

Ртуть в водоемах: превращения и токсичность

Д.М.Жилин, И.В.Перминова

Порожденные деятельностью человека ксенобиотики, загрязняя окружающую среду, нарушают жизнедеятельность и отдельных организмов, и целых экосистем. Как оценить опасность того или иного вещества, что может служить критерием, превышение которого представляет реальную угрозу для экосистемы? Разработкой таких критериев занимаются во всем мире, уже созданы целые системы оценок экологической опасности химических соединений.

Давно существует одна из подобных систем и в нашей стране. Это предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ-загрязнителей в природной среде — воде, воздухе, почве. Устанавливаются такие концентрации, исходя из токсичности чистых индивидуальных веществ. Но в реальных экосистемах подавляющее большинство химических токсикантов вступает в многочисленные взаимодействия, поглощается организмами, сорбируется на взвешенных частицах и претерпевает другие превращения. В результате токсичность может как повыситься, так и понизиться. А следовательно, и минималь-

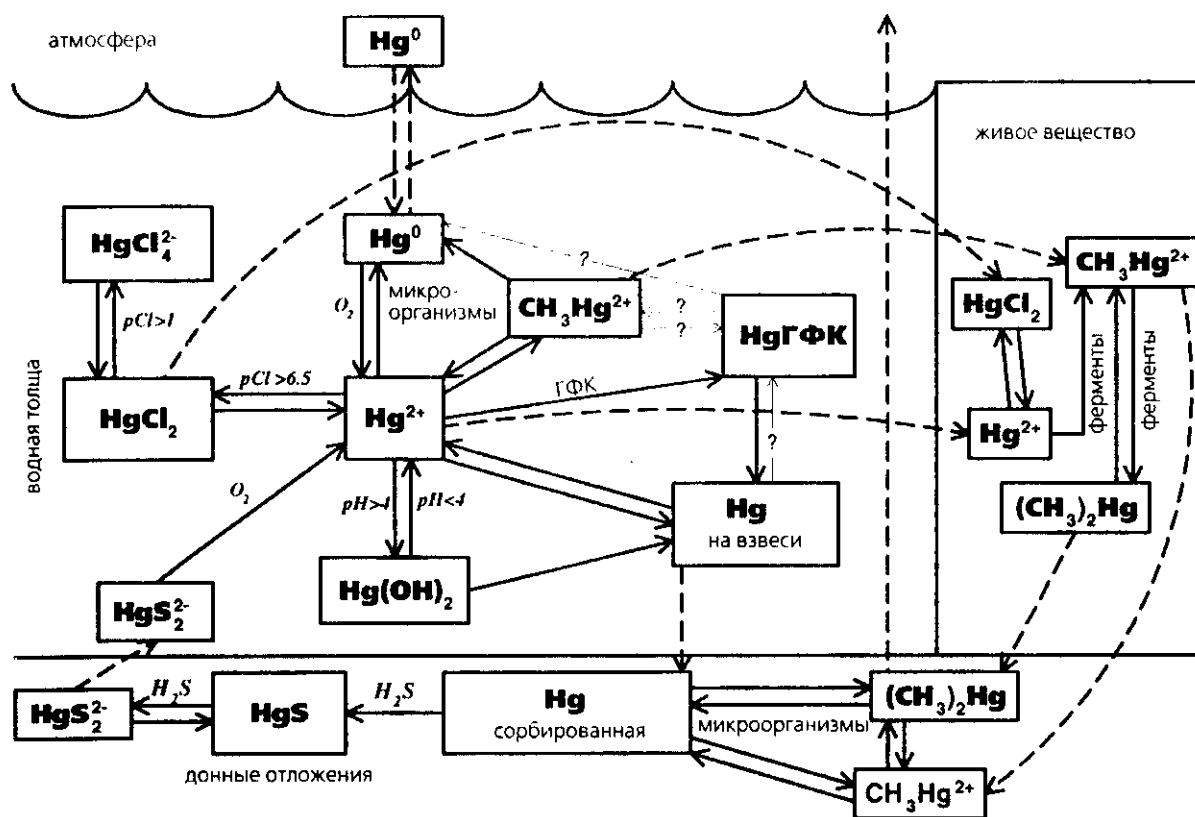


Денис Михайлович Жилин, кандидат химических наук, сотрудник химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Область научных интересов — химические превращения токсикантов в окружающей среде.



