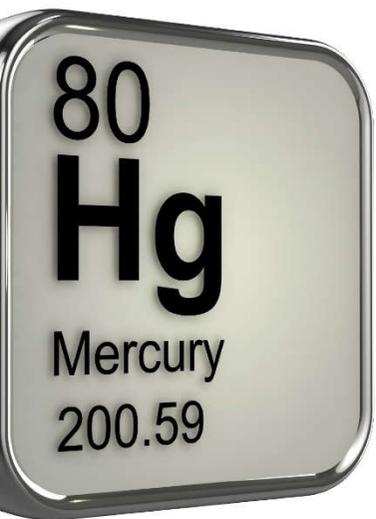


Четыре химических формы ртути в окружающей среде и живых организмах

канд. хим. наук Е.А. Шувалова.

Ртуть, как элемент таблицы Д.И. Менделеева

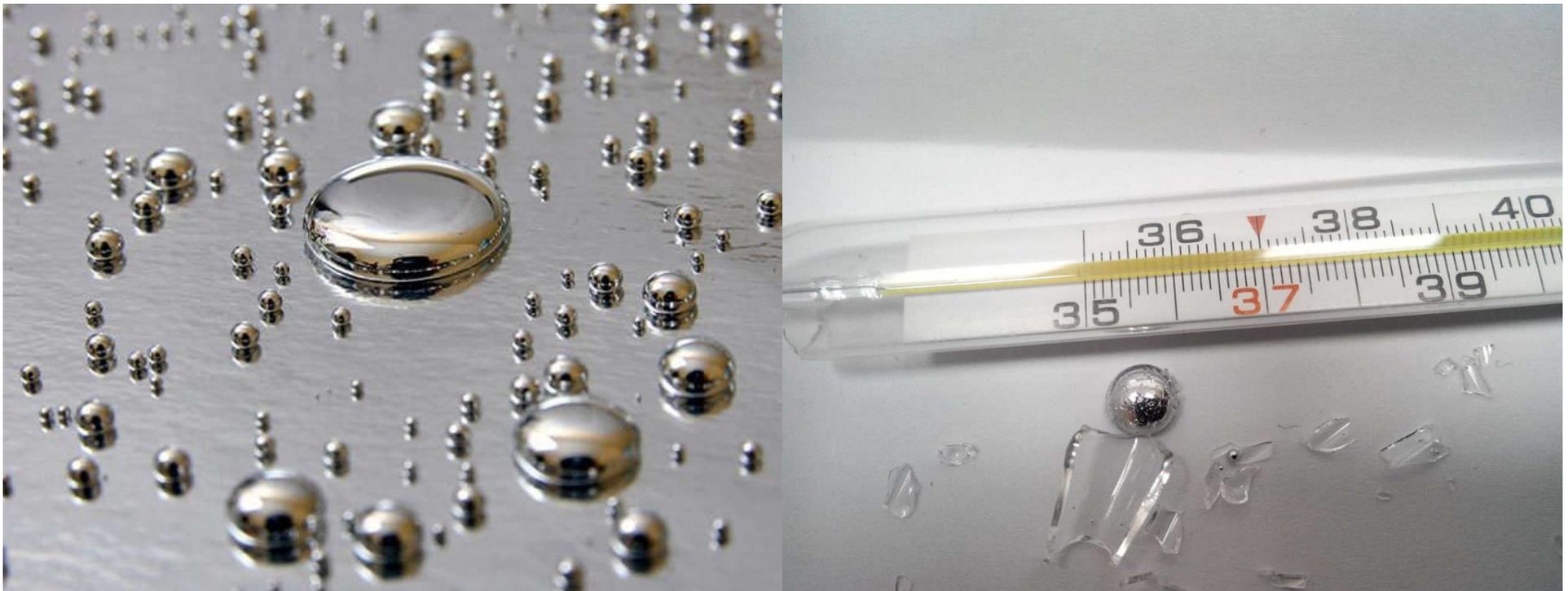
- **Ртуть (Hg, от лат. *Hydrargyrum*)** — элемент шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 80, относящийся к подгруппе цинка (побочной подгруппе II группы).
- Простое вещество **ртуть** — переходный металл, при комнатной температуре представляющий собой тяжёлую серебристо-белую жидкость, пары которой чрезвычайно ядовиты.



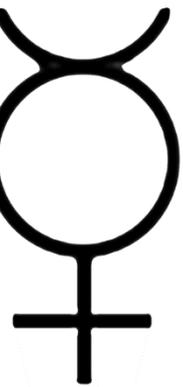
Русское название ртути происходит от праслав. *рътѣть, связанного с лит. *rìsti* «катиться». Символ Hg заимствован от латинского алхимического названия этого элемента *hydrargyrum* (от др.-греч. ὕδωρ «вода» и ἄργυρος «серебро»).

