

## Лекція 9

### Вплив геохімічних полів на живі організми і людину

В залежності від рівнів вмістів елементів та структури геохімічні поля можуть формувати обстановки що суттєво відрізняються від нормативних і обумовлюють патогенез живих організмів. Такі рівні концентрацій речовин в довкіллі прийнято називати патогенними геохімічними аномаліями і їх виявлення, безумовно, є одним з основних завдань екологічної геохімії. Адже наявність тих чи інших ендемічних захворювань часто пояснюються саме існуванням природних і техногенних геохімічних аномалій.

Зокрема:

- ендемічний зоб обумовлений низьким вмістом йоду в навколишньому середовищі;
- підвищений рівень серцево-судинних захворювань у частопов'язаний з вживанням питної води з низьким вмістом іонів Са та Mg;
- нестача Са та Mg у питній воді та продуктах харчування призводи до збільшення всмоктування в організм і зростання токсичної дії важких металів, які “конкурують” з іонами Са і Mg у клітинах;
- виникнення судинних патологій залежить від співвідношення вмістів солей натрію, калію і кальцію в питній воді;
- флюороз та інші патологічні захворювання тканин зубів викликані дефіцитом або, навпаки, надлишком відносно нормативного для питної води фтору.

Для оцінки впливів поллютантів на організм найчастіше використовують гігієнічні нормативи – граничні допустимі концентрації (ГДК). ГДК є максимальним вмістом шкідливої речовини у природному об'єкті або продукції, який за обумовлений період не впливає на стан здоров'я людини чи інших організмів. За величиною ГДК забруднюючі речовини поділяються на 4 класи небезпеки: I) As, Cd, Hg, Se, Pb, F, Zn, бензопірен, озон тощо; II) кислоти, луги, фенол; III) В, Со, Ni, Мо, Cu, Sb, Cr, толуол, метиловий спирт і т.д.; IV) Ва, V, W, Mn, Sr, бензин, ацетон тощо.

Відмінність (більш як на порядок) інтенсивності процесів поглинання елементів організмами з газової, рідкої та твердої фази обумовлює одночасне існування ГДК для атмосфери, води питної, водойм рибогосподарського призначення, ґрунтів тощо. ГДК визначають для окремих хімічних елементів та з'єднань, більш того, величини ГДК залежать від умов середовища. Так, для кадмію і свинцю залежність між лужністю ґрунтів і ГДК майже лінійна. Відтак, ГДК слід визначати для певних геохімічних обстановок.

Водночас, завжди співіснує кілька значень ГДК одного і того ж елемента в тому ж компоненті довкілля. Так ГДК робочої зони – є такою концепцією

нтрацією, яка при щоденній роботі протягом 8 годин (не більш як 40 годин на тиждень) за весь час трудового стажу не може викликати професійних захворювань або розладів у стані здоров'я(що визначаються сучасними методами), як у процесі праці так і у віддалені строки життя наступних поколінь. Аналогічні параметри ГДК для житлової забудови зазвичай значно нижчі, оскільки розраховуються на перебування людини впродовж 24 годин на добу і 7 днів на тиждень.

Неуніверсальність і недостатність показника ГДК ілюструє той факт що розвиток патологічних відхилень можливий як за умов надлишку, так і за умов дефіциту елементів, а також за дисбалансу вмісту окремих елементів (Sr/Ca, Ca/P тощо). За теорією порогових концентрацій В.В.Ковальського дія хімічних елементів на організм визначається інтервалом концентрацій, при яких можлива нормальна реакція обмінних процесів, обумовлена адаптивними можливостями організмів зафіксованими в генотипі. Будьякий організм може регулювати свої функції тільки в певних межах змін параметрів довкілля, недосягнення чи перевищення відповідних порогових меж порушує функції саморегуляції.

За межами нормального інтервалу концентрацій хімічних елементів виникають мутації, які можуть закріплюватись на генетичному рівні, формуючи нові сорти("селенові", "цинкові"), породи і, навіть, види. Вже це підкреслює важливість мікроелементів для організмів. Поглинені організмом метали можуть виступати в ролі ферментних активаторів або інгібіторів (Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Hg, Re, Cs, Li, La, Al тощо). Іони кальцію не тільки входять до складу кісткових і сполучних тканин, але й активують ферменти, беруть участь в передачі нервових імпульсів і регулюють проникність клітинних мембран. Залізо, мідь, магній і марганець необхідні для утворення еритроцитів тощо.

Водночас, вважається, що якщо видобуток певного елемента випереджує його природні темпи переносу в біогеохімічному циклі в 10 разів і більше, то такий елемент повинен розглядатися, як забруднювач. Для багатьох металів ця норма вже перевищена в 15-20 і більше разів. Так, техногенна частка міді й цинку в атмосфері складає вже 75%, кадмію і ртуті— 50%, нікелю— 30%, кобальту— 10%. Найбільш висока емісія до атмосфери характерна для свинцю— до 80%.

