**Лекція 14**

Цикли мікроелементів і наслідки зміни рівноваги

**Pb – свинець**

Вивчався найбільш інтенсивно. Це пояснюється його зростаючим вмістом в навколишньому середовищі.

Таблиця 14.1.

Поширення свинцю в природі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Природна компонента | Вміст,% | Примітки  |
| Магматичні породи | 1,3·10⁻3 | Рідкісний метал. Іон Pb²⁺ досить нестабільний. |
| Океан  | 10⁻8 | Вміст в океані незначний. Накопичується в осадах у вигляді сульфітів і сульфатів |
| Прісна вода | 2·10⁻6 | Вміст вище. ніж у морській воді |
| Грунт  | 1,5·10⁻3 | Приблизно такий же, як у земній корі |
| Повітря | Від 0,8 мкг/см3 | Через стабільність свинцю його дуже важко виявити в повітрі |

Промислове використання свинцю сприяє забрудненню ним навколишнього середовища.

Свинцеві руди містять 2 – 20% свинцю; рудний концентрат, одержаний флотаційним способом, містить 60-80% свинцю;

Щорічне світове споживання свинцю складає 3 млн. т, з них:

* 40% - акумуляторні батареї
* 20% - виробництво алкілу свинцю (антидетонатор для бензину)
* 12% - у будівництві
* 6% - для покриття кабелів;
* 22% - для інших цілей.

Щорічно у повітрі мігрує близько 180 т свинцю, а добувається щорічно 2 млн. т свинцю.

 1

Свинцеві труби

Вода

 3

 2 4 5

Промисловість

Піч для виплавки

Земна кора

 6 7

 8 9 10

Повітря

Нафто-продукти

Рослини

Людина

 11

 12

Споживані в їжу тварини

 13

Фарби

 14

Посуд, вкритий глазур’ю

Рис. 14.1. Цикл свинцю в навколишньому середовищі

1 – забруднення води в трубах, що виготовляються з свинцю; 2 – споживання людиною води, забрудненої свинцем; 3 – проникнення свинцю у воду в результаті атмосферних процесів; 4 – гірничодобувні процеси; 5 – виробництво бабкового олива (чушкового свинца); 6 – поглинання свинцю кореневою системою рослин; 7 – забруднення повітря в процесі витоплення свинцю; 8 – вживання в їжу рослин, що містять свинець; 9 – осадження свинцю з повітря; 10 – забруднення повітря свинцем в процесі роботи автомобільних двигунів; 11 – споживання тваринами у їжу забрудненої рослинності;12 - споживання людиною у їжу забруднених свинцем тварин; 13 – поглинання дітьми свинцю, що міститься у фарбі; 14 – потрапляння свинцевої глазурі у харчові продукти.

Забруднення атмосфери свинцем має деякі особливості, оскільки характеризується перерозподілом у навколишньому середовищі. Найбільш небажаним наслідком є збільшення фонового вмісту свинцю як в атмосфері, так і всюди у світі (навіть в Антарктиді).

 Забруднення свинцем в результаті розробки свинцевих руд не створює складних проблем, що пояснюється відсутністю компонентів, які утворюють гази, під час розробки руд. Плавильні процеси дають дуже сильне забруднення свинцем, вплив якого може виявлятися на відстані до 100 км, але воно носить локальний характер.

Інші джерела забруднення свинцем – глиняний посуд, вкритий глазур’ю, що містить свинець, використання свинцевих барвних пігментів. Відомі випадки отруєння свинцем, коли рідина, налита в глазурований посуд, розчиняла свинець, що знаходився в глазурі. Такі випадки відмічалися ще за часів Римської імперії. Свинцеві пігменти у барвниках зараз замінені на більш безпечний титан.

Токсичність свинцю виявляється в тому, що:

1. Неорганічні сполуки **Pb2+** порушують обмін речовин і є інгібіторами ферментів; знижують розумові здібності у дітей і викликають хронічні захворювання мозку; свинець спроможний заміняти кальцій у кістках.
2. Органічні сполуки свинцю ще більш токсичні. Отруєння ними виявляється у вигляді підвищеної збудженості, депресії або роздратованості. Одним з найбільш вірних показників отруєння свинцем є підвищений вміст свинцю в крові. Безпечним рівнем свинцю в крові вважається (0.2 – 0.8)·10-4% .

