

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
Научный совет по проблемам геохимии  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований



МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
СИМПОЗИУМ

## РТУТЬ В БИОСФЕРЕ: ЭКОЛОГО- ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

7-9 сентября 2010 г.  
ГЕОХИ РАН



*Российская Академия Наук  
Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского  
Отдел биогеохимии и геоэкологии  
Лаборатория биогеохимии окружающей среды*

## **БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ И ДЕТОКСИКАЦИЯ РТУТИ**

В.В. Ермаков

# ПРОБЛЕМА

- Развитие исследований по биогеохимии ртути в России.
- Актуальность изучения биогеохимии ртути
- Прорыв в аналитической химии ртути и ее соединений.

## Рассматриваемые вопросы:

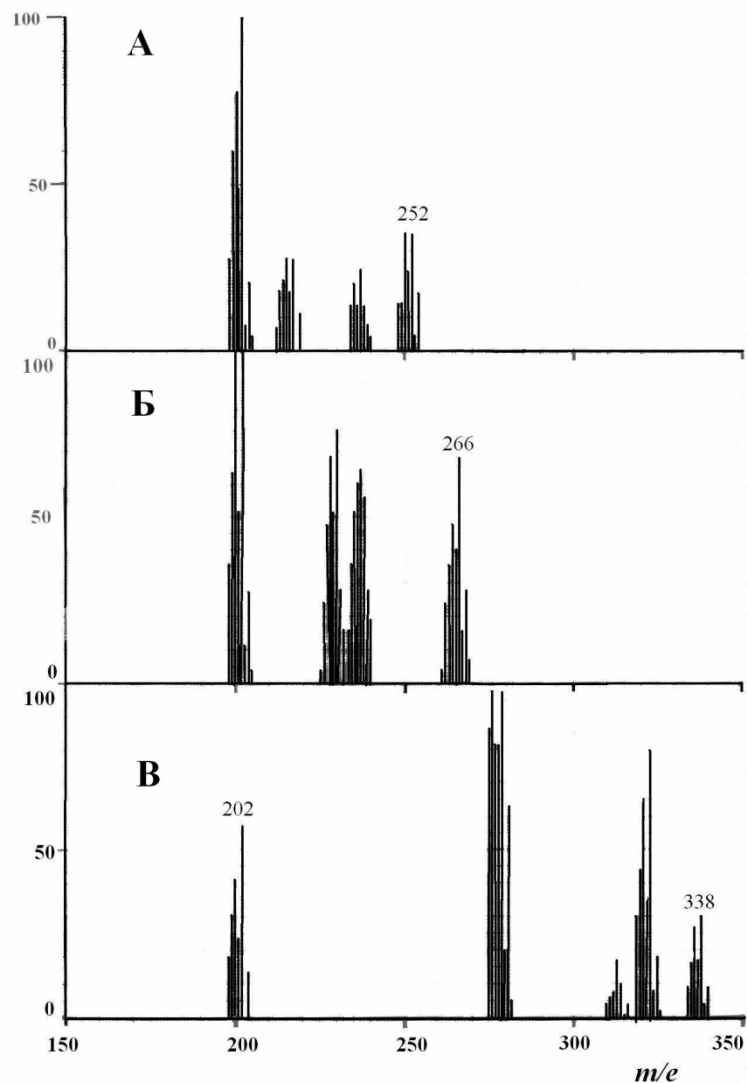
- Ртуть в основных блоках биосферы;
- Ртуть в организмах;
- Трансформация ртути до алкилпроизводных;
- Дезалкилирование соединений ртути;
- Детоксикация соединений ртути в организме животных из различных БГХ аномалий и провинций;
- Роль металлотioneинов в детоксикации ртути;

# Основные методы

- Атомно-абсорбционное определение общей ртути с нижней границей определения
- 1-2 мкг/кг
- Газохроматографическое определение метилмеркурхлорида (йодида), этилмеркурхлорида (йодида), метоксиэтилмеркурхлорида и фенилмеркурацетата

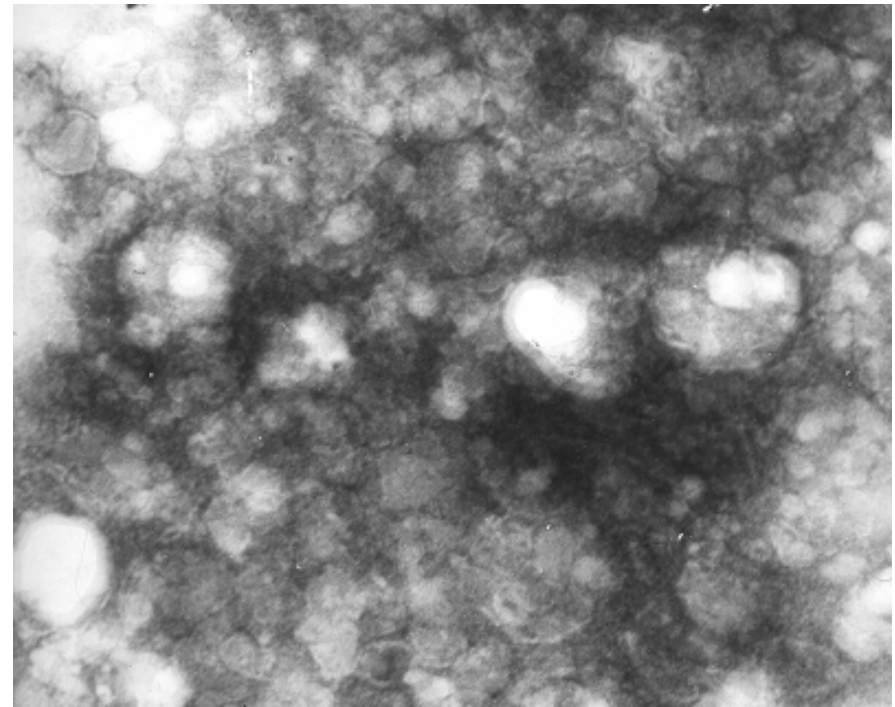
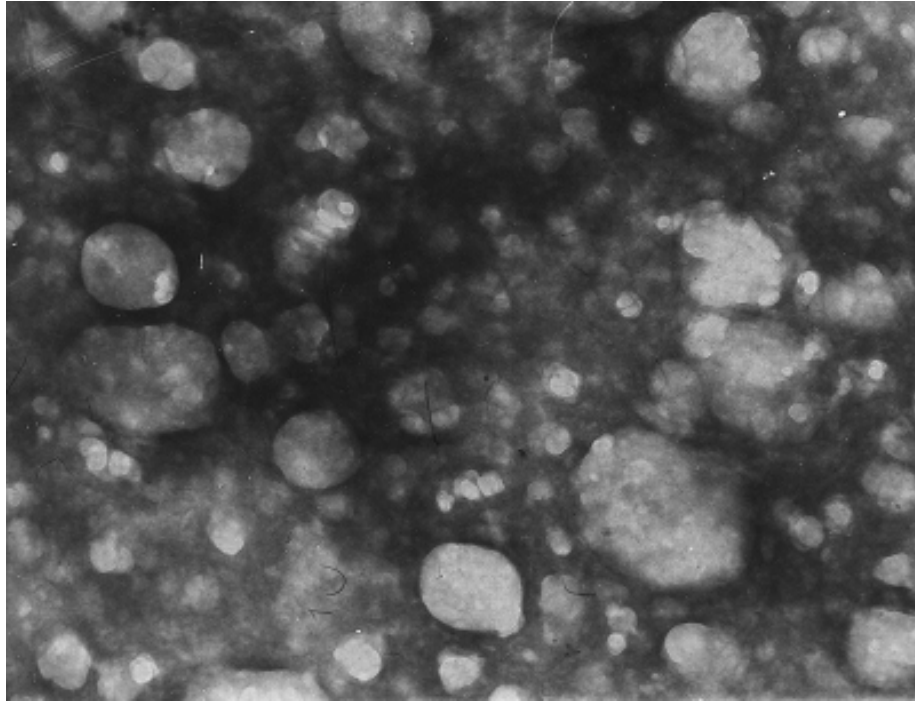
Ситовая хроматография, жидкость-жидкостное распределение, Электронная и молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия.

