

УДК 546. 79

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО МЫШЬЯКА
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ**

Д.В. Ясногор,
А.А. Кляшторная,
Е.Ю. Ван

На сегодняшний день проблема определения мышьяка в компонентах окружающей среды (ОС) является актуальной, так как данный элемент входит в состав многих минералов и является естественным компонентом природной системы.

Другой способ попадания мышьяка в ОС – это добыча и последующая переработка полиметаллических руд, где в качестве побочного продукта образуется летучий оксид As_2O_3 под названием «белый мышьяк». При технологических переделах руд цветных металлов, упорного золота и др. мышьяксодержащих руд сохраняется тенденция вывода мышьяка из технологического процесса в отходы в виде твёрдых соединений. Отходы от переработки в большинстве случаев захораниваются в специально оборудованных отвалах, что приводит к нарушению динамического равновесия кругооборота мышьяка в природе и заражению соединениями мышьяка территорий, расположенных вблизи размещения данных отвалов. [1].

Для стран Балтии и акватории Балтийского моря попадание мышьяка в ОС обусловлено также его использованием в качестве основного компонента в производстве химического оружия. Так, например, активные разработки отравляющих веществ (ОВ) на основе мышьяка велись в 1914-1918 годах. Широкий резонанс ОВ получили во время Второй мировой войны. А в 1945 году на военных судах через Балтийское море переплавлялось трофейное германское оружие, в том числе гильзы и снаряды, заряженные боевыми отравляющими веществами на основе мышьяка, такими как, люизит, адамсит и др. Тогда же в результате шторма, суда ушли на дно. [2]. Общее количество мышьяка, находящегося на дне Балтийского моря в послевоенных захоронениях, в пересчете на чистое вещество составляет 4320 т [3].

Опасность заключается в том, что с тех событий прошло уже более 70 лет, и сплав, из которого изготовлены гильзы и снаряды для хранения БОВ корродировал, следовательно производные мышьяка попадали в гидросферу, оседали в бентосе, заражали биоту.

В литературе, такими учёными как: Тиле, Гутцейт, Зангер, Блёт и др. описан ряд реакций открытия мышьяка в различных препаратах. Однако, несмотря на большой объем опубликованных работ в области определения мышьяка и его соединений, до сих пор еще мало публикаций и источников об обнаружении минимальных содержаний мышьяка в биоло-

гических объектах и накоплении его в различных органах и тканях живых организмов. [4].

В соответствии с ГОСТ 17.4.1.02 – 83 «Охрана природы. Почвы» [5] люизит и многие другие соединения мышьяка относятся к первому классу опасности. На сегодняшний день достаточно широко используются различные методы определения мышьяка в водоёмах и сточных водах. Однако оптимальные методы нахождения мышьяка в биологическом материале ещё до конца не отработаны и, в связи с этим возникает проблема выбора методики определения остаточного содержания мышьяка и его соединений в живых объектах Балтийского и других морей.

Для определения мышьяка используют высокочувствительные методы, которые имеют практическое значение, такие как: полярографические, фотометрические, титриметрические, рентгенофлуоресцентные, методы эмиссионного спектрального анализа, атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Мышьяк относят к условно эссенциальным, иммунотоксичным элементам. Известно, что мышьяк взаимодействуют с тиоловыми группами белков, глутатионом, цистеином, липоевой кислотой. Он оказывает влияние на окислительные процессы в митохондриях и принимает участие во многих других важных биохимических процессах. Токсичная доза для человека: 5 – 50 мг. Летальная доза для человека: 50 – 340 мг. [4].

Сам мышьяк относится к представителям "тиоловых ядов". То есть это те вещества, которые способны связываться с сульфидридными группами биологических молекул. Механизм токсичности мышьяка связан с нарушением обмена серы, селена и фосфора. Отравление мышьяком происходит при употреблении отравленной пищи и воды, вдыхании соединений мышьяка в виде пыли в производственных условиях, применении некоторых медикаментов. Органами-мишениями при избыточном содержании мышьяка в организме являются костный мозг, желудочно-кишечный тракт, кожа, легкие и почки. [6].

В России на сегодняшний день для природных вод приняты два значения ПДК по мышьяку. Для водных объектов хозяйственно – питьевого водоснабжения установлено 0,05 мг/л; для вод рыбохозяйственного назначения 0,01 мг/л. [7]. Нормативное содержание органических соединений мышьяка в морепродуктах, таких как креветки, крабы и рыба не должно превышать 5,0 мг/кг. Такие морепродукты и рыбу можно употреблять в пищу без риска для здоровья. Такие концентрации мышьяка быстро выводятся из организма.