**Ртуть у навколишньому середовищі**

Крім свинцю найбільш повно у порівнянні з іншими елементами була вивчена ртуть. Вміст ртуті **Hg** в навколишньому середовищі складає лише 1·10-4 %, проте вона зручна для видобутку, тому що концентрується в сульфідних осадах, головним чином у вигляді **HgS** – кіноварі. В цьому вигляді ртуть відносно нешкідлива, але атмосферні процеси і діяльність людини призвели до того, що **50 млн. т ртуті знаходиться в океані.** Природний винос у результаті ерозії складає **5000 т/рік,**  а потім додається ще стільки ж у результаті людської діяльності. Спочатку ртуть потрапляє до навколишнього середовища у вигляді двовалентного іона **Hg2+ ,** взаємодіє з органічними речовинами, утворюючи **→ (CH3 Hg)+** - метилртуть і **CH3-Hg-CH3 –** диметилртуть. Диметилртуть стабільна при високих значеннях рН, але дисоціює на метилртуть **(CH3 Hg)+** - при низьких рН. Метилртуть розчинна, вона швидко засвоюється водними організмами і за харчовим ланцюгом потрапляє до організму людини.

Тільки в 50-х роках 20 сторіччя була відзначена величезна токсичність ртуті для людини.

**Токсичність ртуті. Хвороба Мінамата**

Вперше хвороба була виявлена й описана в 1956 році в Японії у рибалок, які вели промисел у бухті затоки Мінамата.

Причиною виникнення захворювання послужив тривалий скид ртуті у воду затоки Мінамата хімічним концерном Chisso в першій половині XX століття.

**Хвороба Мінамата, що призводить до паралічу, глухоти та смерті людей і тварин, з’явилася з-за вживання риби і інших морепродуктів, отруєних ртуттю.**

Цікаво, що в забрудненій воді ртуті містилося не більше 0,68 мг/л. Однак в організмі глибоководних мешканців моря вона перетворювалася в небезпечну сполуку — метилртуть, яка до того ж має властивість накопичуватися. Тому її концентрація в тканинах організмів зростає відповідно до їх положення в харчовому ланцюжку. Якщо отруєна риба містить 8-36 мг/кг, то в устрицях кількість речовини досягає 85 мг/кг. Чим більша риба, тим більше в ній ртуті. Ще більше її сполук міститься в хижій рибі, яка живиться іншими мешканцями моря. Людина знаходиться на вершині харчової піраміди — адже вона живиться устрицями і рибою. Відповідно, концентрація ртуті в організмі людей ще вище.

Хвороба викликає порушення центральної нервової системи, стає спадковою – відзначалися випадки народження дітей з ДЦП, атрофією кінцівок.

Світове виробництво ртуті складає 100 тис. т, з них використовуються:

* В виробництві хлору – 49%;
* У ртутних вимикачах ламп денного світла – 35%;
* у виробництві фарб – 7%;
* у виробництві пестицидів – 3,5%;
* у фармацевтичній галузі – 1,8%;
* У виробництві полімерних матеріалів – 1,8%;
* У інших галузях промисловості – 1,9%.

**Цикл ртуті у навколишньому середовищі**

 1

Споживані в їжу тварини

Земна кора

 2 3

Людина

Рослини

 8

 4 5 6 7

Дрібна риба

Планктон

Крупна риба

Вода

 9

Повітря

 10

 12

 11

Промисловість

1 – споживання людиною у їжу забруднених ртуттю тварин; 2 – адсорбція ртуті кореневою системою рослин; 3 – споживання людиною у їжу забруднених ртуттю рослинних харчових продуктів; 4 – проникнення ртуті у воду внаслідок вулканічної діяльності; 5 – поглинання ртуті планктоном; 6 – поглинання планктона дрібною рибою; 7 – поглинання крупною рибою дрібної риби (концентрація ртуті збільшується); 8 – споживання в їжу крупної риби, що містить ртуть; 9 – рівновага між вмістом ртуті у воді і в повітрі;

10 – проникнення ртуті в повітря внаслідок вулканічної діяльності;

11 – проникнення в повітря ртутьвміщуючих відходів промислових підприємств; 12 - проникнення в природні води ртутьвміщуючих відходів промислових підприємств