Ирина Васильевна Перминова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Занимается разработкой количественных методов исследования гумусовых кислот, чтобы установить связь между их строением и способностью связывать различные токсиканты.

© Д.М.Жилин, И.В.Перминова



Формы существования двухвалентной ртути в водных экосистемах. Сплошными стрелками обозначены переходы между соединениями, штриховыми — миграция между компонентами экосистемы, знаками вопроса — недоказанные переходы.

ное количество вещества, вызывающее нарушения в экосистеме, будет существенно отличаться от ПДК.

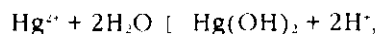
Значит, для расчета вредного воздействия экотоксиканта не обойтись без учета его превращений и преобладающих форм существования в водной, воздушной и почвенной средах. Мы попытались экспериментально выявить, в каких соединениях находится двухвалентная ртуть, попавшая в толщу вод, и чем определяется токсичность ртутных соединений — одних из опаснейших загрязнителей экосистем. О результатах наших опытов и пойдет речь.

Формы существования ртути

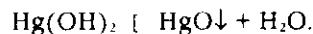
В водной толще могут существовать элементарная ртуть, ее неорганические и органические соединения, причем как в растворенном состоянии, так и в сорбированном на различных твердых частицах.

В превращениях ртути основную роль играет ион Hg^{2+} , хотя его концентрация в свободной форме, как правило, крайне низка. В отличие от катионов большинства других металлов ион Hg^{2+} устойчив только в сильноокислой среде ($pH < 3$). Поскольку природные воды обычно имеют нейтральную, слабоокислую или

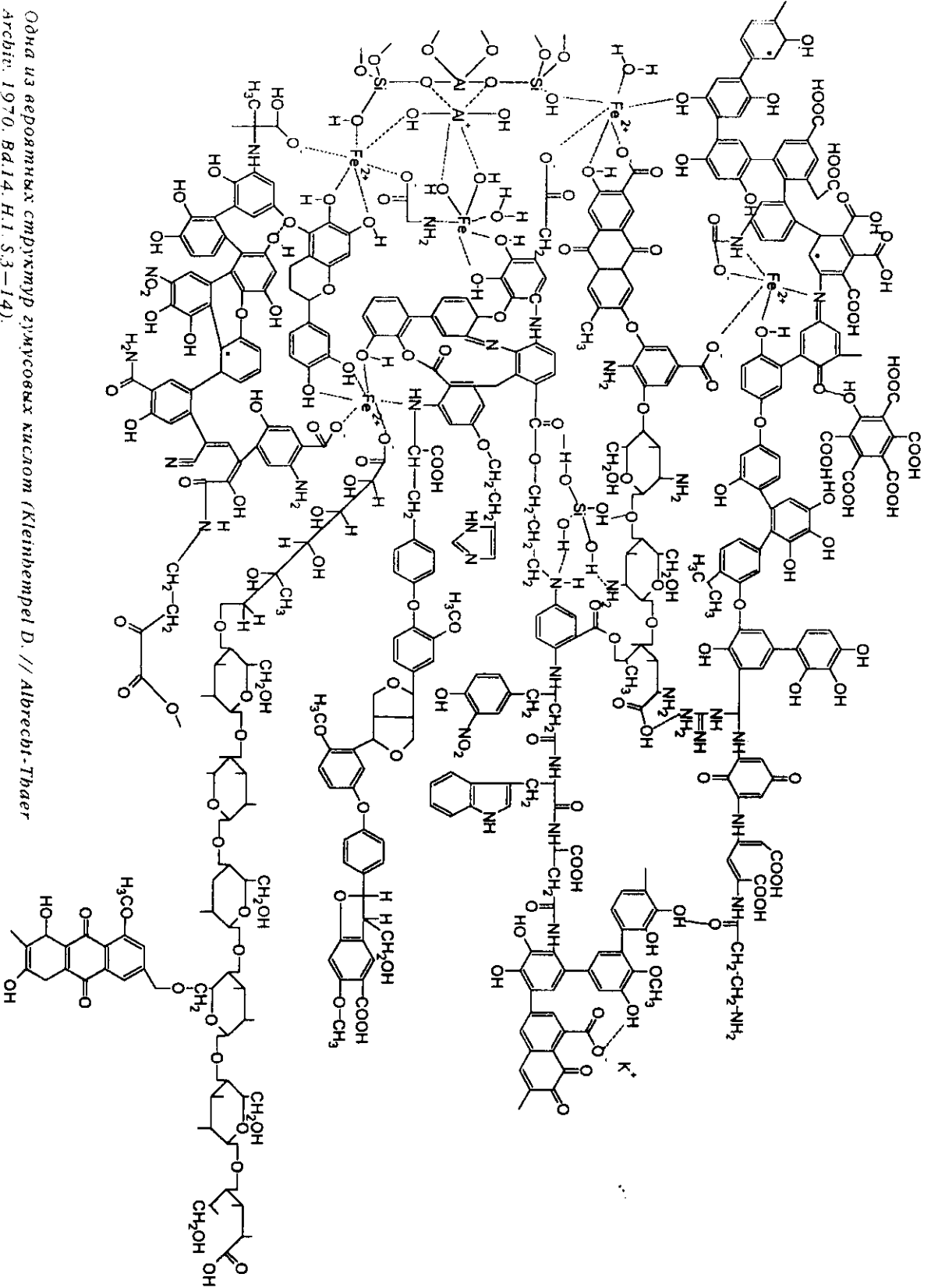
слабощелочную реакцию, он почти полностью (правда, обратимо) гидролизует с образованием электронейтрального гидроксида $Hg(OH)_2$:



