

## Мышьяк в природных системах и его эссенциальность

© 2010. С. Н. Курсков, к.х.н., в.н.с., О. Ю. Растегаев, к.х.н., нач. отдела,  
В. Н. Чупис, д.ф.-м.н., директор,  
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,  
e-mail:ecovector@sar-ecoinst.org

В статье представлены сведения по наличию мышьяка в различных природных минеральных и органических системах. Особое внимание уделено масс-спектрометрическому методу исследования мышьяка в воде, продуктах питания и в организме человека.

The article presents the data on the presence of arsenic in different natural mineral and organic systems. Special attention is paid to the mass-spectrometric method of arsenic research in water, food and a human organism.

Ключевые слова: мышьяк, эссенциальность, природная вода,  
биологические объекты, среда обитания

Key words: arsenic, essentiality, natural water,  
biological objects, environment

Мышьяк относится к числу тех химических элементов, которые имеют ограниченный спрос в практической деятельности человека. Тема настоящей статьи определена рядом обстоятельств: во-первых, показана роль этого элемента, который, по последним исследованиям, может проявлять эссенциальные свойства. Во-вторых, соединения этого элемента применяются как классические яды и ряд соединений мышьяка использовался как отравляющие вещества против человека. В-третьих, мышьяксодержащие соединения применяются для защиты среды обитания и самого человека от био-разрушений. Мышьяксодержащие препараты до сих пор используются также в виде различных лекарственных средств человека и животных. Мышьяк и его соединения находят и другое применение в человеческой деятельности.

В связи с этим безопасное использование мышьяка является до сих пор актуальной экологической проблемой и привлекает в последнее время не только исследователей в этой области, но и не оставляет равнодушным население. Вот почему анализ мышьяка и определение его допустимых концентраций в среде обитания человека, и в частности в питьевой воде, продуктах питания, являются необходимой и актуальной задачей.

### Мышьяк в минеральных природных системах

Мышьяк – 33 элемент периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Природный мышьяк состоит из одного стабильного изотопа ( $^{75}\text{As}$ ). В литературе нет однозначного мнения о содержании его в земной коре. По одним данным кларк мышьяка по массе равен 0,00017% [1], по другим данным – 0,0005% [2]. В целом количество мышьяка в земной коре равно 0,00005% [3].

В почвах территорий бывшего СССР элемент распределен достаточно равномерно. Его содержание превышает кларковое (5 мг/кг) не более чем в 2 раза. Тем не менее в некоторых почвах, например, в Южной Фергане, мышьяка больше – 10–20 мг/кг, повышенное содержание мышьяка в почвах Закавказья, в частности Грузии, обусловлено расположением там мышьяксодержащих месторождений или металлургических объектов, перерабатывающих полиметаллические руды [4, 5].

Концентрация мышьяка в морской воде находится в пределах 2–3 мкг/л [6, 7], возрастает до 6 мкг/л в прибрежных водах Японии и колеблется в разных районах Мирового океана от 0,15 до 10 мкг/л, а общее количество мышьяка, растворенного в водах Мирового океана, составляет 3–5 млрд. т [4].

Пресноводные бассейны отличаются большим разбросом концентраций мышьяка. Обычно без очевидного влияния источников загрязнения – техногенного или природного – содержание мышьяка не превышает 10 мкг/л, а средний диапазон концентраций определяется и достигает 0,6–25 мкг/л, к примеру, в бывшем СССР (Орск) – менее 2 мкг/л [5]. В районах, где отсутствуют промышленные выбросы, количество мышьяка в пресноводных источниках в среднем составляет 1 мкг/л.

Пресные воды ряда стран содержат мышьяк в следующих концентрациях, мкг/л: реки Швеции 0,2–4; в ФРГ наибольшая концентрация мышьяка содержится в Эльбе 20–25, в других реках Германии – от 1 до 15. Реки и озёра США обладают достаточно широким диапазоном концентраций от 1,6 до 1100, причём в озёрах Калифорнии концентрация мышьяка доходит до 2000, а в озере Сиэрлис – 243000, что является рекордным для такого рода водоёмов. Грунтовые воды США содержат мышьяк в количестве 1 мкг/л; в Японии – 0,16–7,7; Швеции (Шеллефтсто) – 0,9–2,2; реки Англии, Швеции, Норвегии, Италии обладают пониженным содержанием мышьяка, который определён диапазоном 0,2–0,4; термальные и подземные воды большинства стран, в том числе США и России, содержат чаще всего повышенные концентрации мышьяка со средним диапазоном концентраций от 1000 до 280000 мкг/л [8].