Свойства Ртут

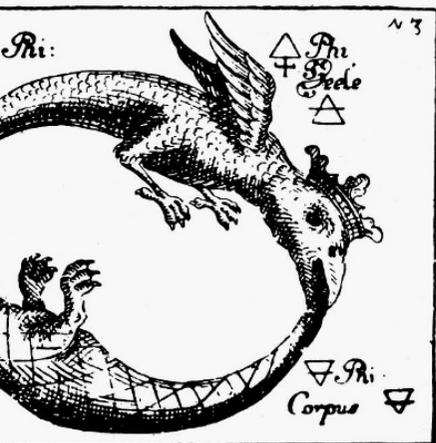
Ртуть — один из двух химических элементов (и единственный металл), простые вещества которых при нормальных условиях находятся в жидком агрегатном состоянии (второй такой элемент — бром).



Ртуть, как «великое начало» в алхимии



- В конце VIII века персидский алхимик Джабир ибн Хайян развил теорию Аристотеля о первоначальных свойствах веществ (тепле, холоде, сухости, влажности), добавив ещё два: свойство горючести и «металличности». Он предположил, что внутреннюю сущность каждого металла всегда раскрывают два из шести свойств. Например, свинец — холодный и сухой, золото — теплое и влажное. Горючесть он ассоциировал с серой, а «металличность» с ртутью, «идеальным металлом».
- Согласно учению Джабира, сухие испарения, конденсируясь в земле, дают серу, мокрые — ртуть. Сера и ртуть, соединяясь затем в различных отношениях, и образуют металлы: железо, олово, свинец, медь, ртуть, серебро и золото. Золото как совершенный металл, по теории Джабира, образуется, только если вполне чистые сера и ртуть взяты в наиболее благоприятных соотношениях. Таким образом, он заложил основы ртутно-серной теории.

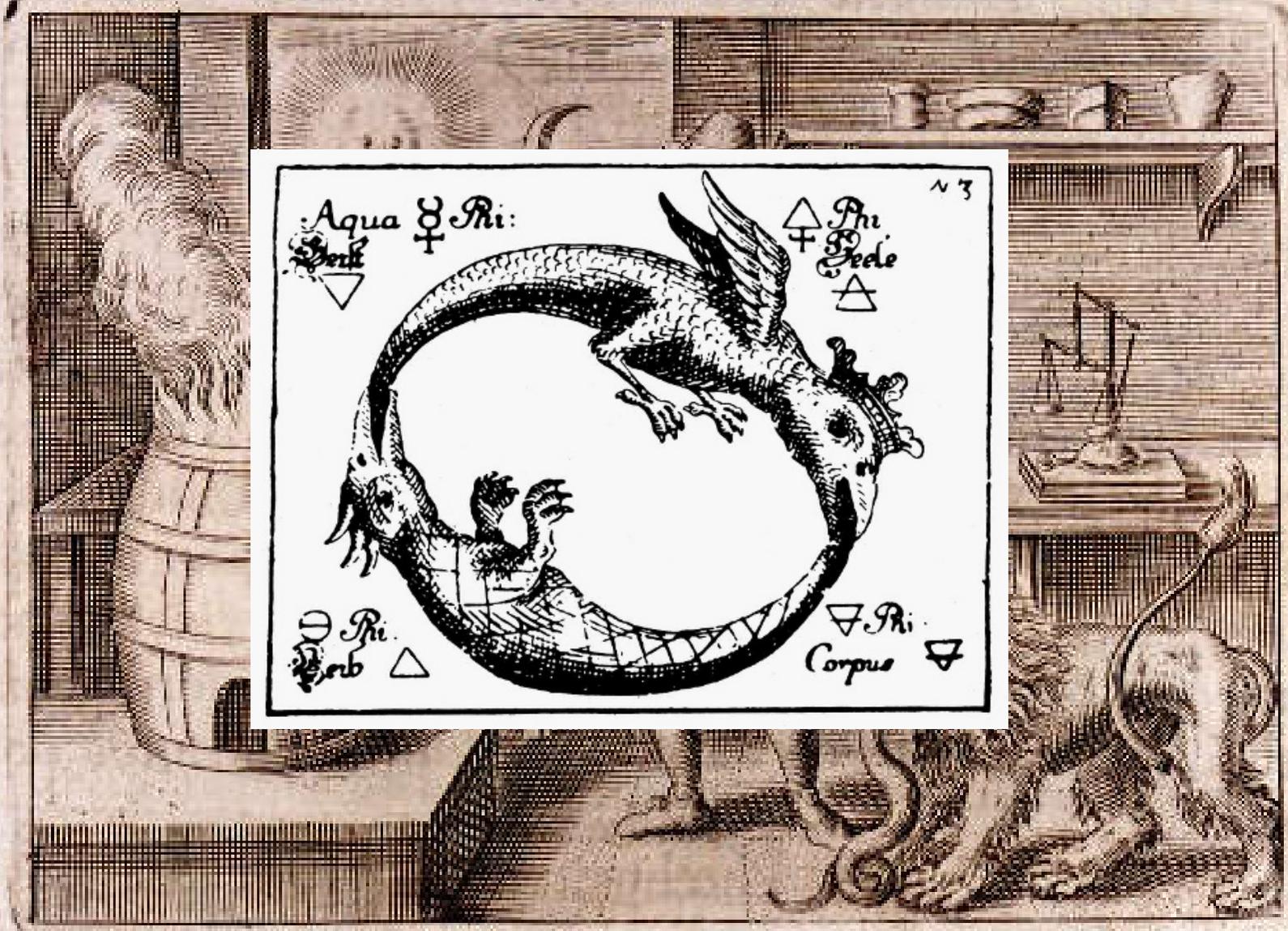


Эти принципы объясняли все характерные физические свойства металлов (ковкость, горючесть и пр.) и обосновывали возможность трансмутации или «великого деления» — превращение одного металла в другой; обычно под этим подразумевалось превращение неблагородных металлов в благородные. Осуществление трансмутации являлось главной целью алхимии, для достижения которой велись поиски философского камня.