# Масс-спектры ртутьорганических соединений



- А – метилмеркурхлорид
- $\text{CH}_3\text{HgCl}$
- Б- этилмеркурхлорид
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$
- В – фенилмеркурацетат
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$

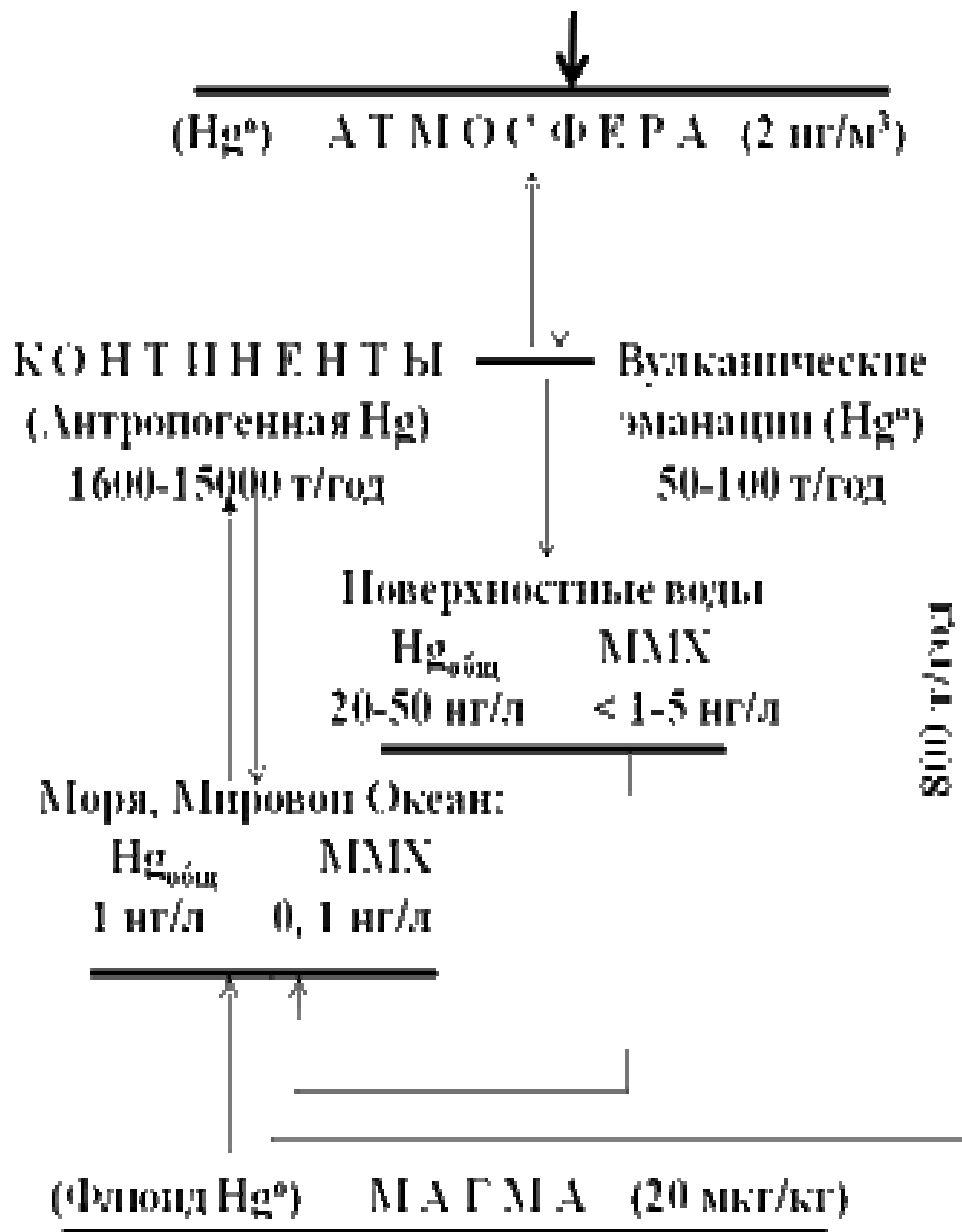
## Фракция микросом печени крыс



Электроннограммы суспензии фракции микросом печени крыс, выделенных осаждением солями (слева) и высокоскоростным центрифугированием, 105 000g). Сбелка 100 мкг/мл). Препараты обработаны фосфорновольфрамовой кислотой и уранил-ацетатом.

# БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ РТУТИ





Планетарный массообмен ртути включает основные процессы, протекающие между мантией и толщей осадочных пород, между корой выветривания и атмосферой, а также между океаническими, морскими, озерными, речными осадками, гидросферой и атмосферой. Практически на всех стадиях глобального цикла ртути движущей и регуляторной силой являются организмы.

Схема трансформации флюидного потока ртути в биосфере

Если учесть поступление в биосферу и Мировой океан флюидного потока элементной ртути и ее вулканических эманаций, а также неустойчивость алкилированных форм ртути в атмосфере (распад под влиянием УФ-излучения), то становится очевидным существенная доля  $\text{Hg}^0$  в общем потоке глобального биогеохимического цикла ртути. При этом в атмосфере могут присутствовать разнообразные молекулы ртути .

# Содержание общей ртути в организмах

Организмы	Hg, мкг/кг	Кб
Биомасса почвенных микроорганизмов	270-1770	4,1-34,6
Грибы	20-5000	1-100
Пресноводные растения	10-33	-
Водоросли	23-37	-
Травянистые растения	10-80	≤ 1-4
Листья и хвоя деревьев	8-26	≤ 1-3
Семена злаковых и масличных культур	4-12	≤ 1-1
Садовый слизень	142-220	-
Амфибии	33-230	-
Речные рыбы	12-150	0,5-5
Морские рыбы	30- 500	1,0-15
Водоплавающие птицы	11-743	-
Цыплята кур	10-110	-
Черный медведь	42-175	6-10
Котик	15-99	-
Органы и ткани человека	20-400	-
Органы и ткани домашних животных	3-80	-

## Грибы – аккумуляторы ртути, мкг/кг

300-5000



Гриб-зонтик,  
*Macrolepiota*  
*Procerata* (Fr.)  
Sing.

300-1500



Дождевик -  
*Lycoperdon*  
*perlatum*  
Pers.

500-700



Чесночник,  
*Marasmius*  
*scorodonius*  
(Fr.) Fr.

200-450

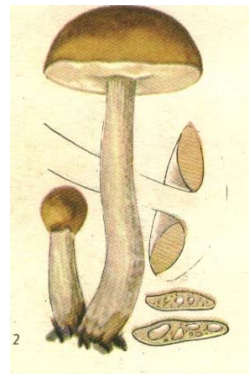


Опенок луговой,  
*Marasmius*  
*oreades*  
(Fr.) Fr.

