тяжелых металлов, а также форм нахождения элементов в воде [52]. Ртутной проблемы в повестке исследований не было.

Первый пример, который мы представим достаточно подробно, - вынужденная (из-за острой дискуссии общественности и специалистов из различных областей науки) экологическая экспертиза проекта строительства ГЭС в среднем течении реки Катунь, часть площади водосборного бассейна которой пространственно приурочена к крупным зонам ртутной минерализации. Для выяснения влияния этих геохимических ртутных аномалий в районе предполагаемого создания Катунского водохранилища и возможного поведения в нем ртути была разработана комплексная программа исследований загрязнений ртутью и другими тяжелыми металлами вод, донных отложений реки Катунь и водоемов бассейна Верхней Оби, уровня аккумуляции этих загрязнителей представителями флоры и фауны и преж-

де всего гидробионтами, загрязнения тяжелыми металлами, в том числе ртутью и ее соединениями почв ложа водохранилища проектируемой ГЭС и, кроме того, анализ общего геохимического фона в данной зоне.

Будучи удаленным от крупных промышленных центров, бассейн реки Катунь не испытывает значительной антропогенной нагрузки, поэтому источником обнаруживаемых достаточно заметных количеств ртути в водосборном бассейне Катуня являются рудные месторождения ртути Алтае-Саянской ртутной провинции Сибири. Все ртутные месторождения Горного Алтая относятся к одному генетическому типу. Это низкотемпературные, гидротермальные, монометалльные, собственно ртутные месторождения, сформировавшиеся на умеренных глубинах или в близкоповерхностных условиях. Катунь, дренируя эти месторождения, выступает своеобразной природной магистралью связывающей мощные зоны ртутной минерализации Горного Алтая с густонаселенными районами верхнего и среднего течения Оби.

Таким образом, в случае реализации проекта строительства Катунской ГЭС возможные, предполагаемые с учетом известного к тому времени опыта США, Канады и других стран последствия в виде параметров и характеристик, определяющих так называемую ртутную проблему, казалось могли бы охватить значительные территории. По вопросу целесообразности проведения работ по Катунскому проекту спорили представители общественности и ученых.

В исследованиях, проводимых с 1987 г., в соответствии с обозначенной выше программой приняли участие сотрудники различных институтов Сибирского отделения Академии наук [6, 10, 12, 14, 16, 53].

Огромный объем информации о содержании общей ртути в различных объектах окружающей среды, полученной в ходе исследований, отчасти представлен в интегрированном виде в табл. 2.4.

Приведем кратко интерпретацию авторами работы [53] представленных в таблице данных.

В пределах бассейна Катуня концентрации ртути в коренных породах, являющихся основным первичным источником ее для обитающих здесь людей, крайне неравномерны. В анализированных пробах (> 2000 с площади 200 км<sup>2</sup>) содержание ртути изменялось от 0,002 до 115,6 мг/кг, однако в 75% из них - 0,002 - 0,1.

Среднее содержание ртути в коренных породах долины Катуня в среднем течении примерно в 4 раза превышает кларк ртути в земной коре и соответствующее значение регионального (для Горного Алтая) фона. Местный фон (медиана выборки) для разных типов пород изменялся в пределах 0,01 - 0,068 мг/кг, составляя для всей совокупности среднее значение - 0,035 мг/кг.

Для достаточно бедных (по содержанию гумусовых веществ) почв бассейна Катуня, как и для коренных пород характерно неравномерное распределение ртути. Более высокие концентрации ртути (до 36 мг/кг) обычно определяли в почвах, расположенных над рудными телами. Анализ представительной выборки проб по всем типам ландшафтов и почв (более 600 образцов) при тщательном изучении района предполагавшегося затоп-

Содержание ртути (средние значения и пределы измерений) в основных компонентах окружающей среды бассейна реки Катунь ([53] и ссылки оттуда)

Компоненты среды	Катунь, среднее течение	Притоки, район месторождений	Фоновый уровень
Коренные породы, мг/кг	0,20 (0,02 - 115,6)	≈ 100	0,01 - 0,1
Почвы, мг/кг	0,17 (0,03 - 0,46)	≈ 5 (0,1 - 36)	0,02 - 0,4
Воздух, нг/м <sup>3</sup>	7,0 (0 - 47)	61,5 (12 - 200)	< 20 1 - 4
Подземные воды, мкг/л	≈ 0,03 (0,01 - 0,25)	≈ 2	< 0,2
Поверхностные воды, мкг/л	≈ 0,03 (0,00 - 0,30)	≈ 5 0,02 - 35,5)	0,01 - 0,1 0,001 - 0,01
Взвешенное вещество*, мг/кг	≈ 1,5 (0,2 - 42,7)	≈ 150 (2 - 916)	Нет данных
Донные отложения*, мг/кг	≈ 0,1 (0,00 - 0,16)	≈ 100 (15 - 333)	0,1 - 0,5
Фитобентос, мг/кг	0,11	66	Нет данных
Рыба, мг/кг (сырая масса)	≈ 0,1 (0,05 - 0,11)	Нет данных	< 1

\* Сухая масса

ления показал содержание ртути в пределах 0,03 - 0,46 мг/кг. Средне-взвешенное значение составило 0,17 мг/кг, что находится в рамках известного диапазона фоновых содержаний ртути в почвах планеты (0,01 - 0,3 мг/кг).

Для детального изучения режима и количественного состава **подземных вод** в среднем течении Катунь был пробурен ряд специальных скважин глубиной 20 - 200 м, а также обследованы эксплуатационные скважины, колодцы и существующие природные источники. Отмечено, что при большом разнообразии литокомплексов общая минерализация подземных вод (за исключением сульфат-иона) и содержание в них ртути, хотя и отражают характер вмещающих их пород, но изменяются незначительно. Концентрация ртути в фильтрованной воде (фильтр 0,45 мкм) подземных скважин колеблется в пределах 0,01 - 1,26 мкг/л, составляя в среднем 0,02 - 0,03 мкг/л. Для 127 естественных выходов подземных вод определение содержания ртути было в интервале 0,03 - 0,37 мкг/л. Среднее значение по всем пробам составило 0,04 мкг/л.

Как отмечено [53], при работе над Катунским проектом **поверхностные воды** бассейна Катунь были исследованы наиболее тщательно. При этом был обнаружен весьма важный факт ярко выраженной локализации загрязнения поверхностных вод ртутью в пределах месторождений (Акташского и Чаган-Узунского). Характерные значения концентраций растворенной формы ртути в воде - от нескольких десятых до нескольких единиц микрограмм на литр. Взвешенное вещество содержит до сотен миллиграмм ртути на килограмм (максимально отмеченное значение - 917 мг/кг).

По мере удаления от месторождения содержание ртути в воде и в материале взвешенного вещества снижается на 1 - 2 порядка. Уже в устье Чуи (основной приток Катунь, интегрирующий вклад месторождений) содержание растворенной ртути составляет в среднем 0,06 мкг/л, полное содержание из-за высокой мутности на порядок больше - в среднем 0,6 мкг/л. Характерные содержания во взвешенном веществе здесь составляют десятки миллиграмм на 1 кг.

От места впадения Чуи до устья Катунь, а также в Оби в ее верхнем течении вплоть до Новосибирского водохранилища концентрации ртути в поверхностных водах примерно одинаковы и составляют первые сотые микрограмм на литр. Среди определенных в водах форм ртути преобладающим неорганическим соединением был дигидроксид -  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Органическая группа соединений представлена в основном гуминовыми кислотами и их ртутьсодержащими комплексами. Во взвешенном веществе ртуть в основном находится в физически сорбированном состоянии. В районе минерализованных зон в состав взвешенных в воде микровключений входят частицы сульфидной формы ртути - киновари.

**Донные отложения** будучи связанными со всеми компонентами водной системы - почвами водосборного бассейна, водой, взвешенными наносами аккумулируют загрязнения из этих источников. Типичные содержания ртути в донных отложениях обычно выше чем в воде как минимум на 3 - 4 порядка. Локализация ртутного загрязнения в верхней части Катунь отражается и на содержании ее в донных отложениях. Так, если в зоне Акташского месторождения концентрации ртути в донных отложениях составляют от десятков до сотен миллиграмм на 1 кг, то в среднем течении Катунь максимальное значение достигало 0,16 мг/кг, обычный интервал определяемых содержаний - 0,02 - 0,11. Авторы [53] отметили, что не всегда можно сопоставлять результаты, полученные разными исследователями, по донным отложениям, так как пока нет согласованного определения, что же такое "донные отложения" на разных участках различных водных систем.

Повышенные содержания ртути **в воздухе** некоторых районов бассейна Катунь определяются не только активно протекающей дегазацией глубинных разломов ртутных поясов, но и наличием предприятий, где ртуть является одним из элементов производственного цикла. Так, если в районе Акташского ртутного комбината содержание ртути в воздухе достигает  $200 \text{ нг/м}^3$  (мировой фон соответствует значениям  $1 - 4 \text{ нг/м}^3$ ), то по мере удаления от комбината оно снижается до 25 - 45, а в районах Горного Алтая, вне зон ртутных геохимических аномалий, не превышает  $8 \text{ нг/м}^3$ . В среднем течении Катунь содержание ртути в воздухе составляет  $7 \text{ нг/м}^3$  (при разбросе значений 0 - 47).

Определение содержания ртути в **биологических объектах** подтвердило уже известную тенденцию - повышенные содержания элемента в зависимости от места их обитания и положения в трофической цепи (фитобентос - зообентос - рыбы). Так, ниже по течению от Акташского ртутного комбината фитобентос содержал ртуть на уровне десятков миллиграммов на 1 кг, а в среднем течении Катуня - около 0,11 мг/кг. Одновременно отмечена важная особенность - очень низкое, хотя и увеличивающееся вверх по трофической цепи, содержание ртути в рыбе, обитающей в Катуня. Среднее содержание ртути в мышечной ткани хариуса - 0,08, а тайменя - 0,11 мг/кг (стандарт безопасного содержания ртути в мышечной ткани рыбы - 0,5 мг/кг [54]). Более высокое (выше 0,5 мг/кг) содержание ртути характерно для печени рыб.

Низкое содержание ртути в рыбе из Катуня исследователи объясняют спецификой физико-химического состава воды в реке - высокое значение рН и концентрации ионов кальция, а также низкое содержание органических веществ обуславливают неблагоприятные условия для метилирования ртути. Поэтому ртуть в воде находится в основном в биологически малодоступных неорганических формах, накапливающихся в рыбе в небольших количествах.

Оценка **транспорта ртути Катунью** вниз по течению в густонаселенные районы верхнего и среднего течения Оби проводилась на специально оборудованных гидрологических створах, позволяющих отбирать пробы в разных точках течения реки. При этом параллельно с измерением расходов воды и транспорта взвешенных наносов определяли содержание ртути в воде и во взвешенном веществе различных фракций. Результаты исследований показали, что годовой сток ртути существенно зависит от водности года, а также объема транспортируемого взвешенного вещества, среднее содержание ртути в котором (в 1988 г.) составляло 1,2 мг/кг.

Основные показатели 1988 г. таковы: водность около 18,6 км<sup>3</sup>, транспорт ртути Катунью составил примерно 6 т, из них 4,3 т во взвешенном материале реки. В следующем 1989 г. сток взвешенных наносов был вдвое меньше. Из-за менее водного года (водность около 16,4 км<sup>3</sup>) удельный вес фракций взвешенных наносов был также меньше. Однако удельная концентрация ртути в мелких фракциях на порядок выше чем в крупных, что объясняют преобладанием в них сорбционных форм ртути, учитывая органическую или глинистую природу тонкодисперсных частиц. В 1989 г. Катунь в среднем течении перенесла примерно 3,7 т ртути, доля растворенной формы (фильтр 0,45 мкм) составила одну четверть.

Приводя эти данные, авторы [53] отметили ориентировочный характер оценки результатов и подтвердили необходимость специальных исследований для определения погрешности полученных оценок.

Определяя роль различных источников ртути на содержание ее в водах Катуня, среди которых природные участки ртутной минерализации в верховьях притоков реки, стоки предприятий по переработке ртутьсодержащих руд и вторсырья, воды подземных источников, авторы работы [53] отмечают, что весьма важную роль играет поверхностный смыв ртути с территории водосборного бассейна. Наличие ртути в различных компонентах этой территории (почвы, растения, мхи, грибы и т. д.) также обусловлено вышеобозначенными источниками (см. [12]).

Итак, в соответствии с мировым опытом создания водохранилищ в случае реализации проекта Катунской ГЭС в одноименном водохранилище должны были бы проявиться уже известные тенденции. Однако, как отмечает С.А. Сухенко [6, 55], впервые выполненные в нашей стране широкие по охвату проблемы исследования позволили получить достаточно представительную информацию по содержанию ртути в основных компонентах окружающей среды обширного по площади и сложного в геологическом отношении региона, которая позволяет прогнозировать здесь другую ситуацию в отношении ртутной проблемы.

Физико-химический состав воды в Катуне и низкое содержание в ней органических веществ обуславливают низкое содержание ртути в рыбе, несмотря на достаточно ощутимый уровень элемента в воде. В первые годы после заполнения водохранилища уровень содержания ртути в рыбе, обитающей в нем, по-видимому, повысится, так как затопление почв с растительным покровом усилит общую гетеротрофную активность на границе "вода - донные отложения". В то же время можно полагать, что повышенное содержание ртути в рыбе водохранилища будет невысоким из-за присутствия данному водоему особенностей. Относительно небольшая площадь затопления и очень низкое содержание органики в затопляемых почвах, высокая степень водообмена и большие глубины, низкая температура и высокое содержание ионов кальция в воде, интенсивное осаждение минерального взвешенного вещества, предполагаемая ультраолиготрофность водоема не будут способствовать процессу метилирования ртути, а следовательно биоаккумуляции ее рыбой и другими водными организмами.

Тем не менее, по мнению исследователей [6, 53], некоторое превышение допустимого в нашей стране уровня содержания ртути в рыбе Катунского водохранилища, особенно в крупных особях хищных пород, на определенный период, возможно, станет обычным явлением. Длительность этого периода может быть оценена в 5 - 10 лет, после чего содержание ртути в рыбе снизится до уровней, близких к естественным, типичным для водоемов данного региона в современных условиях.

В то же время отмечено [6], что высокая мутность воды и гидрологические особенности реки Катунь подавляют биологическую продуктивность реки, а обитающая в ней рыба не является заметной частью рациона местных жителей. Эта тенденция возможно будет характерна и для будущего Катунского водохранилища и оно из-за низкой рыбопродуктивности не будет иметь какого-либо рыболовно-хозяйственного значения. Поэтому потребление местными жителями рыбы с некоторым превышением допустимого уровня содержания ртути не должно вызвать симптомов накопления организмом опасных количеств метилртути.

Одновременно авторы [53] обращают внимание на то, что увеличение антропогенной нагрузки на данную территорию может изменить ситуацию, и в новом водохранилище возникнут условия, благоприятные для метилирования постоянно присутствующей в нем ртути, что в дальнейшем отразится на содержании опасного загрязнителя во всем бассейне Верхней Оби. Ведь уже в настоящее время, как показали исследования распределения наличия ртути в рыбе Новосибирского водохранилища (которое было заполнено в 50-х гг. и пик повышения в связи с этим содержания ртути в

рыбе уже прошел), максимально определяемая концентрация ртути в судаке достигала 5,3 мг/кг, а превышение допустимого содержания ртути в мышечной массе было отмечено у 20% всех выловленных экземпляров судака и леща. По мнению исследователей - это следствие не только геохимических особенностей бассейна Верхней Оби, но и влияние существенной антропогенной нагрузки.

Другой пример - водоемы Скандинавских стран (Швеция, Финляндия), где, как показали исследования [56, 57], выпадение кислотных осадков и снижение из-за этого величины рН воды привело к резкому увеличению биодоступности ртути для рыбы с соответствующим превышением допустимых норм ее содержания. Для предотвращения опасных последствий воздействия метилртути Национальной службой здравоохранения Финляндии было не только рекомендовано ограничение употребления в пищу рыбы, среднее содержание ртути в которой превышает 0,5 мг/кг, но и введен полный запрет на реализацию на внутренних рынках рыбы с содержанием ртути более 1 мг/кг.

Несомненно, при строительстве Катунской ГЭС, сопровождаемом образованием нового водохранилища, необходимо учитывать опыт отмеченных выше стран. Ибо, если сейчас исследователи [53] считают, что возможное влияние ртутной проблемы Катунского водохранилища на местное население будет незначительно, то повышение антропогенного загрязнения территории бассейна Катуня может сделать его несравнимо более опасным.

Следует упомянуть, что в России в 1992 г. в рамках ртутной проблемы было обследовано также заполненное в 1989 г. Курейское водохранилище, построенное на притоке Енисея - реке Курейка и расположенное на плато Путорана в зоне вечной мерзлоты. Анализ показал превышение отечественных норм ПДК ртути в мышечной ткани во всех выловленных экземплярах щуки (0,50 - 0,64 мг/кг) и окуня (0,76 - 0,84), но достаточно низкое содержание ртути в сиге (0,07 - 0,38) [6]. По-видимому, учитывая возраст водохранилища, исследования в этом направлении необходимо продолжать.

Вызывают тревогу опубликованные в газете "Новые известия" от 18 августа 1998 г. (С. Кез "Ртутное озеро") по результатам исследований Института геохимии СО РАН данные о масштабах ртутного загрязнения Братского водохранилища - крупнейшего искусственного водоема мира, а также прилегающих к нему территорий. Полученный учеными и специалистами сибирских научных учреждений первый блок результатов анализов (> 3000) почвы, воды, донных отложений, рыбы, водоплавающей и промысловой птицы уже свидетельствовал о значительных масштабах концентрации ртути в водохранилище.

Основными "поставщиками" ртути в окружающую среду определены два химических комбината - АО "Усольехимпром" и ОАО "Саянхимпром", которые используют ртуть в технологических процессах. По данным Иркутского областного комитета по охране окружающей среды за 27 лет своего существования на одном Усольехимпроме только механические потери ртути составили свыше 550 т, на построенном позже Саянхимпроме - 507 т. Значительную часть ртути грунтовые и талые воды унесли в Ангару и Братское водохранилище. Как результат - превышающие нормы ПДК содержа-



ния ртути в рыбе водохранилища и тканях водоплавающих птиц. По предварительной оценке общая площадь ртутного загрязнения достигает 4,5 тыс. га земли. С этим связывают обнаружение повышенных (> ПДК) количеств ртути в грибах и сельскохозяйственных продуктах.