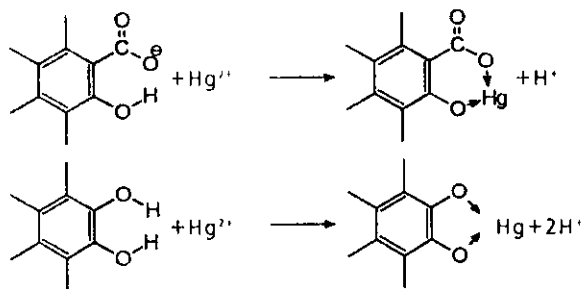
устойчивого только в очень разбавленных растворах. При высоких концентрациях ртути, на много порядков превышающих природные, это нестабильное соединение превращается в нерастворимый оксид:



Гораздо легче этот процесс протекает в присутствии твер-



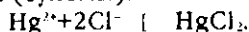
Одна из вероятных структур гуминовых кислот (Клейнбергел Д. // Альбессл-Тхаер
Архив. 1970. Вд.14. Н.1. С.3-14).



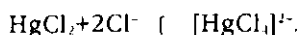
Связывание иона ртути салицилатными (вверху) и пирокатехиновыми фрагментами гумусовых кислот.

дых частиц: гидроксид сорбируется на них, и начинается кристаллизация оксида. Заметим, сорбция гидроксида на взвешенных частицах гораздо эффективнее, чем других форм ртути.

Кроме реакции гидролиза, Hg^{2+} может вступать во взаимодействие с ионами хлора, постоянными компонентами природной воды, и, если их содержание невелико, образовывать прочные электронейтральные молекулы хлорной ртути (сулемы):



Однако при высоких концентрациях Cl^- (например, в морской воде) хлорная ртуть продолжает взаимодействовать с этими ионами и появляется комплексный анион тетрахлормеркурата:



В природных водах присутствуют не только ионы хлора, но и еще один компонент, способный связывать Hg^{2+} . Это — гумусовые кислоты, весьма своеобразные вещества, время жизни которых исчисляется сотнями и тысячами лет. Именно эти кислоты окрашивают почвы и речные воды в коричневый цвет, а образуются они за счет разложе-

ния органических остатков, благодаря чему синтезируются многочисленные продукты случайных реакций. Естественный отбор наиболее устойчивых продуктов и определяет структуру гумусовых кислот, на первый взгляд хаотичную. Можно даже утверждать, что среди них не существует двух одинаковых молекул. Тем не менее их структурам присущи некоторые внутренние закономерности. Так, все гумусовые макромолекулы содержат ароматический углеродный скелет, обогащенный функциональными группами и алкильными радикалами; периферическую часть из углеводно-пептидных фрагментов и минеральную компоненту.