Получение «философского камня»

- Именно Джабир ибн Хайян ввел представление о философском камне, как о некой субстанции, которая может изменить соотношение ртути и серы в любом металле и превратить его в золото и одновременно исцелять все болезни и давать бессмертие.
- В Европе первыми исследователями этих трудов стали представители различных христианских орденов: доминиканец Альберт Великий и его ученик Фома Аквинский, францисканец Роджер Бэкон и другие монахи и философы того времени, убеждённые в совместимости алхимических знаний с христианской доктриной.
- Уже в первой половине XIV в. Папа римский запретил алхимию в Италии, тем самым положив начало «охоте на ведьм», направленной против алхимиков, обвиняемых отныне в колдовстве и мракобесии.

XII. CLAVIS.



Aqua ♀ Ri:
♁ Erb

♁ Phu
♀ Fele

23

♁ Ri:
♀ Erb

♁ Phu
Corpus ♀

Извлечение золота с помощью ртути

Амальга́ма (от лат. *amalgama* — «сплав») — жидкие или твёрдые сплавы ртути с другими металлами.

Амальгама́ция — метод извлечения металлов из руд растворением в ртути.



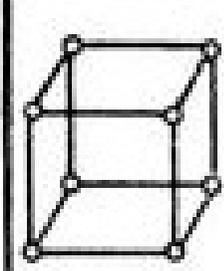


КИНОВАРЬ



- **Киноварь** (др.-греч. *Κιννάβαρι*, лат. *Cinnabari*), — HgS — минерал, сульфид ртути(II). Самый распространённый ртутный минерал. Имеет алую окраску, на свежем сколе напоминает пятна крови. На воздухе постепенно окисляется с поверхности, покрываясь тонкой плёнкой побежалости (HgO). Греческое название киновари, употреблявшееся ещё Теофрастом, по одной из версий, происходит от др.-Перс. *Zinjifrah*, вероятно, означавшем «драконья кровь».

- Киноварю также называют неорганический пигмент, в прошлом получаемый из данного минерала, и соответствующий оттенок красного цвета.

Тригональная (ромбодрическая)	Кубическая
	

Ртуть, как лекарство



бледная трепонема - сифилис



Парацельс

Металлической ртуть – Hg⁰

- Ртуть накапливается преимущественно в почках, печени и селезёнке, а также в волосах. Токсичность её обусловлена тем, что при вдыхании более 80% ртутных паров легко абсорбируется, что приводит к негативным эффектам включая разрушение лёгких. В тканях живых организмов металлическая ртуть претерпевает процессы окисления, превращаясь, в основном, в соединения двухвалентной ртути.
- Выделение осуществляется через желудочно-кишечный тракт, почками, потовыми и молочными железами, лёгкими. При длительном воздействии низких концентраций (0,01–0,03 мг/м³) ртути на организм развивается микромеркуриализм. При этом наблюдается снижение работоспособности, быстрая утомляемость, повышенная возбудимость.
- Неорганическая ртуть плохо всасывается через кишечник при поступлении с пищей, но на 99% абсорбируется в лёгких, при вдыхании паров.

Лёгкие человека, после введения ртути внутривенно



21-летний ассистент стоматолога попыталась покончить жизнь самоубийством, введя 10 мл (135 элементарной ртути (ртуть) внутривенно. Она поступила в отделение неотложной помощи с тахипноэ, сухим кашлем и кровавой мокротой.

Рентгенограмма грудной клетки показала, что ртуть распределялась в легких по сосудистому руслу, который был более выраженным у основания.

Пациентка была выписана через неделю с улучшением состояния и проходила последующее лечение ещё в течение девяти месяцев.

Ртуть в шляпном производстве

- В 17 веке в шляпном производстве для обработки заячьих шкурок и фетра, стали использовать азотнокислую ртуть – нитрат ртути (II), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, который позволял сделать гладкую поверхность более шероховатой и облегчить процесс валяния.
- Данный реагент фигурировал во всех фазах производственного процесса, делая его исключительно вредным для мастера, приводя к серьёзным нервно-психическим расстройствам.
- Выражение «безумен, как шляпник» и особенности поведения занимающихся данным ремеслом людей, способствовали появлению «Безумного Шляпника», персонажа книги «Алиса в стране чудес», написанной Льюисом Кэрроллом.