Известно, что при создании Братского водохранилища под воду ушли миллионы кубометров древесины, плодородные пашни с высоким содержанием гумуса в почве, т. е. в водохранилище согласно современным представлениям созданы благоприятные условия для метилирования ртути. По пищевой цепочке метилртуть - токсикант в сотни раз опаснее металлической ртути, попадает в организм человека. Обследование жителей некоторых поселков, расположенных на берегах Братского водохранилища, показало аномально высокое содержание ртути в их организме, особенно у женщин детородного возраста. Отмечены существенные сдвиги в состоянии здоровья детей и взрослых, выявлен аномально большой удельный вес больных олигофренией, энцефалопатией. Эти факты связывают с воздействием метилртути.

Перед учеными различных специальностей стоит очень серьезная проблема - как нейтрализовать ртутные загрязнения данной территории и его последствия. Крайне необходимы срочные широкие комплексные исследования обозначенной проблемы.

## Глава 3. ТОКСИЧНОСТЬ МЕТИЛРТУТИ

Органические соединения ртути более токсичны по сравнению с ее неорганическими производными, но метилртуть в этом ряду - наиболее токсичное соединение, отличающееся от других более высокой стабильностью в окружающей среде и четко выраженными кумулятивными свойствами.

Хорошая растворимость метилртути в липидах способствует свободному проникновению ее в клетку, где она достаточно легко взаимодействует с белками. Биологическими следствиями такого взаимодействия являются различные эффекты, среди которых нарушение первичной продукции и трофических связей, равновесия между авто- и гетеротрофными организмами с последующим разрушением биотического круговорота и дестабилизация водных и наземных экосистем. Опасность отдаленных биологических последствий заключается в мутагенном, эмбриотоксическом, гонадотоксическом и других изменениях в организмах. Необходимо отметить, что для гидробионтов эти изменения наблюдаются даже при содержании ртути в водной среде на уровне ПДК [4, 16, 58].

### 3.1. Воздействие на гидробионтов

Самым типичным токсическим эффектом от воздействия различных соединений ртути на **фитопланктон** является угнетение фотосинтеза и, как следствие - подавление роста, старение тканей, ингибирование циклов развития [4, 23, 59]. Эти явления были отмечены наряду с другими у таких видов водных растений, как *Hydrilla verticillata*, *Pistia stratiotes*, *Salvinia molesta*. По данным, приведенным в [23, 60], при действии ртути в концентрациях 1 - 1000 мкг/л наблюдали сильное повреждение листьев, снижение фотосинтеза и прироста биомассы. Концентрации Hg 5000 мкг/л и выше вызвали признаки старения у *Salvinia patans*, уменьшение содержания хлорофилла, белка РНК, снижение сухого веса, активности каталаз и протеаз при одновременном повышении содержания свободных аминокислот. Концентрация ртути 10000 мкг/л приводит к гибели растений через сутки. Нарушение целостности листьев в процессе накопления соединений ртути (среди которых до 75% метилртути), определяемое, как индекс поражения листьев, предложено использовать в качестве экспрессного биотеста при мониторинге соответствующего загрязнения.

Необходимо отметить, что обычно ингибирование фотосинтеза от воздействия соединений ртути в большей степени происходит у старых культур

водорослей в стационарной фазе развития, у молодых культур - в экспоненциальной фазе. Это объясняют различиями в кинетике накопления и выведения токсиканта или метаболическим состоянием растений.

Авторы работы [61] считают, что процессы накопления соединений ртути (и других тяжелых металлов), а также эффекты отклика растительных гидробионтов определяются сложными комбинациями многих факторов внешней среды и биологических особенностей организма. Так, при дополнительном воздействии других металлов в различных интервалах концентраций наблюдают синергизм или антагонизм их действия. Одним из факторов, уменьшающих токсическое влияние соединений ртути, является присутствие в среде органических хелатов, типа гуминовых кислот, образующих комплексы с токсичным металлом, а также взвешенных частиц, адсорбирующих токсикант на поверхности взвеси. Эти процессы особенно характерны для ртути [29, 33, 62]. Увеличение токсичности соединений ртути при снижении pH водной среды объясняют изменением механизма проникновения различных форм металла через клеточные мембраны водных организмов, хотя имеются и противоположные результаты для данного взаимоотношения ([23] и ссылки оттуда).

Сложная картина взаимосвязанных факторов внешней среды, биологических особенностей организма и его различных откликов на воздействие тех или иных токсикантов в конкретных условиях трудно поддается изучению в полной мере, обуславливая появление противоречивых оценок явлений, изучаемых в природе и в эксперименте. По мнению Т.А. Сафоновой [59], необходимо изучение не только состава и структуры фитопланктона и фитобентоса, а также их реакции на загрязнение различного характера, но и выявление биологических пределов загрязнений, превышение которых нарушает нормальную деятельность водорослей и высших водных растений, формирующих качество вод.

**Зоопланктон**, принимающий самое активное участие в транспорте соединений ртути из донных осадков в рыбу [63], также подвержен токсическому воздействию метилртути, ибо последняя интенсивно поглощается беспозвоночными с пищей или непосредственно из воды, а темпы выведения из организма этого токсиканта ниже, чем для неорганических форм ртути. Поэтому метилртуть накапливается водными беспозвоночными и рыбами в большей степени, чем неорганическая. Анализ хищных креветок *C. granon*, собранных в загрязненных ртутью водах, показал наличие в них до 75% органической ртути и 4% неорганической. У хищных креветок первый показатель соответствует 73% [23, 60, 64, 65].

Отмечено [4], что острая токсичность соединений ртути для пресноводных и морских беспозвоночных зависит от их видовой принадлежности, стадии развития и таких параметров окружающей среды, как температура, pH, жесткость, соленость воды, абсорбция на взвешенных частицах, комплексообразование и процессы гидролиза.

Обнаружена прямая зависимость концентрации ртути в теле водных беспозвоночных от ее содержания в донных отложениях, хотя большая часть ртути здесь ассоциирована с гуминовыми и фульвокислотами, в связи с чем уменьшается ее биодоступность. Хорошим индикатором биодоступности ртути из донных отложений считают моллюсков *Scrobicularia plana* и *Masoma baltica* [60].

Для водных беспозвоночных характерна большая чувствительность к воздействию ртути на ранних стадиях их развития. Минимальная пороговая концентрация ртути для личинок креветок составляет 41 мкг/л. Гонадотоксический эффект от воздействия ртути проявляется у некоторых водных беспозвоночных (креветок) вакуолизацией ооцитов с последующим разрушением оолеммы и слиянием соседних ооцитов. В эритроцитах морского двустворчатого моллюска *Scaphara broughtoni* ртуть, взаимодействуя с SH-группами с последующим образованием межмолекулярных связей, вызывает гемолиз. Кроме того, соединения ртути нарушают обменные процессы у водных беспозвоночных. При действии концентраций ртути 0,001 - 0,01 мг/л в тканях гаммарид уменьшается содержание гликогена, а количество глюкозы в гемолимфе возрастает по сравнению с контрольными экземплярами. Объясняют это тем, что при значительном накоплении токсиканта моллюски уменьшают или вовсе прекращают фильтрацию воды. Таким образом, скорость утилизации гликогена и накопления глюкозы у беспозвоночных является в какой-то мере показателем степени токсичности среды [23, 60].

Отмечена зависимость степени воздействия ртути от пола и величины особей. По данным [23] крупные особи самок и самцов пресноводного краба оказались устойчивее в опытах с органическими соединениями ртути в концентрациях 100 - 800 мкг/л. При этом выявлено, что скорость диффузии токсиканта во внутренние органы самок меньше, чем у самцов. Связанная с полом зависимость в большей степени проявлялась у крупных особей.

Что касается абиотических факторов, то показано [2], что токсичность как неорганических, так и органических соединений ртути прямо пропорциональна их концентрации (0,04 - 0,75 Нг мг/л), температуре (1, 10 и 20°C) и обратно пропорциональна солености воды (10, 20 и 30%). Увеличение жесткости воды снижает токсичность соединений ртути для пресноводных беспозвоночных. Этот фактор, однако, менее значим для ртути, чем для других тяжелых металлов. Например [61], при изучении токсичности Hg, Zn и Cr для бентосных организмов *Pubifex tubifex* и личинок *Chironomus* sp. установлено, что личинки *Chironomus* были более чувствительны к повреждающему действию тяжелых металлов. По степени токсичности на первом месте ртуть, далее располагаются цинк, кадмий, свинец и др.

На крабах *Uca pugilator* было показано аддитивное действие комбинации металлов (воздействие смеси метилртути - Hg 0,5 мг/л и хлорида цинка - Zn 3 мг/л) на регенерацию конечностей. Не изменялось оно при снижении солености воды (7 - 8%) [2].

При снижении pH воды с 7 до 4 отмечено повышение доступности соединений ртути для водной биоты, причем по степени токсичности формы ртути с различной степенью окисления располагаются в следующем порядке  $Hg^{2+} > Hg_2^{2+} > Hg^0$ . Как обычно, в токсикологических исследованиях этого ряда особое внимание уделяется органическим производным ртути (особенно метилртути) с учетом их легкой усвояемости водными организмами.

**Рыбы.** Для рыб, как и для других гидробионтов токсичность соединений ртути, среди которых наиболее опасна метилртуть, зависит от их видо-

вой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды. Например, уже на стадии икры у разных видов рыб различный порог интоксикации, для икринок нерки он составляет 0,4 мкг/л Hg, а для смолта - 180 [61]. При этом исследования на выживаемость половозрелых особей и молоди медаки показали, что токсичность хлорида метилртути почти в 10 раз превышает таковую для хлорида ртути.

Эффективно накапливаясь в организме рыб, метилртуть (механизм этого процесса до сих пор неясен [45]) в большой степени концентрируется в печени, почках, селезенке и мышцах (хлорид ртути - в жабрах). В избыточных количествах ртуть в организме влияет на состав крови - отмечается снижение эритроцитов, гемоглобина, лейкоцитов, соотношение отдельных форм лейкоцитов, т. е. снижаются защитные функции крови.

На молекулярном уровне интоксикация организма ртутью, блокирующей биохимические реакции, приводит к нарушению клеточного метаболизма, а также обменных процессов (среди которых - ингибирование синтеза ферментов, протеинов) в печени, почках, головном мозге. Один из примеров [2] - на эмбрионах и мальках американской палии (*Salvelinus fontinalis*), подвергавшихся воздействию метилртути в концентрациях 0,01 - 1,03 мкг/л (на стадии икринок в течение 16 - 17 дней, и далее 21-й день на стадии мальков), было выявлено значительное снижение активности фермента глутамат-оксалацетаттрансаминазы в эмбрионах (при концентрации токсиканта 1,03 мкг/л) и повышение его активности у мальков, сопровождающееся существенным снижением массы тела (при концентрации метилртути 0,93 мкг/л).

По степени эмбриотоксичности и тератогенного воздействия на рыб ртуть занимает одно из первых мест среди других тяжелых металлов. Среднее время инкубации икры радужной форели снижается при концентрации ртути 0,3 и 1 мг/л на 58 и 66% соответственно. При концентрациях 3 и 10 мг/л выклев из большинства икринок вообще не происходит. Ртуть при всех концентрациях от 0,3 до 10 мг/л снижала среднее время выживаемости эмбрионов. При воздействии метилртути у 40% самок фундулюса икра была нежизнеспособной. Эмбрионы рыб способны переносить более высокие концентрации ионов ртути, чем личинки. Например, способность зародышей камбалы выдерживать большие концентрации ртути по сравнению с личинками объясняется тем, что мембрана зародыша препятствует проникновению ионов ртути внутрь эмбриона [60]. Доказано также, что метилртуть и хлорид ртути препятствуют всасыванию кишечником рыб незаменимых аминокислот - лейцина, изолейцина, метионина и лизина. При этом ионы  $Hg^{2+}$  находятся на поверхности слизистой оболочки кишечника и снижают на 20 - 80% поглощение аминокислот в кишечнике рыб, а липофильные  $CH_3Hg^+$  ионы быстро проникают в эпителиальные клетки и ингибируют внутриклеточное продуцирование энергии, необходимой для транспорта аминокислот [2].

Используя определенный вид рыб, исследователи попытались определить для них предельно допустимую концентрацию метилртути. Для этого три поколения американской палии (*Salvelinus fontinalis*) подвергали воздействию метилртутихлорида в концентрациях 0,03 - 2,93 мкг/л в течение 144 недель. При максимальной дозе в течение первых 39 недель обнару-

живались уродства и 88% половозрелых особей первого поколения погибли. При концентрации 0,93 мкг/л уродства наблюдались у рыб второго поколения и почти все особи погибли в течение 108-й недели воздействия. При концентрациях ниже 0,93 мкг/л во втором поколении палии не отмечено достоверных изменений выживаемости, роста или размножения, а в третьем поколении не было обнаружено токсических проявлений при концентрациях метилртути ниже 0,28 мкг/л. Таким образом, исследователи установили, что для данного вида рыб предельно допустимая концентрация метилртути в воде с жесткостью 45 мг CaCO<sub>3</sub>/л и рН 7,5 колебалась от 0,29 до 0,93 мкг/л [2].

Итак, по данным [23] токсическое действие соединений ртути на рыб может проявляться:

- структурными изменениями эпидермальной слизи рыб;
- снижением жизнеспособности спермы, задержкой эмбриогенеза и уменьшением выживаемости второго поколения мальков;
- ухудшением обонятельной функции, зрения, дыхания;
- увеличением времени регенерации плавников рыб;
- снижением способности к саморегуляции.

Перечисленные явления приводят не только к уменьшению способности рыб к воспроизводству и выживанию, но и могут повториться в последующих поколениях.

Воздействие метилртути на социальное поведение рыб не осталось без внимания исследователей [2]. При изучении поведенческих отклонений в результате интоксикации ртутью по данным [66, 67] были использованы рыбы *Fundulus heteroclitus* из загрязненных и незагрязненных вод. Их на стадии эмбрионов подвергали воздействию метилртути в концентрациях до 10 мкг/л в течение определенного времени. Затем после отлова помещали в чистую воду и наблюдали за развитием и поведением, периодически тестируя по различным показателям, в том числе способности избегать различных коллизий. Отмечено, что воздействие метилртути на эмбрионы значительно увеличивает число коллизий, случающихся с личинками от рыб из незагрязненных вод. Одинаково у тех и других личинок возрастала плавательная активность, но это не коррелировалось с улучшением способности избежать хищника. Наоборот, более высокая общая активность привлекала внимание хищников и личинки неизбежно становились жертвами. Хотя этот эффект через 4 недели пребывания личинок в чистой воде исчезал, свидетельствуя о том, что последствия интоксикации были обратимы.

В результате исследований было отмечено, что рыбы из хронически загрязненных объектов показывают более высокую толерантность к более высоким концентрациям метилртути, чем рыбы из относительно незагрязненных мест, что проявляется и соответствующими поведенческими эффектами.

Степень токсичности метилртути (а также других ее соединений) в водоеме зависит от таких факторов как: концентрация и продолжительность действия токсиканта, температура воды, с повышением которой увеличивается растворимость соединений ртути и соответственно их токсичность; содержание в воде растворенного кислорода, уменьшение концентрации которого увеличивает токсичность соединений ртути; рН воды (в более

кислых водах отмечают более высокое содержание соединений ртути и в воде, и в рыбе; жесткость воды (чем выше жесткость воды, тем ниже токсичность) и, наконец, наличие комплексообразователей. Недостаток растворенного кислорода и комплексообразователей способствует повышенному переходу соединений ртути из донных осадков в воду, далее в рыбу с соответствующими последствиями.

Результаты исследований миграции и трансформации ртути в системе окружающая среда - биологический объект подтверждают следующую цепь миграции и концентрации ртути в водной среде: вода и иловые отложения - водная растительность - водные беспозвоночные - организмы растительно-, бентосоядные, хищные рыбы и рыбаоядные птицы (рис. 3.1). Л.Ф. Васьковская [68] отмечает, что комплексное использование в ихтиопатологии химических, токсикологических, паразитологических, биохимических, иммунологических и гистологических методов позволило рекомендовать рыб карпа и карася в возрасте до 1 года для использования в качестве индикаторов загрязнения водной среды ртутьсодержащими соединениями.

При попадании метилртути в организм гидробионтов нельзя исключить параллельно протекающие в нем процессы детоксикации, интерпретируемые порой [23] как привыкание или приспособление к токсическому воздействию. Экспериментально это было показано на икре и личинках кеты и кижуча, когда в условиях повышенного содержания метилртути в воде и в организме рыб слабые особи погибали, а у оставшихся наблюдали повышенную сопротивляемость воздействию токсиканта на популяционном и организационном уровнях.

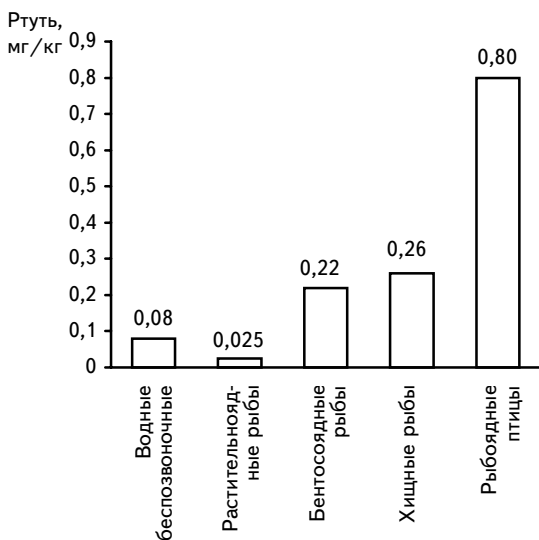


Рис. 3.1. Накопление ртути в тканях гидробионтов и рыбаоядных птиц [68]

Исследователи полагают ([23] и ссылки оттуда), что в организме гидробионтов существует специфическая система гомеостаза, нейтрализующая токсическое действие металлов повышенным синтезом металлотионеинов. Хотя детоксикация ртути (и других тяжелых металлов) в организме начинается комплексообразованием через взаимодействие с сульфгидрильными группами низкомолекулярных белков, при исчерпании последних включается механизм биосинтеза металлотионеинов. При изучении биохимических процессов метаболизма ртути в организме водных животных были обнаружены принявшие участие в процессе детоксикации ртути низкомолекулярные металлопротеины, структурно отличающиеся от металлотионеинов. Тем не менее, основную роль в снижении токсического действия ртути исследователи отводят металлотионеиновой системе.

Еще один путь детоксикации метилртути связывают с селеном, который, как отмечено в [1], изменяет распределение токсиканта в тканях и экскрецию его из организма. Авторы работы [69] показали, что возможно в этом процессе участвуют кристаллические кластерные частицы, локализованные в цитоплазме макрофагов, содержащие в основном ртуть и селен. Они были обнаружены в печени морских хищных рыб с помощью рентгеновской и электронной микроскопии. Полагают, что биосинтез этих кристаллических гранул влияет на детоксикацию метилртути и выведение ее из организма морских животных.

