

ТОКСИКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

УДК 543.552.054.1-0,34:615.9

О.Ю. Купчик

Визначення деяких важких металів у волоссі людини методом інверсійної вольтамперометрії

*Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка,
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна*

Стаття присвячена актуальній проблемі сьогодення – мікропервеному аналізу біосередовищ населення, який відображає сумарне надходження важких металів з усіх природних і антропогенних джерел, а також продуктів харчування. Розглянуто вплив токсичних первнів на організм людини. Вміст Цинку, Кадмію, Плюмбуму і Купруму у волоссі мешканців м. Чернігова визначали за допомогою інверсійної вольтамперометрії. Пробопідготовка зразків була виконана окиснювальною мінералізацією волосся у нітратній кислоті. Встановлено, що середній вміст важких металів у волоссі людей різних вікових груп і статевої приналежності знаходиться у межах норми. Виключення складає вміст Плюмбуму в чоловіків – перевищення норми практично в 1,5 рази.

Ключові слова: важкі метали, волосся, інверсійна вольтамперометрія.

O.Yu. Kupchyk

Determination of Some Heavy Metals in Human Hair by Stripping Voltamperometry

*Chernigiv National Pedagogical University named by T.G. Shevchenko,
53, Hetmana Polubotka Str., Chernigiv, 14013, Ukraine*

The article is devoted to the actual problem of today – the microelement analysis of biological media of population, which reflects the total intake of heavy metals all their natural and anthropogenic sources, as well as food. The influences of toxic elements on the human body were considered. A content of zinc, cadmium, lead and copper in hair residents of Chernigov was determined by inversion voltamperometry. A sample preparation specimen was performed of oxidative mineralization of hair in nitrate acid. It was established that the average content of heavy metals in the hair of people of different age groups and sex are in the normal range. The lead content of men is exception – almost 1.5 times above the norm.

Key words: heavy metals, hair, inversion voltamperometry.

Стаття поступила до редакції 14.11.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Серед різноманіття несприятливих чинників місця існування, що формують ризик здоров'ю населення, вагому частину складають хімічні забруднювачі, зокрема сполуки важких металів (ВМ). Важкі метали відносяться до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкові в усіх середовищах. Поширеність ВМ у довкіллі у зв'язку з їх несприятливим впливом на організм людини є актуальною екологічною проблемою. Однією з важливих ознак, завдяки

якій їх відносять до пріоритетних забруднювачів довкілля, є здатність проникати в життєвоважливі органи та системи і накопичуватися в організмі людини [1].

Для оцінки рівня вмісту мікропервнів в організмі разом з такими діагностичними біосубстратами, як кров, лімфа, урина, спинномозкова рідина, шлунковий сік, високу достовірну інформативність має волосся. Для волосся характерна фіксована динаміка зростання (0,2-0,5 мм у день). Мікропервні, що потрапили у волосся під час зростання, не видаляються з них надалі [2].

З точки зору хіміка-аналітика, волосся є легкодоступним біологічним матеріалом, збір їх простий, безболісний, воно може тривало зберігатися і бути придатним для масових скринінгових досліджень, більш висока концентрація мікропервнів у порівнянні з іншими біоб'єктами [3].

Дослідження мікропервнів у волоссі дає можливість виявити наявність патологічних процесів на предклінічній стадії, що дозволяє внести відповідне коригування у профілактику захворювання і виявити хронічні отруєння ВМ [2].

Мікропервний дисбаланс не просто супроводжує, але й ініціює захворювання, міняє фармакокінетику, фармакодинамічну відповіді на лікарську дію. Хронічний дисбаланс веде до серйозних відхилень в обміні білків, жирів, вуглеводів, вітамінів і виробленні ферментів, послабленні імунітету, збою ендокринної і нервової систем, викликає психоневрологічні розлади, онкозахворювання, запальні ураження органів і тканин.

Для отримання об'єктивної інформації про концентрацію важких металів використовують різні сучасні методи аналітичної хімії, зокрема електрохімічні. Найбільш випробуваними методами аналізу волосся є атомно-абсорбційний і X-промінево-флуоресцентний методи, а також вольтамперометрія [4]. Найбільш достовірним і точним із них є метод інверсійної вольтамперометрії, що дозволяє визначити Zn, Cu, Pb, Cd в одній пробі під час спільної присутності.

Метою роботи було визначення кількості мікропервнів (Zn, Cu, Pb, Cd) у волоссі населення, що мешкає тривалий час на території м. Чернігова, методом інверсійної вольтамперометрії.