150-380



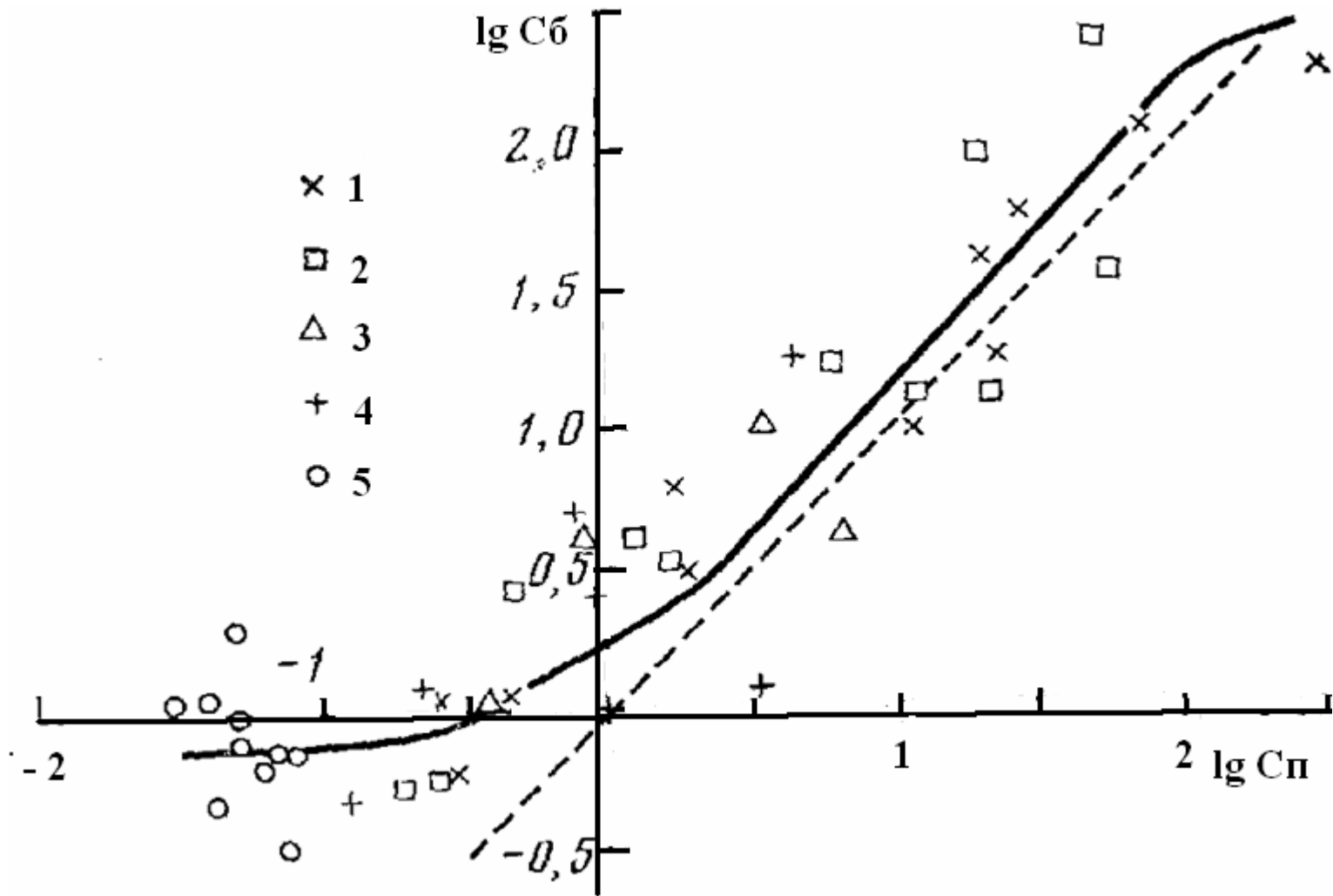
Польский гриб,  
*Boletus edulis*  
f. *quercicola*  
Vassilk.



Подберезовик -  
*Leccinum scabrum*  
(Fr.) , неаккумулятор Hg: 30-60 мкг/кг свежего вещества

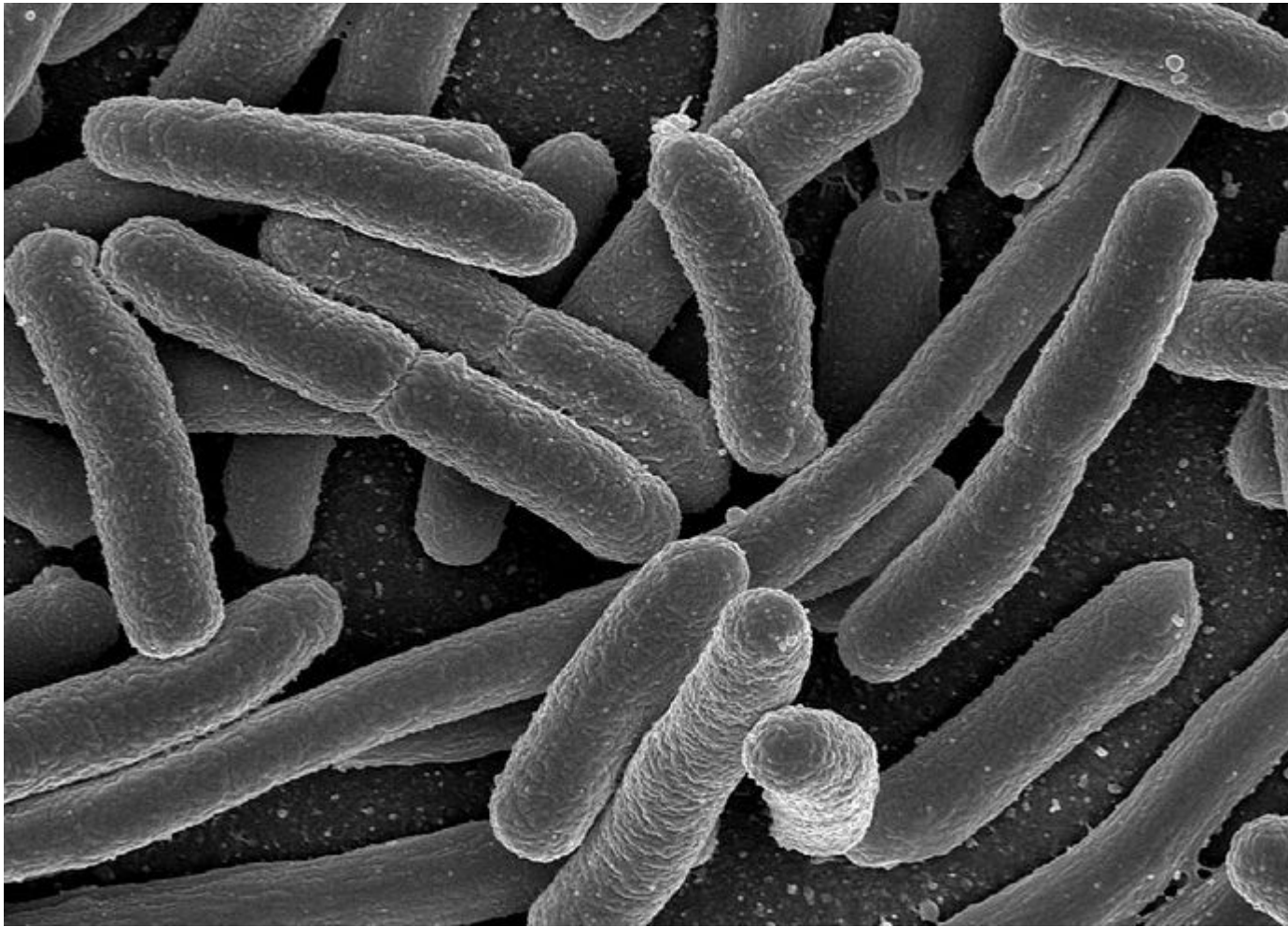


Шампиньоны –  
*Agaricus campestris*;  
Hg – 88-3500 мкг/кг свежего в-ва



Концентрирование ртути биомассой микроорганизмов, выращенных на почвенных средах.  $\lg C_b$  - логарифм концентрации ртути (мг/кг) в сухой биомассе,  $\lg C_p$  - логарифм концентрации ртути (мг/кг) в сухой почве. Участки отбора проб: 1, 2 - ртутно-сурьмяные, 3 - сурьмяный, 4 - ртутный, 5 - контрольный.