Особливо небезпечним є забруднення навколишнього середовища важкими металами, які відіграють в біохімічних процесах подвійну роль – з одного боку, вони необхідні для нормального протікання фізіологічних процесів, а з іншого— є токсичними при підвищених концентраціях. Рухомі форми важких металів взаємодіють з широким переліком ферментів, пригнічуючи їх активність.

Вплив важких металів на живі організми сильно залежить від специфічності міграційних форм і внеску кожної з них в загальну концентрацію металу в екосистемі. Для розуміння міграційних процесів і для оцінки токсичності важких металів недостатньо визначити лише їх валовий вміст. Необхідно диференціювати форми металів в залежності від хімічного

складу і фізичної структури: окислені, відновлені, метиловані, хелатовані тощо. Найбільшу небезпеку являють собою лабільні форми, які характеризуються високою біохімічною активністю й накопичуються і біологічних середовищах. За чутливістю до них тварин і людини, метали можна розташувати в наступний приблизний ряд:

Hg>Cu>Zn>Ni>Pb>Cd>Cr>Sn>Fe>Mn>Al.

Порядок в даному ряду може змінюватись в залежності від конкталів в залежності від хімічного складу і фізичної структури: окислені, відновлені, метиловані, хелатовані тощо. Найбільшу небезпеку являють собою лабільні форми, які характеризуються високою біохімічною активністю й накопичуються і біологічних середовищах. За чутливістю до них тварин і людини, метали можна розташувати в наступний приблизний ряд:

Hg>Cu>Zn>Ni>Pb>Cd>Cr>Sn>Fe>Mn>Al.

Порядок в даному ряду може змінюватись в залежності від конкретної форми з'єднань. В загальному випадку токсичність неорганічних з'єднань зменшується в ряду:

нітрати> хлориди> броміди> ацетати> йодиди> перхлорати> сульфати> фосфати> карбонати> фториди> гідроксиди> оксиди.

Важкі метали проявляють широкий токсичний вплив. Деякі з них, наприклад свинець, справляють яскраво виражений вплив на більшість органів, тоді, як інші– кадмій– мають більш обмежену область токсичної дії. Для кожного металу існує свій механізм токсичного впливу, обумовлений конкуренцією між необхідними і токсичними металами, а також особливостями комплексоутворення в місцях зв'язування в білкових молекулах.

Слід зазначити, що живі організми мають певні механізми деінтоксикації по відношенню до важких металів. Так, у відповідь на токсичну дію іонів свинцю, кадмію і ртуті, печінка й нирки людини збільшують синтез металотіонінів– низькомолекулярних білків, до складу яких входить цистеїн. Високий вміст в останньому SH-груп забезпечує зв'язування іонів металів у стійкі комплексні сполуки.

Особливістю металів, як забруднювачів є те, що на відміну від органічних забруднюючих речовин, які піддаються процесам розкладу, метали здатні лише до перерозподілу. Метали – токсиканти в різних формах здатні забруднювати всі три області біосфери– повітря, воду і ґрунт. В атмосфері важкі метали присутні у формі органічних та неорганічних сполук у вигляді пилу й аерозолів, а також в газоподібній формі(ртуть). Основні механізми виведення важких металів з атмосфери– вимивання з осадками і осадження на підстилаючу поверхню. У водних середовищах важкі метали присутні в трьох формах: підвішеній, колоїдній і розчинній.

Остання представлена вільними іонами й розчинними комплексними сполуками з органічними та неорганічними лігандами. Сорбція металів донними відкладами залежить від особливостей складу й вмісту органічної речовини. Рівні вмістів важких металів в ґрунтах залежать від окис-лювальної - відновних та кислотно-лужних властивостей, воднотеплового режиму та геохімічного фону. Зазвичай, зі збільшенням кислотності ґрунтів, рухливість елементів зростає, що призводить й до зростання токсичності, яка на кислих ґрунтах завжди вища, ніж на нейтральних і лужних.

Домінуючими формами знаходження важких металів в ґрунтах є водорозчинна, іонообмінна та неміцно адсорбована. Мала рухомість важких металів у більшості ґрунтів дозволяє очищати територію видаленням забрудненого шару. Видалення металів із застосуванням хелатоутворюючих реагентів створює потенційну небезпеку забруднення підземних вод. Ефективним засобом зниження концентрації рухомих форм важких металів є вапнування кислих ґрунтів з метою збільшення лужності.

Вплив важких металів на живий організм залежить від присутності інших важких металів. Можливі типи взаємодій: адитивність, синергізм, антисинергізм і антагонізм. Так, суміш цинку та міді є в п'ять разів більш токсичною, ніж можна передбачати, сумуючи їх дію як окремих елементів. Токсичність свинцю посилюється дефіцитом кальцію, а літійу – дефіцитом натрію. Цинк і кадмій діють адитивно. Кальцій і стронцій, берилій та магній є антагоністичними парами.