I. Експериментальна частина

Методика дослідження полягала в наступному. У дослідження були запрошені 15 дітей (вихованці ДНЗ) у віці 5-7 років. Вибірка складалася з дітей, батьки яких погодилися на участь в експерименті. Це відносно здорові діти, що знаходилися в порівнянних умовах харчування, виховання і медичного обслуговування. Були запрошені також 15 представників жіночої і стільки ж представників чоловічої статі у віці 35-50 років, що погодилися взяти участь у дослідженні. Для них відбір волосся проводився в перукарнях міста.

Волосся (приблизно 0,5 г) зрізувалося з потиличної частини голови у коренів у декількох місцях. Під час проведення аналізу волосся необхідно було позбавити від домішок, які могли бути присутніми внаслідок виділення поту, обробки волосся шампунем, бальзамом тощо.

На сьогодні запропоновано більше 15 методів промивання, підготовленого для аналізу волосся [4]. Перед проведенням дослідження волосся ретельно промивали ацетоном, потім двічі дистильованою водою і сушили на фільтрувальному папері, а потім зважували. Зразки підлягали проболідго-

товці шляхом «мокрого» озолення з добавками з метою розкладання органічної складової матриці і переходу сполук визначуваних первнів у розчин в електрохімічно активних формах. Сухе зважене волосся обробляли концентрованою нітратною кислотою, 30%-вим розчином пероксиду водню і випаровували впродовж 60-70 хв. за температури 423-623 К. Пробу озолляли за температури 723 К впродовж 30 хв. Для цього використали програмовану піч ПДП-Lab. Операцію додавання нітратної кислоти, пероксиду водню, випарювання і озолення повторювали тричі. Сухий залишок розчиняли в 1 см³ метанової кислоти і розбавляли бідистилятом до 10 см³. У кварцову електрохімічну склянку додавали 10 см³ дистильованої води, 0,2 см³ метанової кислоти і аліквоту проби об'ємом 0,5 см³.

Вміст важких металів визначали на аналізаторі вольтамперометричному ТА-Lab у триелектродній електрохімічній чарунці. В якості індикаторного електроду використали амальгамовий електрод. В якості електроду порівняння і допоміжного електроду використали хлорсрібний електрод, заповнений розчином 1 М калій хлориду.

Аналіз проводили на фоновому електроліті, що містив 200 мкл концентрованої метанової кислоти (х.ч.), за наступних умов:

- електрохімічне очищення індикаторного електроду за потенціалом +0,050 В впродовж 15 с;
- накопичення металів на поверхні індикаторного електроду за потенціалом – 1,500 В впродовж 30 с;
- «заспокоєння» розчину за потенціалом – 1,300 В впродовж 5 с;
- анодне окиснення металу при лінійній розгортці потенціалу із швидкістю 80 мВ/с.

Відносна похибка такого аналізу не перевищує 7%. Пробу кожного зразка волосся аналізували в трьох паралельних дослідях. Визначення металів проводили методом добавок з використанням стандартних розчинів, що містять по 1 мг/л або 10 мг/л кожного з визначуваних металів, які були приготовані на основі державних стандартних зразків (ДСЗ) і бідистиляту. Розрахунок концентрації металів виконували за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми ТА-Lab (версія 3.6.10).

Результати обробляли методом математичної статистики за відомою методикою: розраховували середнє арифметичне значення та інтервальне значення з довірчою ймовірністю 95% (рівнем значущості 5%).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 і 2 представлені типові приклади вольтамперних кривих фону (1), проби волосся без добавки (2) і з добавкою (3) аналізованого металу, отримані для волосся.

З рис. 1 і 2 видно, що на вольтамперних кривих розчину фону в інтервалі потенціалів від

-1200 мВ до +100 мВ відсутні піки струму окиснення (крива 1). Це свідчить про чистоту фонового електроліту, а саме про відсутність у ньому Zn, Cu, Pb, Cd, оскільки в умовах реєстрації вольтамперної кривої можливе анодне розчинення раніше сконцентрованих на індикаторному електроді тільки цих металів. На вольтамперних кривих проби волосся № 2 (рис. 1) є три максимуми струму – при потенціалах -900, -320 і -50 мВ, які відповідають процесам анодного окиснення Zn, Cu, Pb відповідно. Кадмій в аналізованому середовищі не виявлений (пік струму окиснення кадмію відсутній). При введенні в розчин проби добавок стандартного розчину на вольтамперних кривих піки струму окиснення Pb, Zn, Cu, зростають пропорційно збільшенню концентрації цих металів. При введенні йонів кадмію з'являється пік струму окиснення кадмію при потенціалі -550 мВ (крива 3).

На вольтамперних кривих проби волосся № 3 (рис. 2) є чотири максимуми струму – при потенціалах -900, -550, -320 і -50 мВ, які відповідають процесам анодного окиснення Zn, Cu, Pb, Cd відповідно. При введенні добавки стандартних розчинів Zn, Cd, Pb і Cu максимуми струму окиснення зростають.