# БАКТЕРИИ



*Escherichia coli*

**При биомасса бактерий около 500 млрд т и средней концентрации ртути в сырой биомассе 0,05 мг/кг в прокариотах сосредоточено  $2,5 \times 10^6$  т металла.**

**Растения и животные, масса которых  $2,4 \times 10^{12}$  т, содержат ртути меньше –  $4,8 \times 10^4$  т.**

Масса ртути, вовлекаемая в биогеохимический цикл растениями различных биогеоценозов (кг/км<sup>2</sup>/год)

Тип биогеоценоза	Захват ртути биомассой
Моховая низко кустарниковая тундра	0,71
Хвойный северо-таежный лес	1,20
Суборь (смешанный лес с преобладанием сосны)	2,70
Суббореальные лиственные леса	5,00
Разнотравно-злаковые луга	8,30
Полынно-злаковая степь	2,40
Полынная полупустыня	0,60
Суборь (смешанный лес с преобладанием сосны), участие грибов	0,09-0,12



**Суточное потребление микроэлементов взрослыми немецкими особями при смешанном питании в зависимости от пола (M. Anke et al., 2001)**

Микроэлемент	Женщины		Мужчины		P	%
	S	X	X	S		
Al, мг/сутки	2,2	3,,2	3,1	1,9	< 0,01	97
Sr, мг/сутки	1,0	1,8	2,2	1,4	< 0,01	122
Rb, мг/сутки	0,73	1,6	1,7	0,76	< 0,05	106
Li, мкг/сутки	724	713	990	1069	< 0,01	139
Ba, мкг/сутки	230	490	570	360	< 0,001	116
As, мкг/сутки	153	107	162	241	< 0,05	151
Ti, мкг/сутки	53	80	90	79	< 0,001	112
Cr, мкг/сутки	31	61	84	55	< 0,001	138
Pb, мкг/сутки	21	23	24	20	> 0,05	104
V, мкг/сутки	15	11	33	35	< 0,001	300
Cd, мкг/сутки	4,4	7,1	8,8	5,1	< 0,001	124
<b>Hg, мкг/сутки</b>	<b>4,5</b>	<b>2,7</b>	<b>4,6</b>	<b>6,8</b>	<b>&gt; 0,05</b>	<b>170</b>
U, мкг/сутки	2,0	2,6	2,8	2,4	> 0,05	108

Бактериальная регуляция трансформации ртути, по-видимому, весьма существенна. Она контролируется соответствующими генами и зависит от концентрации ртути в среде обитания организмов. Однако эти процессы изучены недостаточно.

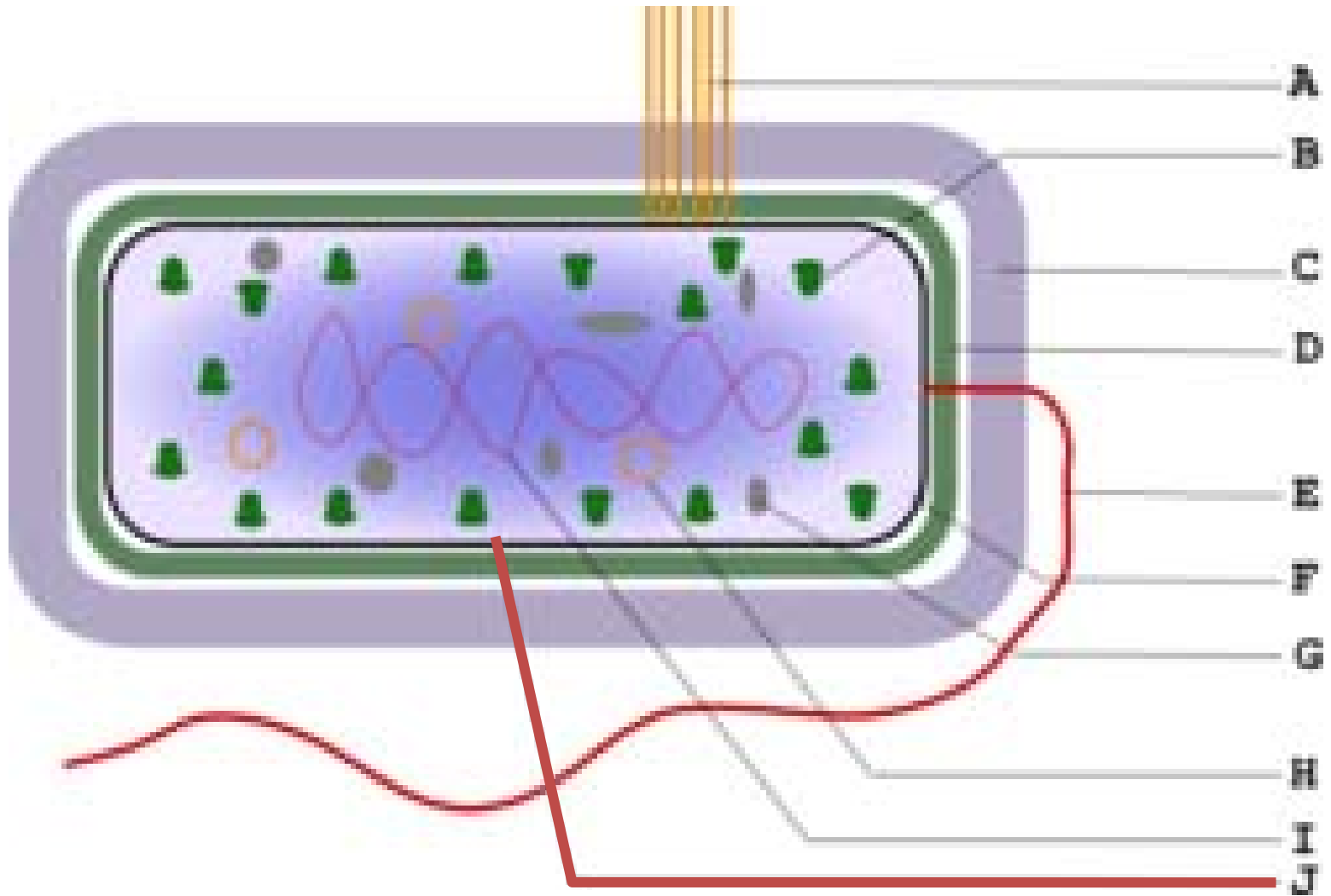


Схема строения грамположительной бактерии: А-[пили](#), В-[рибосомы](#), С-капсула, Д-слой пептидогликана, Е-жгутик, F-цитозоль, G-запасные вещества, H-плазмида, I-[нуклеоид](#), J-[цитоплазматическая мембрана](#)