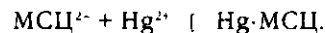
Общепринятый язык структурных формул мало подходит для гумусовых кислот. Их структурная формула — это некая «средняя молекула», которая в той или иной мере отражает химические свойства. Но даже и такие формулы разные авторы описывают по-своему.

Как бы то ни было, в составе гумусовых макромолекул имеются салицилатные, пирокатехиновые и другие фрагменты, способные прочно связывать ионы металлов с об-

разованием комплексных соединений — гуматов. Нередко именно за счет этого процесса в природных водах снижается токсичность тяжелых металлов, так как их гуматы не усваиваются организмами. К сожалению, столь ценное свойство гумусовых кислот весьма затруднительно описать количественно, а значит, и рассчитать снижение токсического действия металла в водной экосистеме.

Из-за отсутствия единой структурной формулы гумусовых кислот невозможно даже строго записать уравнение их реакции с ионами тяжелых металлов, стехиометрические коэффициенты будут различаться. Чтобы выйти из этого положения, гумусовую макромолекулу рассматривают в виде совокупности металлсвязывающих центров (МСЦ).

Тогда, зная их содержание, можно рассчитать константу равновесия, которая и будет представлять собой константу устойчивости гумата. Например, уравнение реакции с ионом ртути выглядит так:



По нашим данным, содержание ртутьсвязывающих центров в гумусовых кислотах различного происхождения колеблется от 0,9 до 3 ммоль/г (для пресных вод — в среднем 2,5 ммоль/г), а величины условных констант устойчивости гуматов ртути в нейтральной среде (т.е. без учета возможного протонирования металлсвязывающих центров) составляют $10^{14} - 10^{18}$.

Подытожим. В природных водоемах ртуть может существовать в виде нескольких растворимых соединений: неорганических — $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$ и $[HgCl_4]^{2-}$ — и органических (гуматов). Чтобы оценить общую токсичность ртути, нужно определить концентрацию и токсичность каждой формы.

Токсичность ртути в водоемах

Экологическую опасность ртути в природных водоемах мы определяли не прямо, а косвенно, воспользовавшись результатами своих экспериментов по влиянию сулемы и гидроксида ртути на хлореллу, а также цветностью вод и концентрациями ионов OH^- и Cl^- .

Мы уже упоминали, что токсичность ртути зависит от ее общей концентрации, распределения по формам существования и их ядовитости для организма. Для расчета распределения нужно знать концентрацию ионов OH^- , Cl^- и металлсвязывающих центров гумусовых кислот.

Чтобы получить первый параметр, достаточно измерить pH воды, поскольку $[\text{OH}^-] = 10^{14-\text{pH}}$. Содержание ионов хлора определяется легко. Что касается концентрации металлсвязывающих центров, то она устанавливается по цветности воды. Но сначала нужно найти соответствие между шкалой цветности и содержанием гумусовых кислот. Мы приняли, что 1 градус цветности соответствует 0.33 мг гумусовых кислот, содержащихся в литре воды, а 1 г этих кислот связывает 2.5 ммоль ртути.

Указанные параметры (pH, концентрация хлоридов и цветность), необходимые для расчета распределения