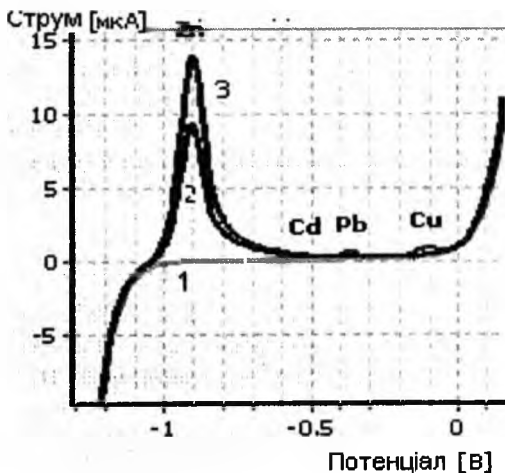


Рис. 1. Вольтамперограми волосся проба № 2.

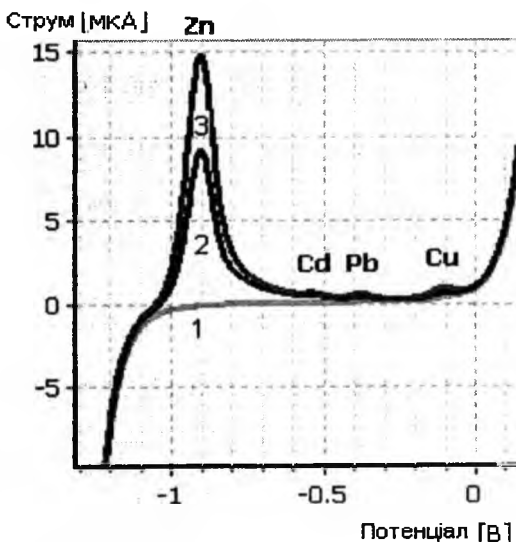


Рис. 2. Вольтамперограми волосся проба № 3.

Аналогічні вольтамперні криві зареєстровані для інших зразків волосся, що вивчали.

За різницею вольтамперних кривих проби з добавкою, проби і фонового електроліту розрахований середній вміст ВМ у волоссі людини. Результати визначення середнього вмісту Zn, Cd, Pb і Cu приведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, середній вміст двох токсичних (Cd, Pb) і двох есенціальних (Zn, Cu) первнів у волоссі дітей і дорослих знаходилося в основному нижче верхньої межі допустимих значень, проте при цьому спостерігаються випадки високого рівня токсичних первнів.

Особливий інтерес представляють результати за визначенням Cd, Pb, як найбільш небезпечних токсичних первнів, здатних потрапляти і накопичуватися в докільлі в результаті техногенних забруднень. Кадмій відноситься до токсичних первнів, будучи одним з полютантів докільля. В організмі людини кадмій акумулюється в основному в печінці, нирках і дванадцятипалому кишківнику. З віком вміст кадмію в організмі збільшується, особливо у чоловіків. Викурювання всього однієї цигарки збільшує надходження кадмію в організм на 0,1 мкг. Доведена роль кадмію у тих, хто курить, в індукції раку легенів та нирок, розвитку патології передміхурової залози [6].

Таблиця 1

Середній вміст важких металів у волоссі мешканців м. Чернігова

Пер- вень	Середній вміст важких металів у волоссі, мг/кг			Допу- стимі межі [5] нижн.- верх.
	чоловіки	жінки	діти	
Zn	217±30	195±24	148±22	180-230
Cd	0,0127± 0,0007	0,0136± 0,0009	0,0065± 0,0015	0-0,25
Pb	4,3±0,8	2,6±0,5	1,1±0,3	0-3
Cu	7,5±1,3	5,025± 1,003	2,8±0,6	11-17

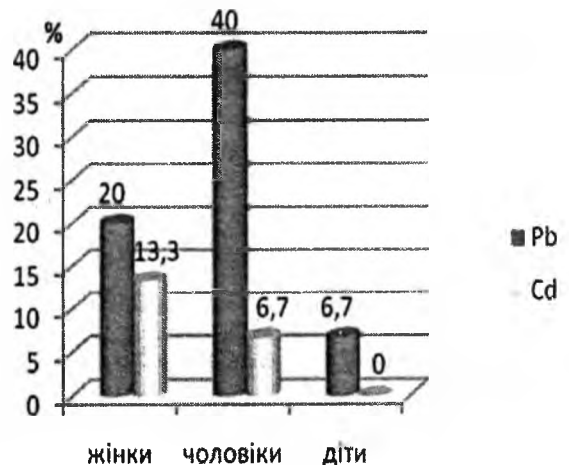


Рис. 3. Частота високої концентрації токсичних металів у волоссі мешканців м. Чернігова.