Основные методы, которые применяют на практике для определения мышьяка это [8]:

1) Титриметрические методы анализа, используются для определения больших и средних концентраций. Данный метод имеет ряд преимуществ: для анализа необходимо небольшое количество мышьяка; экспрес-

сность и простота проведения. Недостатки метода: малая селективность, вследствие чего титриметрическое определение мышьяка, как правило, требует его предварительного выделения. Относительная средняя квадратичная ошибка результатов анализа составляет 0,1 – 0,5%;

2) Фотометрические методы анализа используются для определения малых концентраций. Преимущество данного анализа заключается в том, что фотометрический метод охватывает очень большой диапазон определяемых концентраций. Высокая чувствительность метода позволяет определить мышьяк в различных материалах при его содержании до $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7}\%$;

3) Полярографический метод используется для определения мышьяка во многих промышленных, природных объектах, а также в пищевых продуктах. Преимуществом данного метода является его высокая селективность, однако применение полярографии для определения мышьяка ограничено. Несмотря на многообразие анализируемых материалов, в большинстве методик общими являются три стадии анализа:

-окислительное растворение навески анализируемого материала с получением водного раствора мышьяка (V);

- восстановление мышьяка (V) до мышьяка (III) или выделение летучих соединений мышьяка и поглощение их полярографическим фоном;

-полярографическое определение.

4) Активно используется в последние годы рентгенофлуоресцентные методы анализа. Метод обладает рядом преимуществ таких как: высокая экспрессность и точность результатов. Точность достигается при использовании стандартных образцов, в которых другие элементы содержатся в тех же количествах. Недостатки метода заключаются в том, что по чувствительности рентгенофлуоресцентный метод уступает эмиссионному спектральному анализу и атомно-абсорбционной спектроскопии, поэтому для определения содержания мышьяка в малых количествах его предварительно концентрируют. Погрешность в пределе 5 – 10 %.

5) В настоящее время широко применяются методы эмиссионного спектрального анализа (АЭС). Существенным преимуществом метода является возможность одновременного определения большого числа элементов, а в зависимости от объекта анализа можно определять мышьяк в концентрациях $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-4}\%$ с относительной стандартной ошибкой определения 20 – 30%.

6) Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основывается на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе, за относительно короткое время. Преимущество метода – это высокая избирательность, чувствительность и экспрессность. Сравнение методик определения остаточного определения мышьяка приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение методик определения мышьяка.

Метод определения	Характеристика			
	Экспрессность	Селективность	Чувствительность	Примечание
Титrimетрические	Высокая	Малая	Высокая	Предварительное выделение элемента.
Фотометрические	Высокая	Высокая	Высокая	Определению мышьяка мешают кобальт, железо, селен.
Полярографический	Средняя	Высокая	Высокая	Предварительное выделение элемента.
Рентгенофлуоресцентные	Высокая	Высокая	Ниже среднего	Метод мало приспособлен для анализа жидких сред
АЭС	Высокая	Высокая	Высокая	Дорого
AAC	Высокая	Высокая	Высокая	Дорого

Несмотря на широкий спектр представленных методов, на сегодняшний день методика определения накопления остаточного мышьяка в живых организмах в Балтийском и других морей не отработана. Большое количество информации из различных источников не выявляет адаптированные методы и методики анализа, отвечающие заявленным требованиям.

Список литературы:

1. Кузгубекова Х., Исабаев С.М., Зиканова Т.А., Жинова Е.В., Жилина И.М., Танатарова Р.Т. Проблема захоронения мышьяксодержащих отходов производства цветных и благородных металлов. 2 Выпуск № 5(59) Май 2017, Химические науки.
2. <https://topwar.ru/33440-podvodnoe-kladische-himicheskogo-oruzhiya-otravlyaet-baltiyskoe-more.html>
3. Dumped chemical weapons in the sea : Options : A synopsis / Ed.: Egbert K. Duursma. - [Amsterdam], Cop. 1999. - VIII, 60 c.
4. В.С. Гамаюрова. Мышьяк в экологии и биологии. — М.: Наука, 1993.
5. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М. : ГосСтандарт, 1983.

6. До Тхи Зунг, А.А. Мех, Нгуен Ван Зунг, Нгуен Чунг Киен. Международная молодежная Школа-семинар «Геохимия живого вещества». Проблема накопления мышьяка в живых организмах во Вьетнаме 2013 г. 133с.
7. Курсков С. Н. Мышьяк в природных системах и его эссенциальность. 2010.
8. Шумилова М.А. Методы определения мышьяка в природных объектах. Вестн. Удм. ун-та. Сер. Физика. Химия. 2012 Вып. 4.