Токсичность солей двухвалентной ртути (HgX_2)

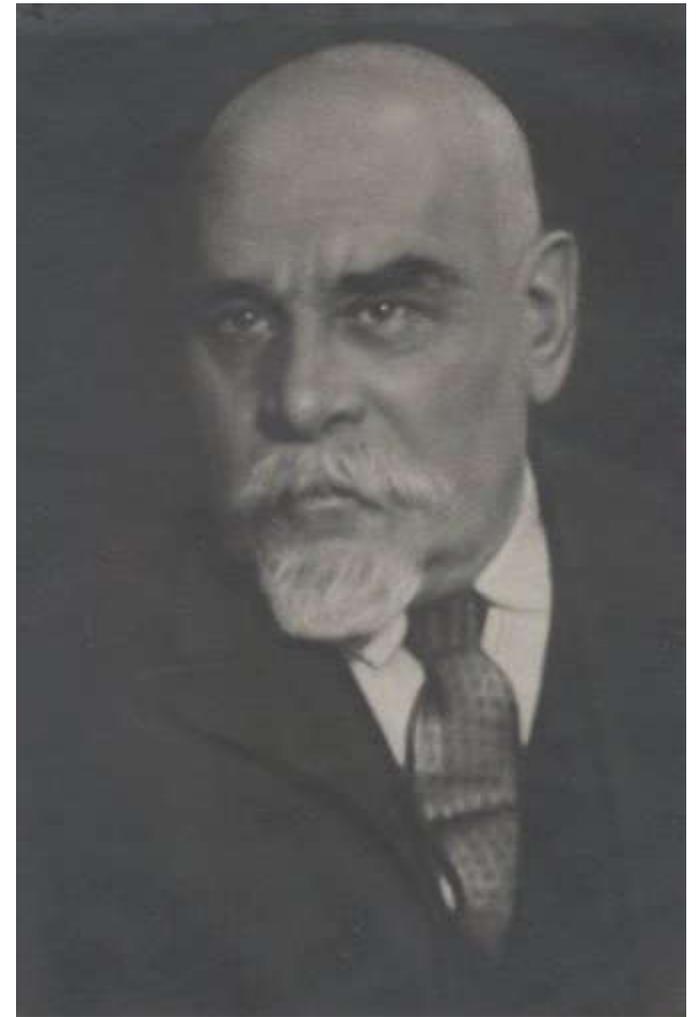
- Типичным представителем солей двухвалентной ртути является сулема HgCl_2 – негидролизующееся соединение с ковалентными связями, которое также использовалось для лечения сифилиса.
- Сулема весьма реакционноспособна по отношению к биологически активным молекулам, давая с белками соединения типа RSHgSR , приводя к агглютинации эритроцитов и ингибированию ферментов, чем и обусловлена её известная токсичность.
- Хроническое отравление ртутью вызывает очаговую дегенерацию нейронов коры головного мозга, в частности, зрительных областей. Впоследствии наблюдаются различные расстройства со стороны нервной системы: дрожание всего тела или отдельных его частей (рук, языка, век, ног). Наблюдается состояние повышенной психической возбудимости и ослабление памяти.
- Ртуть оказывает эмбриотоксический эффект, поскольку этот металл и его метаболиты легко проникают через плаценту. Возникает вероятность спонтанных аборт, преждевременных родов, рождение ослабленных детей с различными пороками развития. Период полувыведения ртути из организма человека может варьироваться от нескольких десятков дней до нескольких лет.

В 1901 г. В. А. Левицким (русский врач-гигиенист, профессор, заслуженный деятель науки РСФСР) было выполнено детальное исследование физического состояния, заболеваемости, смертности и рождаемости населения Подольского уезда.

Анализ этих материалов выявил район (Кленовской и соседних с ней волостей) с крайне низкими показателями физического состояния, с высоким показателем заболеваемости и с дефицитным приростом населения.

Произведенное в 1902 г. обследование вскрыло картину вырождения населения этого района на почве массового хронического отравления ртутью.

Обследование констатировало меркуриальный стоматит у 96,26% обследованных, заболевания нервной системы на почве меркуриализма у 71,69%, у 4 обследованных—характерные для меркуриализма психические расстройства, артериосклероз в возрасте 20—40 лет у 39,91% и т.д.



Ртуть в XX-м веке

- В XX веке человечество нашло множество способов применения ртути и ее соединений. За последние 25 лет поставки металлической ртути в мире колебались от 3,5 до 7,5 тыс.т в год, из которых значительная часть в итоге оказалась в окружающей среде.
- В 1954 г. произошло сильнейшее отравление почти 3000 людей, живших по берегам залива Минамата (Япония), солями метилртути, CH_3HgX из морепродуктов, которые они традиционно употребляли в пищу.
- Судебное разбирательство этого наиболее трагичного в истории Японии массового химического отравления людей продолжалось более 50 лет и только в 2005 г.
- Эти токсиканты образовывались в водах залива в результате сбрасывания в него компанией «Cisso», производившей уксусную кислоту пропусканьем ацетилен в воду и содержавшей в качестве катализатора сульфат ртути, Hg_2SO_4 , который при взаимодействии с присутствующими в природных водах метилиодидом или метилкобаламином превращался в метилмеркурсульфат, $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$.

