

УДК 546.48:543

**С.Н. КОЗУБ**, аспірант, **А.А. ЛАВРЕНКО**, канд. техн. наук,  
**П.А. КОЗУБ**, канд. тех. наук, **Г.И. ГРИНЬ**, докт. техн. наук,  
**А.М. ПАНЧЕВА**, аспірант, **Д.Н. ДЕЙНЕКА**, канд. тех. наук,  
НТУ «ХПИ»

## **ТОКСИЧНОСТЬ КАДМИЯ И МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЕГО НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Розглянуто хіміко-фізичні властивості кадмію та його основних з'єднань, які визначають його потреби в різних галузях промисловості. Проаналізовано токсичність його з'єднань для живих організмів. Проведено аналіз по нормативам контролю кадмію та його з'єднань довкілля. Наведено ГДК кадмію та його з'єднань для ґрунту та водних об'єктів господарсько-питного водовикористання. Зроблено висновки по вилученню важких металів з водних розчинів, очищення стічних вод та ґрунту.

The chemical and physical properties of cadmium and its basic compounds, which determine of its needs in the different industrial sectors, were considered. The toxicity this compound for the lived organism was analyzed. The analysis on standards of control of cadmium and its compounds in environment was carried out. Addition maximum permissible concentration of cadmium and its compound for ground and for the object of economic–drinkable waters are given. Summary about extraction of heavy metals from the water solutions, purification waste water and the ground are made.

Технический прогресс является движущей силой развития на Земле. При этом нельзя не отметить, что именно развитие техники порой не всегда по-

ложительно влияет на экологические факторы нашей планеты, на органическую природу, на живые организмы.

Основные составляющие новой и новейшей техники – металлы, большие и малые, редкие и рассеянные во всей совокупности своих физических и химических свойств, обеспечивают развитие традиционных отраслей народного хозяйства.

В группе так называемых малых цветных металлов одно из ведущих мест занимает кадмий. Несмотря на то, что мировое производство кадмия не превышает десяти тысяч тонн в год, значение этого металла и его производных в современной технике огромно и из года в год возрастает [1].

Геохимический кадмий не образует собственных месторождений. Он является спутником в цинковых и полиметаллических рудах. В связи с этим производство кадмия развивается в непосредственном сочетании с технологией получения цинка и свинца. Почти все кадмиевые цеха находятся в общем комплексе цинковых и свинцовых предприятий. Исходным сырьем для производства кадмия являются побочные продукты цинкового и свинцового производств, отходы собственного кадмиевого производства возвращаются в цикл производства основных металлов.

Непрерывно повышающийся спрос со стороны многих отраслей промышленности на металлический кадмий и его соли, с одной стороны, и комплексные методы переработки кадмийсодержащего сырья, с другой, стимулируют прогрессивное развитие технологии и техники кадмиевого производства, способствуют повышению степени извлечения металла и удешевлению его себестоимости.

Развитие атомной и полупроводниковой техники и специфические требования на металлы высокой чистоты требуют более глубокого изучения свойств кадмия и разработки прецизионных методов рафинирования кадмия и его соединений.

Изделия из кадмиевых сплавов и кадмиевые покрытия имеют ряд существенных преимуществ перед аналогами, особенно при использовании их в агрессивных средах. Кадмиевые покрытия эластичны, легко поддаются развальцовке, штамповке, изгибам. Способность их к пайке после хранения значительно лучше, чем у цинковых покрытий.

Химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка, однако он более устойчив в кислых растворах и щелочах, поэтому в гальванической паре с железом вследствие малой разницы в потенциалах кадмий может выпол-

нять функции анода и катода в зависимости от условий эксплуатации. Так, в растворах, содержащих хлориды или сульфаты (морская вода), кадмий является анодным покрытием для стальных деталей и хорошо защищает их от коррозии. В среде, содержащей углекислый газ, кадмий становится катодом. Таким образом, защитные свойства кадмиевого покрытия существенно изменяются с изменением состава среды. На поверхности кадмия в атмосферных условиях образуются продукты коррозии в виде пленки карбонатов и основных солей кадмия, которые дополнительно тормозят коррозионный процесс.

В то же время в последние годы экологи ставят на первое место вопрос о токсичности кадмия и его соединений и требуют ограничения сферы их применения. Однако, учитывая высокие, иногда незаменимые, технологические показатели кадмия, полный отказ от его использования в промышленности был бы нецелесообразным. Более перспективно точно знать об экологической опасности и сосредоточиться на безопасных технологиях производства и эксплуатации изделий с содержанием кадмия. При этом нужно решить два важнейших вопроса – разработать и применить методы очистки больших концентраций металла и его солей и утилизировать твердые отходы [2, 3].

