

УДК 543:615.9

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ УРОВНЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИГИЕНЕ ТРАНСПОРТА

Антонович В.П. *, Большой Д.В. **

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса,

**Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса,

Впервые поступила в редакцию 09.04.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта, протокол № 5 от 30.06.2006 г.

Актуальность темы

Обеспечение химической безопасности на транспорте представляет сложную и трудно решаемую задачу, в том числе и в связи с необходимостью проведения широкого ассортимента лабораторных исследований по определению химических веществ в разных средах, нередко в следовых количествах [1-3]. В практике работы лабораторий транспортных санэпидстанций определение малых количеств тяжелых металлов (ТМ) традиционно связано аналитическими проблемами безопасной перевозки опасных грузов, например, минеральных удобрений, полиметаллических руд и концентратов, проведением окрасочных, сварочных работ, экспертизой пищевых грузов, решением экологических задач в связи с ростом ассортимента поступающих в атмосферу, водоемы и почву химических соединений ТМ преимущественно в низких концентрациях, с одной стороны, и их высокой биологической активностью, с другой [4-6].

Изучение токсикокинетики, токсикодинамики, биотрансформации и выведения химических веществ из организма, обоснование предельно-допустимых концентраций (ПДК) токсикантов и последующий достоверный контроль их содержания в различных объектах возможны только при наличии соответствующих высокочувствительных, селективных, экспрессных и доступных для применения в лабораторной практике методов их определения. Далеко не всегда используемые в лабораториях санитарного и экологического профиля методики анализа соответствуют современному уровню аналитической химии и требованиям токсикологов. Даже в очень низких кон-

центрациях Pb, Cd, As, Hg, Cr являются ключевыми элементами в плане экотоксичности, тогда как такие металлы, как Cu, Zn, Ni, Co, Se, Bi, являются не менее важными благодаря их двойственной биологически необходимой роли и одновременно токсичности в зависимости от концентрации и природы биологической мишени [7]. Природные и биологические образцы могут содержать свободные формы металла, его неорганические ионы, простые неорганические комплексы с антропогенными или природными органическими лигандами и органические комплексы [8,9].

В токсикологии малых доз тяжелых металлов необходима исключительно высокая чувствительность применяемых методов исследования (на уровне нано- и фемптограммов), достаточная для определения токсиканта на уровне концентраций в 100-1000 раз меньше действующих ПДК [10]. Методика должна быть применима к анализу веществ сложного химического состава. Это относится, прежде всего, к пищевым продуктам, сырью и полупродуктам растительного и животного происхождения, биосубстратам из организма человека (кровь, плазма, моча, слюна, волосы, ткани из операционного поля, пунктатов, материала на биопсию и т.д.).

В последние годы стало актуальным определение не только валового содержания контролируемого компонента, но и его разных химических форм, особенно в тех случаях, когда эти формы существенно различаются по своей биологической активности. Даже ограничиваясь кругом неорганических веществ, можно отметить разную токсичность соединений Cr (III) и Cr (VI), As

(III) и As (V), неорганических и металлоорганических соединений ртути, олова, свинца [11]. К сожалению, во всем мире (в Украине, в частности) сложилась практика независимого развития биомедицины, токсикологии и аналитической химии, без предметного совместного обсуждения новых задач (со стороны токсикологов) и путей их решения на современном уровне (со стороны химиков-аналитиков). Эта ситуация хорошо охарактеризована ведущими аналитиками России: «аналитики-медики и химики-аналитики существуют как параллельно развивающиеся сообщества, почти не контактирующие между собой, хотя разного уровня «пересечения» были бы весьма продуктивны для обоих сообществ» [12, 13]. Даже в солидных руководствах и монографиях, посвященным разным аспектам токсичности химических соединений, аналитическая химия в лучшем случае упоминается как вспомогательный элемент соответствующего токсикологического исследования без обсуждения возможностей и ограничений различных методов анализа, требований к их чувствительности, точности, надежности, экономичности [14-18].