Токсичность ртутьорганических соединений типа RHgX

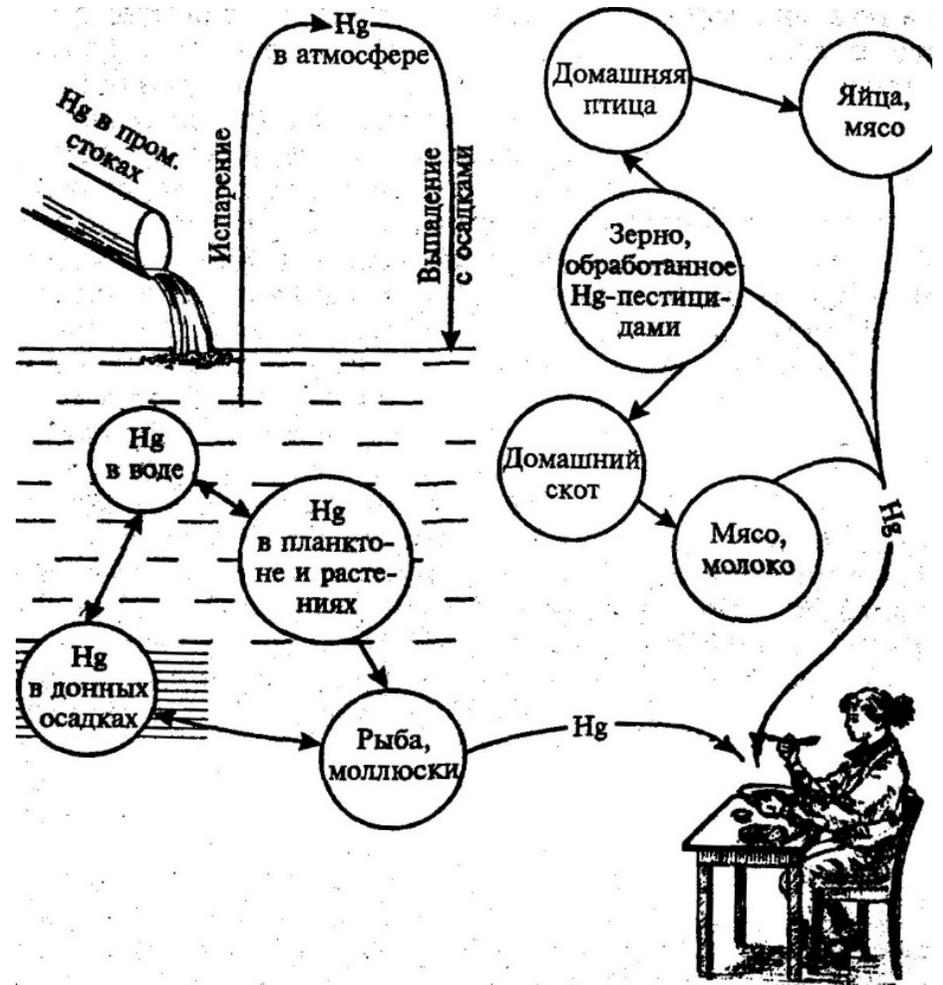
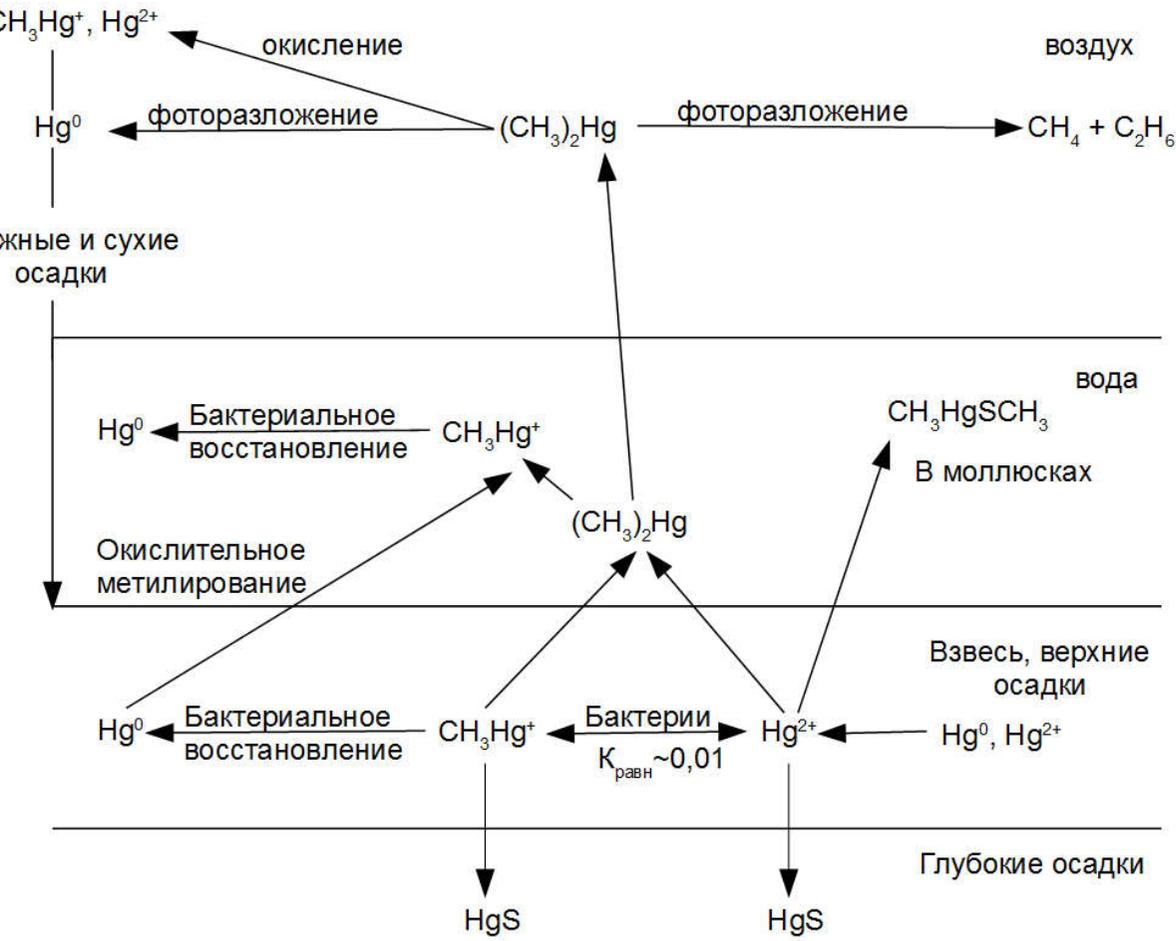