В СССР было выявлено около 40 месторождений минеральных вод с содержанием мышьяка более 700 мкг/л. Высокий уровень этого элемента наблюдается в углекислых минеральных источниках (60000–70000 мкг/л), а в кислых купоросных он превышает 200000 мкг/л. Мышьяк содержащие источники СНГ относятся к различным бальнеологическим группам минеральных вод: углекислым (1000–70000 мкг/л мышьяка); железистым с высоким содержанием марганца, алюминия, меди, цинка, включающим кислые рудничные воды (до 280000 мкг/л); кислым фумарольным (1000–2000 мкг/л); кремнистым термальным (1000 мкг/л); бромным и йодобромным (до 1500 мкг/л мышьяка) [5].

Среднее содержание мышьяка в почвах многих стран определено в 3,6 мг/кг. В районах вулканических явлений (Япония, Италия, Мексика, США) оно достигает 20 мг/кг. А в почвах Японии содержание мышьяка доходит до 210 мг/кг [9], в районе Буне (Швейцария) и долине Вайотану (Новая Зеландия) – до 10 000 мг/кг [8].

### **Мышьяк в биологических системах**

В живом веществе содержатся небольшие количества мышьяка. Весьма богаты им морские организмы, некоторые содержат до 1% мышьяка. Морская водоросль ламинария, используемая в качестве пищевого продукта, имеет до 0,01% мышьяка.

У наземных животных средняя концентрация мышьяка в тканях организма не превышает 0,00002%. В биологических материалах человека его содержание выражается тоже близкими величинами, причём в моче – 3–150 мкг/л (ppb), крови – 10–640 ppb, волосах – 0,036–0,88 ppb, ногтях – 0,087–4 ppb [3]. Но данные о содержании мышьяка в различных органах человека и продуктах их физиологической деятельности, имеющиеся в литературе, порой неоднозначны. Тем не менее относительно согласуются сведения, подтверждающие низкое количество элемента в головном мозге и высокое – в волосах, ногтях, коже и мышцах. Обычное содержание мышьяка в волосах у людей не превышает 1 мг/кг и укладывается в диапазон от 0,01 до 1,1 мг/кг [10]. При отравлениях мышьяком оно резко возрастает до нескольких сотен мг/кг, вплоть до 6000 мг/кг в экстремальных условиях [11]. В ногтях, обычно содержащих 1,5–5 мг/кг мышьяка [5], в случае острого мышьякового отравления концентрация его возрастает до 20–120 мг/кг [12].

В обзорах [10, 13] даётся достаточно полная информация о последствиях воздействия соединений мышьяка на человека и животных. В работе [14] отмечается, что при отравлении повышается содержание мышьяка в моче до 0,5–5 мг/л, крови – 0,1–5 мг/л, волосах – до 20–100 ppb, ногтях – 500 ppb. В то же время подчёркивается, что количество мышьяка в волосах человека и животных не коррелирует с выраженностью симптомов отравления.

Повышенное содержание мышьяка в ногтях и волосах объясняется как возможностью пассивной адсорбции его из окружающей среды, так и тем, что аккумуляция элемента волосными и роговыми образованиями, не принимающими активного участия в общем обмене веществ, является одним из путей выведения токсического вещества из организма с постоянно сбрасываемыми и обновляемыми эктодермальными производными [8].

Содержание мышьяка в моче человека в обычных условиях составляет по [5] 30–50 мкг/л, по [15] – 13–23 мкг/л. Установлено, что потребление продуктов питания с большим

содержанием мышьяка, например, морепродуктов, ведёт к росту его концентрации в моче в десятки раз и может достигнуть 1000 мкг/л [10]. Данные о содержании мышьяка в моче используются для оценки токсического воздействия соединений мышьяка на организм, однако при этом следует учитывать особенность диеты. Критическим уровнем отравления считается пороговая величина в 200 мкг/л [15].