### **3.2. Действие метилртути на экспериментальных животных**

Изучение последствий воздействия вредных веществ на экспериментальных животных - это необходимая достаточно продолжительная, состоящая из многих этапов (рис. 3.2) стадия процесса обоснования санитарных стандартов исследуемого вещества. Эксперименты на различных видах животных, подобранных в качестве моделей с учетом их характеристик по чувствительности и действию токсиканта, позволяют экстраполировать данные на человека. Корректировка полученных данных из-за возможных различий в чувствительности животных и человека (в связи с чем нет гарантии безопасности стандарта, установленного только на основании экспериментальных исследований) обычно проводится на стадии гигиенических и клинических наблюдений. Очевидно насколько важны при оценке токсичности и установлении санитарного стандарта метилртути не только данные натуральных наблюдений, но и результаты хронических экспериментов на животных.

Случаи серьезных массовых отравлений в Японии и в других странах стали стимулом для проведения масштабных исследований токсичности метилртути в хроническом эксперименте, когда с помощью различных моделей, методов, показателей и тестов определяют зависимости “доза-эффект” и “доза-время-эффект”, выясняют механизм токсического действия и избирательность повреждения отдельных органов и систем организма, а также адаптационные процессы и возможные или скрытые компенсации патологий, возникших как следствие токсического воздействия конкретного вредного вещества.



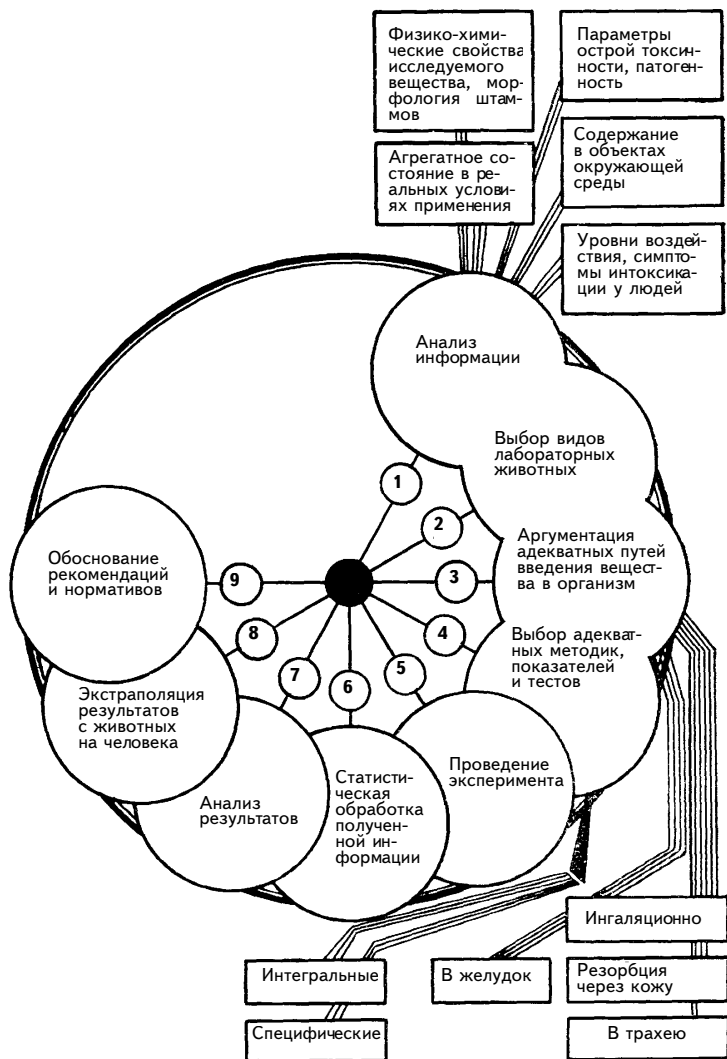


Рис. 3.2. Основные этапы экспериментального исследования хронического действия на организм химических и биологических загрязнителей [70]

В хроническом эксперименте, подчеркивают авторы [70], наряду с определением пороговых концентраций (и/или доз) в системе токсикометрических данных чрезвычайно важно определение кумулятивной активности токсиканта, т. е. степени опасности хронического воздействия небольших его концентраций. Таким образом, хронический эксперимент - это основа системы мероприятий по гигиенической стандартизации вредного вещества [70, 71].

Данные неоднократных массовых отравлений метилртутью [1 - 4] характеризовали ее как системный яд, влияющий в зависимости от дозы и продолжительности воздействия на различные системы органов и функций, среди которых наиболее уязвимыми были нервная система и плод. Эти и многие другие показатели\* - характеристики метилртути на протяжении многих лет (и в настоящее время) изучаются в хроническом эксперименте.

Приведем основные результаты этих исследований [1, 2, 4], дополнив их данными публикаций последних лет.

**Нейротоксичность.** Исследования нейротоксичности метилртути на животных показали, что существуют видовые различия в поражении нервной системы. Например, однократное воздействие летальной дозы метилртути путем внутрибрюшинного введения у хомячков вызывает коматозное состояние, у крыс - респираторные и сосудистые нарушения. У выживших крыс наблюдали сильное истощение и нарушение двигательной функции. Пероральное введение LD<sub>50</sub> метилртути свиньям приводило к угнетению их центральной нервной системы, сопровождавшемуся поносом, рвотой и последующей комой. В аналогичных условиях беличьи обезьяны постепенно теряли координацию движений и на 24-й день слепли.

Считают [1], что у животных анорексия предшествует проявлениям клинических признаков поражения центральной нервной системы в результате интоксикации метилртутью. Анорексия является причиной уменьшения массы тела у свиней, крыс, обезьян. У кошек и собак анорексия и нарушения двигательной функции развиваются одновременно.

Существуют также видовые различия в развитии слепоты и поражении периферической нервной системы. Слепота, как следствие токсического воздействия метилртути может наступить у свиней, обезьян и человека. Недавно [72] на обезьянах макаках были подтверждены последствия интоксикации метилртутью в виде поражения зрительной, слуховой и соматосенсорной функций. Спустя годы после прекращения воздействия метилртути у обезьян наблюдали повреждения моторной и двигательной функций, которые проявлялись неуклюжестью и несообразительностью в опытах с предметами.

В обзорах [1, 4] отмечено, что, если у крыс в результате интоксикации метилртутью начальное нарушение проявляется в дорсальных корешковых ганглиях и связанных с ними периферических нервах, то у обезьян - первой мишенью является кора головного мозга. Одно из наиболее общих патологических изменений центральной нервной системы происходит в

---

\* Классификация показателей, используемых в хроническом эксперименте для оценки токсичности вредного вещества, достаточно подробно рассмотрена в [70].

гранулярном слое мозжечка. Этот тип повреждения наблюдается и у человека, крыс, кур, кошек, собак, телят, морских свинок, но не у свиней и обезьян. Важно то, что эти экспериментальные исследования согласуются с клиническими наблюдениями необратимых повреждений нервной системы в человеческом организме.

Интересные данные о поражениях мозга вследствие накопления высоких концентраций метилртути представлены в работе [73]. Четыре группы обезьян подвергали воздействию метилртути и с помощью автоматического метода оценивали накопленный "груз" токсиканта клетками головного мозга (нейронами, олигодендроцитами, астроцитами и другими клетками в пределах таламуса). Количественный анализ показал, что некоторые клетки головного мозга обезьян в процессе интоксикации метилртутью накапливают не только метилртуть, но и неорганическую ртуть. При этом, если концентрация метилртути сначала повышается, затем "выходит на плато", концентрация неорганической ртути, происхождение которой связывают с постоянно протекающим процессом деметилирования, непрерывно увеличивается. В связи с этим исследователи полагают, что неорганическая ртуть, аккумулирующаяся в мозге после длительного субклинического воздействия метилртути, является еще одной токсической формой ртути, ответственной (наряду с метилртутью) за изменения, происходящие в клетках мозга.

Следует, однако, привести другой пример [2]. В эксперименте нормкам добавляли в рацион 5 мг/кг метилртути (в составе церезанала, содержащего 2,25% ртути) или 10 мг хлорида ртути на 1 кг. Через 25 дней у норков, получавших органическую ртуть, наблюдали нарушение координации, потерю равновесия, анорексию и следующее за ней снижение веса. Попытки купировать эти симптомы переводом животных на контрольный рацион и введение метионина не предотвращали их от гибели. У норков, получавших неорганическую ртуть, таких клинических симптомов не наблюдали. Кроме того, воздействие хлорида ртути не влияло на репродуктивную функцию и не вызывало тератогенных эффектов. Эти данные дополнительно подтверждают превалирующую токсичность метилртути над неорганической формой ртути, а обнаружение последней в исследуемых органах экспериментальных животных, по-видимому, свидетельствуют о непрерывно протекающих в организме процессах детоксикации метилртути, например, путем ее деметилирования.

**Нефротоксичность.** Поражение почек у экспериментальных животных (крыс, собак, обезьян и др.) - наиболее часто отмечаемый эффект воздействия метилртути. У крыс, например, наблюдали различные стадии поражения почек - от ультраструктурных изменений до дегенерации дистальных извитых канальцев. При этом крысы - самцы оказались более чувствительными к токсиканту.

Представляют интерес результаты исследований, опубликованные в работе [74], где показано, что продолжительное воздействие субтоксических доз метилртути вызывает у крыс 2 - 3-кратное повышение содержания в почках глутатиона (GCS) и 3 - 4-кратное повышение уровня энзима, контролирующего скорость синтеза GCS. Сбой в синтезе почечного глутатиона, наиболее чувствительного к воздействию метилртути, является, по мне-

нию авторов [74], с одной стороны, начальным откликом организма на данный токсикант, с другой - запускает таким образом механизм распределения ртути в почках.

У собак с клиническими и гистологическими признаками нейротоксичности, обусловленной метилртутью, выявлен некроз почек, десквамация и перерождение почечных тканей. При вполне благополучном общем состоянии обезьян, которым перорально вводили метилртуть в количестве 80 - 120 мкг/кг Hg в течение года, были выявлены в почках и кишечнике дегенеративные изменения в виде внутриплазматических вакуолей и включение телец с высокой электронной плотностью. Полагают ([1] и ссылки оттуда), что обнаруживаемые поражения почек у животных обусловлены неорганической ртутью, образующейся в процессе деметилирования метилртути.

**Эмбриотоксичность.** Влияние метилртути на репродуктивную функцию изучали, начиная с воздействия токсиканта на сперму животных. Добавленная *in vitro* (9 - 15 мкг/мл) метилртуть к суспензии спермы обезьян снижает подвижность сперматозоидов. Ежедневная пероральная затравка гидроксидом метилртути (по 50 или 90 мкг/кг) нечеловекообразных обезьян в течение трех дородовых месяцев увеличивает частоту репродуктивных нарушений, проявляющихся выкидышем или рождением потомства с пониженной массой тела.

В экспериментах с аналогичными концентрациями метилртути (50 - 70 мкг/кг сутки), которую скармливали обезьянам-макакам до и во время беременности, было показано наличие у них ртути в крови от 1080 - 1330 до 1510 - 1840 мкг/л, в крови потомства при рождении - до 1690 мкг/л. На примере беличьих обезьян (концентрация Hg в крови 600 - 2000 мкг/л) было также показано, что при этом происходит рождение потомства не только со сниженной массой тела, но и мозга.

Пrenатальное воздействие нетоксичных для материнского организма животных доз метилртути вызывает аномальное поведение у потомства, причиной которого считают [1, 58, 75, 76] действие токсиканта на нейротрансмиттеры головного мозга. Происходящие в таких случаях различные структурные изменения в мозге потомства, в частности у грызунов, исследователи наблюдали с помощью оптической и электронной микроскопии. Обнаружены такие аномалии, как гидроцефалия, уменьшение толщины коры теменной части головного мозга, увеличение толщины коры гиппокампа в затылочной области, а также задержка образования костной ткани.

Наряду с отмеченными выше эффектами исследователи наблюдали у потомства животных, подвергавшихся воздействию метилртути, изменение тканей нервной системы и нарушение функций почек на 42-й день рождения, а также изменение реакции на апоморфин и изменение чувствительности у взрослого потомства к амфетамину. По данным [75] на примере мышей было показано, что пренатальное воздействие метилртути влияет на постнатальный рост и поведенческие аномалии в большей степени на особей женского рода.

**Мутагенность, канцерогенность, иммунотоксичность.** Данные о мутагенных и канцерогенных свойствах метилртути, выявленных в экспериментах на животных, немногочисленны (см. [1, 77] и ссылки оттуда). Отмечено, что метилртуть может вызывать хромосомные нарушения в культурах

клеток у хомячков при овуляции, а также влиять на факторы, регулирующие процесс формирования ядрышек. Кроме того, выявлено, что метилртуть усугубляет последствия воздействия известных мутагенов, таких, например, как метилнитрозомочевина.

Что касается канцерогенных свойств метилртути, то имеются данные о том, что метилртуть усиливает потенциал некоторых канцерогенов. Например, использование смеси нитрита натрия, этилмочевины и метилртути в эксперименте с крысами увеличивало частоту невральных опухолей, а у мышей - метилртуть приводила к дозозависимому увеличению размера аденомы легкого, вызванной уретаном. В то же время отмечен факт возникновения рака почки у мышей, получавших в течение года рацион с хлоридом метилртути в количестве 15 мг/кг.

Учитывая роль иммунной системы как регулятора защитных механизмов организма, не менее важны исследования в эксперименте с животными иммунотоксических свойств метилртути. Причем особое значение приобретают данные, полученные при длительном воздействии на животных малых доз токсиканта. Так [78], на крысах изучали пролонгированное действие малых доз четырех различных форм метилртути (хлорид, сульфид и др.). Результаты эксперимента, в процессе которого на протяжении 8 недель крысы получали метилртуть (доза 50 мкг/л) показали, что на воздействие изучаемого токсиканта в любой форме организм реагирует значительным увеличением количества лимфоцитов. Среди исследуемых форм наиболее токсичным оказался хлорид метилртути - 4-кратное увеличение лимфоцитов по сравнению с реакцией организма на другие формы токсиканта.

Не менее интересны данные публикации [79]. Исследователи, зная об иммуноподавляющих свойствах метилртути и таких полихлорированных соединений, как полихлорированные бифенилы, дибензодиоксины и дибензофураны, объединяемые общим термином "диоксины", изучали эффекты воздействия низких концентраций этих соединений (отдельно  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  - 0,1; 0,2 мкг/мл и в смеси с диоксинами - 1; 1,5 пг/мл) *in vitro* - на клетках 344 крыс в течение 72 часов. Минув описанию всех особенностей тонкого эксперимента *in vitro* (отклик нескольких видов клеток на воздействие различных концентраций и комбинаций упомянутых токсикантов) и его инструментального обеспечения, отметим весьма интересное заключение исследователей о том, что отдельно метилртуть для иммунной системы может представлять большую опасность, чем такие суперэкоксиканты, как диоксины. По-видимому, эти данные нуждаются в дополнительных подтверждениях. Вызывает определенное сомнение вывод о преобладающей токсичности метилртути по сравнению с диоксинами (хотя и в опытах *in vitro*) при столь разительно отличающихся уровнях тестируемых соединений. Кстати, в статье [80] также поднимается проблема тестового инструментария (выбор моделей животных, уровни тестируемых соединений, измерение показателей эксперимента и др.) при определении токсичности (в частности, нейротоксичности таких соединений, как свинец, метилртуть, полихлорированные бифенилы, органические растворители) соединений и адекватности результатов при экстраполяции их на человека.

Возвращаясь к механизму детоксикации метилртути в организме, отметим, что исследователи предлагают несколько версий этого процесса. По

одной из них [23] в процессе участвуют низкомолекулярные белки - металлотioneины, взаимодействующие с ртутью через сульфгидрильные группы. Согласно другой версии в процессе детоксикации метилртути участвует селен. Так, у морских хищников [69] с помощью современных методов анализа в цитоплазме макрофагов были обнаружены кристаллические частицы - кластеры, содержащие ртуть и селен. Аналогичные данные приведены в работе [81]. Исследования проведены на китах - лоцманах, которые в большей степени по сравнению с другими морскими млекопитающими толерантны к тяжелым металлам. Клеточное распределение ртути было изучено на образцах печени. В растворимой фракции обнаружено наличие белков, подобных металлотioneину. Однако до 95% ртути было сосредоточено в нерастворимой фракции, демонстрируя тем самым иной механизм детоксикации метилртути. Молярное соотношение ртути и селена дает основание исследователям предполагать, что основной механизм детоксикации проходит через стадии образования комплекса, содержащего Hg-Se, и далее деметилирования метилртути. Процесс протекает в печени, где в основном обнаруживают неорганическую ртуть, тогда как в мышечных тканях доля органической ртути преобладает. В то же время отмечено, что этот механизм каким-то образом (возможно из-за изменившейся диеты) приторможен у кормящих матерей и их годовалых детей. Естественно, для них это дополнительная токсическая нагрузка на организм.

Таким образом, селен, вводимый животным в виде селенита натрия, может блокировать механизм токсического действия метилртути. Обнаружено ([1] и ссылки оттуда), что подобную защитную функцию могут выполнять такие антиоксиданты, как N, N<sup>1</sup>-дифенил-п-фенилендиамин, а также витамины С и Е. По активности противодействия метилртути замещенный п-фенилендиамин в эксперименте на животных превосходит витамин Е, хотя известны случаи, когда последний достаточно эффективно предохранял *in vitro* фибробластные клетки хомячков, клетки глиомы (и даже хромосомы клеток крови человека) от повреждений, вызванных токсическим воздействием метилртути.

Влияние витамина С было проверено на морских свинках. Воздействие на них 44 мг/кг метилртути в течение 20 дней при дефиците в рационе витамина С вызывало более тяжелые неврологические поражения у животных по сравнению с контрольной группой, в рационе которой было достаточное количество витамина С.

Необходимо отметить, в эксперименте на крысах показано [1], что этиловый спирт усиливает токсичность метилртути. Учитывая важность этого факта, для проецирования данных на человека необходимы дополнительные исследования на приматах.

Судя по публикациям ([82 - 85] и др.), исследования механизмов токсического действия метилртути и самозащитного отклика организма на клеточном уровне продолжаются.

## Глава 4. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТИЛРТУТИ НА ЧЕЛОВЕКА

При оценке токсического воздействия (о токсичности см. [70]), метилртути на организм человека исследователям приходится учитывать повсеместное загрязнение окружающей среды и соответственно поглощение не только ртутьорганических соединений, но и элементарной ртути, а также ее неорганических соединений, принимая во внимание способность всех соединений ртути к трансформации. Так, отмечено [3], что загрязнение гидросферы неорганическими соединениями ртути приводит к увеличению массовой доли органических соединений ртути в наземных экосистемах. Причем, если массовая доля метилртути в почве, донных отложениях, ряде высших растений составляет  $\leq 1\%$ , то в тканях насекомых и рыб, перьях птиц и организме человека (кровь, волосы, ногти) превышает 50%.