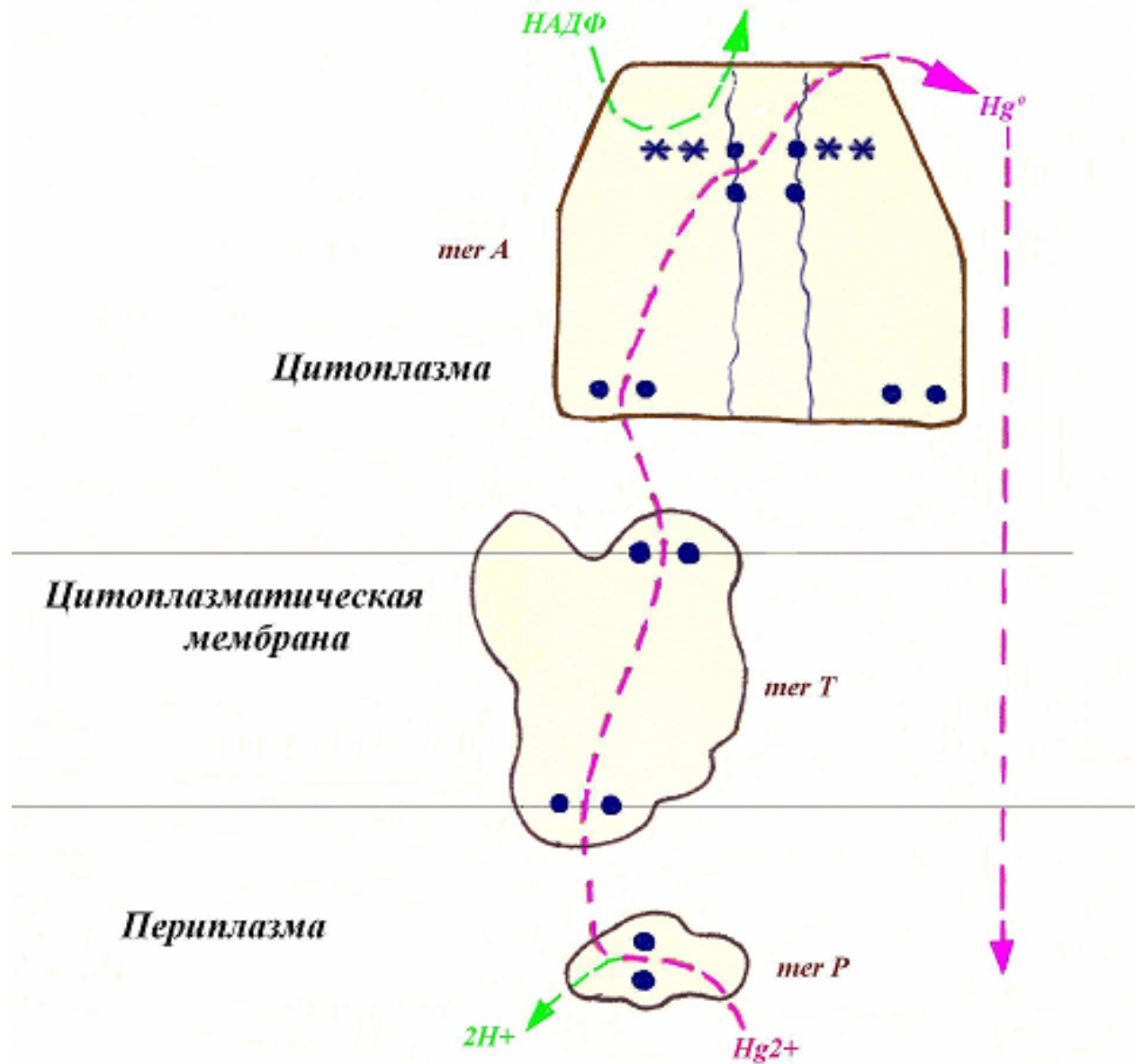


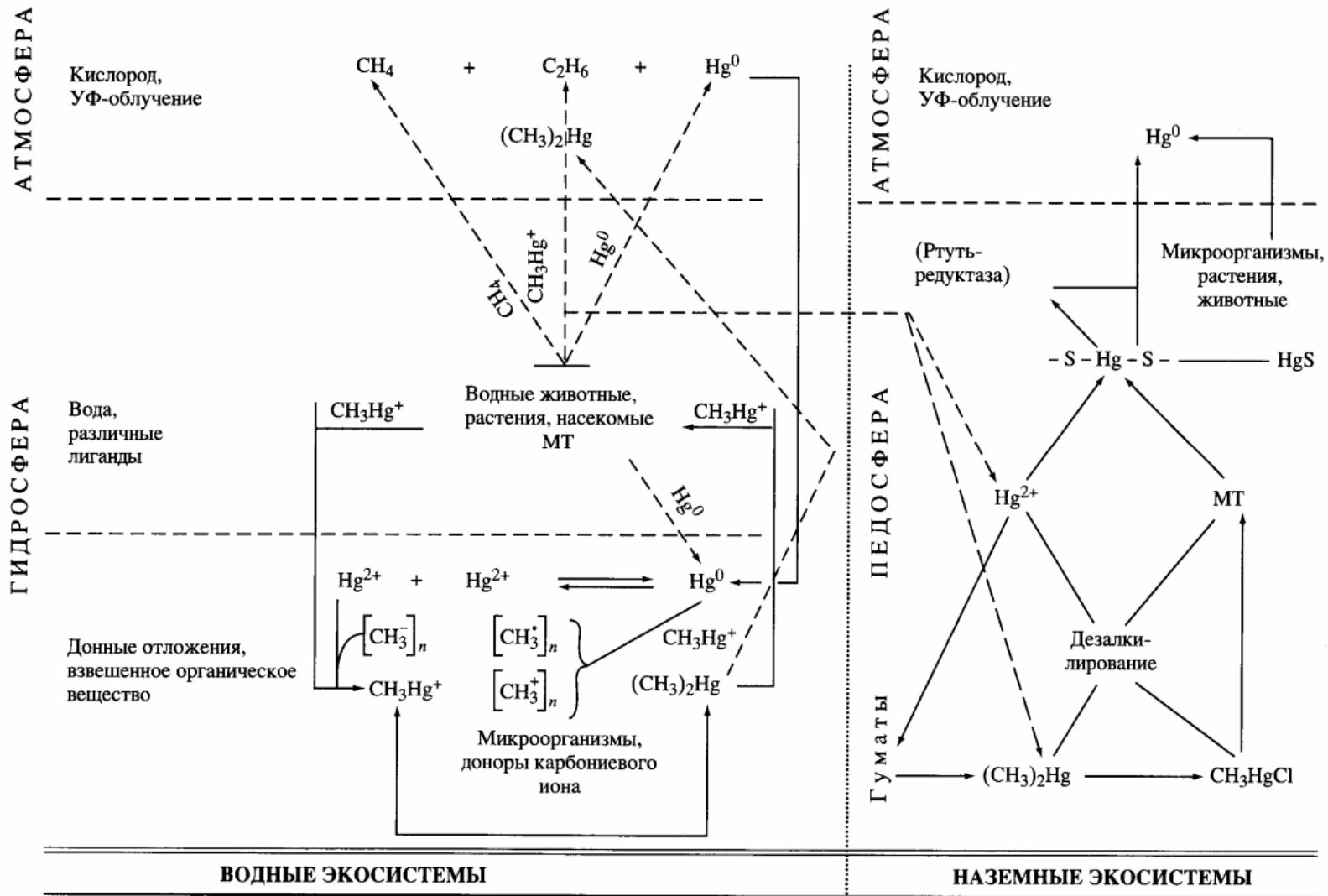
Схема бактериального восстановления ионов  $Hg(II)$ . Точки – пары цистеина, Звездочки – активные центры (цистеины и ФАД), где происходит восстановление ртути.

# МЕТИЛИРОВАНИЕ

1. Абиогенное
2. Биогенное

Из аспектов абиогенного метилирования, кроме трансформации метилсиланами, существенное значение имеют два типа реакций: с участием метилкобаламинов и веществ гуминовой природы. Организмы, способные к синтезу  $\text{CH}_4$  из углекислого газа и водорода, оказались активными в отношении метилирования ртути. В организмах возможно ферментативное и неэнзиматическое метилирование ртути с участием трех основных коферментов: S-аденозилметионина, производных 5,N-метилтетрагидрофолата и производных витамина  $\text{B}_{12}$  - кобальт(III)метилкорриноидов. В последнем случае карб-анион ( $\text{CH}_3^-$ ) непосредственно реагирует с  $\text{Hg}_2^+$ . Скорость реакции зависит от Eh. Если окислительно-восстановительный потенциал иона металла больше +0,805 в, то он метилируется карб-анионом (например, селен, ртуть, теллур, свинец), а если меньше, то при переносе радикала (олово, мышьяк, хром). Полагают, что алкилы свинца, кадмия и цинка в водных растворах неустойчивы. Однако существуют данные о присутствии метилированных форм кадмия в океанической воде и других средах [37-38]. В процессе трансметилирования происходит и образование диметилртути:



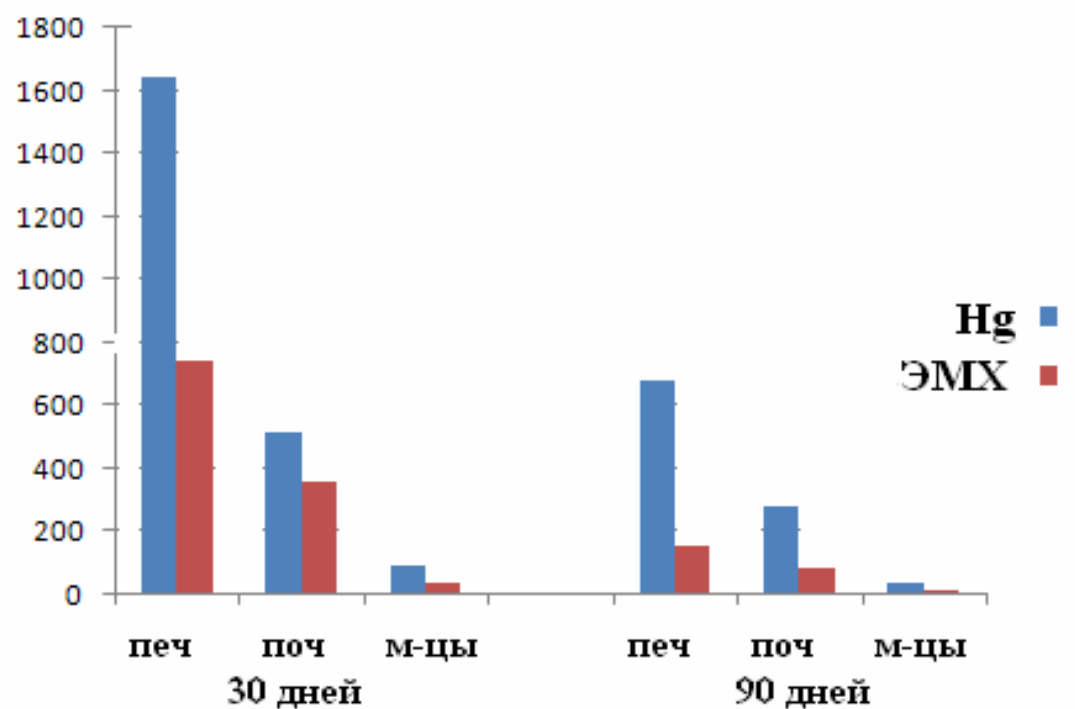
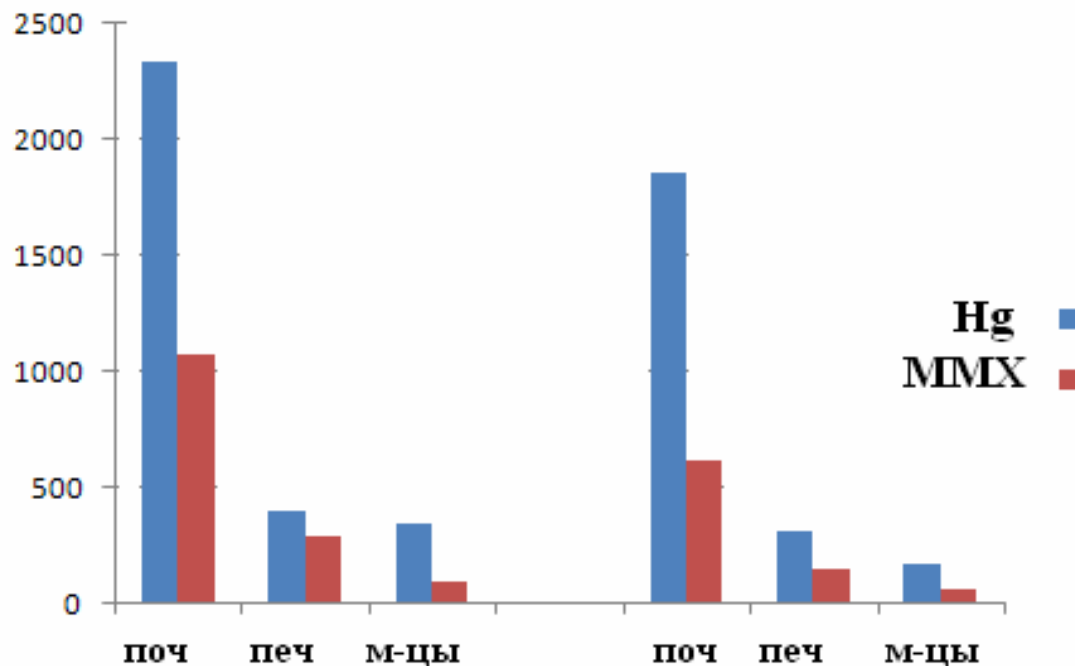


# Трансформация ртути в биосфере

# ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ

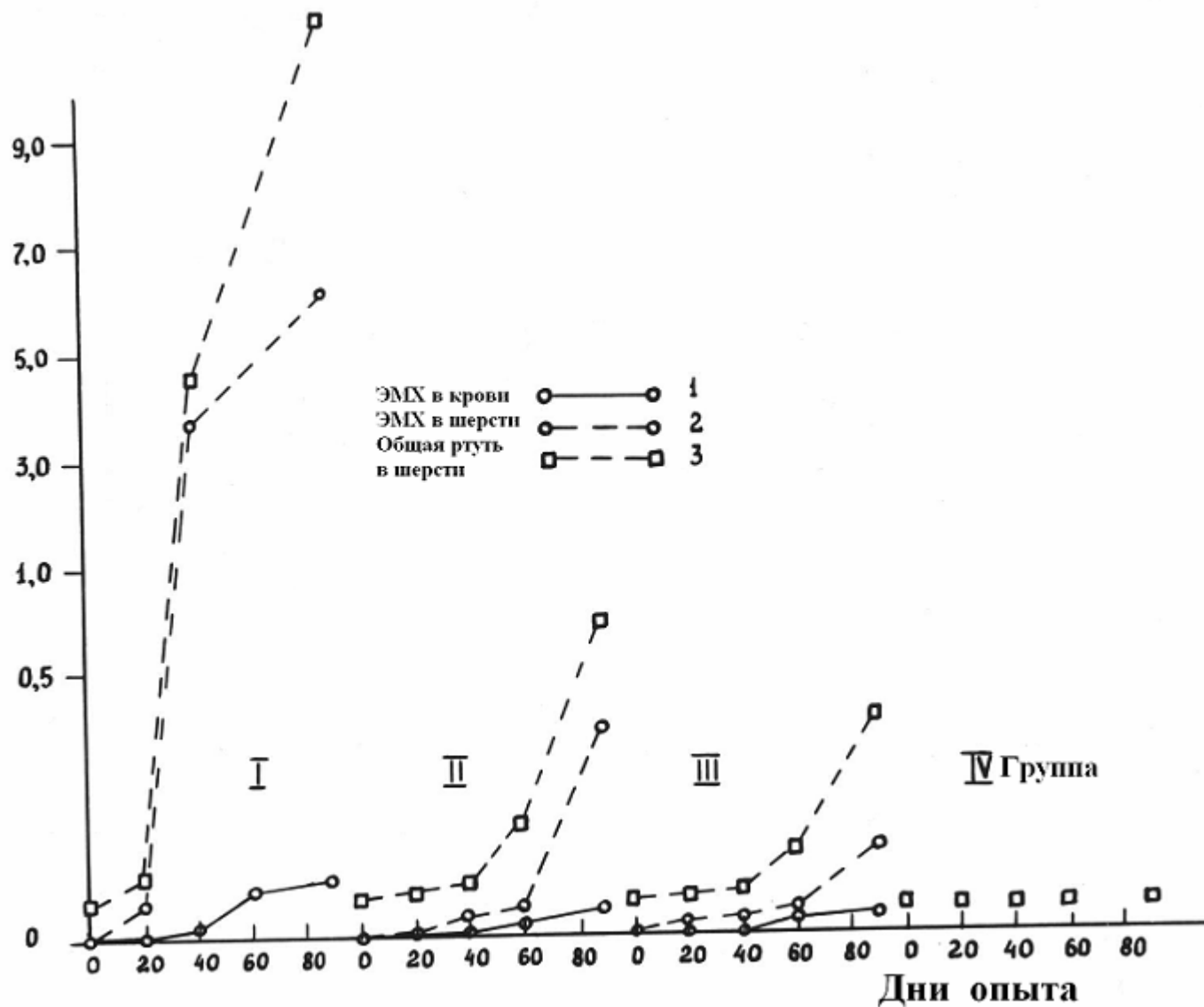
*IN VIVO И IN VITRO*

Соотношение общей и алкилированной ртути при хронической интоксикации крыс, спустя 30 и 90 дней после прекращения назначения ртуть-органических соединений. Общая Hg, ММХ, ЭМХ в мкг/кг сырой ткани





Концентрация общей ртути или ЭМХ, мг/кг



Изменение концентраций этилмеркурхлорида (ЭМХ) и общей ртути в шерсти и крови овец

Среднее содержание этилмеркурхлорида (ЭМХ) и общей ртути в органах и тканях овец в конце хронического опыта (в мг/кг)

Группа	Печень		Почки		Мышечная ткань	
	ЭМХ	Нгобщ.	ЭМХ	Нгобщ.	ЭМХ	Нгобщ.
1	2,70	7,94	0,50	11,20	0,17	1,55
2	0,38	2,80	0,18	6,50	0,02	0,18
3	0,12	2,40	0,070	5,80	0,010	0,045
4	*	0,035	*	0,050	*	0,010

\*ЭМХ в органах и тканях не обнаружен (менее 5 мкг/кг)

Параметры фракции микросом печени крыс при хронической интоксикации соединениями ртути (в числителе – через 30 дней после введения пестицидов, в знаменателе – спустя 90 дней).