Различия в подходах к решению практических задач начинаются уже с предварительной оценки исследуемых объектов. Это, в частности, прослеживается при использовании в качестве биоиндикаторов химического загрязнения гидробионтов в экотоксикологии акваторий портов, судостроительных и судоремонтных заводов, а также морепродуктов в пищевой токсикологии [19, 20]. Известно, что в живых организмах присутствует большое число микроэлементов, часть из которых (I, Fe, Zn, Cu, Mn, Se, Co, F) необходимы для нормального функционирования биологических систем. Недостаток или избыток этих элементов может вызывать различные заболевания или отравления [15]. В.И. Смоляр считает, что даже небольшие количества Cd, Pb, As, Hg и F оказывают главным образом токсическое действие [17]. Возможно, в этот перечень нужно включить бериллий и таллий. По К. Рейли [15] круг элементов, поступление которых в организм в любых количествах

вызывает только токсическое действие, уже: Hg, Cd, Pb, Pu. Существенно, что основные источники поступления этих элементов-токсикантов в окружающую среду антропогенного характера (за исключением, пожалуй, ртути, для которой масштабы ее природных и техногенных выбросов в планетарных масштабах неизмеримы).

Цель и задачи исследования

В данной статье предпринята попытка рассмотреть некоторые аспекты современного состояния и актуальных задач аналитической химии ртути, кадмия и свинца в приложении к анализу природных и биологических объектов, которые проводят в довольно больших количествах и лаборатории транспортных сЭС. Здесь не затронуты проблемы контроля содержаний в объектах окружающей среды плутония и органических ксенобиотиков. Трудности, возможности и ограничения современных методов определения химических форм различных радионуклидов в природных средах обстоятельно рассмотрены школой Б.Ф. Мясоедова [21].

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенный анализ показал, что научно-обоснованная методология анализа питьевых и природных различных вод на содержание органических веществ была разработана в последние годы ведущими российскими химиками-аналитиками [22]. Предметно рассмотрены новые возможности хроматографических методов определения в питьевых водах органических токсикантов [23]. Сделаны убедительно обоснованные заключения о возможностях и перспективах определения пестицидов в природных и биологических объектах при рациональном сочетании предварительного концентрирования (методами сорбции и твердофазной экстракции) микроколичеств органических токсикантов и их конечного определения (после газохроматографического разделения) с помощью квадрупольного масс-спектрометра [24].

Для группы типичных элементов-токсикантов Hg, Cd и Pb лучше всего

проработаны и систематизированы в научной, методической и нормативной литературе вопросы определения в различных объектах ртути (как валового содержания, так и отдельных химических форм, включая наиболее токсичные ртутьорганические соединения) [25-27]. Однако ряд практических аспектов до последнего времени оставались недостаточно разработанными.

Именно высокое химическое сродство ртути (II) и ее метилированных соединений к биомолекулами в значительной мере определяют химическую опасность этого металла в условиях природной и антропогенно измененной окружающей среды [28,29]. Иллюстрацией этого положения могут быть данные R.E. Farrell e.a. [30], основанные на опытах с таким распространенным в природных условиях сапрофитом, как *Pseudomonas fluorescens*, которые способен метилировать неорганическую ртуть Hg (II). Авторы определяли ингибиторный эффект [IC₅₀] разных соединений на рост *P. Fluorescens* и показали, что токсичность ртути определялась в значительной мере природой коиона. При заданной величине pH меркурацетат и нитрат показали одинаковую величину IC₅₀, тогда как меркурхлорид всегда характеризовался более низким значением IC₅₀. Для каждой из солей токсичность была более высокой при pH = 6,0 и снижалась при pH = 7,0 (p<0,05). Дальнейший рост pH до 8,0 не влиял на токсичность ацетата и нитрата ртути, однако снижал ее у хлорида ртути. Водные растворы Hg (II) в синтетической питательной среде M-IIY (минимальное содержание солей с добавлением 0,1% экстракта дрожжей и 0,1% глицерина) проявляли токсичность, которую оценивали по специальной программе GEOCHEM-PC и вводили в базу данных. Результаты исследований показали, что комплексы Hg (II) с гистидином [Hg (H-HIS)HIS⁺ + Hg(H-HIS)₂⁽²⁺⁾], хлоридом (HgCl⁺, HgCl₂⁽⁰⁾, HgClOH⁰, и HgCl³⁻), фосфатом (HgHPO₄⁽⁰⁾), аммонием (HgNH₃⁽²⁺⁾), глицином [Hg(GLY)⁺], аланином [Hg(ALA)⁺], и гидроксильным ионом оказались токсичными. Токсичность нитрата ртути при pH 8,0 не изменялась при добавлении цитрата, возрастала при до-

бавлении хлорида и снижалась при добавлении цистеина. Измененная за счет дополнительного добавления хлорида система HgCl⁺, HgCl₂⁽⁰⁾, и HgClOH⁽⁰⁾ характеризовалась ростом токсичности. Лишь у измененной цистеином системы образование Hg(CYS)₂⁽²⁻⁾ приводило к снижению токсичности.