Интересно, что в молоке животных содержание его довольно мало – 0,01–0,05 мг/кг [11] и не возрастает при добавлении в корм соединений мышьяка и увеличении концентрации мышьяка в крови, что свидетельствует о существовании в молочных железах защитного механизма, препятствующего попаданию излишнего количества этого элемента в их секрет. В продаваемых молочных продуктах содержание мышьяка колеблется от 0,003 до 0,03 мг/кг [5, 12]. А содержание мышьяка в других пищевых продуктах находится в диапазоне 0,003–1,4 мг/кг влажной массы [5].

Содержание мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязнённых почвах, составляет 0,01–5 мг/кг сухой массы [10]. Стоит отметить, что значительная часть мышьяка, находящегося в почве, сорбируется коллоидными частицами почвы, мицеллами, содержащими железо и алюминий. Это делает элемент малодоступным для всасывания и ограничивает поступление его в биологическую среду. В связи с этим содержание мышьяка в растениях редко превышает 1 мг/кг сырой массы. Концентрация мышьяка в тканях высших растений имеет тенденцию убывать от корней к верхней части.

**Биохимические, токсикологические и физиологические функции мышьяка. Действие мышьяка на биологические объекты, человека и среду его обитания**

Несмотря на то, что мышьяк и его соединения являются всем известными ядами и, попадая в организм в большом количестве, оказывают токсическое действие, в малых дозах мышьяк может обладать лечебными свойствами. С глубокой древности и поныне мышьяк применяется в качестве лекарственных препаратов для лечения широкого круга болезней: кожных и венерических, желудочно-кишечных, ревматизма и невралгии, артрита, астмы, а также холеры, малярии, туберкулёза, диабета, анемий, неврастении, лейкемии [16 – 19].

Особое внимание в работе [8] обращается на благотворные эффекты минеральных вод, содержащих неорганические соединения мышьяка. Известно, что на территории бывшего СССР их запасы достаточно велики [5]. Эффективность таких вод заключается в том, что мышьяк при их употреблении активно всасывается, но медленнее, чем препараты, выводится из организма, что обеспечивает более длительное лечебное действие при меньших дозах мышьяка, чем определено фармакопеей.

Минеральные воды, содержащие мышьяк, характеризуются целым рядом ценных бальнеологических показателей: способствуют улучшению состава крови, быстрому заживлению ран. В работе [8] указывается, что благотворное действие мышьяксодержащих минеральных вод достигается прежде всего присутствием в них биологически активного микроэлемента – мышьяка в комплексе с другими микроэлементами, влиянием общей минерализации. В США не признают питьевой минеральные воды на основании высокой концентрации в ней одного лишь мышьяка.

По данным нашего масс-спектрометрического анализа, практически все минеральные воды с повышенным содержанием мышьяка содержат наряду с ним также широкий спектр тяжёлых металлов (V, Cr, Mn, Tl) и других достаточно опасных элементов с концентрацией, превышающей значения их ПДК (Li, Be, B, Si, As). Очевидно, что повышенные концентрации мышьяка в дистиллированной воде будут действовать на организмы иначе, чем в смеси из целого «букета биологически активных элементов», которые в этом случае дадут синергетический эффект, возможно, и положительный. Однако механизмы лечебного действия подобных вод изучены ещё явно недостаточно и требуют дальнейших исследований.

Известно, что пороговые дозы большого круга элементов ниже, чем у мышьяка. Например, у бериллия, кадмия, ртути, кобальта, меди, цинка, таллия, теллура, вольфрама, но ни один из них не отнесен к «злостным» ядам, каким считается мышьяк. Мышьяк, в понимании обычного человека, олицетворяет опасность и является синонимом слова «яд» [8].

До сих пор не стихают споры о канцерогенности мышьяка и его соединений [10]. Несмотря на многочисленные исследования токсических свойств мышьяка, эти данные пока не позволяют установить некоторые количественные закономерности, как например,

соотношение доза–эффект. Ясно следующее – токсичность зависит от структуры, состава соединения, растворимости, интенсивности метаболизма, а также от многих индивидуальных и видовых свойств живых существ. Научных представлений о механизме токсического действия до сих пор нет. Считается, что соединения трехвалентного мышьяка токсичнее пятивалентного. Возможно, что токсичное действие трёхвалентного мышьяка обусловлено блокировкой SH-групп ферментов, а пятивалентного мышьяка – влиянием на процессы окислительного фосфорилирования.