### 4.1. Пути поступления соединений ртути в организм человека

Основные возможные производственные пути поступления ртути и ее соединений в организм человека - с пищевым рационом, питьевой водой, лекарственными и косметическими препаратами, а также с атмосферным воздухом. В табл. 4.1 приведены данные суточного поглощения трех форм ртути ВОЗ [1].

При расчетах были приняты следующие предположения. Концентрация общей ртути в окружающей атмосфере равна  $2 \text{ нг/м}^3$ , из них 75% - пары элементарной ртути, 5% - неорганической ртути и 20% - метилртуть. Суточное поглощение разных форм ртути из окружающей атмосферы рассчитывали, предполагая, что поглощение происходит через легочные мембраны, а суточная вентиляция легких составляет  $20 \text{ м}^3$ . С учетом данного предположения человек поглощает через легочные мембраны 80% вдыхаемых паров элементарной ртути, 50% - неорганических соединений и 80% - метилртути.

Расчет поглощения различных форм ртути с питьевой водой сделан, исходя из суточного потребления 2 л воды, в которой возможно содержание  $25 \text{ нг/л}$  неорганических соединений ртути. Метилртуть в питьевой воде не обнаруживали.

Отмечено, что оценить поглощение ртути и ее соединений с пищевым рационом достаточно сложно из-за существующих значительных индивидуальных вариаций потребляемого рациона в разных странах и содержания обсуждаемых загрязнителей в различных продуктах.

Величины среднего суточного поглощения человеком ртути  
и ее соединений\*, мг/сут [1]

Источник воздействия	Пары элементарной ртути	Неорганические соединения	Метилртуть
Воздух	0,030 (0,024)	0,002 (0,001)	0,008 (0,0064)
Пищевые продукты:			
Рыба	0	0,600 (0,042)	2,4 (2,3)
Нерыбные продукты	0	3,6 (0,25)	0
Питьевая вода	0	0,050 (0,0035)	0
Зубные амальгамы	3,8 - 21 (3 - 17)	0	0
<b>Всего:</b>	<b>3,9 - 24 (3,1 - 17)</b>	<b>4,3 (0,3)</b>	<b>2,41 (2,31)</b>

\* В скобках приведены оценочные количества, удерживаемые в организме взрослого человека.

Так, данные, полученные при обследовании потребительской корзины в США, показали, что поглощение общей ртути для соответствующих возрастных групп составило мкг/сутки: 0,31 (6 - 11 мес); 0,30 (2 года); 1,76 (16 лет женщины); 1,84 (14 - 16 лет мужчины); 2,32 (25 - 30 лет женщины); 3,01 (25 - 30 лет мужчины); 2,29 (60 - 65 лет женщины); 2,52 (60 - 65 лет мужчины). В среднем для всех возрастных групп, за исключением 2-летнего возраста, величины поглощения ртути соответствуют интервалу 0,044 - 0,054 мкг/сут на 1 кг.

Для сравнения - в Польше среднее суточное поглощение ртути для возрастной группы 1 - 6 лет составляло 5,08 мкг/сут; 5,43 - для 6 - 8-летних и 15,8 - для взрослых, при этом отмечено низкое потребление рыбы, всего 7% (6,76 кг/год) и достаточно низкая концентрация ртути в ней - 65 мкг/кг.

Итак, для оценки среднего суточного поглощения ртути и ее соединений было принято [1], что 3 мкг этих соединений человек поглощает из рыбы и рыбопродуктов. Поглощение общей ртути из других продуктов питания определяли, вычитая содержание ртути в рыбопродуктах из общего среднего содержания ртути в поглощенном суточном рационе. По имеющимся данным для двух стран (США и Бельгии) рассчитанное суточное поглощение общей ртути с пищевыми продуктами составило 6 мкг/сут. Вычитая количество поглощенной метилртути из рыбы (2,4 мкг/сут), получали общее поглощение неорганической ртути из других продуктов. Хотя сведения о формах ртути и их количестве в большинстве пищевых продуктов отсутствуют, *общепризнано*, что рыба и рыбные продукты являются преобладающим источником метилртути для человека [1 - 3, 6, 60, 86]. Очевидно, что концентрация метилртути в рыбе и количество ее суточного потребления определяют уровень воздействия на человека. В связи с этим уместно привести табл. 4.2 [1], попутно отметив, что установленный ВОЗ предельный уровень загрязнения рыбы ртутью принят равным 1 мг/кг, и индивидуальное допустимое суточное поглощение ртути для человека массой 70 кг составляет 30 мкг/сут.



Поглощение метилртути (мкг/сут) из рыбы с различными уровнями ее содержания\* [1]

Потребление рыбы, г/сут	Уровень содержания метилртути в рыбе, мкг/кг чистой массы				
	200	500	1000	2000	5000
5	1	2,5	5	10	25
20	4	10	20	40	100
100	20	50	100	200	500
300	60	150	300	600	1000
1000 (max)	200	500	1000	2000	5000

\*Примеры усредненных данных по содержанию метилртути в мышечной ткани различных видов рыб приведены в табл. 2.1.

Нельзя не отметить, что из других пищевых продуктов источниками повышенного поступления ртути и ее соединений в организм человека могут быть грибы, овощные и злаковые культуры, так как установлена связь между содержанием ртути в почве и в растениях [86, 87].

## 4.2. Абсорбция, распределение и метаболизм метилртути в организме

По данным ВОЗ [1] в желудочно-кишечном тракте метилртуть, содержащаяся в пищевом рационе, всасывается почти полностью и током крови далее распределяется в организме. При этом распределение метилированных соединений ртути в организме определяется некоторыми физико-химическими свойствами этих соединений. Так, метилртуть, являясь жирорастворимым соединением, легко и активно проникает через цитоплазматическую мембрану и мембраны органелл, через гемоянцезофалический и плацентарный барьеры [86].

Определение концентраций метилртути (в пересчете на ртуть) показало, что происходит постепенное накопление ее в головном мозге. Содержание токсиканта в человеческом мозге в 6 раз больше, чем в крови. Распределение между компонентами крови (отношение эритроциты/плазма) для метилртути равно 10 (для неорганической ртути - 0,4). Соотношение уровней метилртути в крови и волосах человека составляет примерно 1 : 250.

Кроме того, содержание ртути в волосах меняется медленнее, чем в других субстратах - крови и моче. Этот факт способствовал тому, что определение содержания ртути в волосах признано ценным диагностическим методом оценки возможного отравления ртутью или ее соединениями, а волосы - индикатором, отражающим накопление ртути в организме [1, 60,

86, 88]. Несомненно существуют индивидуальные различия в определяемых значениях концентраций токсиканта. Они обусловлены как географическим фактором, так и национальными особенностями питания людей (табл. 4.3).

Отмечена также более высокая концентрация метилртути в пуповинной крови по сравнению с материнской. Величина индивидуального среднего соотношения этих концентраций для японских женщин составляла от 0,2 до 2,8. Причем на примере крыс и свиней показано, что осуществляемый с помощью нейтральных аминокислот (например, метионина [85]) перенос метилртути через плаценту от матери к плоду резко увеличивается к концу беременности.

Исследования природы ртути в организме человека и животных показали, что метилртуть в процессе *метаболизма* превращается в неорганическую предположительно в  $Hg^{2+}$  форму. Этот вывод был сделан на основании анализа биологических жидкостей и тканей некоторых органов людей, подвергшихся воздействию метилртути (в том числе с летальным исходом) в Иране, Японии, Канаде и в других странах. Отмечено, что доля общей ртути в виде  $Hg^{2+}$  в тканях зависит от продолжительности воздействия метилртути и времени, прошедшего после прекращения воздействия. Так, у канадских индейцев, в рационе которых была рыба, содержащая метилртуть, в цельной крови обнаружена неорганическая ртуть в количестве около 5% от общей ртути, а в образцах волос приблизительно 20%. Наблюдение за индивидуумом, у которого за 2 года до смерти была выявлена высокая концентрация ртути в крови (~ 600 мкг/л), показало, что большая часть ее в ткани мозга была в неорганической форме, но ко времени смерти содержание ртути упало до фоновых значений [1, 89].

Т а б л и ц а 4.3

Соотношение между концентрациями ртути в крови и волосах у населения, подвергавшегося продолжительному воздействию метилртути из рыбы [1]

Страна	Число лиц	Цельная кровь (x), мкг/л	Волосы (y), мкг/л	Линейная регрессия
Канада	339	1 - 60	1 - 150	$y = 0,30x + 0,5$
Япония	45	2 - 800	20 - 325	$y = 0,25x + 0$
Нидерланды	47	1 - 40	0 - 13	$y = 0,26x + 0$
Швеция	12	4 - 650	1 - 180	$y = 0,28x - 1,3$
	51	4 - 110	1 - 30	$y = 0,23x + 0,6$
	50	5 - 270	1 - 56	$y = 0,14x + 1,5$
Великобритания	173	0,4 - 26	0,1 - 11	$y = 0,25x + 0,6$
	98	1,1 - 42	0,2 - 21	$y = 0,37x + 0,7$
Югославия	38	1,2 - 96	0,4 - 3,0	$y = 0,34x - 22$

Исследование образцов тканей лиц, умерших после вспышки массового отравления в Минамате (Япония), выявило, что всегда доля метилртути в ткани меньше, чем концентрация неорганической ртути (химическая форма которой, однако, в то время не была определена) ([1] и ссылки оттуда).

По мнению исследователей, превращение метилртути в неорганическую ( $\text{Hg}^{2+}$ ) - возможно ключевой момент в процессе экскреции токсиканта, протекающей преимущественно фекальным путем. Почти вся ртуть, определяемая в экскретах человека, находится в неорганической форме. Процесс фекального элиминирования начинается с желчной секреции метилртути и неорганической ртути, которая обычно связана в виде комплекса с глутатионом или с другими пептидами. В кишечнике неорганическая ртуть плохо всасывается через стенки и на 90% попадает в экскреты. Оставшаяся метилртуть в кишечнике реабсорбируется током крови, опять попадает в желчную секрецию, формируя цикл секреции-реабсорбции, называемый также энтерогепатической циркуляцией. Таким образом в процессе цикла увеличивается количество метилртути, проходящей через кишечник, где она становится субстратом для микроорганизмов, способных трансформировать метилртуть в неорганическую. Часть неорганической ртути (около 10%) все же абсорбируется током крови в кишечнике и далее вносит вклад в концентрацию неорганической ртути в тканях, плазме, желчи, грудном молоке и в моче.

В то же время исследователи отмечают, что трансформация метилртути в организме - процесс медленный с многофазной кинетикой. В определенной степени однокамерная модель (относится к "среднему" взрослому человеку с массой 70 кг), описываемая рядом уравнений, объединяющих информацию о процессах накопления и экскреции метилртути в организме через измеряемые уровни ртути в индикаторных средах (крови и волосах) является полезным инструментом в изучении кинетики распределения и метаболизма метилртути [1, 90].

Известные к настоящему времени данные многочисленных измерений концентрации общей ртути в индикаторных средах для населения, не подвергшегося профессиональному воздействию  $\text{Hg}^*$ , ориентировочно следующие [1]: средняя концентрация в цельной крови - 8 мкг/л, в моче - 4 мкг/л, в плаценте около 10 мкг/г сырой массы. При этом установлено, что продолжительное потребление рыбы критически определяет концентрацию метилртути и общей ртути в крови. У лиц с высокими нормами поглощения рыбы продолжительное время (что может соответствовать 200 мкг ртути в сутки) уровни ртути в крови будут составлять 200 мкг/л. Соответственно у таких людей содержание ртути в волосах будет превышать отмеченное выше нормальное среднее содержание, ведь концентрация метилртути в волосах, будучи пропорциональной концентрации ртути в крови, превышает последнюю в 250 раз.

---

\* Обнаружение метилртути во рту у человека (от 4,0 до 37,3 нг в анализируемом образце) некоторые исследователи связывают с зубными амальгамами. В работе [91] дан предлагаемый механизм образования метилртути из зубных амальгам и последующее ее распределение.

### 4.3. Механизм токсического действия метилртути

Токсическое действие ртути и ее соединений на организм человека проявляется при поглощении не только значительных, но и малых концентраций. В последнем случае приобретает особое значение период полусуществования опасных веществ в организме. Достаточно продолжительный биологический период полусуществования ртути и ее соединений (табл. 4.4) приводит к их накоплению и последующему неблагоприятному воздействию на организм.

Основной мишенью при действии метилртути является нервная система: поражаются зоны головного мозга, ответственные за сенсорные, зрительные и слуховые функции, в том числе мозжечок, и соответственно, координацию движений. Ранние эффекты отравления выражаются в таких симптомах, как жалобы на парестезию, недомогание, пелену перед глазами.

Т а б л и ц а 4.4

Период биологического полусуществования (ПБП) ртути в организме человека и животных [3]

Соединения ртути	Характер поступления	Объект воздействия	Объект (материал) исследования	ПБП, сут
Метилртуть	Однократное пероральное введение в дозе 0,8 мг/кг	Обезьяны	Тело Кровь	134 ± 27 40 ± 2,8
Метилхлорид ртути	Многократное пероральное введение	Котята	Кровь	32 - 36
Метилртуть, связанная с мышечными белками рыб	Однократное пероральное введение	Человек	Тело Эритроциты	71 - 79 50
Метилртуть	Длительное потребление в пищу загрязненного зерна	Человек	Волосы	У 90% лиц 35 - 100 У 10% - 110 - 120
Нитрат ртути (раствор в воде или связанный с белками печеночного паштета)	Однократное пероральное введение	Человек	Тело Эритроциты	33 - 48 (42) 16
Неорганическая ртуть	Пероральное введение	Человек	Печень (наружная радиометрия)	53 ± 15
Ртуть (пары)	Однократное ингаляционное поступление	Человек	Тело Почки Грудная клетка Ткани головы	58 64 43 21

Позднее появляются концентрическое сужение поля зрения, глухота, дизартрит и атаксия: в тяжелых случаях наступает коматозное состояние и смерть. Тем не менее в некоторых случаях наблюдалось функциональное восстановление, которое, естественно, зависит от компенсаторной способности центральной нервной системы. В высоких дозах метилртуть действует на периферическую нервную систему с признаками нервно-мышечной слабости. Если при массовом отравлении в Японии наблюдали субъективные жалобы на устойчивую парестезию, то этот эффект при отравлении людей, потреблявших изделия из зерна, обработанного гранозаном, в Ираке был преходящим. Объяснения этому пока нет.

Нервная система развивающегося плода человека и животных еще более уязвима при воздействии метилртути. После массового отравления в Японии было отмечено, что у матерей, перенесших легкое отравление ртутью, рождались дети с тяжелым церебральным параличом. В Ираке был обнаружен выраженный синдром поражения нервной системы у детей, перенесших внутриутробное воздействие органических соединений ртути. Была даже выявлена зависимость между минимальным уровнем метилртути в волосах у матери и частотой аномалий у их детей.

Клиническая картина поражения плода определяется дозой действующего токсиканта. Высокий уровень метилртути в крови матери приводит к возникновению микроцефалии, гиперрефлексии со значительными двигательными и психическими нарушениями, сопровождающимися порой слепотой и глухотой. Более легкие поражения характеризуются минимальным повреждением мозга, но одновременно стойкостью патологических рефлексов.

Изучение механизма токсического действия метилртути на клеточном и молекулярном уровне показало ([1, 86] и ссылки оттуда), что, например, у животных до появления первых признаков интоксикации уже происходит (в том числе *in vitro*) ингибирование синтеза белка в нервных клетках-мишенях, причем до того, как поражаются другие клеточные функции. Была идентифицирована стадия синтеза белка, наиболее чувствительная к воздействию метилртути. Оказалось - эта стадия, связанная с транспортом РНК, что объясняют доступностью меркаптогрупп активных рибосом к взаимодействию с таким ингибитором, как метилртуть. В результате нарушается не только синтез белка, но и происходят нарушения митохондриального синтеза ДНК, глутатионпероксидазы, липидов. Отмечено также негативное воздействие метилртути на нейротрансмиттеры и рецепторы, на активность аденилциклазы, нарушение структуры мембран и целостность микротрубочек.

На крысах было показано, что при воздействии метилртути в концентрациях, токсичных для человека, происходит ингибирование транспорта аминокислот в микрососудах мозга, а при внутривидном введении токсиканта ингибируется транспорт белка вдоль зрительного нерва.

До сих пор исследователи проверяют соответствие полученных результатов патогенезу отравления метилртутью. В то же время по данным наблюдений массового отравления в Ираке достоверно было установлено, что следствием ингибирования переноса ацетилхолина в нервно-мышечном синапсе является мышечная слабость. Действие метилртути на потенциалы

миниатюрной концевой пластинки нервно-мышечного синапса объясняют потерей иона кальция из митохондрий нервных окончаний.

Что касается патологий, наблюдаемых для развивающихся тканей, то анализ данных внутриутробного отравления в Японии и Ираке показал, что у плода происходит нарушенное развитие цитоархитектоники мозга, в тяжелых случаях уменьшение его размера. Изменения в мозге связывают с неполной и аномальной миграцией нервных клеток к корковому слою мозжечка и коре головного мозга.

Отмечено также, что метилртуть ингибирует *in vitro* миграцию и движение культивируемых клеток, а это имеет важное значение для развивающегося мозга.

На плодных мышцах было показано, что при воздействии метилртути из-за возникающего подавления синтеза белков в микротрубках в агрегатах клеток мозжечка нарушаются процессы распознавания от клетки к клетке.

Еще один механизм токсического действия метилртути, приводящий к повреждению мозга, - нарушение процесса деления незрелых нервных клеток в критических стадиях развития мозга. Деструкция или задержка роста нервных клеток в период развития центральной нервной системы может явиться важным общим механизмом в патологии пренатального повреждения. Нарушенная миграция клеток и задержка их деления - это следствие воздействия метилртути на микротрубки, являющиеся важной молекулярной мишенью для токсиканта в развивающемся мозге.

Итак, к настоящему времени выявлено, что при воздействии метилртути на взрослого человека одним из наиболее ранних биохимических эффектов детектируемых в мозге является ингибирование синтеза белка. В то же время по стадийно процессы, приводящие к этому повреждению, пока непонятны. Однако в пренатальный период организм наиболее чувствителен к токсическому действию метилртути. Показано, что при внутриутробном воздействии токсиканта происходит изменение структуры мозга плода, а также уменьшение его размера. Кроме того, во время критических стадий формирования центральной нервной системы метилртуть может подавлять процесс деления клеток.