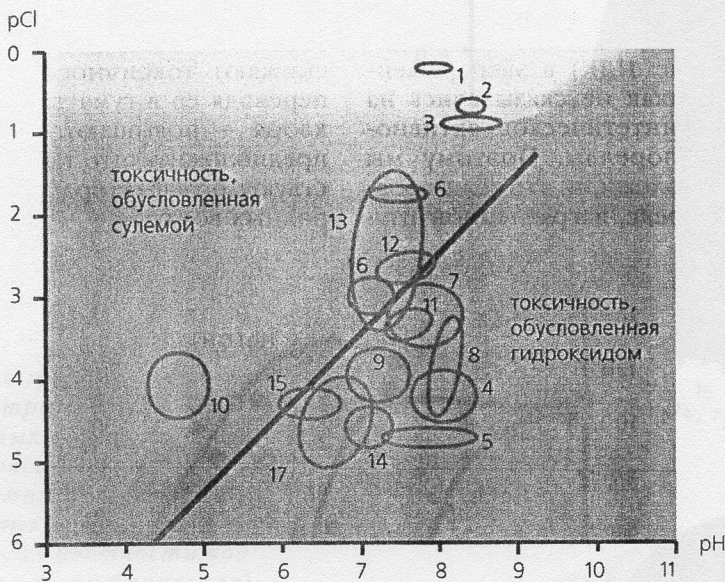
ртути по формам, определяются на всех станциях мониторинга состояния природных вод и сводятся в Государственный водный кадастр.

Сначала мы построили диаграмму распределения ртути между ее хлоридными и гидроксокомплексами в зависимости от pH и pCl (отрицательных логарифмов молярной концентрации ионов H^+ и Cl^- соответственно), а потом нанесли на нее эти же показатели, характерные для 17 разных водоемов и взятые из Государственного водного кадастра. Образование гуматов ртути при этом не учитывалось, так как соотношение HgCl_2 и $\text{Hg}(\text{OH})_2$ от концентрации гумусовых кислот не зависит.

В водоемах с низким содержанием Cl^- (а таких большинство), судя по расчетам, преобладает гидроксид ртути. В морских и океанских водах, где концентрация ионов Cl^- велика, ртуть находится преимущественно в форме аниона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. И наконец, в водах с относительно высоким уровнем хлоридов и низким pH содержится в основном HgCl_2 .

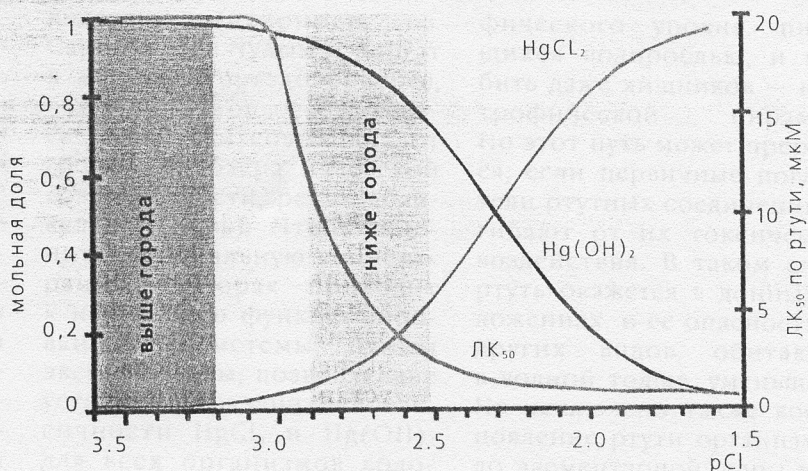
Как уже было сказано, это соединение примерно в 20 раз токсичнее по отношению к водоросли, чем $\text{Hg}(\text{OH})_2$, а значит, именно оно будет определять токсичность ртути в тех водоемах, где соотношение концентраций сулемы и гидроксида ртути превышает 1/20. В водах же с невысоким уровнем Cl^- экологически опасным становится гидроксид.

Заметим, что pH и pCl — величины непостоянные даже для одного и того же водоема в разные сезоны года. Наибольшие колебания бывают в реках с высоким весенним паводком и низкой летней меженью (например, р.Чулым), наименьшие — характерны для озер. А поскольку с химическим составом воды связано преобладание той или иной