Стоит также отметить, что существующее до недавнего времени представление об аккумуляции соединений мышьяка в организме животных и человека не подтверждается более поздними результатами многочисленных экспериментальных работ. Представление о кумулятивном действии мышьяка было основано на данных, полученных на крысах, которые, как выяснилось позднее, в отличие от остальных животных, обладают накопительной способностью [5]. Таким образом, делается заключение, что в отличие от соединений тяжёлых металлов, таких, как ртуть, свинец, кадмий, способных аккумулироваться в живых организмах, мышьяк не накапливается в тканях, при этом имеет место динамическое равновесие между поступлением элемента в организм и его выделением.

Проблема канцерогенности соединений мышьяка, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не закрыта, и выдвигаемые гипотезы относительно канцерогенности мышьяка требуют более обоснованных экспериментальных доказательств, а не косвенных подтверждений. Проблему «мышьяк и рак» следует рассматривать в плоскости использования соединений мышьяка в качестве противоопухолевых препаратов, т. к. противоопухолевая активность соединений мышьяка была подтверждена целым рядом исследователей [5].

Соединения мышьяка действуют на иммунную систему. Изучение воздействия арсенитов, арсенатов, диметиларсиновой кислоты (ДМАК) в концентрациях от 0,5 до 1 мг/мл показало, что умеренные дозы увеличивают количество антителообразующих клеток. Большие дозы приводят к иммунодепрессивному состоянию. Подобное воздействие оказывают соединения мышьяка и на кроветворную систему – в малых дозах они способствуют увеличению лейкоцитов, эритроцитов и повышают гемоглобин, а при длительном воз-

действии больших концентраций происходят отрицательные изменения в составе крови.

### Мышьяк и эссенциальность

Обобщая научные результаты по влиянию мышьяка на человеческий организм, можно заключить, что мышьяк в микродозах играет позитивную роль. Но достаточно ли всего этого, чтобы однозначно отнести мышьяк к эссенциальным микроэлементам? Вероятно, нет.

Мышьяк в составе специфических белков пока не известен. Поэтому мышьяк в своей роли более похож на серебро, которое, несомненно, играет положительную роль в жизнедеятельности человека, но в составе устойчивых комплексов или протеинов не замечен. Поэтому и серебро, и мышьяк следует отнести к особой группе условно эссенциальных элементов, которые действуют на ионном уровне либо в составе неспецифических молекул или ионов, чаще неорганических, проникающих в организм извне. Возможно, это вопрос времени и в последующем будут найдены доказательства эссенциальности этих элементов.

Идея эссенциальности мышьяка выкристаллизовывается из факта использования соединений мышьяка в качестве кормовых добавок, которые, в свою очередь, были получены в фармакологических исследованиях. Применение в качестве лекарственного средства 4-гидроксил-3-нитрофениларсоновой кислоты для борьбы с кокцидозом указывает на её способность стимулировать рост цыплят. Соединения мышьяка начали использоваться в качестве кормовых добавок с середины прошлого столетия и до настоящего времени во многих странах дают хороший экономический эффект. Наиболее распространёнными являются ариларсоновые кислоты и их соли, в частности арсаниловая кислота и её натриевая соль – атоксил. Подкормка активными добавками, содержащими мышьяк, увеличивает привесы млекопитающих и птиц, яйценоскость, усиливает оперение птиц, пигментацию, предотвращает кишечные заболевания свиней и птиц. Максимальные концентрации в свежем мясе обычно составляют 0,5 мг/кг, в субпродуктах – 20 мг/кг.

Опыт показывает, что отсутствие токсичных метаболитов, лёгкое и быстрое выведение мышьяка из организма животных делают безопасным применение мышьяксодержащих соединений в качестве кормовых добавок. Вполне возможно, что соединения

мышьяка уничтожают вредоносные микроорганизмы, вызывающие заболевания кишечника, подобно серебру и ряду других микроэлементов или антибиотиков. Имеется версия, что соединения мышьяка способствуют сохранению протеина в организме. В последующем, вероятно, будут найдены более тонкие механизмы участия мышьяка как незаменимого элемента в жизнедеятельности животных и человека.