Проведенное, спустя 30 лет, обследование людей (273 мужчин, 144 женщин), подвергшихся воздействию метилртути в Минамата, показало, что вес мозга у них был на 80 - 200 г меньше, чем у здоровых людей (контрольные измерения у 2174 мужчин и 760 женщин). Эти результаты показали, что метилртуть вызывает некроз нервных клеток головного мозга [18].

#### 4.3.1. Связь и зависимость доза-ответ

Изучение связи и зависимости концентрации метилртути в индикаторных средах (волосы, кровь) или содержанием в организме и величиной или частотой эффекта может позволить в какой-то степени определять и по возможности предсказывать критическую ситуацию в случае возникновения соответствующих параметров в формуле доза-ответ. В то же время анализ оригинальных образцов из Минаматы (Япония), проведенный дитизоновым методом и методом атомной абсорбции, показал, что при появлении сим-

птомов отравления уровни содержания ртути в волосах и крови пострадавших не могут быть максимальными. Пиковых значений концентрации ртути могут достигать примерно за 2 месяца до появления симптомов отравления. Таким образом, между пиком концентрации ртути и появлением симптомов отравления может существовать иногда достаточно длительный *латентный период*. В Ираке он составлял 16 - 38 дней; почти всегда первоначальные симптомы отравления проявлялись после прекращения потребления загрязненного хлеба. В Японии клинические признаки тяжелого отравления проявлялись у больных также после того, как они прекратили питаться загрязненной рыбой. В нескольких случаях латентный период достигал нескольких лет. Причина длительного скрытого периода пока неясна, и медленная аккумуляция метилртути (или неорганической ртути) в головном мозге не может, по мнению исследователей [1], объяснить это явление.

Латентный период продолжительностью до 1 года был обнаружен также у приматов, что ориентировочно связывают с дозой поглощенного токсиканта. В нескольких случаях клинические исследования отравлений в Ниигате (с продолжительным латентным периодом) концентрации ртути в волосах пострадавших, определенные методом атомной абсорбции, составляли от 50 до 300 мг/кг. Однако эти и другие данные не позволили выявить в данном регионе явную связь между отравлением ртутью и смертностью населения.

Анализ причинно-следственной зависимости доза-ответ достаточно показателен на примере вспышки массового отравления в Ираке в 1971 - 1973 гг., когда общее число госпитализированных с симптомами тяжелого отравления после потребления хлеба, изготовленного из обработанного метилртутным фунгицидом зерна, превысило 6000 человек с 400 смертными случаями. Большинство признаков и симптомов отравления было связано с поражением центральной нервной системы; действие метилртути на другие ткани было незначительно. На рис. 4.1, воспроизведенном из [1], видно, что зависимость доза-ответ выражается в виде графика ("хоккейная клюшка") для каждого признака и симптома. Точки пересечения горизонтальной и наклонной линий обозначают как "практический порог", характерный для каждого выраженного эффекта (парестезии - 25 мг ртути в организме, атаксии - 50, дизартрии - 90, потери слуха - 180, смерти > 200 мг).

Анализ статистической связи симптома парестезии и воздействия метилртути показывает, что значение практического порога для данного эффекта соответствует содержанию в организме 25 - 40 мг ртути. Это количество (в соответствии с моделью метаболизма метилртути в организме, учитывающей вариации биологического периода ее полувыделения) эквивалентно содержанию 250 - 400 мкг ртути в 1 л крови, что достаточно хорошо согласуется с наименьшим уровнем, при котором наблюдались клинические эффекты отравлений в Ниигате.

Анализы и расчеты иракских данных позволили исследователям сделать выводы о том, что в результате продолжительного ежедневного поглощения метилртути в количестве 3 - 6 мкг Hg/кг массы тела (что может привести к увеличению концентраций ртути в крови до - 200 мкг/л и до - 50 мкг/г - в волосах) возможно появление у 5% взрослого населения са-

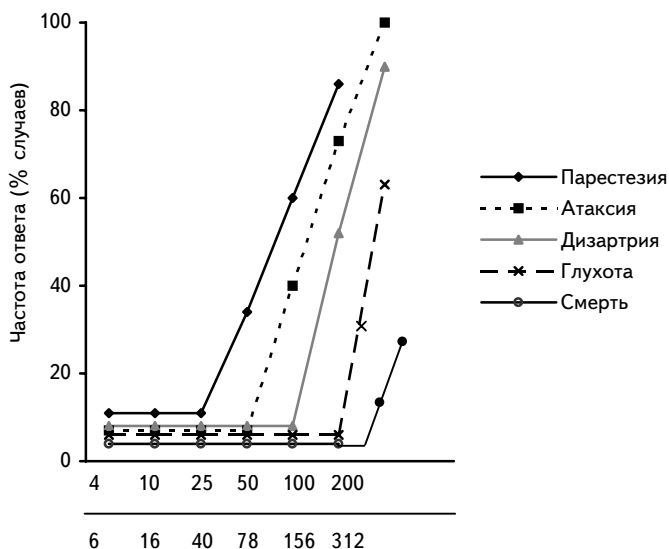


Рис. 4.1. Оценочное содержание ртути в организме (мг)

мых ранних эффектов парестезии. В то же время отмечено, что суточное поглощение ниже 200 мкг предполагает отсутствие пороговой величины для населения.

Интересными представляются результаты клинических и эпидемиологических исследований здоровья канадских индейцев, сезонно в течение длительного времени потребляющих рыбу, загрязненную метилртутью. Максимальные концентрации ртути у них в крови были ниже 600 мкг/л. Тяжесть отмеченных неврологических аномалий у взрослых мужчин и женщин была легкой. В связи с этим эксперты ВОЗ, указав на потенциальную важность данных наблюдений, отметили, что в данном случае очевиден пример эндемической болезни, вызванной отравлением метилртутью. Эти данные согласуются с наблюдением за другими аналогичными группами людей, подвергавшимися воздействию метилртути из рыбы. Несмотря на то, что ни в одном случае не был поставлен диагноз болезни Минамата, отмечались легкие преходящие признаки парестезии [1, 89].

Однако, крайне важно то, что для беременных женщин опасны даже низкие концентрации метилртути. По данным клинических наблюдений нескольких десятков пар мать-дети в Ираке (влияние социальных факторов исключено) отмечена связь между максимальными концентрациями ртути в волосах, измеренными в сантиметровых сегментах во время беременности, и частотой неврологических эффектов у детей, проявляющихся в виде за-



медленного достижения показателей развития при наличии или отсутствии неврологических признаков. Так, при уровнях ртути в волосах матери 180 мкг/кг у детей при минимальных клинических неврологических признаках выявлено влияние токсиканта на психомоторные функции, проявляющиеся задержкой речи, начала ходьбы.

При обследовании 84 пар мать-ребенок (интервал содержания ртути в материнских волосах составлял 0,4 - 640 мг/кг) у пятерых детей наблюдали серьезные неврологические нарушения, например, один из мальчиков был слеп, глух, не мог стоять, ходить, разговаривать. Отмечены и другие тяжелые поражения. Данные клинических наблюдений поражений детей за счет максимальных уровней токсиканта в организме матери за период второго триместра беременности согласуются с результатами гистологических исследований, в процессе которых были обнаружены свидетельства аномальной миграции нейронов в мозге жертв иракской вспышки отравлений, когда некоторые женщины подверглись максимальному воздействию метилртути на третьем и четвертом месяце беременности, а данный период является критическим для миграции нервных клеток.

Дополнительные исследования иракской вспышки отравлений позволили сделать вывод о том, что у матерей в течение беременности эффекты (в основном, в виде парестезии) были легкими и кратковременными. Отмечались они чаще при возрастании уровня воздействия. Тяжесть эффектов у матерей была значительно меньше, чем у их потомства.

Исследования групп людей, периодически питающихся рыбой, в Новой Зеландии и Канаде с целью выявления пренатальных эффектов не позволило обнаружить тяжелых эффектов, возможно в силу того, что уровни воздействия метилртути были ниже тех, при которых таковые наблюдались. Тем не менее в канадских исследованиях обнаружена связь между уровнями ртути в материнских волосах (в течение беременности высший максимальный уровень ртути в волосах матери составлял 23,9 мкг/г) и патологическими рефлексам, а также нарушением мышечного тонуса у мальчиков, но не у девочек.

В Новой Зеландии обнаружили у детей дошкольного возраста (согласно тесту развития Denver - грубое и тонкое развитие моторики, речевое развитие и личные/общественные навыки) признаки задержки развития; во время беременности в волосах их матерей интервал определяемых средних уровней ртути составлял 6 - 86 мкг/г (отмечено, что для перевода этих значений в максимальные необходимо данные величины умножить на 1,5).

При иракской вспышке отравления самый низкий уровень (максимальная концентрация ртути в материнских волосах во время беременности), при котором наблюдались тяжелые эффекты составлял 404 мкг/г. Высший уровень, при котором тяжелые эффекты не наблюдались, составлял 399 мкг/г. В то же время при значительно более низких уровнях ртути в материнских волосах отмечены свидетельства психомоторного отставания в развитии детей. Они выражались в замедленном достижении показателей развития, эпилептических припадках в анамнезе, патологических рефлекссах. Частота одного из этих эффектов - задержка моторного развития - по данным статистического анализа превышала фоновую при уровнях ртути в волосах матери, равных 10 - 20 мкг/г. По мнению исследователей, этот

интервал совпадает для всех имеющихся примеров и может быть принят в качестве диапазона критических концентраций.

#### **4.4. Уровни опасного воздействия метилртути**

Определение уровней опасного и безопасного воздействия метилртути стало одной из важнейших проблем со времен известных серьезных массовых отравлений населения ртутьорганическими соединениями [1, 3]. Напомним, что одно из них произошло в Японии в 60-е гг., когда сброс промышленных стоков, содержащих метиловые и другие соединения ртути, в залив Минамата и р. Агано привел к накоплению метилртути в промысловой рыбе. Средний уровень содержания ртути в рыбе в этот период был равен 11 мг/кг сырой массы. Рыба и морепродукты, добываемые из залива, составляли основу пищевого рациона жителей, расположенных на берегах залива рыбацких деревень и г. Минамата. При этом на протяжении от нескольких месяцев до нескольких лет суточное поглощение людьми ртути с рыбопродуктами было примерно 0,3 - 6,0 мг. К 1971 г. число случаев отравлений достигло 269, из них 55 - с летальным исходом, а в 1974 г. было зарегистрировано 700 случаев отравлений метилртутью [1, 3].

Начиная с 1956 г. было отмечено 6 случаев массового отравления метилртутью лиц, употреблявших продукты из зерна, обработанного гранозаном. Общее число пострадавших достигло 6873, из них умерли 548 человек. Самая большая вспышка отравлений была в Ираке в 1971 - 1972 гг., когда было зарегистрировано до 6000 пострадавших, из них 500 - с летальным исходом.

Исследования пострадавшего населения в Японии, Ираке и других странах позволили не только идентифицировать основной токсикант - метилртуть, но и определить характерные признаки отравления, связывая их с концентрациями ртути в индикаторных средах (волосы, кровь, моча). Установлены уровни опасного и безопасного потребления токсиканта с пищевыми продуктами (табл. 4.5). По данным обследований в Японии (Минамата) и Ираке при появлении первых признаков отравления содержание ртути в крови может достигать 20 - 40 мкг/100 мл, в волосах - 50 - 60 мг/кг. При содержании ртути в моче более 50 мкг/л необходим диспансерный учет [3, 86].

Показано (см. табл. 4.5), что минимальная токсичная доза для метилртути при длительном ежедневном потреблении соответствует 3 - 7 мкг/кг массы тела. При этом содержание общей ртути будет равно в крови - 20 - 50 мкг/100 мл, в волосах - 50 - 125 мкг/кг. Учитывая, что наиболее частым источником поступления метилртути в организм служит морская и речная рыба, обнаружено у людей, употреблявших рыбу раз в неделю, содержание ртути в волосах на уровне 0,74 мг/кг; реже двух раз в месяц - 0,53 мг/кг, а в группе людей, употреблявших редко морскую рыбу, этот показатель был равен 0,48 мг/кг ([86] и ссылки оттуда).

Уровни безопасного и опасного потребления ртути  
с продуктами питания [4, 86]

Вид продукта и характер воздействия	Содержание ртути
Из общей диеты, поглощение общей ртути	Не более 0,3 мг в неделю
Длительное ежедневное потребление опасно при уровне	3 - 7 мкг/кг массы тела в сутки
Ртуть - токсическая доза	5 мкг/кг массы в сутки
% поражения населения	5
При длительном потреблении ртути с рыбой возможна интоксикация населения, %	1200 мкг/день - до 8 150 мкг/кг - до 5 100 мкг/кг - до 2

#### 4.5. Клиническая картина отравлений соединениями ртути. Лечение и профилактика\*

Основные симптомы при *остром отравлении* как органическими, так и неорганическими соединениями ртути - нарушение функций сердечно-сосудистой системы (шок, коллапс), выделительной (острая почечная недостаточность) и желудочно-кишечного тракта (диарея). При хроническом воздействии небольших доз ртутных соединений происходит постепенная кумуляция ртути в почках, центральной и периферической нервных системах.

В зависимости от степени выраженности патологического процесса в клиническом течении хронической ртутной интоксикации различают три стадии.

1-я стадия - начальная (функциональная). Характерные признаки: общее недомогание, головные боли, повышенная раздражительность, в дальнейшем эмоциональная лабильность, плаксивость, снижение памяти, нарушение сна. Больные отмечают неприятный металлический привкус во рту, обильное слюнотечение, кровоточивость десен, тошноту, рвоту. Кожные покровы больных бледные, проявляется стойкий красный дермографизм, общий гипергидроз, тремор вытянутых кистей рук, иногда нижних конечностей. Возможны нарушения в сердечно-сосудистой системе, у 17% больных наблюдалась нейроциркуляторная дистония, чаще гипертензионного характера. Изменения функции сердца проявляются в виде нарушений ритма и приглушенности тонов.

2-я стадия характеризуется развитием астенического синдрома, похудением, повышенной раздражительностью, плаксивостью, склонностью к депрессии. У больных появляется неуверенность, робость, особенно в не-

\* [42] и ссылки оттуда.

привычной обстановке. Отмечаются функциональные нарушения сердечно-сосудистой системы (тахикардия, артериальная гипертензия). Тремор рук частый и с малой амплитудой на первой стадии теперь становится крупно-размашистым. Более выражены эмоциональные расстройства, нередко наблюдаются изменения функции щитовидной железы. Выявляются кровоточивость и разрыхленность десен, афтозный стоматит, сине-черная кайма у лунок зубов, могут возникать колиты, гастриты. В крови лимфо- и моноцитоз, реже анемия, лимфопения. В моче возможны следы белка, а содержание ртути, превышающее 0,02 мг/л, подтверждает диагноз хронической ртутной интоксикации.

На данной стадии при прекращении контакта с ртутью и рациональном лечении возможно восстановление нарушенных функций организма.

3-я стадия ртутной интоксикации наблюдается редко. В этой стадии у больных упорные головные боли, постоянная бессонница, нарушения походки. Больные заторможены, иногда активно вспыльчивы, их беспокоят галлюцинации. Постоянными симптомами становятся тремор рук, ног, головы. Могут развиваться дизартрия, гипомимия, нарушается психика. Эти симптомы проявляются на фоне выраженных трофических и эндокринных расстройств.

При ртутной интоксикации раньше других признаков отравления проявляются неврологические симптомы. Ранними симптомами являются парестезии, сужение полей зрения, нарушение слуха. Тремор - характерный признак меркуриализма, при длительном воздействии токсиканта тремор переходит в форму выраженного дрожания мускулов, прерываемого через каждые несколько минут сильными качательными движениями. Наблюдается также тремор закрытых век, губ и высунутого языка с частотой порядка 5 - 8 циклов в секунду.

У пациентов с хронической ртутной интоксикацией чаще отмечаются радикулиты, невриты, невралгии, развивается синдром вегетативной дисфункции, выражающейся в лабильности пульса, склонности к тахикардии, повышенной потливости, извращении глазо-кардинального рефлекса, красном разлитом дермографизме. Такие пациенты жалуются на колющие боли в сердце, печени, в области желудка и кишечника.

Способность органических соединений ртути накапливаться в зрительных буграх головного мозга приводит к развитию изменений в органах зрения - сужению полей зрения (туннельное зрение) вплоть до развития слепоты.

Как отмечено, при обследовании пострадавшего населения всех известных случаев отравлений в различных странах, наиболее чувствителен к токсическому действию ртути человек в пренатальный период. При этом от безвредных для взрослого концентраций ртутного токсиканта, легко проникающего через плацентарный барьер, у новорожденных возникают тяжелые неврологические изменения, проявляющиеся в поведенческих реакциях, а также других неблагоприятных последствиях, в том числе увеличением числа мертворожденных.

Основное лечение ртутных отравлений - применение различных антидотов, образующих, благодаря сродству к ртути, неактивные комплексы, удаляемые из организма обычным путем. Препараты эффективны при

приеме до или сразу после интоксикации ртутными соединениями, т. е. до развития необратимых изменений в органах и тканях. В качестве антидотов в основном используют серусодержащие соединения, такие как унитиол (2,3-меркаптопропансульфонат), сукцимер (мезодимеркаптоянтарная кислота), полистироловые смолы, в структуре которых имеются фиксированные сульфгидрильные группы и другие препараты, среди которых пеницилламины, фенобарбитал. Для увеличения элиминации ртутных токсикантов и образовавшихся комплексов рекомендуют дополнительно с использованием антидотов применять сероводородные ванны, диатермию на область печени и почек.

Симптоматическая терапия направлена на корректирование нарушений центральной нервной системы. При выраженном неврастеническом синдроме применяют бромиды и/или соответствующие гомеопатические препараты (настойки пустырника, ландыша, корня пиона), в тяжелых случаях - определенные дозы транквилизаторов, фенобарбитал.

Для хронической ртутной интоксикации характерно наличие отдаленных последствий, особенно со стороны центральной нервной системы, поэтому особенно важна психологическая реабилитация пострадавших. В целом, в результате длительного воздействия ртути отмечены необратимые изменения в центральной нервной системе в связи со стойкими морфологическими изменениями в некоторых отделах зрительных бугров и мозжечка. Для медийской реабилитации показано диспансерное наблюдение.

При изучении влияния соединений ртути на организм человека необходимо выявить:

а) фоновый уровень частоты симптомов и синдромов, связанных с воздействием ртути;

б) людей, обладающих (по определенному набору признаков) повышенной чувствительностью к воздействию изучаемого токсиканта;

в) раннее воздействие соединений ртути на беременных (осложнение беременности и родов) и новорожденных (врожденное уродство, отставание психофункционального развития), а также на лиц, подверженных профессиональному воздействию данных токсикантов;

г) социально-гигиенические особенности жизни обследуемой популяции;

д) факторы, способствующие снижению воздействия ртути на организм человека (питание, профилактические санитарно-гигиенические мероприятия, медицинские и рекреационные меры).