К сожалению, подобные исследования с тканями людей и животных проводятся крайне редко. Чаще всего результаты ограничены общин содержанием ртути в биомаркерах (кровь, моча, волосы). В частности, только в США получены результаты анализа волос от более чем 1 млн. жителей со средним содержанием общего металла 1,5 мг/кг [31]. Как показали эти же авторы, жители Гонконга, которые употребляют в 4 раза больше рыбы чем американцы, за году получают около 60 кг ртути. Даже при среднем содержании ртути в рыбе, которая продается населению, только 0,12 мг/кг, в возрасте 30 лет волосы человека содержат 4 мг/кг ртути, а в 60 лет – 7,5 мг/кг. Исследования подтвердили, что у жителей Гонконга содержание ртути в волосах в 2 раза выше аналогичного показателя у жителей США. У жителей Гонконга, которые не употребляют рыбы, содержание ртути в волосах составляло 0,38 мг/кг. Не случайно, ВОЗ были адаптированы нормы, введенные ранее EPA (Environmental Protection Administration) в США, в соответствии с которыми продукты, содержащие более 0,5 мг/кг ртути, не должны продаваться населению [32,33]. Учитывая тот факт, что гигиенические регламенты и нормы содержания не только ртути, но также кадмия, свинца и их соединений, достаточно разнообразны и приводятся в различных документах, а имеющаяся информация нередко противоречива, было признано целесообразным систематизировать их и привести в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что гигиенически допустимые уровни соединений тяжелых металлов в окружающей среде, воде и пищевых продуктах, а также индикаторных биосредах организма человека достаточно жесткие (низкие), что выдвигает высо-

Таблица 1.

Значения ПДК для ртути и кадмия в различных средах и продуктах питания*

ПДК	Кадмий	Ртуть	Свинец
Атмосферный воздух	1,0 мкг/м ³	0,3 мкг/м ³	3,0 мкг/м ³
Воздух рабочей зоны	100,0 мкг/м ³	10,0 мкг/м ³	10,0 мкг/м ³
Вода питьевая (СанПиН 2.1.4.559.-96)	1,0 мкг/л	0,5 мкг/л	30 мкг/л
Рыбохозяйственные водоёмы	5,0 мкг/л (10 мкг/л для морских водоёмов)	0,01 мкг/л (0,1 мкг/л для морских водоёмов)	100 мкг/л (10 мкг/л для морских водоёмов)
Почва	1,0-10,0 мг/кг (ОДК — в завис. от вида почв)	2,0 мг/кг	32 мг/кг (с учётом среднего фона)
Продукты питания (мг/кг)			
Кондитерские изделия	0,1	0,02	0,5
Сахар	0,05	0,01	1,0
Хлеб	0,05	0,01	0,3
Масло сливочное	0,03	0,03	0,1
Масло растительное	0,05	0,03	0,1
Сыр, творог	0,2	0,02	0,3
Специи	0,2	0,02	5,0
Чай	1,0	0,1	10,0
Рыба	0,2	0,3-0,6	1,0
Детское питание (молочное)	0,02	0,005	0,05
Биосубстраты человека			
Цельная кровь	10,0 мкг/л	50,0 (25,0) мкг/л	150,0 мкг/л
Моча	2,0 мкг/л	25,0 (10,0) мкг/л	90,0 мкг/л
Волосы	200-400 нг/г	700,0 нг/г	8000 нг/г

* По данным [11, 43, 44].

кие требования к пределам обнаружения и методам индикации.

Это послужило стимулом для разработки высокочувствительных и селективных методов анализа, многие из которых широко используются в научных, медицинских, промышленно-санитарных лабораториях, в том числе и для определения тяжелых металлов.