Низшие растения значительно устойчивее к мышьяку, чем высшие растения. Так, водоросли могут содержать до 0,1% арсената калия, у высших растений подобное не замечено. Это говорит о том, что мышьяк проявляет свое биохимическое воздействие в разных видах живого и даже в разных частях одного организма неоднозначно, действуя то угнетающе на живой организм, то в прямо противоположном направлении.

### **Масс-спектрометрическое обнаружение мышьяка в природных объектах**

В Государственном научно-исследовательском институте промышленной экологии (ГосНИИЭНП) начиная с 2002 г. методом масс-спектрометрии проводятся систематические исследования различных природных объектов. Масс-спектрометрия как метод элементного анализа на сегодняшний день является наиболее эффективным способом анализа подавляющего числа элементов таблицы Менделеева. Но в связи со спецификой и особенной направленностью научной деятельности самого ГосНИИЭНП большое внимание уделялось анализу мышьяка в различных природных объектах – воде, воздухе, почве. Также проводились первичные эксперименты по нахождению и оптимизации минерализации различных продуктов питания, в том числе растительного происхождения (листья, ягоды, орехи, семена), а также в моче, волосах.

После минерализации образцов, имеющих органические компоненты, анализ микроэлементного состава проводился с помощью масс-спектрометра ICP-MS/VG PQ ExCell Thermo Elemental по стандартной методике 200.8.

В настоящее время растёт внимание населения к проблемам питания, что, естественно, оказывает влияние на производство продуктов питания и культуру развития сельского хозяйства. Это, в свою очередь, стимулирует решение подобных проблем со стороны наук: от фундаментальных – физики, химии, биологии – до медицины и экологии.

В последнее время проводятся исследования по нахождению микроэлементов, в том числе эссенциальных, в продуктах питания, минеральной воде, а также разнообразных природных объектах, в том числе и в живом веществе, с использованием современных методов, таких, как масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы, атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного методов анализа [20 – 22]. Масс-спектрометрический метод анализа отлично зарекомендовал себя при определении микроэлементов в природной воде, поскольку позволяет без существенной пробоподготовки провести практически полный анализ элементов, находящихся в воде. Это особенно важно, поскольку воздействие на организм того или иного элемента происходит не в дистиллированной воде. Химические соединения пищи и воды взаимодействуют прежде всего между собой, и лишь конечная составляющая такого процесса доходит до клеток живого организма.

Хотя химическое взаимодействие мышьяка с другими элементами в живых организмах практически не изучено [8], для некоторых из них давно замечена такая связь. Известна, например, взаимосвязь селена и мышьяка [23, 24], мышьяка и йода [24]. Несомненно, мышьяк взаимодействует и с другими элементами, и такое взаимодействие может как усиливать биохимическое воздействие мышьяка на живой организм, так и снижать его. Поэтому, несомненно, следует проводить исследование воздействия элементов, в том числе и мышьяка, на живой организм как отдельно, так и в естественном окружении других элементов. Это относится и к минеральным природным водам, имеющим в своём составе повышенное количество биогенных и эссенциальных микроэлементов, и мышьяк как токовым элементом следует относить.

Масс-спектрометрические исследования минеральных природных вод, а это воды рек, озёр, родников, артезианских скважин и колодцев Саратовской области, показали, что основной диапазон концентраций мышьяка располагается в интервале 0,001–10 мкг/л. И лишь в единичных случаях привозных вод концентрация мышьяка значительно превышала ПДК, установленную в России для мышьяка, как для водных объектов хозяйственно-питьевого значения, так и рыбохозяйственных нормативов. Стоит напомнить, что в России на сегодня для природных вод приняты два значения ПДК по мышьяку. Одно из них – 50 мкг/л установлено для

водных объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения [25], другое – 10 мкг/л – для вод рыбохозяйственного назначения [26]. Характерно, что в этом же диапазоне находится нормальная концентрация мышьяка в моче человека [5, 15], а также предельная концентрация этого элемента в молоке животных [27], что лишним раз подчеркивает, ПДК в питьевой воде для мышьяка выбран и установлен правильно.