## Глава 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛРТУТИ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Задачу определения метилртути следует рассматривать во взаимной связи с анализом других органических и неорганических соединений ртути, по этой причине в настоящей главе рассматриваются вопросы анализа не только монометил-, но и других химических форм ртути. К сожалению, общее число публикаций, посвященных этой проблеме, весьма незначительно, хотя именно информация о "вещественном" составе ртутьсодержащих соединений является наиболее важной как с позиции токсичности, так и с точки зрения изучения процессов трансформации ртути в природе.

Проблема анализа органических и неорганических соединений ртути по существу может быть сведена к задаче определения низких концентраций ртути после разделения ее химических форм, распространенных в природе. Известно [2], что в различных объектах экосистемы преобладают различные соединения ртути (табл. 5.1).

Летучие формы в воздухе представлены главным образом элементарной ртутью и диметилртутью, незаряженные формы ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  и т. д.) также присутствуют в газообразной фазе и пресной воде. Реакционноспособные водорастворимые или содержащиеся на частицах формы:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$ , а также  $\text{HgO}$  на аэрозольных частицах. Нереакционноспособными формами являются монометилртуть, прочные органические и неорганические комплексы ( $\text{HgS}$ , комплексы с гуминовыми кислотами,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ).

Т а б л и ц а 5.1

Соединения ртути в окружающей среде

Признаки формы	Среда нахождения	Типичные соединения
Летучие	Воздух, пресные воды	$\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{CH}_3\text{HgOH}$
Реакционноспособные	Воды, аэрозоли	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{HgX}_2$ , $\text{HgX}_3^-$ , $\text{HgX}_4^{2-}$ , $\text{HgO}$
Нереакционноспособные	Воды, почвы, донные осадки	$\text{CH}_3\text{HgX}$ , $\text{HgS}$ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , гуматы, фульваты

Определение химических форм ртути, и метилртути в том числе, представляет собой комплексный анализ, который включает предварительное выделение (разделение) и последующее детектирование. Чаще всего проводится одновременное определение различных форм ртути, при этом для детектирования применяются традиционные аналитические методы, позволяющие определять низкие содержания элементной ртути.

## 5.1. Методы определения ртути в объектах окружающей среды

В аналитической практике обнаружения низких концентраций ртути широко применяются прямые методы, а также методы с предварительным концентрированием.

### 5.1.1. Метод холодного пара

Для определения ртути в объектах различной природы часто используется специфическая особенность Hg образовывать пар в элементарном состоянии при комнатной температуре - так называемый *метод холодного пара*. Суть метода состоит в предварительном восстановлении  $Hg^0$  из соединений в растворе, далее пары ртути могут транспортироваться в источник возбуждения спектров непосредственно в газовой фазе (атомно-спектральный анализ), либо поглощаться растворами реагентов с последующим анализом полученных растворов. При этом в качестве восстановителя чаще всего применяют хлорид олова (II), хотя для восстановления органических соединений используются борогидрид натрия, диметиламинборан и др. Обычно для перевода различных форм ртути в состояние холодного пара органические соединения предварительно окисляют до  $Hg^{2+}$  (перманганат калия, бром), а затем подвергают действию восстанавливающего агента (борогидрид натрия, хлорид олова (II) и др.).

В процессе образования летучих паров происходит одновременное отделение ртути от других элементов и компонентов, содержащихся в анализируемом объекте, и нередко мешающих определению, а также концентрирование благодаря использованию больших объемов пробы.

Принципиальная схема определения ртути методом холодного пара представлена на рис. 5.1.

Метод *холодного пара* является одним из вариантов генерации летучих соединений, он был введен в аналитическую практику в 1964 г. [92] и эффективно используется в настоящее время в сочетании с различными методами инструментального анализа. Существует множество современных модификаций метода холодного пара для различных вариантов беспламенного атомно-абсорбционного (ААС) определения ртути в растворах. Предел обнаружения для ААС метода холодного пара равен 0,05 - 5,0 мкг/л (для сравнения: содержание ртути в природных водах в среднем 0,03 - 0,9 мкг/л), дополнительное концентрирование за счет сорбции на сорбенте, спирали и т. п. позволяет снизить уровень определяемой концентрации на 1 - 2 порядка величины [93]. Представляет интерес вариант концентриро-

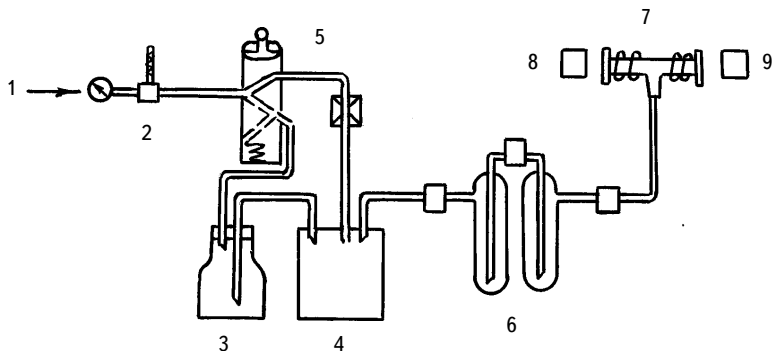


Рис. 5.1. Схема ААС определения ртути методом холодного пара:

1 - газ-носитель (аргон); 2 - измеритель расхода газа; 3 - восстановитель; 4 - реактор; 5 - клапан; 6 - поглотительные трубки; 7 - кварцевая печь; 8 - лампа ААС; 9 - монохроматор.

вания путем улавливания паров ртути непосредственно в графитовом атомизаторе, модифицированном золотом [94]. Дальнейший прогресс в развитии метода холодного пара связан с изучением кинетических закономерностей его формирования [95], влияния различных факторов на величину аналитического сигнала, а также развитием и совершенствованием инструментальной техники.

Особую популярность в современной аналитической химии, в том числе и для определения ртути, приобретает анализ в потоке - *проточно-инжекционный анализ* - (ПИА) в сочетании с высокочувствительными инструментальными методами определения. В варианте ПИА ААС определения ртути (рис. 5.2) существенное влияние на величину аналитического сигнала

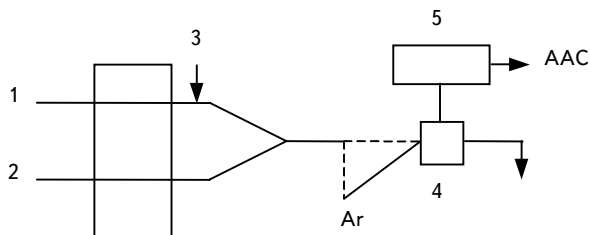


Рис. 5.2. Принципиальная схема проточно-инжекционного определения ртути:

1 - носитель (раствор HCl); 2 - восстановитель ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$ ); 3 - проба; 4 - газожидкостный сепаратор; 5 - амальгамная ловушка (Pt - Au).



оказывает эффективность отделения холодного пара от капель жидкости, зависящая от конструкции сепаратора, скорости потока реагентов и газаносителя, продолжительности инъекции и времени очистки атомизатора между вводами. Эти вопросы детально рассмотрены в [96].

Определение ртути в твердых пробах (почвы, растения, ткани животных и человека и др.) представляет более сложную задачу, нередко связанную с предварительным переводением пробы в раствор с применением методов "мокрой" химии, ультразвукового и микроволнового воздействия. Метод холодного пара позволяет в ряде случаев проводить определение ртути и из твердых образцов без предварительного приведения в раствор. Однако более перспективным представляется прямой анализ. Для прямого определения ртути в твердой матрице применяют электротермический вариант атомно-абсорбционной спектроскопии в присутствии модификатора матричных влияний: нитрата магния, палладия [97]. Предложен способ генерации паров ртути из малых твердых проб нагреванием до 500°C в присутствии кислорода [98]. Значительно реже для определения содержаний ртути после предварительной генерации холодного пара применяют атомно-флуоресцентный метод (АФС) [99 - 100], хотя именно АФС обладает максимальными резервами для повышения "мощности" детектирования. Авторы [101] изучали влияние следов влаги на метрологические параметры АФС и предложили использовать для улавливания паров осушительные трубки с гигроскопичными мембранами.

Для определения ртути в виде холодного пара применяют и атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) с различными источниками возбуждения спектров. Например, сочетание метода генерации холодного пара с микроволновой плазмой позволило авторам [102] обеспечить предел обнаружения ртути на уровне 10 нг/л.

### 5.1.2. Прямые инструментальные методы определения ртути

Нередко современные инструментальные методы анализа обеспечивают достаточно низкие пределы обнаружения для определения ртути и в прямом варианте без предварительной генерации холодного пара.

Так, применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) для прямого определения ртути в растворе обеспечивает возможность детектирования на уровне 80 мкг/л и 1 мкг/л в отсутствие и присутствии восстановителя соответственно [103].

Уникальные возможности в детектировании ультранизких содержаний ртути в растворе (90 фемтограммов -  $90 \cdot 10^{-15}$  г) демонстрирует прямой АФС метод с лазерным возбуждением флуоресценции (ЛАФС), который можно рассматривать как альтернативу методу холодного пара [104].

Сравнительно низкий (0,7 мкг/л) для ртути предел обнаружения демонстрирует достаточно простой и доступный флуориметрический метод анализа с применением кристаллического фиолетового в присутствии иодида калия для получения флуоресцирующего соединения [105]. В обзоре [106] представлены результаты исследований органических реагентов для фотоколориметрического определения ртути, разработанных в течение последних 20 лет.

В литературе также имеется ряд публикаций, посвященных методу определения следовых содержаний ртути (20 мкг/л), основанному на ингибировании ртутью реакции гидролиза мочевины, катализируемой уреазой за счет связывания сульфогидрильной группы уреазы [107].

Высококочувствительный метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять до 2 мг/л ртути в растворе с применением модифицированного электрода нафлон-ртуть [108]. Применение золотого покрытия для графитового электрода, импрегнированного смесью полиэтиленамин-эпоксидная смола, а также для электрода из стеклографита обеспечило значительное снижение инверсионно-вольтамперометрического предела обнаружения ртути до 0,16 - 0,4 мкг/л в зависимости от типа электрода [109]. Генерация холодного пара ртути также нашла свое применение в качестве приема концентрирования и для инверсионной вольтамперометрии. При этом ртуть из раствора восстанавливали до холодного пара, затем сорбировали на графитовом электроде с золотым покрытием и определяли методом анодной инверсионной вольтамперометрии с пределом обнаружения 0,46 нг [110].

Наиболее часто применяемые методы определения ртути как элемента обобщены в табл. 5.2.

## 5.2. Методы определения химических форм ртути

Определение химических форм ртути представляет собой комбинированный анализ, включающий стадию предварительного разделения определя-

Т а б л и ц а 5.2

Инструментальные методы определения ртути

Метод анализа	Предел обнаружения, мкг/л	Условия проведения анализа
ААС	0,5	Генерация холодного пара
ААС	0,05	Сорбция холодного пара на золотом сорбенте
АФС	0,05	Генерация холодного пара
ЛАФС	90 фемтограмм абсолютно	Прямой анализ
АЭС	0,01	Генерация холодного пара, микроволновая плазма
ИСП АЭС	1 - 80	Прямой анализ
ИВА	0,16 - 0,4	Прямой анализ
ИВА	0,46 нг абсолютно	Концентрирование на электроде
Флуориметрия	0,7	Кристаллический фиолетовый в присутствии иодида калия
Фотоколориметрия	20	[106]

емых соединений - аналитов (нередко в сочетании с концентрированием и дериватизацией). В зависимости от природы анализируемого объекта для этой цели широко применяют хроматографические методы: газовую (ГХ), высокоэффективную жидкостную (ВЭЖХ), ионную (ИХ), реже тонкослойную хроматографию (ТСХ), капиллярный электрофорез, а также традиционные приемы химического разделения: экстракцию, сорбцию и др.

Так, авторы [111] применили методы дифференцирующего восстановления химических форм ртути от  $N_2H_4BH_3$  до холодного пара, при этом было установлено, что гидразинборан восстанавливает ртуть (II) из неорганических соединений только в кислой и щелочной средах, а из алкильных и фенильных - только в кислой. Разработанный метод позволяет достичь пределов обнаружения на уровне 0,08 мкг/л, а при увеличении объема пробы - до 0,01 мкг/л. Замечательно, что метод дифференцирующего растворения рекомендован авторами и для анализа твердых образцов (зерна пшеницы, клубней картофеля, почв и т. п.).

### 5.2.1. Газохроматографические методы

Разделение, основанное на газовой хроматографии, связано с получением летучих соединений ртути до стадии разделения, для этой цели применяются разнообразные химические реакции, например, алкилирование [112].

В отличие от методов определения общего содержания ртути в объектах различной природы для определения химических форм широко применяется метод, основанный на генерации гидридов ртути, состав и строение которых зависит от природы исходного соединения (предшественника).

Например,  $Hg(II)$  при восстановлении трансформируется в  $Hg(0)$ ,  $(CH_3)HgX$  - в  $HgH(CH_3)$  и т. д. Летучие гидриды затем улавливаются на охлаждаемой жидким азотом колонке с сорбентом и после селективного испарения в процессе нагревания детектируются, например, методом ААС [113] (рис. 5.3). При этом для генерации гидридов применяются различные восстановители, чаще всего борогидрид натрия.

### 5.2.2. Методы с применением ВЭЖХ

Высокоэффективная жидкостная хроматография представляет собой распределительную хроматографию, при которой разделяемые вещества удерживаются за счет распределения между подвижной и неподвижной фазами в зависимости от их природы. При этом возможности ВЭЖХ для разделения не ограничены летучими соединениями как в случае ГХ, хотя техническое обслуживание аппаратуры для ВЭЖХ более сложное.

В современных вариантах ВЭЖХ чаще всего применяют обращенно-фазный вариант, т. е. неполярную стационарную фазу и полярную подвижную (элюент). Варьирование состава и концентрации подвижной фазы, pH элюент, применение ион-парных реагентов позволяет реализовать оптимальные условия для разделения определяемых соединений.

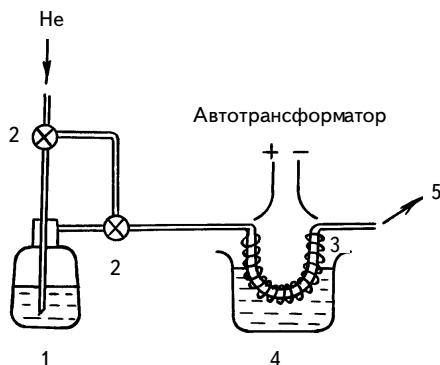


Рис. 5.3. Простейший вариант разделения химических форм на газохроматографической колонке:

1 - реакционный сосуд для генерации летучих соединений; 2 - краны; 3 - колонка с инертным наполнителем; 4 - жидкий азот; 5 - детектор.

Применение ВЭЖХ для определения метилртути, так же как и неорганических соединений, обеспечивает максимальную чувствительность в сочетании с элемент-селективными детекторами (ААС, ИСП АЭС и др.). Сравнительно редко как источник возбуждения для АЭС применяют микроволновую плазму, однако в сочетании с генерацией холодного пара после разделения на колонке ВЭЖХ именно он обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения органических и неорганических форм ртути на уровне 0,15 - 0,35 мкг/л [114].

Сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрическим окончанием при использовании индуктивно связанной плазмы в качестве источника ионов и ультразвукового распылителя обеспечивает возможность абсолютного определения 70 - 160 пг Hg в зависимости от ее химической формы [115].

В ряде случаев спектрофотометрический детектор обеспечивает более низкие пределы обнаружения, чем элемент-селективный. Так, для определения метил-, этил-, фенил-, бензилртути, а также  $Hg^{2+}$  определяемые формы разделяли на колонке с обращенно-фазным сорбентом, а для элюирования использовали тетрабутиламмонийбромид как ион-парный реагент в присутствии галогенидов натрия. При этом минимально определяемое содержание ртути при спектрофотометрическом детектировании ( $\lambda = 254$  нм) на уровне 0,2 - 8 нг, в то время как атомно-эмиссионный детектор с использованием трехэлектродной плазмы постоянного тока обеспечивает чувствительность лишь на уровне 175 - 255 нг [116].

Нередко для максимально эффективного сочетания разделения и детектирования определяемых форм применяют пред- и постколоночную дериватизацию. Например, в [117] для определения химических форм рту-

ти в растворе использовали комплексообразующий реагент на стадии элюирования. При таком способе анализа для детектирования можно применять элемент-неселективный детектор (например, спектрофотометрический), так как избирательность обеспечивается на стадии специфической реакции комплексообразования.

Аналогично авторы [118] использовали постколоночный перевод соединений ртути в комплексы с дитизоном для определения алкильных производных ртути (метил-, этил-, фенил-) и Hg(II) на уровне 1,1 - 6 нг после разделения на ионообменной колонке. Схема ВЭЖХ анализа с постколоночной дериватизацией приведена на рис. 5.4.

### 5.2.3. Капиллярный электрофорез

Одним из наиболее перспективных методов определения химических форм элементов и ртути в частности является капиллярный электрофорез, суть которого состоит в различной скорости перемещения разнозарядных ионов одного знака в электрическом поле, приложенном к разным концам узкого капилляра (50 - 65 мкм), заполненного электролитом. К сожалению, подобные исследования применительно к определению химических форм элементов носят единичный характер.

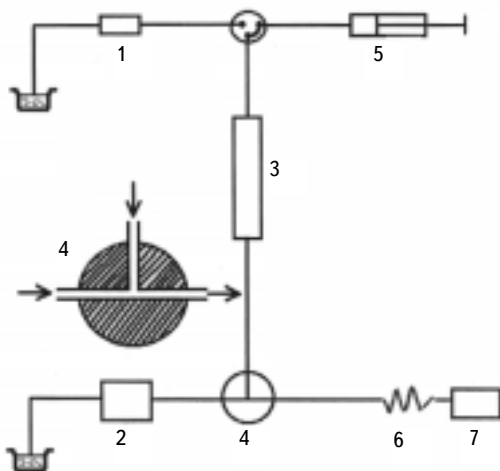


Рис. 5.4. Схема установки ВЭЖХ с постколоночной дериватизацией:

1, 2 - насосы; 3 - хроматографическая колонка; 4 - камера смешения; 5 - инжектор; 6 - реакционная спираль; 7 - UV детектор.

Так, в [119] описана методика определения метил-, этилртути и  $\text{Hg}^{2+}$  методом капиллярного электрофореза с амперометрическим детектором, которая обеспечивает возможность детектирования метилртути на уровне 3 мкг/л.