В таблице 2 приведены данные о

пределах обнаружения (интервалах определяемых содержаний) ртути, кадмия и свинца разными спектроскопическими методами, которые относятся к числу наиболее распространенных [34]. Образцы из окружающей среды в жидком состоянии (питьевая, дождевая, речная и морская вода), биологических жидкостей (кровь, сыворотка и моча) и отходов (промышленных, радиоактивных),

Таблица 2

Сравнительные данные по пределам обнаружения (мкг/л) ртути, кадмия и свинца различными спектроскопическими методами

Метод, объект анализа	Hg	Cd	Pb	Источник
АЭС, дуга, природ. воды	-	250	1	[34,37]
АЭС с ИСП, природ. воды	5-75	2-70	20-60	[27,35-38]
АЭС с ИСП, биообъекты	0,1	0,5	2,5	[27,36,37]
АЭС с ИСП, питьевые воды	-	0,1-1000	1,0-10000	[34-36]
ААС, пламя, природ. воды	-	0,1	7	[34,37,39]
ААС, пламя	300	0,8	15	[34,35,40]
ААС, пламя, воды, агентство охраны окружающей среды США	-	5	30	[34,35]
ААС с ЭТА, природ. воды	-	0,01	0,1	[34,37]
ААС с ЭТА	1,0	0,003	0,1	[27,34-39]
ААС с ЭТА, воды, агентство охраны окружающей среды США	-	0,1	1	[34,35]
ААС с ЭТА, питьевая вода	-	0,1-10	1,0-50	[34-36]
ААС с ЭТА, биообъекты, предварит. концентрирование	-	0,01-0,1	-	[34,35]
ААС, холодный пар	0,009	-	-	[27,34,36]
ААС, холодный пар, воды, агентство охраны окр. среды США	0,2	-	-	[27,34,36]
ААС, холодный пар, биообъекты, разл. способы разложения образцов, разл. восстановители, предварит. концентрирование	0,05-0,1	-	-	[27,34-38]
Инструментальный нейтронно-активац. анализ, биообъекты	0,03	0,5	-	[27,34,36]
Атомно-флуоресцентный метод с ИСП	6	0,1	6	[27,34-38]
Масс-спектрометрия с ИСП, воды	0,01	0,001	-	[34,36]

Примечание: АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия; ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия; ИСП - индуктивно-связанная плазма; ЭТА - электротермическая атомизация.

твердые образцы (геологические и биологические, сплавы, полимеры и керамика) – все это может быть исследовано данным методом и технологиями, которые являются по существу аналитическими продуктами дальнейшего развития спектрометрии. Эти данные взяты из справочно-обзорной литературы последних лет.

Как видно из приведенных в таблице данных, в последние годы в аналитической литературе достаточно предметно рассмотрены возможности различных методов определения ртути, кадмия и свинца в разнообразных объектах, включая природные воды и биоматериалы. Однако они нуждаются в дальнейшем совершенствовании, систематизации.

Нередко публикуемые в гигиенических и биологических изданиях методические материалы, в том числе по аналитической химии тяжелых металлов, характеризуются фрагментарностью и сложны для воспроизведения. С учетом данного обстоятельства, был разработан методический документ [37], обобщающий многолетний опыт проведения исследований по определению ртути и ее соединений в различных средах, в том числе и в сложных биологических системах. В нем представлены метрологически аттестованные методики определения ртути в природных и биологических объектах с использованием метода холодного пара, которые отличаются высокой чувствительностью, воспроизводимостью и могут широко использоваться в лабораториях не только научно-исследовательских учреждений, но также транспортных и территориальных сЭС Минздрава Украины.

Из приведенных в таблице данных следует также, что для определения кадмия на уровне ниже ПДК или его фоновых концентраций в биообъектах пригодны ААС с ЭТА, АЭС с ИСП. Для более низких концентраций кадмия наиболее эффективна масс-спектрометрия с ИСП, либо ААС и АЭС после предварительного концентрирования [34,39]. Можно отметить, что в литературе практически не обсуждаются актуальные сегодня вопросы определения химических форм

кадмия, за исключением дифференцирования его «свободных» ионов и комплексов с гуминовыми и фульвокислотами (которые, как полагают, менее токсичны для биоты природных водоемов, чем неорганические соли кадмия) [39].

Задачи определения микроколичеств свинца в биообъектах, природных водах могут быть решены методами ААС с ЭТА и АЭС с ИСП. Акцентировано внимание на возможности масс-спектрометрии с ИСП не только определять низкие содержания свинца, но и устанавливать его изотопные соотношения, что исключительно важно для идентификации источников загрязнения окружающей среды [40]. Отмечено также, что трудности автоматизации высокочувствительного инверсионно-вольтамперометрического метода определения свинца ограничивает использование этого метода в рутинном анализе биологических материалов [40].