Для разработки таких перспективных экологических технологий необходима объективная информация о токсичности кадмия и его солей, поскольку, принимая к сведению разрозненность, а, порой, и противоречивость данных о токсичности кадмия, можно судить о том, что эта угроза может быть преувеличена.

Кадмий в растениях был известен еще с середины XIX в. В растениях кадмий содержится в десятитысячных долях процента сухого вещества. В животном организме кадмий был открыт в 1931 г. Он был обнаружен у губок, кишечнополостных, иглокожих и оболочников в количестве 0,00004 – 0,003 % сухого вещества. Моллюски обладают способностью аккумулировать кадмий, среднее содержание кадмия в теле моллюсков достигает 0,01 – 0,04 % сухого вещества.

Кадмий обнаружен в большом количестве в печени тех организмов, у которых продуктом белкового обмена является мочевины (рыбы, амфибии, часть рептилий, млекопитающие). В печени животных, у которых конечным продуктом белкового обмена является мочевая кислота (часть рептилий, птицы), кадмия содержится значительно меньше. В печени человека содержится кадмия больше, чем в крови, в последней кадмий концентрируется главным образом в эритроцитах. В растения, животный мир, а с их посредством – к

человеку кадмий может попадать из воды и почвы. Следует обратить внимание на повышенную аккумуляцию тяжелых металлов, особенно кадмия, наркотическими веществами, табачными изделиями и некоторыми сортами вина.

До сих пор значение кадмия в жизни организмов выяснено еще недостаточно. При современной оценке безопасности и острой токсичности меди, кадмия и цинка установлено, что острая токсичность для меди составляла: 0,166, 0,079, 0,051 и 0,039 мг/л через 24 – ч, 48 – ч, 72 – ч и 96 – ч определения соответственно; для кадмия соотв. 9,051, 6,404, 4,906 и 4,447 мг/л; для цинка – 35,43, 26,53, 20,66 и 16,30 мг/л. Безопасные концентрации меди, кадмия и цинка – 0,004, 0,445 и 1,630 мг/л [4, 5], то есть токсичность для такого широко известного металла как медь гораздо выше, чем для кадмия.

Поэтому был проведен анализ по нормативам контроля кадмия и его соединений в окружающей среде. В настоящее время значения ПДК по содержанию кадмия в пищевых продуктах [6] представлено в таблице. По установленным ПДК [6] для кадмия и его солей в водоемах величина подпороговой концентрации должна быть 0,01 мг/л (для водоемов рыбного хозяйства – 0,005 мг/л).

Таблица

Предельно допустимые концентрации кадмия в пищевых продуктах, мг/кг

Рыбные	Мясные	Молочные	Хлеб	Овощи	Фрукты	Соки
0,1	0,05	0,01	0,22	0,03	0,03	0,0022

По нормативам контроля водных объектов хозяйственно – питьевого водопользования предельно допустимая концентрация кадмия должна составлять 0,001 мг/л [7].

По нормативам контроля параметров почвы ориентировочно допустимая концентрация кадмия составляет:

- а) для песчаных и супесчаных грунтов – 0,5 мг/кг;
- б) для кислых суглинистых и глинистых грунтов – 1,0 мг/кг;
- в) для нейтральных и близких к нейтральным грунтов – 2,0 мг/кг [6].

В исследованиях по изучению влияния кадмия в торфяной почве на суммарную мутагенную активность установлена подпороговая концентрация с 3,0 мг/кг и обосновано ПДК для кадмия на уровне 0,5 мг/кг [8].

Что касается воздушного бассейна, то нормативы его контроля устанавливают ПДК на соединения кадмия – 0,0003 мг/м<sup>3</sup> [7].

В настоящее время в речные, морские либо океанские акватории посту-

пают большое количество различных загрязнителей, которые достигают бентоса и влияют на его обитателей [9]. При обследовании донных отложений в заливах, находящихся в зонах с развитой промышленностью было определено содержание кадмия 0,3 – 0,8 мкг/г сухой массы и 0,3 – 121 мкг/л – в жидкой фазе [10]. Наибольшее количество тяжелых металлов попадает в водоемы с промышленными сточными водами.