Имеются литературные данные об использовании разделения в потоке для определения химических форм ртути. Оригинальная методика определения метилртути и неорганической ртути в потоке с применением жидкостной экстракции предложена авторами [120]. При этом метилртуть и  $\text{Hg}^{2+}$  распределялись в органическую и водную фазу соответственно, а далее с помощью газожидкостного сепаратора отдельно восстанавливались в потоке и детектировались в виде холодного пара методом ИСП АЭС на уровне 2 - 4 мкг/л. Кроме экстракции для концентрирования органических производных ртути в потоке применяют также и сорбцию [121].

Раздельное электрохимическое определение химических форм ртути (метил-, этилртути и  $\text{Hg}^{2+}$ ) с пределами обнаружения около микрограмма на 1 л предложено авторами [122]. В основе метода лежит эффект ингибирования ртутью инвертазы, катализирующей превращение сахарозы в глюкозу.

#### 5.2.4. Определение химических форм ртути в твердых образцах

Определение химических форм элементов в твердых образцах безусловно задача более сложная, чем анализ растворов. Как правило, для твердых веществ на стадии выделения химических форм ртути применяют многоступенчатую экстракцию - реэкстракцию, а финишный водный раствор подвергают ВЭЖХ или ГХ. При этом возможность разделения химических форм определяется сочетанием природы сорбента, состава элюента, возможности градиентного элюирования, а также способа детектирования. Однако имеется тенденция развития методов определения химических форм ртути в твердых образцах в потоке. Разработана методика, сочетающая микроволновую обработку в потоке с последующим АФС детектированием [123].

Развитие методов определения химических форм элементов несомненно представляет собой шаг вперед в развитии современной аналитической химии, так как позволяет получить информацию о вещественном составе анализируемых объектов, которая имеет более глубокое содержание по сравнению с элементным составом. Токсичные элементы не могут быть токсичными сами по себе. Нередко различие между двумя элементами в одной форме гораздо менее очевидно, чем между двумя соединениями одного и того же элемента. Так, среди различных химических форм ртути наиболее токсичны органические, а именно алкильные производные, в то же время для мышьяка характерна обратная ситуация: неорганические соединения имеют больший токсический эффект, чем органические, причем As (III) более токсичен, чем As (V) [2].

С другой стороны, в природе постоянно происходят процессы, связанные с взаимными превращениями вещества, сопровождающиеся переходом одной формы в другую. Изучение процессов трансформации элементов не

представляется возможным без количественных данных о вещественном составе на промежуточных стадиях процессов.

Кроме того, определение суммарного содержания элемента без учета возможных химических форм может привести к ошибочному результату, так как высокочувствительные методы определения элементов, как правило, характеризуются сильной зависимостью величины аналитического сигнала от характера химической связи в соединении определяемого элемента (электрохимические методы анализа, ЭТА ААС).

На основании сказанного выше можно заключить, что определение содержаний химических форм элементов несомненно является более важной проблемой, чем определение их валового содержания. Однако анализ на уровне химических форм представляет собой серьезную проблему, что обусловлено сложностью самой аналитической процедуры, а также отсутствием важной составляющей для метрологического обеспечения методов анализа - стандартных образцов состава. Определенный оптимизм в данном направлении внушают результаты, представленные авторами [124], по созданию искусственного стандартного образца для определения химических форм ртути.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время метилртуть признана опасным экологическим токсикантом в основном эндемического характера. Ибо случаи массовых отравлений в Минамата (Япония), а также эпидемиологические исследования в Канаде, США, Скандинавских странах [125, 126] показали, что риску воздействия метилртути подвергается коренное население, основу пищевого рациона которого традиционно составляет рыба. Как правило, добыча рыбы производилась в искусственных водоемах или водах, загрязненных промышленными ртутьсодержащими стоками.

Объяснимое антропогенным загрязнением водоемов повышенное содержание ртути в рыбе, как показали многолетние исследования, оказалось характерным для вновь созданных водохранилищ, в которых после затопления почв, богатых органическим веществом, возникают условия, благоприятные для метилирования элементной и неорганической ртути, повсюду присутствующей, даже на фоновом уровне. Образующееся органическое производное - метилртуть поглощается водной биотой, в том числе рыбой, и в силу кумулятивных свойств накапливается в ней до опасных концентраций.

В обычных условиях, по мнению экспертов ВОЗ [1, 4], население не может с рыбопродуктами потреблять метилртуть в количествах, представляющих угрозу для здоровья. В большинстве стран уровни метилртути в съедобных частях рыбы не превышают 200 - 300 мкг/кг. При ежедневном потреблении (~ 20 г) такой рыбы человек подвергается суточному воздействию 4 мкг метилртути. При этом содержание Hg в волосах (индикаторный показатель воздействия метилртути) составляет 1 мкг/г, а в крови - около 4 мкг/л. Если же количество токсиканта в рыбе достигает 1000 мкг/кг, что бывает характерно для крупных особей хищных рыб (морские - тунец, меч-рыба; пресноводные - щука, окунь), то при употреблении ее в пищу поглощаемое количество метилртути возрастает до опасных концентраций (~ 100 мкг/сутки).

Насколько это опасно? По данным ВОЗ (1989, 1993 [4]), если ежедневное потребление метилртути в количестве 0,48 мкг/кг массы тела не приводит к заметному проявлению вредных эффектов, то поглощение 3 - 7 мкг/кг в день (или накопление определенных количеств токсиканта в организме) является неблагоприятным для нервной системы, в частности, проявляется возрастанием частоты появления парестезии. Наиболее чувствительны к воздействию метилртути беременные женщины, при этом окисляется плод ее чрезвычайно уязвим. Доказано, что метилртуть ингибиру-



ет рост мозга плода. Это проявляется уменьшением размера мозга, торможением развития познавательной и двигательной функций, соответственно отражаясь на дальнейшем поведении. Отмечено, однако, что из-за отсутствия чувствительных методик испытаний пока не удалось определить раннее отрицательное воздействие метилртути на плод с помощью модельной зависимости доза - ответ. Исследования в этом направлении продолжаются. Практически сходные признаки нейротоксичности у человека, приматов и грызунов от воздействия метилртути позволили исследователям [71] выбрать этот токсикант как модельное соединение для разработки на животных поведенческих тестов нейротоксичности для предсказания и определения первых признаков болезни у человека, возникающей при воздействии *in vitro* не только метилртути, но и других химических соединений.

Крайне важно отметить, что проявление нейротоксичности, являющейся следствием воздействия метилртути *in vitro*, как показали данные обследований сотен людей с болезнью Минаматы, становится очевидным спустя многие годы после прекращения воздействия токсиканта [72].

Таким образом метилртуть - это экологический токсикант, или так называемая химическая бомба замедленного действия. В настоящее время так определяют [127] феномен внезапного появления какого-либо негативного следствия, обусловленного накоплением в окружающей среде загрязняющих веществ, физико-химические характеристики которых изменяются под воздействием внешних параметров. Так, при создании искусственных водохранилищ по мере затопления земель происходит метилирование накопившейся в почвах (донных отложениях) ртути, сохранявшейся ранее в малоподвижных формах. Возросшая подвижность образовавшейся метилртути способствует миграции ее по сложному маршруту, включающему пищевую цепочку, достигая наиболее уязвимой мишени - плода человека и драматически сказываясь спустя десятки лет ущербом здоровью взрослого человека.

Какими могут быть профилактические меры? Так как повышенное содержание ртути в рыбе характерно для недавно созданных водохранилищ, необходимо учитывать этот феномен при проектировании любого искусственного водоема, просчитывая возможные масштабы ртутной проблемы [6].

В качестве профилактических мер ВОЗ [1] рекомендует в группах населения, потребляющего большие количества рыбы (> 100 г/сутки), постоянно контролировать содержание метилртути в волосах женщин детородного возраста; для уменьшения вредного воздействия токсиканта придерживаться соответствующего режима питания.

Очень важным является внедрение в практику аналитических лабораторий самого широкого профиля аналитических экспрессных высокочувствительных методов определения различных форм ртути в основных объектах окружающей среды и, в первую очередь, ее метильных форм. Но поскольку последнее является лишь благим пожеланием, то, по нашему мнению, крайне необходимо создание в каждом крупном регионе специализированных крупных аналитических центров, которые с высокой надежностью и достоверностью способны решать подобные задачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Метилртуть (гигиенические критерии состояния окружающей среды, 101). - Женева: ВОЗ, 1993. - 124 с.
2. Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды, 86). - Женева: ВОЗ, 1992. - 127 с.
3. Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). - Киев: Выща шк., 1990. - 232 с.
4. Ртуть (Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды): Ч. 1: ВОЗ. - М.: Медицина, 1979. - 149 с.
5. Федорчук В.П., Минцер Э.Ф. Геологический справочник по ртути, сурьме, висмуту. - М.: Недра, 1990. - 215 с.
6. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы: Аналит. обзор / СО РАН; Ин-т вод. и экол. проблем, ГПНТБ. - Новосибирск, 1995. - 59 с. (Сер. "Экология". Вып. 36).
7. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1993. - 256 с.
8. Сухенко С.А. Экологические проблемы использования ртути при добыче золота: обзор мировой литературы // Химия в интересах устойчивого развития. - 1995. - Т. 3, N 1 - 2. - С. 37 - 42.
9. Кьельстрем Т. Неблагоприятные факторы окружающей среды // Здоровье мира. - 1988. - N 6. - С. 2 - 5.
10. Оболенский А.А., Озерова Н.А., Васильев В.И. Природные источники ртути в Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. - 1995. - Т. 3, N 1 - 2. - С. 11 - 22.
11. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. - М.: Наука, 1986.
12. Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири / Г.А. Аношин, И.Н. Маликова, С.И. Ковалев и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 1995. - Т. 3, N 1 - 2. - С. 69 - 111.
13. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
14. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири / М.А. Ягольницер, В.М. Соколов, А.Д. Рябцов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 1995. - Т. 3, N 1 - 2. - С. 23 - 35.
15. Росляков Н.А., Кириллова О.В. Ртутные загрязнения окружающей среды при добыче золота в России // Там же. - С. 43 - 55.
16. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор: В 3 ч. / ГПНТБ СО АН СССР. - Новосибирск, 1989. - а) Ч. 1. - 140 с.; б) Ч. 2. - 154 с.; в) Ч. 3. - 204 с.
17. Ebinghaus R., Hintelmann A., Wilken R.D. Mercury cycling in surface waters and in the atmosphere - species analysis for the investigation of transformation and transport properties of mercury // Fresenius J. Anal. Chem. - 1994. - Bd 350, N 1 - 2. - S. 21 - 29.
18. Takeuchi T., Eto K., Tokunaga H. Human brain disturbance by methylmercury poisoning, focusing on the long-term effect on brain weight // Neurotoxicology. - 1996. - Vol. 17, N 1. - P. 187 - 190.

19. Ratcliffe H.E., Swanson G.M., Fischer L.J. Human exposure to mercury: A critical assessment of evidence of adverse health effects // *J. Toxicol. Environ. Health.* - 1996. - Vol. 49, N 3. - P. 221 - 270.
20. Jensen S., Jernolov A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms // *Nature.* - 1969. - Vol. 223. - P. 753 - 754.
21. Berman M., Bartho R. Levels of chemical versus biological methylation of mercury in sediments // *Bul. Environ. Contamin. Toxicol.* - 1986. - Vol. 36, N 3. - P. 401 - 404.
22. Смирнов В.А., Двуреченская С.Я., Юферова Е.Ю. Проблема метилирования ртути в донных осадках и в толще воды // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор: Ч. 3. ГПНТБ СО АН СССР.* - Новосибирск, 1989. - С. 141 - 155.
23. Кочарян А.Г., Морковкина И.К., Сафронова К.П. Поведение ртути в водохранилищах и озерах // *Там же.* - С. 88 - 127.
24. Сухенко С.А. Ртутная проблема в водохранилищах // *Там же.* - С. 128 - 140.
25. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 288 с.
26. Варшал Г.М., Папина Т.С. Определение сосуществующих в природных объектах форм ртути // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор: Ч. 1 / ГПНТБ СО АН СССР.* - Новосибирск, 1989. - С. 112 - 120.
27. Покровский О.С., Савенко В.С. Потенциометрическое исследование физико-химического состояния ртути в морской воде // *Геохимия.* - 1994. - N 12. - С. 1745 - 1754.
28. Зорькин Л.М., Суббота М.И., Стадник Е.В. Метан в нашей жизни. - М.: Недра, 1986. - 150 с.
29. Rocha J. C., Burba P., Klockow D. Mercario em substancias humicas aguaticas: investigacao da reactividade atraves de resina trocadora ionica seletiva para Hg (II): I Estudos previos com procedimento em fluxo // *Esletica guim.* - 1993. - N 18. - P. 83 - 92.
30. Mason R.P., Morel F. M.M., Hemond H.F. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters // *Water, Air and Soil Pollut.* - 1995. - Vol. 80, N 1 - 4. - P. 775 - 787.
31. Shukla N., Pandey G.S. Methylation of inorganic mercury: Study of susceptible sites in an urban aria in India // *J. Environ. Sci. and Health. A.* - 1993. - Vol. 28, N 2. - P. 259 - 267.
32. Ebinghaus R. Aufnahme und Umwandlung von Quecksilber (II) und Methylquecksilberchlorid durch Schwebstoffbakterien und mikrobielle Biofilme - Untersuchungen zum Species - Verhalten des Quecksilbers in wasringen Systemen // *GKSS [Rept.].* - 1992. - N E48. - S. 1 - 158.
33. Hintelmann H., Ebinghaus R., Wilken R.D. Accumulation of mercury (II) and methylmercury by microbial biofilms // *GKSS.* - 1993. - N E98. - S. 237 - 242.
34. Cossa D., Martin J.-M., Sanjuan J. Dimethylmercury formation in the alboran Sea // *Mar. Pollut. Bull.* - 1994. - Vol. 28, N 6. - P. 381 - 384.
35. Modelling the elemental mercury cycle in Pallette Lake, Wisconsin, USA: 3th Int. Conf., Mercury Glob. Pollut." Whistler, July 10 - 14, 1994 / Graee M. Vandal, W.F. Fitzgelald, K.R. Rolfhus, C.H. Lamborg // *Water, Air. and Soil Pollut.* - 1995. - Vol. 80, N 1 - 4. - S. 529 - 538.
36. Baldi F., Parati F., Filippelli M. Dimethylmercury and dimethylmercury - sulfide of microbial origin in the biogeochemical cycle of HG // *Ibid.* - P. 805 - 815.
37. Croston N.Z., Bubb J.M., Lester J.N. Spatial distribution and seasonal changes in methylmercury concentrations in shallow lakes // *Hydrologia.* - 1996. - Vol. 321, N 1. - P. 35 - 45.
38. Geochemistry of mercury in an intertidal flat of the schedt estuary / Leemarkers M., Elskan M., Panutrakul S. e. a. // *Neth. J. Aquat. Ecol.* - 1993. - Vol. 27, N 2 - 4. - P. 267 - 277.

39. Chen J., Bonzongo J.C. Levels of methylmercury and controlling factors in surface sediments of the Carson River system, Nevada // *Environ. Pollut.* - 1996. - Vol. 92, N 3. - P. 281 - 287.
40. Brosset Cyrill, Lord Elsmar. Transfer of methylmercury between ambient air and different lake waters // *Water Air Soil Pollut.* - 1996. - Vol. 91, N 3 - 4. - P. 187 - 196.
41. Saouter Erwan, Gillman M., Barkay T. An evaluation of mer-specified reduction of ionic mercury as a remedial tool of mercury - contaminated freshwater pond // *J. Ind. Microbiol.* - 1995. - Vol. 14, N 3 - 4. - P. 343 - 348.
42. Wood J.M. Biological processes involved in the cycling of elements between soil or sediments and the aqueous environment // *Hydrobiologia.* - 1987. - Vol. 149. - P. 31 - 42.
43. Winfrey M.R., Rudd J.W.M. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes: a review // *Environ. Contam. Toxicol.* - 1990. - Vol. 9. - P. 853 - 869.
44. Photodegradation of methylmercury in lakes / P. Sellers, C.A. Kelly, J.W.M. Rudd e. a. // *Nature.* - 1996. - Vol. 380, N 6576. - P. 694 - 697.
45. Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M. Uptake, toxicity and trophic transfer of mercury in coastal diatom // *Environ. sci. Technol.* - 1996. - Vol. 30, N 6. - P. 1835 - 1845.
46. Mercury concentrations in preg fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic environments / L.R. Monteiro, V. Costa, R.W. Furness e. a. // *Mar. Ecol. Progr. Ser.* - 1996. - Vol. 141, N 1 - 3. - P. 21 - 25.
47. Wheatley B., Paradis S. Balancing human exposure risk and reality: Questions raised by the Canadian Aboriginal Methylmercury Program // *Neurotoxicology.* - 1996. - Vol. 17, N 1. - P. 241 - 250.
48. Boischio A.A.P., Henshel D.S. Risk assessment of mercury exposure through fish consumption by the Riverside people in the Madeira Basin, Amazon. // *Ibid.* - P. 169 - 176.
49. Weiss B. Long ago and far away: A retrospective on the implications of Minamata // *Ibid.* - P. 257 - 264.
50. Evolution of mercury levels in fish of the La Grande hydroelectric complex Quebec (1978-1989) / D. Brouard, C. Demers, R. Lalumiere et al. // Summary report of Hydro-Quebec and Shoener. - Montreal (Canada), 1990. - 98 p.
51. Tremblay A., Lucotte M., Rheault J. Methylmercury in benthic food web of two hydroelectric reservios and natural lake of Northern Quebec (Canada) // *Water, Air, Soil Pollut.* - 1996. - Vol. 91, N 3 - 4. - P. 255 - 269.
52. Сапрыкин А.В., Вижин В.В. Ртуть в озере Байкал: история вопроса и современные представления // *Химия в интересах устойчивого развития.* - 1995. - Т. 3, N 1 - 2. - С. 119 - 125.
53. Сухенко С.А., Васильев О.Ф. Ртуть в бассейне реки Катунь: пример проявления природного источника загрязнения // Там же. - С. 127 - 141.
54. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справоч. изд. / Под ред. В.А. Филова и др. - Л.: Химия, 1988.
55. Сухенко С.А. О возможности метилирования и биоаккумуляции ртути в водохранилище проектируемой Катунской ГЭС // *Вод. ресурсы.* - 1995. - Т. 22, N 1. - С. 78 - 84.
56. Hakanson L., Nilson A., Anderson T. Mercury in fish in swedish lakes // *Environ. Pollut.* - 1988. - Vol. 49, N 2. - P. 145 - 162.
57. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in finnish reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - P. 44 - 58.
58. Prenatal coexposure to metallic mercury vapor and methylmercury produce interactive behavioural changes in adult rats / A. Fredriksson, L. Dencker et al. // *Neurotoxicol. Teratol.* - 1996. - Vol. 18, N 2. - P. 129 - 134.