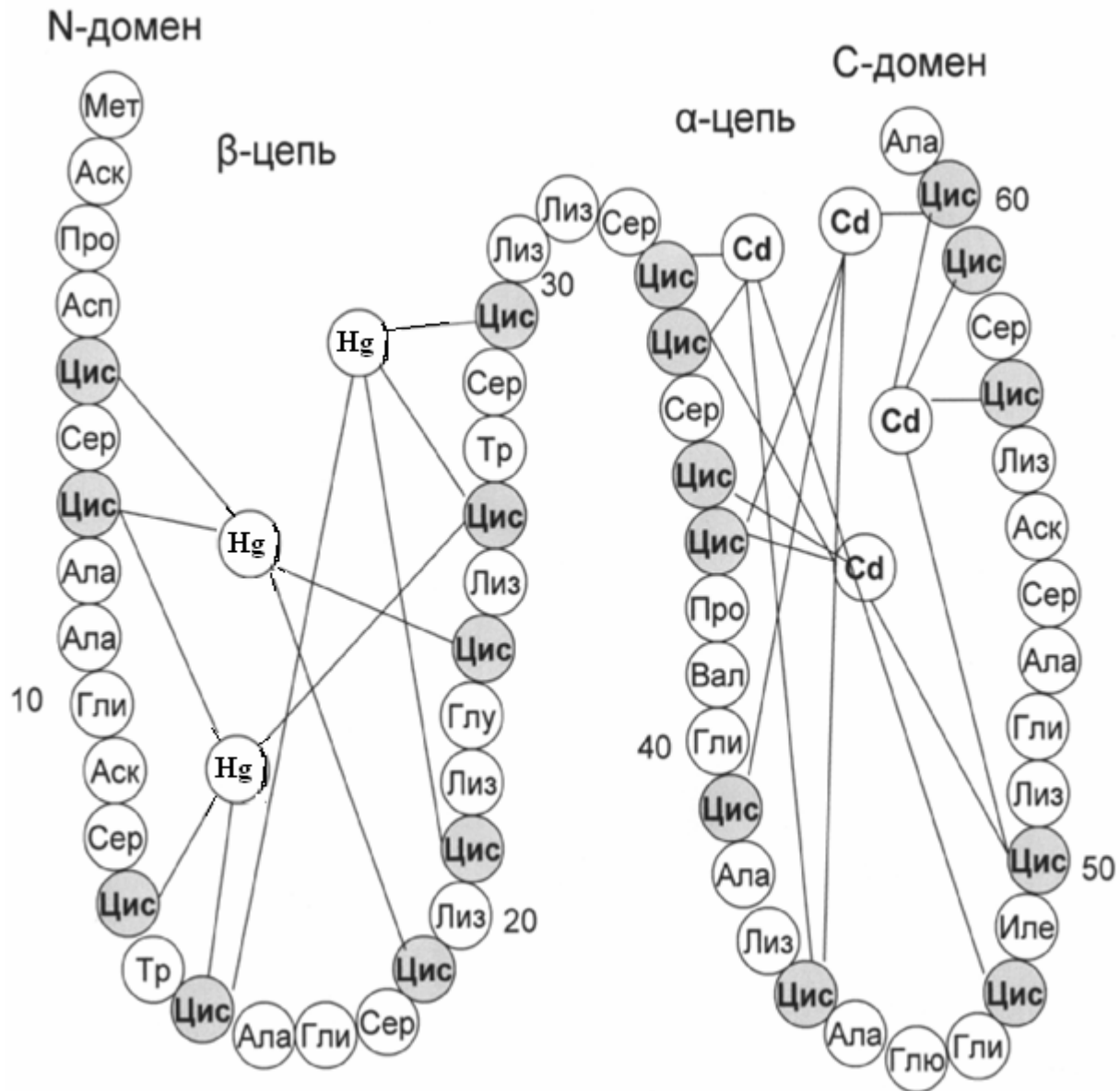
Группа животных	Белок микросом, мг/г печени	Акт-ть глюкозо-6-фосфатазы, ед/мг/мин	Выход фракции, %
Контроль	<u>19,7 ± 1,4</u>	<u>0,170 ± 0,018</u>	<u>18,0 ± 1,2</u>
	19,4 ± 2,1	0,162 ± 0,015	19,1 ± 2,1
Дихлорид ртути	<u>21,1 ± 2,4</u>	<u>0,120 ± 0,011</u>	<u>18,0 ± 1,3</u>
	20,8 ± 3,2	0,134 ± 0,016	20,1 ± 1,9
Этилмеркур-хлорид	<u>19,6 ± 1,8</u>	<u>0,107 ± 0,014</u>	<u>18,3 ± 1,8</u>
	19,9 ± 1,8	0,142 ± 0,017	19,3 ± 2,1
Метилмеркур-хлорид	<u>18,4 ± 1,7</u>	<u>0,096 ± 0,010</u>	<u>17,9 ± 1,6</u>
	18,7 ± 2,3	0,136 ± 0,040	18,8 ± 2,3

Трансформация различных ксенобиотиков фракцией микросом печени крыс при хронической интоксикации соединениями ртути(в числителе – через 30 дней после введения пестицидов, в знаменателе – спустя 90 дней).

Трансформация выражена в нм/мг белка микросом/ мин.

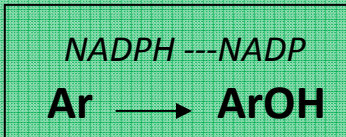
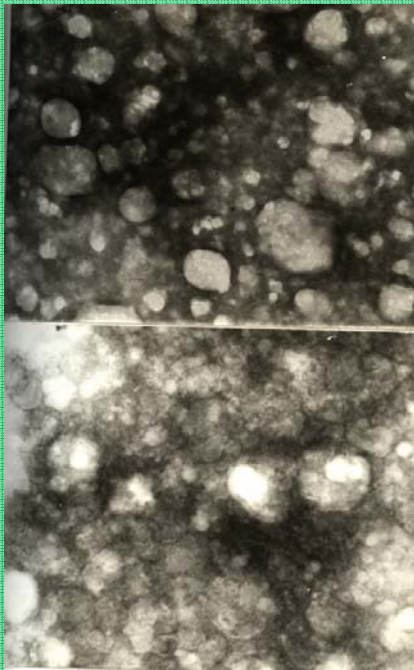
Трансформация ксенобиотика	Группа животных			
	Контроль	2	3	4
Деметилирование аминопирина	<u>7,20 ± 0,83</u>	<u>5,20 ± 0,34</u>	<u>3,80 ± 0,34</u>	<u>3,98 ± 0,39</u>
	6,00 ± 0,90	5,70 ± 1,20	5,60 ± 1,40	4,80 ± 1,10
Гидроксилирование анилина	<u>0,46 ± 0,04</u>	<u>0,32 ± 0,03</u>	<u>0,30 ± 0,04</u>	<u>0,33 ± 0,05</u>
	0,48 ± 0,05	0,42 ± 0,06	0,37 ± 0,11	0,37 ± 0,09
Эпоксидирование гептахлора	<u>0,036 ± 0,004</u>	<u>0,022 ± 0,005</u>	<u>0,020 ± 0,005</u>	<u>0,026 ± 0,008</u>
	0,038 ± 0,004	0,032 ± 0,005	0,035 ± 0,006	0,032 ± 0,006
Деметилирование метилртути	<u>0,018 ± 0,004</u>	<u>0,012 ± 0,003</u>	<u>0,014 ± 0,003</u>	<u>0,012 ± 0,004</u>
	0,019 ± 0,003	0,020 ± 0,003	0,018 ± 0,005	0,018 ± 0,004
Дезалкилирование этилртути	<u>0,032 ± 0,005</u>	<u>0,026 ± 0,004</u>	<u>0,027 ± 0,005</u>	<u>0,021 ± 0,005</u>
	0,031 ± 0,004	0,030 ± 0,004	0,29 ± 0,004	0,030 ± 0,006