Для их удаления чаще всего применяются сорбенты, коммерческие марки которых имеют весьма высокую стоимость. В качестве альтернативных сорбентов могут применяться зола от сжигания древесины и известь. При сорбции кадмия, меди, свинца и цинка в концентрациях от 25 до 15000 мг/л зола древесины оказалась более эффективной, чем известь. Зола способна сорбировать 101 мг/г свинца, 6,92 мг/г меди, 5,03 мг/г кадмия и 4,12 мг/г цинка [11].

При подготовке питьевой воды кадмий удаляется сорбцией на активированных углях, однако, они дорогостоящие. В качестве альтернативных используются сорбенты, приготовленные на базе соломы, древесных опилок и скорлупы семечек финиковых орехов с размером частиц 75 – 250 мкм обработанные термически при 300 и 750 °С. При дозе сорбентов 6 – 16 г/л содержание катионов  $Cd^{2+}$  составляет до 1,2 мкмоль. Эффективность удаления кадмия составляет 82 % для акт. угля, 76 % для соломы, 69 % для древесных опилок и 61 % для скорлупы финиковых орехов [12].

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов применяют как природные, так и синтетические адсорбенты. Использование лигандных полимерных комплексов позволяет адсорбировать 254 мг кадмия на 1 г адсорбента. При этом чистый кадмий легко десорбируется из полученной смеси при использовании хелатообразующих гранул [13].

Применяются для сорбции также различные цеолиты. К примеру, применение недорогого цеолита, полученного из побочного продукта от производства сланцевого дегтя, позволяет удалять 70,58 мг свинца и 95,6 мг на 1 г цеолита при исходной концентрации обоих ионов 100 мг/л [14].

Эффективна очистка сточных вод активированным алюмосиликатным адсорбентом. Адсорбент позволяет в корпусе одного фильтра создать условия для осаждения катионов тяжелых металлов (никель, свинец, марганец, медь, хром, железо, цинк, кадмий и др.) При этом достигается многократное снижение концентраций этих металлов по сравнению с исходной водой. Адсорбент регенерируется и активируется непосредственно в фильтре без ис-

пользования кислот или других агрессивных веществ неограниченное число раз [15].

При использовании композитного сорбента с сорбционно-активной фазой гидроокиси железа степень элюирования меди, никеля, цинка, кадмия из водного раствора составляет 97 – 99 %. Десорбция металлов из композитного сорбента осуществляется достаточно легко и полно: цинк и никель вымываются 1 Н раствором оксалата аммония, а кадмий – 2 М раствором иодида калия [15].

Радикальным способом получения экологически чистой продукции является очистка не только воды, но и почвы. Наиболее экологически безопасный способ очистки почвы – культивирование растений накопителей, которые способны аккумулировать в своей биомассе различные токсичные для человека вещества. Тяжелые металлы, такие, как свинец, кадмий, хром и другие аккумулируются растениями рапса [16], специально разработанными экотипами растений, культивируемых в определенных регионах. Известны и другие растения – металлофиты, к примеру, лен, связывающий кадмий белком семян [17], мхи и лишайники, грибы и лекарственные растения.

Разработаны также различные ЭДТА, одни из которых можно использовать для удаления из почвы кадмия и цинка, а другие – в качестве стабилизаторов почвы, когда даже высокие концентрации этих металлов не оказывают токсического воздействия [18].

Поэтому, одним из перспективных путей получения экологически малоопасных продуктов питания заключаются в увеличении поглотительной способности почвы за счет внесения в нее минеральных и органических адсорбентов и возделывание растений – накопителей.

Как свидетельствует настоящий анализ, существует целый арсенал современных методов очистки водных бассейнов и почв, позволяющий существенно снизить содержание тяжелых металлов, в том числе кадмия, но по-прежнему остро стоит вопрос утилизации кадмиевых отходов.

Таким образом, проведенный анализ литературы показывает, что кадмий и его соединения обладают очень ценными свойствами и потребность в них в ближайшее время не будет уменьшаться, несмотря на вводимые ограничения по его использованию. Кроме того, как показал литературный обзор, кадмий в невысоких дозах присутствует практически во всех природных объектах, а оценка его уровня токсичности неоднозначна и противоречива. При этом в настоящее время существует большое количество методов очистки сточных,

природных вод с малой концентрацией кадмия, что позволяет создавать технологии с практически полным отсутствием в сточных водах соединений кадмия.

Поэтому более перспективной задачей в настоящее время является разработка продуктов и технологий с использованием соединений кадмия не представляющих угрозы для окружающей среды, в которых обеспечивается как безопасность на стадии использования и производства, так и предусматривается возможность последующей безопасной утилизации отработанных продуктов, материалов и технологического оборудования.