59. Сафонова Т.А. Накопление ртути и других тяжелых металлов водорослями и водными растениями // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор: Ч. 2 / ГПНТБ СО АН СССР. - Новосибирск, 1989. - С. 64 - 87.
60. Ломоносов Н.С., Леонова Г. А., Шепотько А.О. Токсическое действие соединений ртути // Там же. - С. 48 - 57.
61. Загрязнение ртутью и другими тяжелыми металлами водных и наземных биоценозов / В.А. Сухачев, Е.И. Лапытько, А.В. Ядренкин и др. // Там же. - С. 101 - 121.
62. Muhaya B.B.M., Leermakers M., Baeyers W. Total mercury and methylmercury in sediments and in the polychaete *Nereis diversicolor* at Groot Buitenschoor (Scheldt Estuary, Belgium) // *Water, Air, Soil Pollut.* - 1997. - Vol. 94, N 1 - 2. - P. 109 - 123.
63. Westcott K., Kalff Y. Environmental factors affecting methyl mercury accumulation in zooplankton // *Can. J. Fish Aquat. Sci.* - 1996. - Vol. 53, N 10. - P. 2221 - 2228.
64. Gagnon C., Fisher N.S. Bioavailability of sediment-bound methyl - and inorganic mercury to a marine bivalve // *Environ. Sci. Technol.* - 1997. - Vol. 31, N 4. - P. 993 - 998.
65. Hansulrik Riisgard, Per Famms. Accumulation of inorganic and organic mercury in shrimp *Crangon crangon* // *Mar. Pollut. Bull.* - 1986. - Vol. 17, N 6. - P. 255 - 257.
66. Ososkov J., Weis J.S. Development of social behavior in larval mummichogs after embryonic exposure to methylmercury // *Trans. Am. Fish.Soc.* - 1996. - Vol. 125, N 6. - P. 983 - 987.
67. Behavioral effects in mummichogs larvae (*Fundulus heteroelitus*) following embryonic exposure to methylmercury / T. Zhou, R. Scali, P. Weis, J.S. Weis // *Pollutant Responses in marine organisms (PRIMO8)*. *Mar. Environ. Res.* - 1996. - Vol. 42, N 1 - 4. - P. 45 - 49.
68. Васьяковская Л.Ф. Циркуляция и трансформация хлор-, фосфор-, ртутьпроизводных препаратов в системе окружающая среда - биологический объект. - Киев: Наук. думка, 1995. - 456 с.
69. Nigro M., Zeonzo C. Interacellular storage of mercury and selenium in different marine vertebrates // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* - 1996. - Vol. 135, N 1 - 3. - P. 137 - 143.
70. Трахтенберг И.М., Тимофиевская Л.А., Квятковская И.Я. Методы изучения хронического действия химических и биологических загрязнителей. - Рига: Зинатне, 1987. - 172 с.
71. Watanabe C., Saton H. Evolution of our understanding of methylmercury as a health threat // *Risk assessment for neurobehavioral toxicity., Environ. health perspect.* - 1996. - Vol. 104, Suppl. 2. - P. 367 - 379.
72. Rice D.C. Sensory and cognitive effect of developmental methylmercury exposure in monkeys and a comparison to effects in rodents // *Neurotoxicology.* - 1996. - Vol. 17, N 1. - P. 139 - 154; *Ibid.* - Vol. 17, N 3 - 4. - P. 583 - 596.
73. Changes in the number of astrocytes and microglia in the thalamus of the monkey *Macaca fascicularis* following longterm subclinical methylmercury exposure / J.S. Charleston, R.L. Body et al. // *Ibid.* - P. 127 - 138.
74. Localization by in situ hybridization of gamma-glutamylcysteine synthetase mRNA expression in rat kidney following acute methylmercury treatment / S. Li, S.A. Thompson, T.J. Kavanagh, J.S. Woods // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* - 1996. - Vol. 114, N 1. - P. 59 - 67.
75. Growth and behavioural changes in mice prenatally exposed to methylmercury and heat / K. Jin, C. Inaba Watanabe et al. // *Neurotoxicol. Teratol.* - 1997. - Vol. 19, N 1. - P. 65 - 71.
76. Kalisch B. E., Racz W.J. The effects of methylmercury on endogenous dopamine efflux from mouse striatal slices // *Toxicol. Lett.* - 1996. - Vol. 89, N 1. - P. 43 - 49.
77. Thuvander A., Sundberg Y., Oskarsson A. Immunomodulating effects after perinatal exposure fo methylmercury in mice // *Toxicology.* - 1996. - Vol. 114, N 2. - P. 163 - 175.

78. Lymphocyte proliferative response and tissue distribution of methylmercury sulfide and chloride in exposed rats / H.G. Ortega, M. Lopez, J.E. Salvaggio e. a. // *J. Toxicol. Environ. Health.* - 1997. - Vol. 50, N 6. - P. 605 - 616.

79. Immunotoxicity of environmentally relevant mixtures of polychlorinated aromatic hydrocarbons with methylmercury on rat lymphocytes in vitro / F.O. Omara, C. Brochu, D. Flipo e. a. // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1997. - Vol. 16, N 3. - P. 576 - 581.

80. Lessons for neurotoxicology from selected model compounds: SGOMSEC joint report / D.C. Rice, A.M.E. De Duffard, Duffard R. e. a. // *Risk Assessment for neurobehavioural Toxicity., Environ. Health Perspect.* - 1996. - Vol. 104, N Suppl. 2. - P. 205 - 215.

81. Caurant F., Navarro M., Amiard J.-C. Mercury in pilot whales: Possible limits to the detoxification process // *Sci. Total Environ.* - 1996. - Vol. 186, N 1 - 2. - P. 95 - 104.

82. Yee S., Choi B.H. Oxidative stress in neurotoxic effects of methylmercury poisoning // *Neurotoxicology.* - 1996. - Vol. 17, N 1. - P. 17 - 26.

83. Sarafian T.A., Bredesen D.E., Verity M.A. Cellular resistance to methylmercury // *Ibid.* - P. 27 - 36.

84. Methylmercury - induced neurotoxicity in cerebral neuron culture is blocked by antioxidants and NMDA receptor antagonists / S.T. Park, K.T. Lim, I.T. Chung, S.Y. Kim // *Ibid.* - P. 37 - 46.

85. Methylmercury transport across the placenta via neutral amino acid carrier / Y. Kajiwara, A. Yasutake, T. Adachi, K. Hirajama // *Arch. Toxicol.* - 1996. - Vol. 70, N 5. - P. 310 - 314.

86. Казначеев С.В., Дарянин В.Д. Воздействие ртути и ее соединений на организм человека в экологических системах // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор: Ч. 2 / ГПНТБ СО АН СССР.* - Новосибирск, 1989. - С. 122 - 146.

87. Ильин В.Б., Юданова Л.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях // *Там же.* - С. 6 - 36.

88. Siegel B.Z., Siegel S.M. Mercury in human hair: uncertainties in the meaning and significance of "unexposed" and "exposed" in sample populations // *Water, Air and Soil Pollut.* - 1985. - Vol. 26, N 2. - P. 271 - 280.

89. Girard M., Dumont C. Exposure of James Cree to methylmercury during pregnancy for the years 1988 - 1891 // *Ibid.* - 1995. - Vol. 80, N 1 - 4. - P. 13 - 19.

90. Berlin M. Mercury // L. Friberg, G.F. Nordberg, V. Voulk. *Handbook on the toxicology of metals 2nd ed.* Amsterdam, Oxford, New-Jork-Elsevier Science Publishers, 1986. - P. 383 - 445.

91. Methylmercury in dental amalgams in the human mouth / W.A. Sellars, R.Jr. Sellars, L. Liang e. a. // *J. Nutr. Environ. Med.* - 1996. - Vol. 6, N 1. - P. 33 - 36.

92. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // *Журн. аналит. химии.* - 1964. - Т. 19, N 8. - С. 937 - 948.

93. Методы определения ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах / Т.С. Папина, Г.М. Варшал, Л.А. Долматова, И.Г. Юделевиц // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор.* - Новосибирск, 1989. - С. 43 - 112.

94. Ma Y. Application of HG graphite furnace atomic absorption spectrometry. II Determination of trace mercury // *Fenxi Huaxue.* - 1993. - Vol. 21. - P. 303.

95. Fernandez B.A., Fernandez de la Campa, Sanz-Medel A. Improvement in mercury cold vapour atomic technique by resorting to organized assemblies and on-line membrane drying of vapour // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1993. - Vol. 8, N 8. - P. 1097 - 1102.

96. Examination of separation efficiency of mercury vapour for different gas-liquid separators in flow-injection cold-vapour atomic-absorption spectrometry with amalgam pre-concentration / C.P. Hanna, P.E. Haigh, J.F. Tyson, S. McIntosh // *Ibid.* - N 4. - P. 585 - 590.

97. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate - magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry.III. Determination of mercury in environmental standard reference materials // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1992. - Vol. 7, N 3. - P. 499 - 503.

98. Brandvold D.K., Martinez P., Matlock C. Method for the determination of mercury in very small solid samples // *Anal. Instrum.* - 1993. - Vol. 21, N 1 - 2. - P. 63 - 67.

99. Lu Y.L. Non-dispersive AFS determination of trace of mercury in human hair and plants // *Lihua Jianyan, Huaxue Fence.* - 1992. - Vol. 28, N 5. - P. 294 - 925.

100. Jian W., McLead C.W. Simple oxidative pre-treatment for determination of organomercury by cold vapour atomic-fluorescence spectrometry // *Microchim. Acta.* - 1992. - Vol. 109, N 1 - 4. - P. 117 - 120.

101. Effects of moisture on the cold vapour determination of mercury [by atomic-fluorescence spectrometry] and its removal by use of membrane dryer tubes / W.T. Corns, L. Ebdon et al. // *Analyst.* - 1992. - Vol. 117, N 4. - P. 717 - 720.

102. Comparative study of three microwave induced plasma sources for atomic-emission spectroscopy. I. Excitation of mercury and its determination after on-line continuous cold vapour generation / J.F. Camuna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* - 1994. - Vol. 49, N 5. - P. 475 - 484.

103. Nakahara T., Wasa T. Direct nebulization of sample solution containing reductant for the determination of mercury by inductively-coupled plasma atomic-emission spectrometry // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1992. - Vol. 65, N 4. - P. 1165 - 1167.

104. Two-step laser-excited atomic-fluorescence spectrometry determination of mercury / W. Resto, R.G. Badini et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* - 1993. - Vol. 48, N 5. - P. 627 - 632.

105. Kabasakalis V., Tsiouridou R., Alexiades C.A. Fluorimetric determination of mercury (II) based on its reaction with iodide and triphenylmethane compounds // *Environ. Anal. Chem.* - 1991. - Vol. 43, N 4. - P. 267 - 275.

106. Роева Н.Н., Саввин С.В. Органические реагенты для спектрофотометрического определения ртути // *Журн. аналит. химии.* - 1992. - Т. 47, N 10 - 11. - С. 1750 - 1764.

107. Determination of trace level of mercury (II) based on the inhibition of urease using SAW/ impedance enzyme transducer / D.Z. Liu, A.F. Yin et al. // *Anal. Lett.* - 1995. - Vol. 28, N 8. - P. 1323 - 1337.

108. Anodic-stripping voltammetric determination of mercury with a Nafion-mercury chemically modified electrode / M. Wei, L. Chen et al. // *Lihua Jianyan, Huaxue Fence.* - 1992. - Vol. 28, N 4. - P. 203 - 206.

109. Viltchinskaia E.A., Zeigman L.L., Morton S.G. Application of stripping voltammetry for the determination of mercury // *Electroanalysis.* - 1995. - Vol. 7, N 3. - P. 264 - 269.

110. Korolczuk M. Sensitive and selective determination of mercury by differential puls stripping voltammetry after accumulation of mercury vapour on a gold plated graphite electrode // *Fresenius` J. Anal. Chem.* - 1997. - Vol. 357, N 4. - P. 389 - 391.

111. Атомно-абсорбционное определение различных форм ртути / В.П. Антонович, Ю.В. Зелюкова, И.В. Безлуцкая, М.М. Новоселова // *Журн. аналит химии.* - 1991. - Т. 46, N 1. - С. 89 - 94.

112. Wilken R.-D. Mercury analysis: a special example of species analysis // *Fresenius` J. Anal. Chem.* - 1992. - Vol. 342, N 10. - P. 795 - 801.

113. Puk R., Weber J.H. Determination of mercury (II) monomethylmercury, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic-absorption - spectrometric detection // *Anal. Chim. Acta.* - 1994. - Vol. 292, N 1. - P. 175 - 183.

114. Costa Fernandez J., Lunzer F. Direct coupling of high performance liquid chromatography to microwave-induced plasma atomic-emission spectrometry via volatile-species generation and its application to mercury and arsenic speciation // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1995. - Vol. 10, N 11. - P. 1019 - 1025.

115. Huang C.-W., Jiang S.-J. Speciation of mercury by reversed - phase liquid chromatography with inductively coupled plasma mass-spectrometric detection // J. Anal. At. Spectrom. - 1993. - Vol. 8, N 5. - P. 681 - 686.
116. Ho Y.-S., Uden P.C. Determination of inorganic mercury (II) and organic mercury compounds by ion-pair high performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. - 1994. - Vol. 688, N 1 - 2. - P. 107 - 116.
117. Wang Y.-C., Whang C.-W. High performance liquid chromatography of inorganic mercury and organomercury with 2-mercaptobenzothiazole // Ibid. - 1993. - Vol. 628, N 1. - P. 133 - 137.
118. Speciation of mercury by ion chromatography with post-column derivatization / M. Foltin, S. Megova et al. // J. Radioanal. Chem. - 1996. - Vol. 208, N 1. - P. 295 - 307.
119. Speciation of mercury at ng/ml concentration levels by capillary electrophoresis with amperometric detection / E.P. Lai, W. Zhang et al. // Anal. Chem. Acta. - 1998. - Vol. 364, N 1 - 3. - P. 63 - 74.
120. Speciation of mercury by continuous-flow liquid-liquid extraction and inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry detection / G.A. Menendez, Sanchez M.L. Fernandez et al. // Mikrochim. Acta. - 1996. - Vol. 122, N 3 - 4. - P. 157 - 166.
121. Yin X.F., Lui M. Speciation analysis of mercury by liquid chromatography coupled with online sorbent extraction preconcentration and cold-vapour atomic absorption spectrometry // Fenxi Huaxue. - 1996. - Vol. 24, N 11. - P. 1248 - 2152.
122. Amine A., Cremisini C., Palleschi G. Determination of mercury (II), methylmercury and ethylmercury in the ng/ml range with an electrothermal enzyme glucose probe // Mikrochim. Acta. - 1995. - Vol. 121, N 1 - 4. - P. 183 - 190.
123. Bryce D.W., Izquierdo A., Luque de castro m.D. Continuous microwave assisted pervaporation/atomic-fluorescence detection for speciation in solid samples // Anal. Chim. Acta. - 1996. - Vol. 324, N 1. - P. 69 - 75.
124. Mena M.L., McLeod C.W. Mercury species immobilized on sulphhydryl cotton: a new candidate reference materials for mercury speciation // Mikrochim. Acta. - 1996. - Vol. 123, N 1 - 4. - P. 103 - 108.
125. Lindberg S.E. Mercury // Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment (SCOPE 31). - Chichester et al.: Wiley and Sons, 1987. - P. 17 - 34.
126. Jackson T.A. Methylmercury levels in a polluted prairie-lake system seasonal and site-specific variations and the dominant influence of trofic conditions // Canad. J. Fish Aquat. Sci. - 1986. - Vol. 48, N 10. - P. 1873 - 1887.
127. Chemical time bombs: definition, concepts and examples. Executive report 16 (CTB Basic Document 1). International Inst. for Applied Systems Analysis / Ed. W.M. Stigliant. - Laxenburg (Austria), 1991. - 23 p.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузубова Л.И. - канд. хим. наук, в. н. с. ГПНТБ СО РАН  
 Шуваева О.В. - канд. хим. наук, с. н. с. ИНХ СО РАН, тел. 34-44-10  
 Аношин Г.Н. - канд. геолого-минерал. наук,  
 директор аналитического центра ОИГГМ СО РАН,  
 тел. 33-27-28 (науч. ред.)



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. МЕТИЛРТУТЬ И ЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ .....	4
1.1. Природные источники ртути .....	4
1.2. Промышленные источники ртути .....	7
1.3. Миграция и превращения ртути в окружающей среде .....	12
1.3.1. Метилирование ртути .....	14
Глава 2. РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ .....	20
Глава 3. ТОКСИЧНОСТЬ МЕТИЛРТУТИ .....	34
3.1. Воздействие на гидробионтов .....	34
3.2. Действие метилртути на экспериментальных животных .....	40
Глава 4. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТИЛРТУТИ НА ЧЕЛОВЕКА .....	47
4.1. Пути поступления соединений ртути в организм человека .....	47
4.2. Абсорбция, распределение и метаболизм метилртути в организме .....	49
4.3. Механизм токсического действия метилртути .....	52
4.3.1. Связь и зависимость доза-ответ .....	54
4.4. Уровни опасного воздействия метилртути .....	58
4.5. Клиническая картина отравлений соединениями ртути. Лечение и профилактика .....	59
Глава 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛРТУТИ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ .....	62
5.1. Методы определения ртути в объектах окружающей среды .....	63
5.1.1. Метод холодного пара .....	63
5.1.2. Прямые инструментальные методы определения ртути .....	65
5.2. Методы определения химических форм ртути .....	66
5.2.1. Газохроматографические методы .....	67
5.2.2. Методы с применением ВЭЖХ .....	67
5.2.3. Капиллярный электрофорез .....	69
5.2.4. Определение химических форм ртути в твердых образцах .....	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	72
ЛИТЕРАТУРА .....	74
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	80

Кузубова Людмила Ивановна  
Шуваева Ольга Васильевна  
Аношин Геннадий Никитович

МЕТИЛРТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ  
(РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ОБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДЕ,  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ)

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Word 97 for Windows 95.  
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калужной.

Лицензия ЛР № 020909 от 1.09.99

Подписано в печать 3.07.2000. Формат 60x84/16.  
Бумага писчая. Гарнитура TextBook. Ротапринт.  
Усл. печ. л. 4,9. Уч.-изд. л. 6,5. Тираж 300 экз.  
Заказ N 50.

Цена договорная

Издательство СО РАН. 630090, Новосибирск, Морской пр., 2.  
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,  
ул. Восход, 15.