В США тоже до сих пор действует для питьевой воды значение ПДК для мышьяка – 50 мкг/л. Но экологические структуры США требуют ужесточить требования для питьевой воды и снизить это значение до 10 мкг/л. И такое снижение не может пройти безболезненно, т. к. потребует дополнительных, довольно значительных, ассигнований на более тщательную очистку воды от излишнего мышьяка. В США строго контролируют выход на рынок минеральных вод. Пример тому – совсем недавний случай с минеральной водой «Джермук» из Армении, которая была предложена для продажи в Америку и другие страны, но реализацию которой в США остановили, т. к. она содержала свыше 600 мкг/л мышьяка. Ситуация с этой водой отражена в Интернете. В России такой строгости с питьевыми водами нет, хотя установленные ПДК для ряда элементов более жёсткие, чем в США. Со всей очевидностью возникает необходимость более тщательной и всесторонней проверки такого типа минеральных вод, особенно биологических исследований.

Поиск литературных источников по минеральным водам показал, что вода из Армении может содержать мышьяка 500–1500 мкг/л, что для питьевых вод, скорее всего, неприемлемо. Но, как лечебная вода, она, вероятно, может быть рекомендована после научных, клинических и биохимических испытаний. Всё дело в том, вероятно, что рынок питьевых минеральных вод и рынок вод лечебных имеет разный уровень прибыли из-за пресловутых объёмов продаж. А масс-спектрометрический анализ показал, что в этой воде превышены ПДК ряда элементов, в том числе и довольно опасных – бериллия и таллия. Но в США для этих элементов действуют другие значения ПДК, отличные от российских, вероятно, поэтому шума по бериллию и таллию в американских СМИ не было. Поэтому имеются все основания для проведения обширных испытаний такого типа вод и выявления как плюсов, так и минусов употребления минеральных вод, у которых концентрация эссенциальных

и опасных для здоровья элементов превышает ПДК, принятые в России. Либо необходимо проводить коррекцию ПДК в сторону увеличения для разрешения продажи минеральной воды, имеющей превышения по ПДК. Но при этом целесообразно указывать полный анализ микроэлементов в минеральной воде, особенно опасных и эссенциальных. Или, в крайнем случае, тех микроэлементов, концентрации которых превышают ПДК. Наш потребитель должен получить право знать – какую воду он пьёт, какие элементы и в каком количестве в ней содержатся.

На сегодня, к сожалению, на этикетках минеральных вод имеются указания по концентрациям лишь для макроэлементов. «Раскрученные» в популярной прессе микроэлементы – серебро и йод указываются нередко тоже, но к истинным значениям концентраций все это порой не имеет никакого отношения. Это чаще всего лишь рекламный ход, призванный поднять покупательный спрос минеральной воды. Сплошь и рядом в отношении минеральных вод, имеющих в своем составе повышенные концентрации элементов, вообще не указывают эти элементы. А там, где таких элементов практически нет, прежде всего это серебро и йод, имеется явная рекламная информация, точнее, дезинформация о наличии таких элементов.

В ГосНИИЭНП были получены первичные результаты по масс-спектрометрическому определению микроэлементов в моче. Поскольку в нашем институте предстояло проведение экспериментов с соединениями мышьяка, необходимо было выяснить возможности масс-спектрометрического анализа. Двухлетний опыт проведения масс-спектрометрических исследований образцов мочи показал, что на сегодня это наиболее эффективный способ обнаружения не только макро-, но и микроэлементов, в том числе и мышьяка.

В первом периоде (в лаборатории не проводилось экспериментов с соединениями мышьяка) концентрация мышьяка в моче сотрудника определялась в диапазоне от 6 до 30 мкг/л, что согласовывалось с литературными данными [5, 15], показывающими норму содержания этого элемента в моче. Во втором периоде непосредственной работы с мышьяком концентрация мышьяка в моче возросла и находилась в интервале 70–370 мкг/л, что указывало на начало поступления в организм повышенных доз мышьяка и появление начальной степени интоксикации

мышьяком. Средняя концентрация мышьяка в этот период испытаний у сотрудника была 228 мкг/л.