В качестве примера такой технологии можно рассматривать технологию по утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов бытового назначения, которая практически полностью решает экологическую проблему их применения.

**Список литературы:** 1. *Наумов А.В.* Обзор мирового рынка кадмия. // Цв. металлургия. Изв. вузов. – Л.: Химия, 2006. – № 1. – С. 18 – 23. 2. *Волынский В.В.* Способы переработки электродов никель – кадмиевых аккумуляторов. // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. – 2006. – № 3 – С. 104 – 112. 3. *Gates Roy.* The battery that won't quit. // Battery Technol. – 2005. – № 11. – С. 15 – 16. 4. *Wang Rui – long, Ma Guang – zhi, Fang Zhan – qiang.* Оценка безопасности и острой токсичности меди, кадмия и цинка для *Tanichthys albonubes*. // Fish. Sci. – 2006. – № 3 – С.117 – 120. 5. *Manzl Claudia, Krumschnabel Gerhard, Schwarzbaum Pablo J., Dallingier Reinhard.* Acute toxicity of cadmium and copper in hepatopancreas cells from the Roman snail. // Compar. Biochem. and Physiol. – 2004. – № 1. – С. 45 – 52. 6. *Беспалов Г.П.,* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: [Справочник] / Г.П. Беспалов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с. 7. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л.К. Исаева. – С.-Пб.: Крисмас, 1998. – 896 с. 8. *Котеленец А.И., Позняк И.С.* Обоснование предельно допустимой концентрации кадмия в торфяной почве. // Сборник докладов 4 Международного конгресса по управлению отходами. – М.: МГУ, 15 – 16 апреля 2005. – С. 74 – 75. 9. *Leung Kenneth V.Y., Bjurgersgter Anders, Gray John S., Li W. K., Lui Gilbert C.S., Wang Yuan, Lam Paul R.S.* Deriving sediment quality guidelines from field – based species sensitiviti distributions. Environ. // Sci. and Technol. – 2005. – № 14. – С. 5148 – 5156. 10. *Man Kwok – Wai, Zheng Jinshu, Leung Amy P. K., Lam Paul K.S., Lam Micael Hon – Wah, Yen Yu – Fong.* Distribution and behavior of trace metal in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland – Sci. Total Environ. // An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Man. – 2004. – № 1. – С. 295 – 314. 11. *Chirenje Tait, Va Lena Q., Lu Liping.* Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wool ash, line and fume dust. – Water, Air, and Soil Pollut. // An International Journal of Environmental Pollution. – 2006. – № 1. – С. 301 – 314. 12. *Kannan Nagarethinam, Rengasamy Gurusamy.* Comparison of cadmium ion adsorption of various activated carbons – Water, Air, and Soil Pollut. // An International Journal of Environmental Pollution. – 2005. – № 1. – С. 185 – 201. 13. *Denizli Adil, Garipcan Bora, Karabakan Abduikerin, Sau Ridvan, Emir Sibel, Patir Suleyman.* Metal – complexing ligand methacryloylamidocysteine polymer beads for Cd(II) removar. // Separ and Purif. Technol. – 2003. – № 1. – С. 3 – 10. 14. *Shawabkeh Revard, Al – Harahsheh Adnan Malik, Adbelaziz.* Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. // Fuel: The Science and Technology of Energy. – 2004. – № 7.

– С. 981 – 985. **15.** Марков В.Ф., Формазюк Н.И., Маскаева Л.Н., Макурин Ю.Н., Васин А.Н. Использование композиционного сорбента для извлечения из водных растворов меди, никеля, цинка, кадмия. // Материалы 7 Всероссийской научно – практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». – Екатеринбург: Урал. гос. универ., 18 – 20 апреля 2006. – С. 224. **16.** Громова В.С., Дмитровская Т.А., Шенцова О.В., Ткаченко О.Н. Современные аспекты проблемы получения экологически малоопасных продуктов питания. // Сборник материалов 3 Всероссийской научно-практической конференции «Экология и ресурсосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства». – Пенза: Эмузин, 16 – 17 октября 2003. – С. 168 – 170. **17.** Oomah Dave B., Berekoff Brian, Li – Chan Eunice C.Y., Mazza Giuseppe, Kenaschuk Edward O., Duguid Scott D. Cadmium – binding protein components of flaxseed. // Influence of cultivar and location – Food Chem. – 2007. – № 1. – С. 318 – 325. **18.** Lai Hung – Yu, Chen Zueng – Sang. Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. // Chemosphere. – 2004. – № 3. – С. 421 – 430.

*Поступила в редколлегию 14.11.08.*