Мемориал в Японии

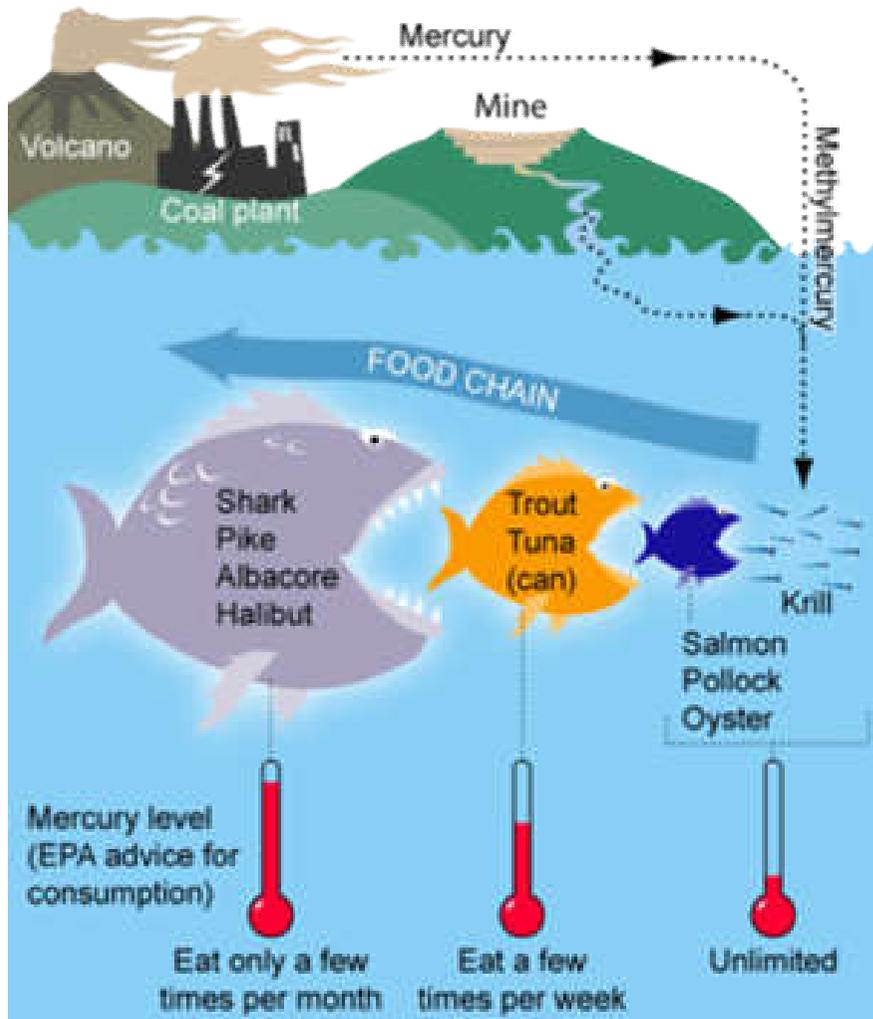
Метилртутные соли типа CH_3HgX в 100 тыс. раз более токсичны, чем неорганические соли ртути HgX_2 , что в некоторых случаях (Аргентина, Ирак, Япония) приводило к массовым нейротоксическим заболеваниям и гибели людей.

Максимальной токсичностью (в миллион раз большей, чем метилртутные соли) обладает трудно обнаруживаемая в окружающей среде диметилртуть (CH_3HgCH_3), от отравления которой погибли не только химики, впервые синтезировавшие её в 1865 году, но и некоторые из тех, кто контактировал с ней в наши дни.