Эти данные согласуются с работой [15], подтверждающей критический (пороговый) уровень отравления мышьяком, равным 200 мкг/л. Тем не менее концентрация мышьяка в моче не доходила до 500 мкг/л, которую считают начальной фазой отравления человеческого организма мышьяком [17]. Стоит напомнить, что потребление морепродуктов может довести концентрацию мышьяка в моче до 1000 мкг/л [28]. Поэтому оснований говорить о патологическом или необратимом воздействии на организм подобных концентраций мышьяка, действующих кратковременно, нет. Впрочем, нет данных и по длительному воздействию сравнимых концентраций, особенно при совместном действии мышьяка и других эссенциальных элементов.

В третьем периоде, когда сотрудник не имел непосредственного контакта с соединениями мышьяка, но находился в лаборатории, где проводились эксперименты с мышьяком, концентрация мышьяка в моче снизилась до 140–150 мкг/л. Однако снижения до нормального уровня не произошло. Скорее всего, в загрязненном мышьяком помещении может иметь место поступление мышьяка в организм при вдыхании воздуха. Можно говорить о пассивном способе заражения мышьяком, сродни «пассивному курению».

Обобщая большой массив знаний о биохимическом действии мышьяка, можно заключить, что на сегодня нет оснований менять или корректировать ПДК по мышьяку в воде.

Масс-спектрометрический анализ показал в моче также повышенные концентрации свинца и ртути, но поступление этих элементов, вероятнее всего, имеет бытовой характер, не связанный с профессиональной деятельностью, поскольку исследовательских контактов со свинцом и ртутью в анализируемый период времени не наблюдалось.

Нет сомнения, что на сегодня масс-спектрометрический метод обнаружения микроэлементов в человеческом организме является эффективным и простым, но пока редким и дорогостоящим способом определения минерального статуса как человеческого, так и любого другого организма и позволяет проследить практически весь спектр элементов. А это очень важно, т. к. даёт возможность определять и анализировать совместное действие попадающих в организм «экстремальных» химических элементов.

Известно взаимное влияние мышьяка и селена. В биологических системах это элементы-антагонисты, но масс-спектрометрическое сравнение концентраций мышьяка и селена в моче не выявило заметных явлений симбатности или антибатности при анализе. Концентрация селена в моче варьировала асинхронно в диапазоне от 1 до 86 мкг/л и определялась, скорее всего, неравномерностью поступления этого элемента в организм с пищей и водой. В данном случае следует отметить поступление селена с водой, т. к. в рационе на данном этапе исследований использовалась родниковая вода с повышенной концентрацией селена 30–60 мкг/л, концентрация мышьяка в воде была обычной 1–3 мкг/л.

Интересным является замечание [27] о защитном механизме молочных желёз, препятствующих доступу в молоко повышенных концентраций мышьяка. По данным авторов, в молоке может находиться ограниченное количество мышьяка с диапазоном концентраций 10–50 мкг/л. Природа в результате эволюции позаботилась, чтобы опасные концентрации химических элементов не попали в неокрепший организм новорожденного. Можно заметить, что именно эти цифры в России и ряде стран приняты как предельно допустимые концентрации мышьяка в воде рыбохозяйственного назначения и водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [25, 26]. Очевидно, в результате эволюции выработались защитные механизмы биохимической защиты не только в отношении мышьяка. Все химические элементы должны проходить некий биохимический концентрационный фильтр, чтобы попасть в молоко, которое должно быть безопасным при вскармливании. Возможно, этот естественный отбор химических элементов, выработанный многовековой эволюцией, можно использовать для уточнения и коррекции предельно допустимых концентраций уже утверждённых элементов. А также для тех химических элементов, у которых ПДК ещё не определены. Таких элементов еще достаточно много.

Имеются основания предполагать, что и обычная почва, через которую проходит вода, корректирует минеральный состав воды, и оптимизирует концентрацию эссенциальных элементов и минимизирует концентрацию опасных для биохимических процессов, проходящих в живых организмах. И это требует глубоких и обоснованных исследований.

В течение семи лет были проведены масс-спектрометрические исследования атмосферы, почвы и воды. В единичных случаях были выявлены загрязнения мышьяком, они не были опасными и катастрофичными. Но опыт анализа микроэлементов, в том числе и мышьяка, позволяет сделать следующие выводы.

### Выводы

1. Современные научные и практические знания о роли мышьяка в жизнедеятельности человека показывают, что его можно отнести к условно эссенциальным элементам.