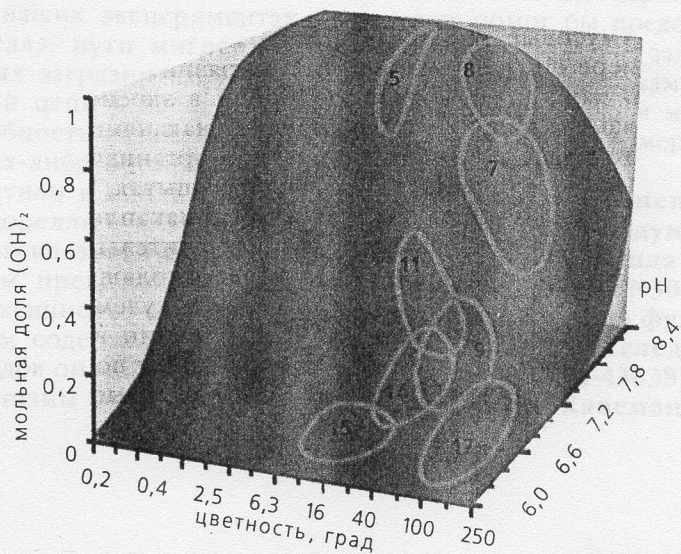
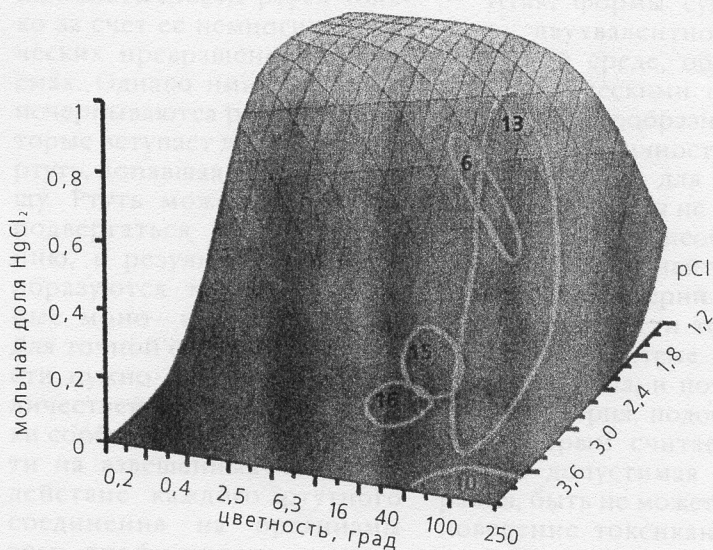


Распределение хлорида и гидроксида ртути в водоемах в зависимости от величин pCl и pH. 1 — Мировой океан; 2 — Азовское море; 3 — оз.Большие Чаны (Новосибирская обл.); 4 — Волга в верхнем течении; 5 — Байкал; 6 — оз.Сартлан (Новосибирская обл.); 7 — реки Черноземья; 8 — Кубань и другие реки северного склона Кавказа; 9 — Обь ниже Новосибирска; 10 — болотные озера Вязевской возвышенности; 11, 12 — Москва-река: выше городской черты (11) и ниже (12); 13 — реки Чулым и Каргат; 14 — оз.Телецкое; 15 — реки Забайкалья; 16 — р.Тула в черте Новосибирска; 17 — р.Кеть. В водах с высоким содержанием ионов хлора ртуть находится в виде малотоксичного тетрахлормеркурата; при низкой концентрации этих ионов преобладает умеренно токсичный гидроксид ртути, а в водоемах с промежуточными величинами pCl — ядовитая сулема.

Изменение концентраций хлорида и гидроксида ртути в Москве-реке. В ее водах, проходящих через город, увеличивается содержание ионов хлора и в результате наряду с гидроксидом ртути образуется некоторое количество сулемы. Судя по приведенной на графике кривой ЛК₅₀ (рассчитанной по фотосинтетической активности хлореллы), токсичность речной воды при этом возрастает примерно в 10 раз.



Влияние гумусовых кислот на концентрацию (указана в мольных долях) хлорида и гидроксида ртути в водоемах. Содержание гумусовых кислот выражено в градусах цветности вод (шкала логарифмическая); влияние кислот на $HgCl_2$ (вверху) приведено при разных значениях pCl , на $Hg(OH)_2$ — при разных величинах pH . Мольные доли этих соединений в присутствии гумусовых кислот уменьшаются, так как последние вступают в реакцию и с хлоридом, и с гидроксидом ртути и переводят их в безвредные гуматы. Нумерация водоемов та же, что на рисунке, помещенном на предыдущей странице.