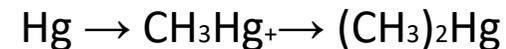
Биогеохимический цикл ртути



Загрязнение водной биоты



В водной среде метилирование металлической ртути может осуществляться в процессе её биоаккумуляции в живых организмах, и проходит, как правило, в две стадии (например, при метилировании йодметаном):



Метилртуть хорошо растворима в жирах, поэтому легко проникает в живую ткань. В первую очередь, ртуть аккумулируется в фито- и зоопланктоне, которыми питаются ракообразные и рыбы, которых, в свою очередь, поедают птицы.

Воздействие метилртути на человека

Метилртуть наиболее опасна, поскольку легко проникает в ткани через биологические мембраны и накапливается во многих жизненно важных органах. Метилртуть более чем на 95% усваивается при любом способе поступления в организм.

Выделяют ряд наиболее вероятных токсических эффектов, оказываемых метилированными соединениями ртути на человека:

1) **Заболевания репродуктивной системы.** Прямых доказательств воздействия метилртути на репродуктивную систему человека нет, однако, существующие исследования, проведённые в местностях, где наблюдались вспышки отравления, указывают на снижение плодовитости и учащение случаев спонтанных абортов.

2) **Заболевания сердечнососудистой системы.** При употреблении морепродуктов, зараженных метилртутью, увеличивается риск возникновения сердечных приступов. Людям, склонным к повышенному кровяному давлению, не следует употреблять морепродукты каждый день. Суточное потребление рыбы в настоящее время не должно превышать 30 г.

3) **Иммунотоксический эффект.** Ртутьорганические соединения оказывают воздействие на иммунную систему, как у взрослого человека, так и у плода. Новорожденные, которые были подвержены воздействию метилртути, будучи в утробе матери, имеют более низкий иммунный статус, больше подвержены различным инфекционным заболеваниям и аутоиммунным расстройствам.

4) **Канцерогенное воздействие.** Ртутьорганические соединения провоцируют развитие различных онкологических заболеваний. Чаще всего, среди людей, испытывающих интоксикацию метилртутью, встречаются больные лейкемией.

5) **Нейротоксический эффект.** Нервная система ребёнка и плода более чувствительны к воздействию метилртути, хотя мозг взрослого человека тоже уязвим. В процессе развития зародыша, воздействие ртутиорганики на организм матери может провоцировать нарушение роста развивающихся нейронов в мозгу и других участках нервной системы, что может привести к необратимым нарушениям развивающейся ЦНС. После рождения ребёнка, его развитие в первое время может незначительно отличаться от других детей, однако впоследствии произошедшие нарушения будут сказываться на его общем умственно развитии, которое будет ниже, чем у здоровых детей. Будут отмечаться отклонения мышечного тонуса и двигательных функций, проблемы концентрации внимания и т.д.

6) **Нефротоксический эффект.** Как правило, у людей, испытывающих интоксикацию метилртутью, через потребление заражённой пищи, наблюдаются нарушения работы почек.

Ситуация в России

На данный момент на территории России серьёзную тревогу вызывает здоровье населения проживающего на берегах Ангары. В связи с повышенным содержанием ртути в речной фауне, у жителей наблюдаются всевозможные симптомы хронического отравления: онкологические заболевания, болезни дыхательных путей, кровеносной, мочеполовой, эндокринной, репродуктивной и нервной систем. Отмечается общая эмоциональная неустойчивость людей, субдепрессивные состояния, повышенная тревожность. Среди детей нередки случаи умственной отсталости.

На территории России высокое содержание ртути в гидробионтах детектируется в Иркутской области. Например, водные организмы *Daphnia galeata*, *Mesocyclops leuckartii* и *P. Pectinatus*, обитающие в Братском водохранилище, содержат ртуть в интервале от 0,42 до 0,66 мг/кг сухой массы. А замыкающие трофическую цепь окунь и щука содержат в своих органах наибольшие количества ртути (2-6 мг/кг). Примерно 50% рыб озера содержат ртуть на уровнях, превышающих ПДК, несмотря на то, что общий уровень загрязнения воды ртутью в озере довольно низкий, и основная её часть содержится в донных отложениях. Таким образом, проявляются кумулятивные свойства ртути, за счёт которых вся рыба в подобных водоёмах становится непригодной для потребления в пищу.

Ртуть в отходах потребления

Содержащими ртуть приборами, которые попадают в общий поток ТКО, обычно являются:

- Отработанные ртутьсодержащие батарейки (по данным АООС США, до 1994 года из них на полигоны ТКО поступало до 80% ртути);
- Ртутьсодержащие лампы: компактная люминесцентная, линейная люминесцентная, бактерицидная, кварцевая, дуговая ртутная люминесцентная лампа, натриевая, металлогалогеновая, лампы специального назначения, используемые в медицине и промышленности. Одна старая люминесцентная лампа может содержать до 40 мг ртути, а современные образцы от 3 до 10 мг;
- Ртутные термометры.

Эти отходы должны собираться отдельно и ни в коем случае не попадать в общий контейнер.