2. Дуализм свойств мышьяка в системе «польза–вред» приводит к выводу, что за природными минеральными водами с концентрацией мышьяка в них до 50 мкг/л следует сохранить статус питьевых. Минеральные источники с более высокими концентрациями мышьяка следует изучать, зная предварительно весь спектр микроэлементов в воде, не забывая наличие синергетического эффекта, способного усиливать как отрицательные, так и положительные свойства мышьяка, и лишь затем предлагать на рынок.

3. Следует признать полезным и необходимым указывать на этикетках продающихся минеральных вод не только концентрацию макроэлементов, но также и микроэлементов, воздействие которых на организм даже в микрограммовых количествах не проходит бесследно.

4. Современные знания о биогенных элементах, находящихся в природных водах, таковы, что позволяют целенаправленно поставлять минеральные воды, богатые эссенциальными элементами, в регионы с недостатком этих элементов. Вместе с этим имеется возможность предупреждать население в ограниченности применения таких эссенциальных элементов в тех регионах, где они и так в местных продуктах питания и воде находятся в избытке.

5. Масс-спектрометрический метод определения элементов является на сегодня наиболее точным и удобным методом совместного определения всего спектра микроэлементов в природной воде, его следует признать основным при аттестации минеральных природных вод.

### Литература

1. Горная энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1987. Т. 1-5.

2. Магакян И.Г. Рудные месторождения. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 355 с.

3. Мышьяк и окружающая среда // Экспресс информация ВИНТИ. Сер. Цветная металлургия. М.: 1974. № 45. С. 29–40.

4. Добровольский В.В. География микроэлементов: Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.

5. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во., 2004. 367 с.

6. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 140 с.

7. Woolson E.A. Arsenical pesticides /Ed. by E.A.Woolson. Wash.(D.C.): Amer. Chem. Soc., 1975. P. 97.

8. Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208 с.

9. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 237 с.

10. Мышьяк: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Женева: ВОЗ, 1985. Т. 18. 185 с.

11. Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высш. шк., 1960. 543 с.

12. Underwood E.I. Trace elements in human and animal nutrition. N.Y.: Acad. Press, 1956. 372 p.

13. Заева Г.Н. Мышьяк. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1983. 51 с.

14. Buck H.B. Toxicity heavy metals in the environment / Ed. by F. W. Ochme. N.Y.: Basel: Dekker, 1978. 357 p.

15. Ревич Б.А. Гигиеническая оценка содержания некоторых химических элементов в биосубстратах человека // Гигиена и санитария. 1986. № 7. С. 59.

16. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1978. Т. 2. С. 87.

17. Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1976. Т. 1. С. 68.

18. Справочник лекарственных препаратов, рекомендованных для применения в СССР, выпускаемых отечественной промышленностью и закупаемых по импорту / Под ред. М.А. Ключева, А.Т. Сафонова. М.: Медицина, 1970. 183 с.

19. Джонс К. Ветеринарная фармакология и терапия. М.: Колос, 1972. Т. 2. 692 с.

20. Чупис В.Н., Растегаев О.Ю., Курсков С.Н. и др. Исследование микроэлементного состава водных объектов методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы // Экологические проблемы промышленных городов. Саратов. 2003. С. 198–200.

21. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю., Чупис В.Н. Изучение элементного состава природных вод методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы // Экологические проблемы промышленных городов. Саратов. 2007. С. 144–147.

22. Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Окина О.И. Оценка поступления микроэлементов организм человека

с продуктами питания в центральных регионах России // Экологическая химия. 2006. Т. 15. Вып.1. С. 47–59.

23. Frost D. World Rev. Pest. Control. 1970. V. 9. № 1. P. 6–28.

24. Schroeder H.A., Baiassa H. // J. Chron. Diseases. 1966. V. 19. № 1. P. 85.

25. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ воды водных объектов, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ГН 2.1.5.1315-03, утверждена главным санитарным врачом Российской Федерации 27.03.2003. 66 с.

26. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М. Из-во ВНИРО, 1999. 304 с.

27. Peoples S.A. Arsenical pesticides / Ed. by E.A. Woolson . Wash. (D.S.): Amer. Chem. Soc., 1975. P. 1–12.

28. Мышьяк: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Женева: ВОЗ, 1985. Т. 18. 185 с.