Результати, що приведені у табл. 1, дозволяють зробити висновок про те, що середній вміст Cd у волоссі чоловіків і дітей менший, ніж у волоссі жінок. Причиною цього можуть бути хімічні фарби і хімічні речовини, що використовуються жінками. У той же час наявність кадмію у волоссі дітей може бути наслідком «пасивного» курця, оскільки число чоловіків і жінок, що курять цигарки зростає з року в рік постійно.

Роль Pb в життєдіяльності організму вивчена недостатньо. Відомо, що Pb бере участь в обмінних процесах кісткової тканини. З іншого боку, Pb є канцерогеном і тератогеном для організму. У чоловіків утримання Pb в організмі вище, ніж у жінок. Pb є потужним токсином, часто пов'язаний з розвитком безлічі поведінкових проблем, включаючи агресію, дефіцит уваги та інші девіантні форми поведінки [6]. Провідний експерт в області інтоксикації дітей Pb доктор Н.Л. Needleman з медичного Університету Пітсбургу (США) підсумовував результати досліджень за останні 20 років і точно та надійно встановив зв'язок між рівнем Pb в організмі і розвитком гіперактивності дітей [7].

Основний шлях надходження в організм Pb лежить через ШКТ та атмосферне повітря. Pb є основним антропогенним токсичним первнем з групи важких металів. Це пов'язано з високим індустріальним забрудненням і викидами залишкових газів автомобільного транспорту, працюючого на етильованому бензині.

Проте, у проведеному дослідженні у дорослих і дітей частіше виявляється надлишок Pb (жінки – 20%, чоловіки – 40%, діти – 6,7%), при цьому у чоловіків – 1,5-кратне перевищення норми вмісту Pb у волоссі. А підвищений вміст Cd (рис. 3) практично не відзначався (жінки – 13,3%, чоловіки – 6,7%, діти – 0%) (рис. 3).

Досить високий вміст Pb у волоссі мешканців м. Чернігова узгоджується із статистичними даними незважаючи на те, що за останні декілька років

у місті Чернігові зростає кількість зареєстрованих автомобілів і автотранспорт є основним джерелом викидів забруднюючих речовин в атмосферу [8].

Разом з цим для есенціальних первнів спостерігається вміст Zn у межах норми в усіх груп населення і відносно малий вміст Cu як у дорослих, так і у дітей. Участь Cu у ферментативних системах, що забезпечують регуляцію найважливіших механізмів регуляції гомеостазу, включаючи оксидативні процеси, припускає значну роль їх дефіциту у багатьох патологічних реакціях [6]. Крім того, вміст Cu і Zn у жінок і дітей менший, ніж у чоловіків. Причиною цього можуть бути особливості фізіологічних і екологічних процесів у мешканців міста та зовнішньому середовищі.

Висновки та рекомендації

1. Метод інверсійної вольтамперометрії може бути успішно застосований для визначення цинку, кадмію, плюмбуму та купруму при їх спільній присутності у волоссі людини.

2. Для купірування дефіциту купруму можна використовувати продукти, що багаті на сполуки купруму, особливо шоколад, какао, авокадо, морепродукти, печінку, а також мідьвмісні препарати і БАДП.

3. За помірним надлишком плюмбуму бажано використання сульфатних мінеральних вод, лектину, альгенатів, жовчогінних засобів, полівітамінів, препаратів кальцію, магнію, фосфору, цинку, феруму тощо.

4. Необхідно проводити додаткові дослідження об'єктів середовища (води, ґрунту і повітря) на вміст токсичних металів, приділяти особливу увагу контролю якості харчових продуктів, використати метод визначення мікропервного статусу за хімічним складом волосся як додатковий метод діагностики внутрішнього середовища організму людини.

Література

1. И.А. Климов, Т.А. Трифонов, Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 14 (5), 366 (2012).
2. Е.Г. Касим, IV Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Томск, 2011), с. 341.
3. Е.М. Глушкова, А.Г. Матвиенко, XX Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю "Досягнення в галузі аналітичної, судово-медичної, клінічної токсикології та наркології" (ЗДМУ, Запоріжжя, 2007), с. 268.
4. Дж.И. Джебпаридзе, Н.В. Шавгулидзе, Н.С. Хавтаси, Л.Г. Енукидзе, И.З. Харисчаришвили, Е.К. Кириленко, С.Н. Гальченко, Укр. журн. з пробл. медицини праці, (2), 58 (2008).
5. А.В. Скальный, Микроэлементы в медицине, 4 (1), 55 (2003).
6. А.В. Скальный, И.А. Рудаков, Биоэлементы в медицине (Оникс XI век, М., 2004).
7. И.И. Черемушников, Микроэлементы в медицине, 13 (4), 24 (2012).
8. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Чернігівській області за 2012 рік, Чернігів, 2013.