На основании данных таблиц 1 и 2 можно констатировать, что для определения ультрамалых количеств ртути в природных и биологических образцах наиболее пригоден и широко применяется метод холодного пара (беспламенной атомной абсорбции). В основе этого метода лежит сочетание трех процессов:

- восстановление в растворах ионов ртути до Hg^0 с помощью $SnCl_2$ (холодная атомизация)
- выдувание паров атомарной ртути из раствора воздухом в трубчатую кювету, через которую проходит свет ртутной лампы,
- селективное атомное поглощение в кювете линии Hg 253,7 нм.

Впервые объединение этих трех стадий в единый процесс - метод, применимый к любым объектам, реализовано Н.С. Полуэктовым с сотрудниками [41].

Возможности значительного повышения селективности и чувствительности определения ртути в воздухе связаны с ее предварительным концентрированием на золотом сорбенте. Существенно более трудную задачу диффе-

ренцированного определения ртути-органических соединений решают, как правило, различными вариантами хромато-масс-спектрометрии [25,26]. Метрологически аттестованные методики определения ртути в природных и биологических объектах с использованием метода холодного пара обобщены в методических указаниях МВ 10.1-115-2005 Минздрава Украины [37].

Рассматривая столь детально получивший наиболее широкое распространение в медицинской и транспортной отраслях метод атомной спектрометрии, нельзя не упомянуть и о других возможностях современной аналитической химии, которые могут найти и получают распространение в гигиене и токсикологии на транспорте. С этой целью в таблице 3 суммированы данные и сделана попытка сопоставления основных принципиальных видов инструментального анализа, используемых при определении следовых и ультраследовых количеств тяжелых металлов. При этом за основу взяты материалы обширного обзора литературы, составленного R.J.C. Brown and M.J.T. Milton [42]. Эти данные представлены в таблице 3.

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что по ряду позиций, в первую очередь экономического характера, большой интерес для определения следовых количеств металлов в биообъек-

тах представляет потенциометрический метод. В частности, E. Bakker and E. Pretsch [43] показали, что современные сенсоры высокого уровня разрешения позволяют определять не менее 23 элементов в морской и питьевой воде, растениях и других биообъектах, например медь и кадмий) в концентрациях 10^{-8} – 10^{-11} М, т.е. субнанолярных (части на триллион) концентрациях. Причем, если атомно-абсорбционные методы позволяют определять общее содержание металла, вольтамметрические – концентрации лабильных составляющих, то потенциометрические сенсоры сочетают и то, и другое.

Потенциометрия дает информацию об активности иона. Напротив, вольтамметрическая техника детектирует аналиты, которые характеризуются высоким электрохимическим оборотом у электрода. Химически инертные комплексы или аналиты, которые связаны с суспендированными частичками, обычно не определяются. Поэтому вольтамметрическая техника позволяет определять химически доступные (лабильные) аналиты. В то же время спектроскопические методы атомизируют весь образец и не делают различий между разными формами аналитов. Они представляют интерес, если необходимо определить общую концентрацию аналита. Но некоторые образцы дают одинаковые результаты при анали-

Таблица 3.

Сравнительная оценка современных аналитических методов, применяемых в токсикологии (видоизменено [42])

Метод	Прямое измерение аналита			Трудности, вероятные ошибки определения	Предел обнаружения (массовая фракция)	Распространенность	Стоимость
	Свободный ион/элемент	Ион/элемент в лабильном комплексе	Общая концентрация элемента				
Потенциометрия	+	-	-	Конкурирующие ионы	10^{-8} – 10^{-11}	Умеренно	Низкая
Вольтамперометрия	+	+	-	Конкурирующие ионы / дублирующие пики	10^{-10} – 10^{-12}	Умеренно	Низкая или умеренная
Атомная спектрометрия	+	+	+	Матричные эффекты	10^{-10} – 10^{-12}	Повсеместно	Умеренная или высокая
Рентгеновская техника	-	-	+	Не идеальная среда	10^{-10} – 10^{-12}	Мало	Высокая
Вспомогательная разделительная техника*	+	+	+	Не идеальная среда	10^{-10} – 10^{-15}	Мало	Высокая / очень высокая
Ядерная техника	+	+	+	Не идеальная среда	10^{-12} – 10^{-15}	Мало	Очень высокая

*/- жидкостная, капиллярная хроматография, масс-спектрометрия, электрофорез (раздельно либо в сочетаниях)

зе всеми тремя методами. Поэтому необходимо помнить, что предпочтение отдается тому или другому методу на основе ответа на вопрос, который может быть дан только после проведения анализа. Каждая из представленных в таблице технологий может быть полезной, но вопрос о целесообразности ее применения решает химик-аналитик на основе понимания состава, характера исследуемого образца и поведения в анализируемой пробе. Квалификация специалиста имеет решающее значение.