Воздействие ртутьсодержащих отходов на окружающую среду и человека

Исследования, проведённые группой учёных в 1997-2003 годах на муниципальных свалках в США (Флорида, Миннесота, Делавэр, Калифорния), показали, что в свалочном газе содержится достаточно большое количество газообразных форм ртути ($\text{Hg}^0 + \text{HgII} + \text{Hg-орг.}$) в концентрациях от десятков до более чем $10\,000 \text{ нг/м}^3$ (Палм-Бич, Флорида). Было также посчитано, что выбросы ртути в атмосферу с различных полигонов могут достигать 10-50 кг/год.

На полигоне в Бреварде, были обнаружены раковины гребешков, сбрасываемые производителями морепродуктов, которые демонстрировали существенный сигнал при анализе воздушных проб в этой части полигона сразу после их разгрузки.

Повреждённые люминесцентные лампы в баках для отходов выбрасывали от 10 до 100 мкг/час Hg^0 и продолжали являться постоянным источником этого загрязнения на протяжении нескольких дней.

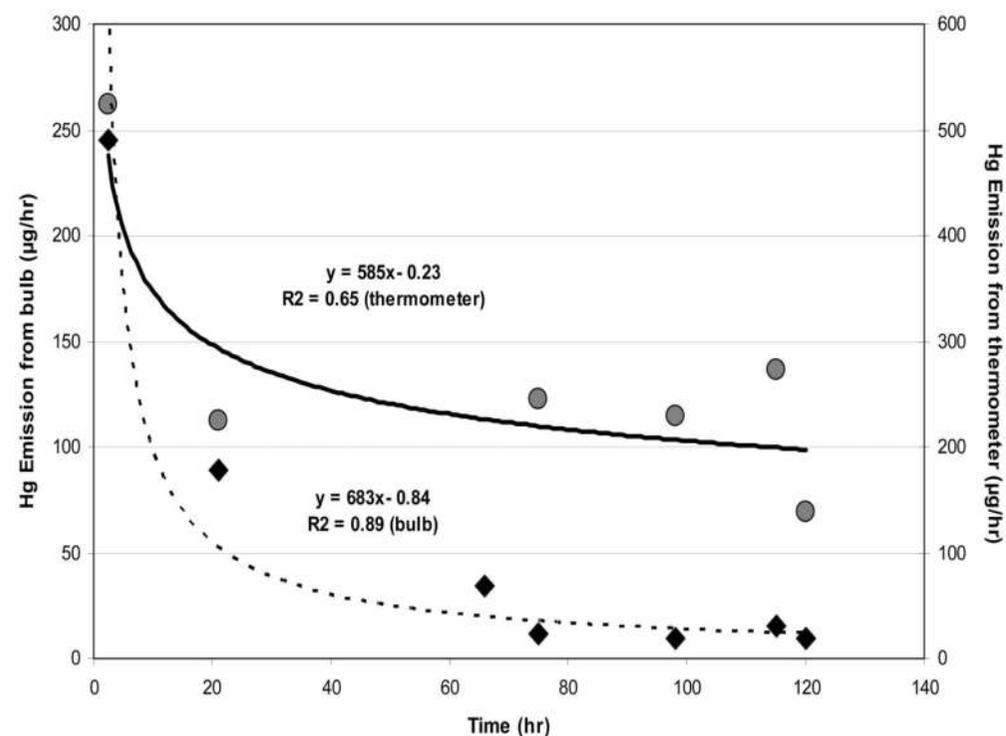
Отработавшие батарейки различных типов также приносят немалый вклад (по некоторым данным, до 40% от общего объёма ТКО) в загрязнение окружающей среды не только ртутью, но и другими тяжёлыми металлами, которые обнаруживаются в фильтратах с полигонов в очень широких диапазонах.

Выбросы Hg⁰ из ТКО

Концентрации различных форм ртути (в том числе метил- и диметилртути) в свалочном газе, отобранном вблизи полигонов Флориды, Миннесоты, Делавера и Калифорнии.

Место расположения полигона	Время отбора	Общее содержание газообразных форм Hg, нг/м ³	C ₂ H ₆ Hg, нг/м ³	CH ₃ Hg ⁺ , нг/м ³
Севард(Флорид)	ноябрь 1998	10 100±490 (14)*	44±27 (10)	~8 (1)
	октябрь 1999	11 500±560 (6)	77±14 (6)	39±8 (5)
Ориндж(Флорида)	октябрь 1999	1400±230 (12)	66±24 (12)	1,7±0,7 (5)
Толуסי(Флорида)	март 2001	6 900±2 000 (4)	63±3 (3)	25±3 (4)
Лалм-Бич (Флорида)	апрель 1997	2600±56 (2)	-	-
	апрель 2002	10 700±910 (3); 12 000±1 300 (3)	6,5±3,1 (5)	-
Сент-Луис (Флорида)	апрель 2002	340±37 (3); 170±82 (4)	39±14 (7)	-
Снока(Миннесота)	март 2000	8 600±1 400 (4)	42±4 (4)	-
Сент (Делавэр)	январь 2003	380-440 (2)	38±0,74 (3)	1,3±0,05 (3)
Сарин (Калифорния)	август 2001	4 700±3 700 (7)	<0,03 (2)	-

Тенденция выбросов Hg⁰ из ртутьсодержащих отходов (люминесцентная лампа и термометры, разбитые в контейнерах).



*Цифры в скобках отображают число проанализированных проб.