Оскільки одним з основних шляхів надходження токсикантів в організм людини є трофічний, то небезпека для здоров'я людини посилюється у випадку вживання їжі приготовленої з організмів що адаптувалися до підвищених вмістів забруднювачів в середовищі.

Одним з найнебезпечніших для здоров'я металів є ртуть. Її роль в біосфері зросла виключно в результаті діяльності людини – потік ртуті в атмосферу лише завдяки розробці покладів корисних копалин і викидів зріс на 60%. В водних системах ртуть присутня в елементній та іонній (хлориди) формах. Найтоксичнішою є метилова ртуть, яка формується при взаємодії іонів ртуті з коферментами бактерій. Джерелами ртуті є збагачувальні виробництва, ртутні батареї, барвники, люмінесцентні лампи (одна лампа містить близько 150 мг ртуті і здатна забруднити 500 тис. м повітря на рівні ГДК).

Виробництво і споживання свинцю є стабільно високим, його річний видобуток перевищує 30 млн. тон. Витрачається свинець переважно у виробництві акумуляторних батарей, тетраетилсвинцю та тетраметилсвинцю, а також у будівництві й електротехніці. Металевий свинець при взаємодії з киснем і водою окисляється до гідроокису, який лужних середовищах формує розчинні плумбіти:  $Pb(OH)_2 + OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + H_2O$ .

При насиченні вод вуглекислим газом утворюються добре розчинні гідрокарбонати. Інтенсивність сорбції-десорбції залежить від вмісту

органічних речовин і властивостей середовища – за відсутності розчинних комплексоутворюючих форм свинець повністю сорбується при  $pH > 6$ .

В атмосферних осадках фоновий вміст свинцю складає 1-50 мкг/л, досягаючи 1000 і більше мкг/л в промислових районах. В організм людини попадає з забрудненої атмосфери, з питною водою, при вживанні в їжу забруднених рослин і м'яса, а також при використанні глазурованого посуду. Не-органічні з'єднання свинцю є нефротоксикантами, порушують обмін речовин, провокують захворювання мозку, дезактивують ферменти, заміщують кальцій в кістках тощо. Органічні сполуки свинцю є ще більш токсичними.

Кадмій вважається ще токсичнішим за свинець і віднесений ВОЗ до числа найбільш небезпечних для здоров'я людини речовин. Щороку видобувається понад 20 тис. тон кадмію, який використовується в гальваніці, виробництві полімерів, пігментів, акумуляторів. Він виводиться дуже повільно, не більш як 0,1% отриманої дози за добу. Кадмій може заміщати цинк в біохімічних процесах, порушуючи їх нормальний перебіг. Отруєння кадмієм призводить до ураження ЦНС, дисфункції статевих органів, зміни тиску крові, утворення каменів в нирках, гострих кісткових болей тощо.

На сьогодні існують сотні органічних сполук які, нагадуючи природні (а відтак засвоюються організмом), все ж є небіодеградуєчими в організмі немає ферментів здатних їх розчепити. Ступінь впливу штучних хімічних з'єднань на довкілля залежить від їх рухливості і стійкості. Одними з найнебезпечніших є галогенорганічні сполуки (ДДТ, діоксини тощо), які не виводяться з сечею, оскільки більш розчинні в жирах, ніж у воді.

На сьогодні накопичились вже досить значні обсяги інформації про хвороби викликані аномальним геохімічним полем, одне з таких зведень наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Хвороби і синдроми біогеохімічної природи  
(за А.П.Авцином та ін., 1983)

Хвороби(синдроми)	Природні біогео хімічні аномалії Мономікроелементози
Алюмінієва хвороба	Надлишок Al
Арсеноз	Надлишок As
Молібденова подагра	Надлишок Mo
Нікелева екзема і нікелеві дерматози; хронічний токсикоз	Надлишок Ni
Сатурнізм(анемії, енцефалопатії)	Надлишок Pb
Селеноз(артрити, алопеція, ламкість нігтів)	Надлишок Se
Флюороз	Надлишок F

Хромовий токсикоз (дерматити, рак шкіри)	Надлишок Cr
Хромдефіцитний синдром	Дефіцит Cr
Цинкдефіцитний синдром	Дефіцит Zn
Полімікроелементози Зоб ендемічний	Дефіцит I; надлишок Mn і F за дефіциту Mo; надлишок Co за відносного дефіциту I
Карієс зубів	Дефіцит F; надлишок Mn за дисбалансу інших елементів
Хвороби сечового міхура	Надлишок Ca; надлишок Si за дефіциту Co, Mo, B, Zn
Остеохондистрофія	Надлишок Sr і Ca
Д-резистентний рахіт Селендефіцитна міокардіо-патія	Дефіцит Se за надлишку Co і дисбалансу інших елементів
Хвороба Кашина-Бека	Дефіцит Ca за надлишку Sr; надлишок P за дефіциту Ca і дисбалансу інших елементів