Заключение

На основании вышеизложенного можно сформулировать некоторые задачи аналитической химии, решения которой могут составить методическую базу исследователей токсикологии малых доз. Прежде всего необходимо констатировать, что современный уровень аналитической химии ртути, свинца и кадмия в целом позволяет достаточно надежно определять содержания этих элементов-токсикантов на 1-2 порядка ниже ПДК и фоновых концентраций. Точностные характеристики инструментальных методов (ААС с ЭТА, АЭС с ИСП, МС с ИСП), которые эффективны для таких задач, вряд ли удастся улучшить в ближайшее время. Серьезной проблемой при определении микроколичеств элементов-токсикантов в природных и биологических объектах остается контроль правильности результатов соответствующих измерений. Практически отсутствие стандартных образцов состава таких объектов, аттестованных на содержание элементов-токсикантов, выдвигает на первый план использование разных методов анализа. Совершенно очевидно, что привлечение электрохимических, кинетических, люминесцентных методов определения кадмия и свинца должно сочетаться с предварительным их отделением и концентрированием. При разработке и практическом применении таких комбинированных методов необходимо тщательно контролировать чистоту используемых реактивов, максимально элиминировать возможные загрязнения в ходе анализа, которые могут

вносить вспомогательные материалы, посуда, оборудование. Можно выразить уверенность, что в этом направлении организация аналитического контроля полупроводниковых материалов и веществ особой чистоты будет востребована и полезна аналитическим лабораториям, обеспечивающих исследования в области токсикологии малых и ультрамалых доз и концентраций тяжелых металлов.

Весьма важной и в ряде случаев критической стадией хода анализа биообъектов на содержание ионов металлов является процедура перевода испытуемых образцов в раствор, совершенно необходимая как стадии концентрирования, так и конечного детектирования методами пламенной ААС, АЭС с ИСП, МС с ИСП. Хотя эта стадия в последние годы достаточно хорошо инструментализована (автоклавы, СВЧ минерализаторы), тем не менее сохраняется необходимость контролировать возможные потери элементов при вскрытии проб, особенно в случаях легколетучих ртути и кадмия.

Наиболее трудные задачи химико-аналитической токсикологии связаны с дифференцированным определением содержаний химических форм элементов, прежде всего неорганических и металлоорганических соединений ртути и свинца. В этом плане кроме тандема газовой хроматографии с масс-спектрометрией наиболее перспективно сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектральным детектированием.

Необходимо отметить, что все методы, пригодные и перспективные для решения задач токсикологии малых доз, связаны с использованием весьма дорогостоящего и сложного оборудования, рационально и эффективно управлять которым должны высококвалифицированные профессионалы, которых, увы, не готовят в мединститутах и даже в классических университетах. Поэтому химики-аналитики, которые посвятят себя решению проблем токсикологии малых доз, должны быть озабочены не только повышением чувствительности,

экспрессности, улучшением метрологических характеристик, но и производительностью, экономичностью новых методов анализа.