# СВЯЗЬ С МЕТАЛЛОТИОНЕИНАМИ

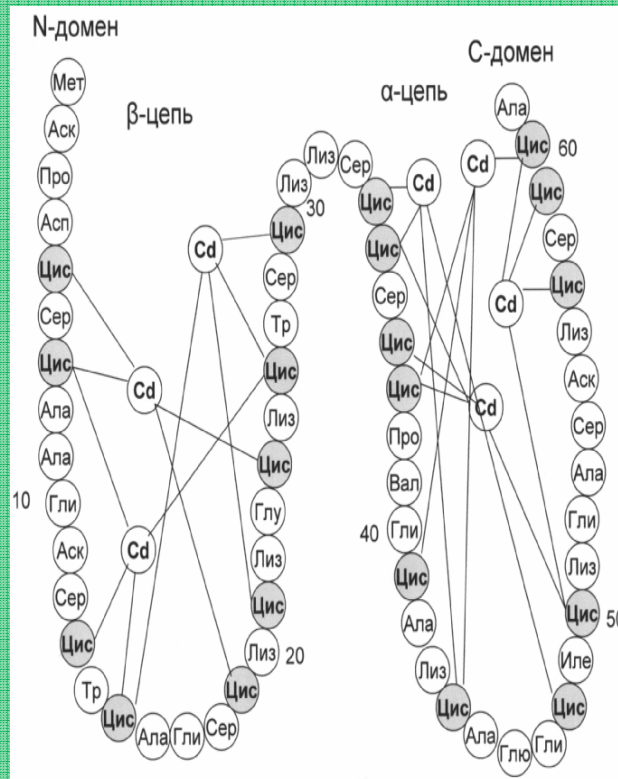


# ДЕТОКСИЦИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ БИОСФЕРЫ

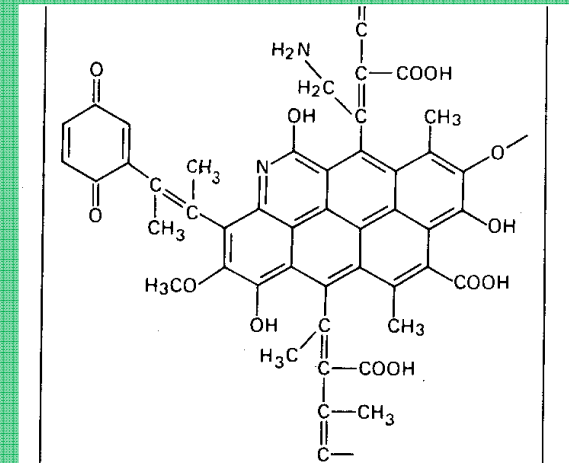
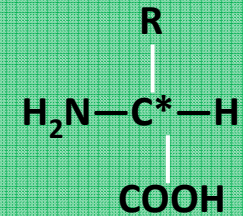
Комплекс оксидаз  
смешанных функций  
(микросомальное окисление).  
Образование глюкуронидов.



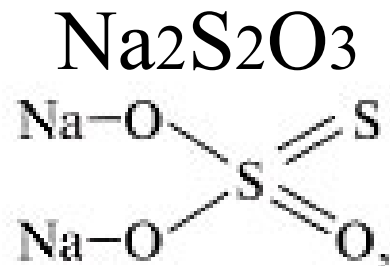
Глутатион и  
Металлотионеины



Микроорганизмы  
Гуминовые и аминокислоты,  
глинистые минералы



# ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ



комплексообразующее средство.

Оказывает дезинтоксикационное, противовоспалительное, десенсибилизирующее, противочесоточное и противопаразитарное действие. При отравлении соединениями мышьяка, ртути, свинца образует неядовитые сульфиты. При отравлении цианидами образует менее ядовитые роданистые соединения. В кислой среде разлагается с образованием серы и сернистого ангидрида, вызывающих гибель чесоточного клеща и его яиц.

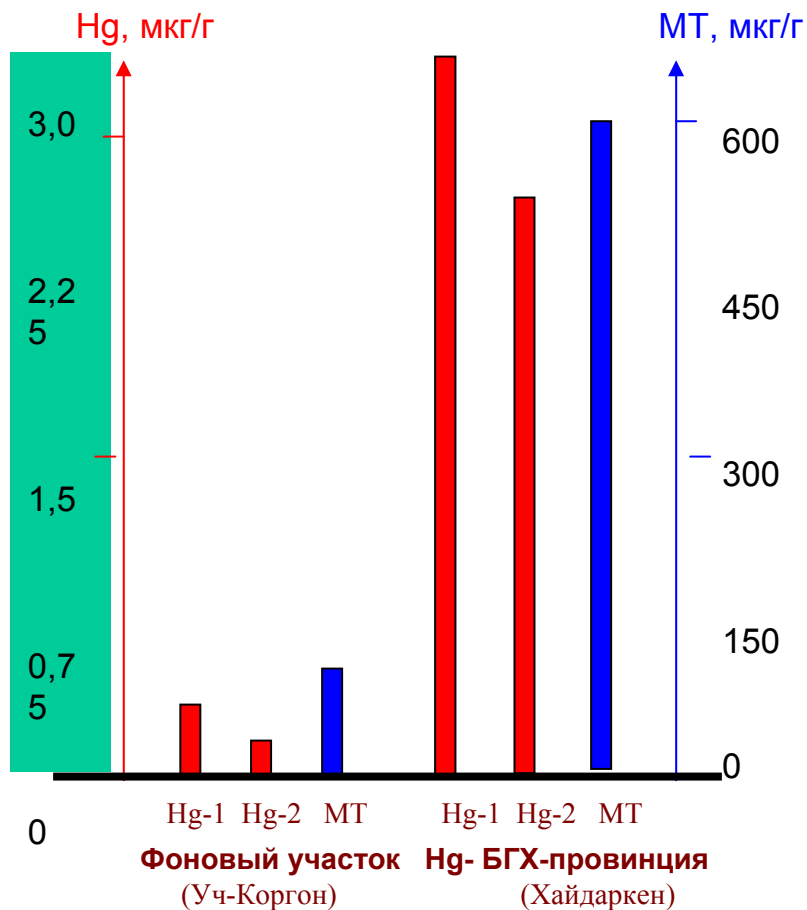


## Содержание МТ в печени и почках овец из Южно-Ферганского субрегиона биосферы

Группа животных, хозяйство	Содержание МТ и ртути, мг/кг сырой ткани		
	Мышцы	Печень	Почки
Овцы рудного хозяйства «Хайдаркан»	- (38,6±6,2)*	451 ± 62 (943±144)	1045 ± 321 (3630±602)
То же после мес.откорма с фоновым содержанием Hg	- (12,3±0,9)	200 ± 29 (598±165)	270 ± 38 (2430±584)
То же с мес. введением в рацион тиосульфата натрия, 5 г в сутки	- (8,7±0,3)	118 ± 12 (373±23)	163 ± 6 (1362±357)
Овцы контрольных хозяйств	- (8,6±1,2)	82 ± 22 (26±8)	126 ± 8 (43±7)

\* Концентрация общей ртути.





Активирование синтеза металлотионеина (MT) в печени зеленой жабы *Bufo viridis* под влиянием ртути. Hg-1 – общая ртуть, Hg-2 - ртуть, связанная с MT

# Влияют ли процессы, протекающие в биосфере на аккумуляцию ртути?



Да, влияют. Организмы способствуют рассеиванию ртути, а органическое вещество почв и продукты выветривания пород - ее концентрированию.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Современные процессы выветривания и почвообразования в биосфере способствуют аккумулярованию ртути в результате взаимодействия соединений ртути с гуминовыми кислотами и минеральными компонентами (глинистые минералы, гидроксиды алюминия и железа) и захватом биомассой микроорганизмов.
2. Основная формы миграции ртути -  $\text{Hg}^0$ . Минорные – метилртуть, оксиды и соли.
3. Ртуть тяготеет к сульфидной сере как в коре, в почвах, так и в организмах (трансформация меркаптосоединений ртути до сульфидов в процессе катагенеза органического вещества).
4. В биосфере протекают процессы как метилирования ртути, так и ее дезалкилирования.
5. Токсические свойства соединений ртути достаточно известны, но роль ртути как микроэлемента изучена недостаточно.



Спасибо за внимание!