**Важкі метали**

**Кадмій і цинк**

Магматичні породи містять 0,13·10-4% Cd і 80·10-4% Zn

Таблиця 14.1

Поширення кадмію і цинку в природі і промислових процесах

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Сфера поширення, одиниці виміру | Кадмій | Цинк  |
| Вміст в океані, % | 0.1\*10-7 | 2\*10-7 |
| Вміст в грунтах,% | 4.5\*10-4 | 50\*10-4 |
| Природний рівень у повітрі, % | Близько 0,002 | Більш 0,3 |
| Виробництво у світі, т | 20 000 | 7 000 000 |

 Хвороба ітай-ітай вперше була відмічена в1950 році в префектурі Тояма. Виникла внаслідок забруднення річки Дзиндзу відходами гірничорудної промисловості (вівся видобуток золота і срібла), що містять кадмій, призводить до остеомаляції і ниркової недостатності. Загальної думки щодо безпечного вмісту кадмію в їжі немає.

**Миш’як As**

Миш’як присутній в природі у вигляді сульфідів. Вміст в свинцево-цинкових концентратах – 1%. Леткий, легко потрапляє в атмосферу. Джерела забруднення – гербіциди, фунгіциди, щурячі отрути. За токсикологічними властивостями відноситься до накопичуваних отрут, які накопичуються і затримуються у ферментах. При хронічному отруєнні – втрата апетиту, шлунково-кишкові розлади, втрата ваги.

**Сурьма Sb**

Присутня разом з миш’яком в рудах, що містять сульфіди металів, має таку ж токсикологію як миш’як. Симптом ще один – зниження температури.

**Берилій Be**

Геохімія берилію подібна до геохімії алюмінію. Вміст в ґрунтах і гірських породах 4·10-4%. Симптоми берилієвого отруєння – пневмонія, берильоз, рак легень.

**Кобальт Co**

Не відноситься до особливо небезпечних елементів. Безпечна доза – 0,25 мг. Небезпечний для працівників сталеливарної промисловості – негативно впливає на вміст гемоглобіну в крові.

**Мідь Cu**

Мідь присутня в природі у вигляді сульфідів. Є важливим елементом живлення рослин. Сполуки міді можуть накопичуватися в організмі і викликати хронічне отруєння. Перший раз його прояви були помічені серед людей, які обприскували виноградники бордоською рідиною в 1969 році. У них стали розвиватися хвороби легень, а також цироз печінки, що свідчить про токсичність міді при регулярному надходженні в організм навіть в малих разових дозах.

Потрібно одразу звернути увагу на такі симптоми, як забарвлення рогівки ока і шкіри обличчя в жовто-коричневий або золотий колір, поява порушень мови і координації рухів, тремтіння рук, збій у роботі нирок (білок в сечі, уремія) і печінки, щоб негайно почати лікування.

У деяких людей (за статистикою в однієї людини на 30000) може виникнути спадкова хвороба Вільсона-Коновалова. Вона проявляється в тому, що печінка не виводить мідь в кров і жовч, і цей метал зберігається в тканинах печінки. При відсутності постійного лікування це призводить до подальшого розвитку цирозу печінки.

**Фтор F**

В природі знаходиться у вигляді плавикового шпату, CaF2. Фізіологічна активність фтору дуже висока. Має здатність відкладатися в кістках людини. Невелика кількість фтору в питній воді 1·10-4% зменшує ймовірність появи карієсу, але його надлишок може викликати пошкодження емалі на зубах у людей і тварин. Забруднення фтором – особлива проблема районів, розміщених поблизу заводів з виробництва алюмінію.

**Марганець (манган) Mn**

Має локальний вплив, небезпечний для тих, хто працює в гірничодобувній промисловості – присутність мангану у повітрі шкідливо впливає на організм людини, що виражається в прогресуючому розладі центральної нервової системи.

**Нікель Ni**

Застосовується у виробництві гальванічних елементів. Одним з найбільш серйозних забруднень нікелем є відхідні гази виробництва нікелю карбонільним методом. Вважається, що карбонільний нікель є в декілька разів більш токсичним, ніж монооксид нікелю. В легенях людини карбамід руйнується і вивільнений нікель осаджується на стінках альвеол. Величезні викиди нікелю супроводжують спалювання викопного палива, при цьому в атмосферу переходить 70 т нікелю щорічно. Нікель має канцерогенні властивості.

**Селен Se**

Селен більш отруйний, ніж миш’як, тому його дуже обмежено використовують у промисловості. Він леткий і швидко розсіюється в атмосфері. Максимальний рівень його безпечного вмісту у воді 1·10-6%

**Олово Sn**

Використовують в гальванотехніці, однак воно не становить серйозної шкоди для здоров’я людей. Доза, що викликає отруєння у людини складає 2-3 г, при цьому з’являються сильні болі, нудота.