Литература

1. Атомно-абсорбционный анализ в судебной токсикологии / Л.М. Шафран, С.А. Петраш, М.С. Рудык и др. // В сб.: Применение атомно-абсорбционного метода анализа в народном хозяйстве. тез. докладов II Всесоюзн. семинара (май-июнь 1988 г.). - Северодонецк-Черкассы, 1988. - С. 47-49.
2. Иванов М.П., Курнаев Д.В. Мониторинг за источниками водоснабжения транспортных средств // Санэпиднадзор на транспорте – 99. Матер. 2-й междунар. Научн.-практ. конф. 8-10 сентября 1999 г. ш. Ильичевск. - Ильичевск, 1999. - С. 217-220.
3. Quevauviller Ph. Reference materials for elemental speciation. - In: Handbook of Elemental Speciation / Ed.: R. Cornelis, J.A. Caruso, H. Crews, K.G. Heumann. - Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2003. - P. 563.
4. Капцов В.А., Суворов С.В., Боярчук И.Ф., Тихова Т.С. Гигиенические вопросы перевозки опасных грузов железнодорожным транспортом // Проблеми гігієни та епідеміології на залізничному транспорті. Матер. Першої міжнар. наук.-практ. конф. 23-25 вересня 1998 р. м. Львів. – Львів, 1998. - С. 82-84.
5. Шафран Л.М., Лобуренко А.П. Оловоорганические биоциды в судовых противообрастающих красках (к ратификации Украиной Международной конвенции ИМО о контроле за вредными противообрастающими системами на судах) // Ж. Причерноморський екологічний бюллетень, 2003. – № 4(10) – С.97-102.
6. Шафран Л.М., Лобуренко А.П., Тимошина Д.П., Большой Д.В. Гигиена и токсикология тяжелых металлов в проблеме морских перевозок минеральных удобрений // Зб. наук. праць „Екологічні проблеми Чорного моря”. – Одеса: ОЦНТЕПІ, 2004. - С.536-540
7. Buffle J., Tercier-Waeber M.-L. Voltammetric environmental trace metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements // Trends in Analytical Chemistry, 2005. - Vol. 24. - No. 3. - P. 172-191.
8. De Zeeuw R.A. Substance identification: the weak link in analytical toxicology // J. Chromatography B, 2004. – Vol. 811. – No. 1. – P. 3-12.
9. Bakker E., Gunther D., Pretsch E. Trace-metal analysis // Trends in Analytical Chemistry, 2005. -Vol. 24. - No. 3. - P.170-171.
10. Яблочков А.В. Химическое и радиационное загрязнение среды как основные факторы глобальной дополнительной смертности в XX веке. // Вопр. биол., мед. и фарм. химии, 2004. - № 4. - С. 9-11.
11. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
12. Золотов Ю.А. Аналитическая химия и медицина // Журн. аналит. химии, 2001. - Т. 56. - № 11. - С. 11-25.
13. Будников Г.К., Зиятдинова Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии. // Журн. аналит. химии, 2005. - Т. 60. - № 7. - С. 678-691.
14. Принципы и методы оценки токсичности химических веществ. Часть 1. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. - Женева: ВОЗ, 1981. - 312 с.
15. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. - М.: Агропромиздат, 1985. - 184 с.
16. Эйхлер В. Яды в нашей пище. - М.: Мир, 1985. - 202 с.
17. Смоляр В.И. Гипо- и гипермикроэлементозы. – К.: Здоров'я, 1989. - 150 с.
18. Некоторые вопросы токсичности

ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. – М.: Мир, 1993. – 368 с.

19. Рясинцева Н.Н., Саркисова С.А., Савин П.Т., Доценко С.А. Современное состояние прибрежной зоны моря в районе г. Одессы // «Вода и здоровье – 98». Матер. Междунар. Научн.-практ. Конф. 15-18 сентября 1998 г. г. Одесса. - Одесса, 1998. - С. 362-365.
20. Scott G.R., Sloman K.A. The effects of environmental pollutants on complex fish behaviour: integrating behavioural and physiological indicators of toxicity // *Aquatic Toxicology*, 2004. – Vol. 68. – Iss. 4. – P. 369-392.
21. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. Проблемы анализа природных объектов при определении содержания и форм нахождения радионуклидов. // *Журн. аналит. химии*, 1996. - Т. 51. - №1. - С. 124-130.
21. Ревельский И.А., Головки И.В., Ефимов И.П., и др. О методологии определения органических примесей в воде. // *Вест. МГУ. Сер.2, Химия*. 1995. т. 36. № 5. с. 395-408.
22. Яшин Я.И., Яшин А.Я., Новые возможности определения загрязнителей питьевых вод хроматографическими методами. // *Журн. аналит. химии*. 1999. т. 54. № 9. с. 949-956.
23. Guiochon G.A., Beaver L.A. Progress and future of instrumental analytical chemistry applied to the environment. // *Anal. chim. acta*. 2004. v.524. p. 1-14
24. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды. // *Журн. аналит. химии*. 1996. т. 51. № 1. с. 116-123.
25. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. - 222 с.
26. Leermakers M., Baeyens W., Quevauviller P., Horvat M. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. // *Trends in Anal. Chem.*, 2005. Vol. 24. – No. 5. – P. 383-393.
27. During, R.-A., Hoss, T., Gath, S., 2003. Sorption and bioavailability of heavy metals in long-term differently tilled soils amended with organic wastes. *Sci. Total Environ.* 313, 227–234.
28. Baranowska I., Barchanska H., Pyrsz A.. Distribution of pesticides and heavy metals in trophic chain // *Chemosphere*, 2005. – Vol. 60. – Iss. 16. – P. 1590–1599.
29. Farrell RE, Germida JJ, Huang PM. Biototoxicity of mercury as influenced by mercury (II) speciation // *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990. – Vol. 56. - No. 10. – P. 3006-3016.
30. Dickman, M.D. Leung, K.M. Mercury and organochlorine exposure from fish consumption in Hong Kong // *J. Chemosphere*, 1998. – Vol. 37. – No. 5. – P. 991-1015.
31. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2003. *Summary and Conclusions. Sixtyfirst meeting*. Rome, 10-19 June 2003. Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nations and World Health Organization (WHO), Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). – Geneva: WHO, 2003. – 8 p.
32. Guidance for Identifying Populations at Risk Due to Exposures to Mercury (first draft) - May 2005. Geneva, Switzerland: Issued by UNEP Chemicals, 2005. – 132 p.
33. Becker J. S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry // *Trends in Analytical Chemistry*, 2005. - Vol. 24. - No. 3 – P. 243-254.
34. Гильберт Э.Н., Шабанова Л.Н. Современные многоэлементные методы анализа объектов окружающей среды. // *Сибирский химич. журнал*, 1992. - Вып. 3. - С. 5-14.
35. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть II. НПО «Мир и семья». С.-Пб., 2003. – 480 с.
36. Визначення вмісту ртуті в об'єктах