формы ртути, то и токсичность может быть обусловлена разными ртутными соединениями. Например во время весеннего паводка в Чулыме она с большой вероятностью будет определяться менее опасным гидроксидом, а во время летней межени — сильно ядовитой сулемой. Следовательно, в этой реке одни и те же концентрации ртути летом проявят гораздо большую токсичность, чем в другое время года. Более того, если судить по экспериментам с хлореллой, токсичность ртути в водоемах с высоким pH будет на порядок меньше, чем с высоким содержанием ионов Cl⁻.

К сожалению, человек усугубляет действие ртути, загрязняя воды хлоридами, особенно в больших городах. Так, по данным Государственного водного кадастра, концентрация Cl⁻ в Москве-реке ниже черты столицы (возле Мячкова) в три—пять раз больше, чем около Звенигорода, находящегося выше по течению реки. Это приводит к тому, что перед Москвой в водах реки преобладает гидроксид, а за городом — хлорид ртути. В результате даже при неизменном количестве ртути токсичность ее отличается в несколько раз.

Практически во всех водоемах (даже с невысокой цветностью) гумусовые кислоты в равной мере снижают концентрацию как Hg(OH)₂, так и HgCl₂, связывая их в гуматы. В результате пропорционально уменьшается и опасность каждой формы. В зависимости от содержания гумусовых кислот разница в токсичности ртути в водоемах может составлять один-два порядка. Естественно, что загрязнение ртутью низкоцветных

водоемов (например, оз. Сартлан, рек Чулым и Каргат в межень) гораздо опаснее, чем тех, в которых содержится много гумусовых кислот (болотные озера Вязевской возвышенности, реки Забайкалья, р.Кеть). Чтобы оценить минимальную концентрацию, которая приводит к нарушению функционирования экосистемы, нужны эксперименты, позволяющие установить различие в токсичности HgCl₂ и Hg(OH)₂ для всех организмов водоема, а не только для упомянутой водоросли.

Мы рассмотрели изменения токсичности ртути только за счет ее немногих химических превращений в водоемах. Однако ими отнюдь не исчерпываются реакции, в которые вступает двухвалентная ртуть, попавшая в водную толщу. Ртуть может, например, подвергаться метилированию, в результате которого образуются крайне токсичные моно- и диметилртуть. Для точной оценки токсичности нужно знать многое: количественные характеристики сорбции разных форм ртути на взвешенных частицах; действие каждого ртутного соединения на организмы всех трофических уровней, а не только первого, к которому относится использованная в наших экспериментах хлорелла; пути миграции ртутных загрязнителей по пищевой цепи в экосистеме; способность накапливаться в каких-либо организмах. Мы заметили в опытах, что клетки хлореллы накапливают гидроксид значительно сильнее, чем превосходящую его по токсичности сулему. При низком содержании в воде хлоридов он может попасть в организмы более высокого тро-

фического уровня, питающихся водорослью, и погубить даже хищников — венец трофической пирамиды. Но этот путь может прерваться, если первичные поглотители ртутных соединений погибают от их токсического воздействия. В таком случае ртуть окажется в донных отложениях, и ее опасность для других видов, обитающих в водной толще, уменьшится. Не исключено также восстановление ртути организмами до элементарной, пары которой выводятся в атмосферу. Это явление мы наблюдали в экспериментах.

Итак, формы существования двухвалентной ртути в водной среде, обусловленные химическими превращениями, многообразны, неодинаковы и токсичность ртутных загрязнителей для организмов. Наши опыты не претендуют на полноту, необходимую для того, чтобы найти количественный критерий экологической опасности токсиканта в любой экосистеме. Каждая из них уникальна, и потому единого критерия, подобного тому, которым считается предельно допустимая концентрация, быть не может. И все же поведение токсиканта в той или иной экосистеме, исходя из ее свойств, подчиняется основным закономерностям. Их учет помог бы предотвратить пагубное действие загрязнителя на биоту. Как нам кажется, для ртутных форм мы нашли некоторые закономерности.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (проекты NBN000, NBN300), Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-04-43838) и Фонда Роберта Хавеманна. ■