**Ванадій V**

Ванадій є одним з компонентів нафти. Найбільш серйозне джерело забруднення – відходи від спалювання бензину і олив. Викликає кон’юнктивіти, фарингіти, безперервний кашель. Також відомо, що він взаємодіє з холестеролом.

**Зміна рівноваги мікроелементів і її вплив на навколишнє середовище**

Одним із наслідків аномального вмісту зазначених металів у н.с. є те, що при надлишку одного мікроелемента знизиться вміст інших важливих елементів і цей дисбаланс призведе до захворювання, викликаного дефіцитом якогось з елементів.

Вивченням співвідношення між вмістом мікроелементів в н.с. і числом захворювань займається наука епідеміологія.

Типовий випадок порушення балансу елементів виявлено у тварин при підвищеному вмісті цинку. Симптоми цинкового отруєння можуть бути пов’язані з анемією в результаті нестачі заліза. Іншим прикладом дисбалансу елементів є класичний випадок нестачі міді у великої рогатої худоби, обумовлений надзвичайно високим вмістом молібдену в ґрунті. Цинк і мідь відносяться до таких металів, обмін і поглинання яких тваринами і рослинами може часто порушуватися внаслідок збільшення вмісту інших елементів.

Цікавий приклад – співвідношення між кадмієм і цинком в нирках людини, порушення якого служить ознакою забруднення організму кадмієм. Несприятливий баланс елементів може бути змінений при введенні в організм хворого надлишкової кількості цинку, що призведе в результаті взаємного антагонізму цинку і кадмію до зменшення вмісту кадмію.

В даний час думки про перспективи забруднення нашої планети коливаються від вкрай песимістичних до надто оптимістичних. Однак в цьому діапазоні є і реалістичні думки, що вказують шляхи повного або часткового вирішення проблеми забруднення, якщо не зараз, то в недалекому майбутньому. Для того, щоб найти рішення необхідно чітко сформулювати проблему і намітити перспективи її вирішення. Зараз забруднення н.с. відбувається в результаті третинного розсіювання хімічних елементів із місць їх концентрування. Якщо важливі елементи будуть розсіяні по земній кулі, їх буде важко використовувати для потреб людини, тому що для вилучення їх із збіднених порід потрібна буде велика кількість енергії.

Для того, щоб намітити перспективи вирішення цієї проблеми, необхідно уточнити чому саме людська діяльність згубно впливає на довкілля. У роки, що передували промисловій революції, людина не становила загрози для навколишнього середовища, тому що була її складовою частиною.

Комонер увів поняття «індекса впливу на навколишнє середовище», яке вимірює ступінь впливу зовнішніх сил на екосистему, які руйнують цю систему.

Індекс впливу на навколишнє середовище І можна визначити як:

$$І=населення×\frac{економіка}{населення}×\frac{забруднення}{економіка} (14.1)$$

Перший член формули а) визначає число людей, другий член б)– продукцію, вироблену на душу населення, третій член в)– кількість забруднень на одиницю виробленої продукції.

Комонер провів розрахунки індексу впливу для тетраетилсвинцю у США у 20 столітті. Дані наведені в таблиці 14.3.

Таблиця 14.3

Вплив тетраетилсвинцю (ТЕС) на навколишнє середовище

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Фактори | 1946 р. | 1967 р. | 1967 р./1946 л | Збільшення, % |
| *а* Населення (США) | 140,7·106 | 197,9·106 | 1,41 | 41 |
| *б* $\frac{пробіг автомобілів, км}{населення}$ | 3171 | 6339 | 2,00 | 100 |
| *в* $\frac{кількість ТЕС, кг}{пробіг автомобілів, км}$ | 85·10-6 | 178·10-6 | 2,1 | 110 |
| Загальний показник індексу впливу І=а·б·в | 37,9·106 | 233,3·106 | 5,89 | 589 |

Тобто ми бачимо збільшення індексу впливу майже у 5 разів за 20 років. Масштаби забруднення довкілля свинцем набули таких розмірів, що зараз відмовились від застосування тетраетил та тетраметилсвинцю у якості антидетонаторів для бензинів.

**Але для Au - золота і Ag – срібла** маємо іншу картину. Вони майже у повному об’ємі повертаються у виробничий процес і не розсіюються в н.с., викликаючи його забруднення.