- виробничого, навколишнього середовища і біологічних матеріалах. Методичні вказівки. М.В. 10.1-115-2005. – К.: МЗ України, 2005. – с.
37. Свинец в проблеме питьевой воды и охраны здоровья населения / Л.М. Шафран, К.Л. Шафран, Е.А. Потапов и др. // «Вода и здоровье – 98». Матер. Междунар. Научн.-практ. Конф. 15-18 сентября 1998 г. г. Одесса. - Одесса, 1998. - С. 362-365.
 38. Caldas E. D., Machado L. L. Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil // Food and Chemical Toxicology, 2004. –Vol. 42. – Iss. 4. – P. 599-603 .
 39. Delves H.T. Status of lead analytical methodology. // ICP Inf. Newslett., 1995. – Vol. 21. – No. 5. - P. 315-316.
 40. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В., Определение микрограммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе. // Журн. аналит. химии. 1969. т. 19. № 8. с. 937-942.
 41. Brown R.J.C., Martin J.T. M.J.T. Analytical techniques element analysis: an overview // Trends in Analytical Chemistry, 2005. - Vol. 24. - No. 3. - P. 266-274.
 42. Bakker E., Pretsch E. Potentiometric sensors for trace-level analysis // Trends in Analytical Chemistry, 2005. - Vol. 24. - No. 3. – P. 199-207.
 43. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. проф. Л.К.Исаева. С.-Петербург, Эколого-аналитический информационный центр, 1998. 896 с.
 44. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп. / Под ред. проф. В.А.Филова. Л.: «Химия», 1988. 512 с.

Резюме

ПРОБЛЕМА ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ ДОЗ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГІГІЄНІ ТРАНСПОРТУ

Антонович В.П., Большой Д.В.

Вирішення багатьох проблем безпеки людини та довкілля у транспортній галузі потребує індикації та кількісного аналізу важких металів, в тому числі при їх знаходженні в об'єктах дослідження у малих та ультрамалих дозах і концентраціях. Аналітичні можливості сучасної вимірювальної техніки вельми широкі та різнопланові. Тому в роботі на основі даних літератури і особистого досвіду зпівставлені різні методи аналізу важких металів, що застосовуються у гігієні та токсикології, їх позитивні та негативні особливості, запропоновані методики для практичного застосування, перш за все, щодо визначення ртуті у довкіллі та біооб'єктах на основі розробленого авторами і затвердженого МОЗ України методичного документу.

Summary

THE PROBLEM OF DEFINITION OF SMALL DOZES OF HEAVY METALS IN HYGIENE OF TRANSPORT

Antonovich V.P., Bolshoy D.V.

The decision of many problems of workers and the population safety, an environment on transport demands indication and quantitative analysis of heavy metals, including at their presence in the environment and bioobjects at trace and ultratrace concentration. Analytical opportunities of modern measuring technical equipment are rather wide. Therefore in this article on the basis of the literature data and own experience different heavy metals determination methods, which are applied in hygiene and toxicology, their positive and negative features, are compared. Techniques for practical use, first of all, concerning definition of mercury in an environment and bioobjects are offered on the basis of developed by authors and authorized by Ministry of Public Health of Ukraine of the methodical document.