

УДК 615.9:613.632.2:543.544

ТОКСИКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ТА ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЯВЛЕННЯ СПОЛУК МЕРКУРІЮ У ДОВКІЛЛІ

О. М. Щербина, Б. М. Михалічко

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007, Україна. E-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua

А. О. Бедзай

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
вул. Пекарська, 69, м. Львів, 79010, Україна. E-mail: artia@rambler.ru

І. О. Щербина

Управління охорони здоров'я міста Львова
вул. К. Левицького, 82-А, м. Львів, 79017, Україна. E-mail: innauoz@ukr.net

Розглянуто шляхи надходження до довкілля та шкідлива дія на здоров'я людини сполук ртуті (ртуті) і продуктів його розкладу. Наведені методики виявлення сполук ртуті, що можуть міститися у питній воді, харчових продуктах, біологічних рідинах і повітрі після потрапляння компонентів природного середовища. Для підтвердження наявності сполук ртуті в різних об'єктах довкілля запропоновано застосовувати метод хроматографії в тонкому шарі сорбенту, використовуючи для цього склад трьох систем розчинників і низку реагентів. Завдяки великій роздільній здатності, високій чутливості і швидкості розділення, метод тонкошарової хроматографії дає змогу досліджувати витяжки з різних об'єктів без попередньої очистки

Ключові слова: сполуки ртуті, якісний аналіз, тонкошарова хроматографія.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

О. Н. Щербина, Б. М. Мыхаличко

Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности
ул. Клепаровская, 35, г. Львов, 79007, Украина. E-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua

А. А. Бедзай

Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого
ул. Пекарская, 69, г. Львов, 79010, Украина. E-mail: artia@rambler.ru

И. А. Щербина

Управление охраны здоровья города Львова
ул. К. Левицкого, 82-А, г. Львов, 79017, Украина. E-mail: innauoz@ukr.net

Рассмотрены пути попадания в окружающую среду и вредное действие на здоровье человека соединений ртути и продуктов ее разложения. Приведены методики обнаружения соединений ртути, которые могут присутствовать в питьевой воде, пищевых продуктах, биологических жидкостях и воздухе после попадания в окружающую среду. Для подтверждения присутствия соединений ртути в различных объектах окружающей среды предложено применять метод хроматографии в тонком слое сорбента, используя для этого состав трех систем растворителей и ряд реагентов. Благодаря большой разделительной способности, высокой чувствительности и скорости разделения, метод тонкослойной хроматографии дает возможность исследовать вытяжки с различных объектов без предварительной очистки

Ключевые слова: соединения ртути, качественный анализ, тонкослойная хроматография.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Серед різноманітних хімічних речовин, які є забруднювачами об'єктів довкілля і негативно впливають на загальну екологічну ситуацію та на саму людину, дуже небезпечними токсикантами вважаються важкі метали та їх сполуки.

Переважає кількість хімічних елементів – це метали, які широко використовуються на різних виробництвах і в техніці. Впровадження в народне господарство новітніх технологій з використанням важких металів забезпечує перспективи зростання темпів і масштабів виробництва. Втім, це має і негативні наслідки, бо існують ризики виникнення техногенних катастроф, які можуть супроводжуватися викидами в довкілля сполук важких металів. Висока токсичність сполук важких металів, їхня

здатність накопичуватися в організмі людини, шкідливий вплив порівняно невеликих концентрацій на загальний екологічний стан довкілля, робить ці хімічні забруднювачі вкрай небезпечними для людини.

Згідно з літературними джерелами за останні 20 років у промисловості відбулося понад 150 великих аварій. В 30 випадках вибухи супроводжувались викидами в атмосферу токсичних продуктів [1].

Елементи важких металів, до яких належить Меркурій, характеризуються високою біологічною активністю, тому проблема профілактики впливу сполук ртуті на здоров'я людини потребує знань про їх токсичність і гігієнічні норми допустимого вмісту в довкіллі, продуктах харчування і організмі людини [2, 3].

Практично всі метали здатні окиснюватись і, навіть, горіти [4, 5]. Температура кипіння таких металів як ртуть, свинець, титан тощо завжди перевищує температуру топлення їх оксидів. Тому пружність пари таких металів над їх поверхнею незначний і в компактному стані такі метали не спроможні окиснюватись чи горіти. Проте вони легко займаються у подрібненому стані або у вигляді аерозолу, при цьому густого білого диму не утворюється. Токсичні продукти горіння таких металів розсіюються у довкілля, створюючи небезпеку здоров'ю та життю людини.

Елемент Меркурій у вигляді його сполук чи металічному стані широко використовують у виробництві люмінесцентних, кварцових і радіолам, для виготовлення контрольних і вимірювальних приладів, ртутних помп. Ртуть використовується для електrolітичного способу отримання хлору, калібруванні хімічного посуду, вилученні золота й срібла із руд тощо. Із солей меркурію практичне значення має сулема, меркурій ціанід, жовтий меркурій оксид тощо.

Широке застосування ртуті і сполук меркурію в промисловості та сільському господарстві створює можливість контакту з ними великої кількості людей. Тому формується умови для можливого отруєння людей (професійне, медичне, побутове, пов'язане з помилковим потрапляння сполук меркурію в організм, у разі вдихання ртутної пари і її препаратів, при передозуваннях тощо) [6].

Ртутна пара, потрапляючи до організму через органи дихання, вражає центральну нервову систему і кору головного мозку. При перональному отруєнні солями меркурію найперше вражається шлунково-кишковий тракт, нирки, печінка і слинні залози, тобто органи, через які ртуть виділяється. При цьому в роті відчувається металічний присмак, пекучий біль в шлунку і стравоході та інші симптоми. Смертельна доза сулеми 0,2–0,3 г [7]. Смерть від ртутної інтоксикації настає через 5–10 діб. Летальність при отруєннях препаратами ртуті вкрай висока. При отруєнні меркурій (II) хлоридом летальність складає 60–84%. При отруєнні ртутними препаратами як протиотруту використовують унітол (2,3–димеркаптопропан – натрій сульфонат) або дикаптол [7].

Велике значення для сільського господарства набули органічні сполуки меркурію. Це, передовсім, гранозан, меркуран, меркурігексан, агрозан, агронал, церезин-75 тощо, які використовують як пестициди. Більшість з них має у своєму складі етилмеркурійхлорид C_2H_5HgCl , який є вкрай токсичним. Меркурійорганічні сполуки використовують для протравлювання насіння зернових і інших культур, просочування будматеріалів, для зберігання казеїнових клеїв від пліснявіння. В медицині меркурійорганічні сполуки використовують як диуретики, для стерилізації інструментів, при обробці поверхневих ран, як протиракові засоби. У хімічних лабораторіях за їх допомогою отримують органічні похідні інших елементів, вирішують важливі теоретичні проблеми хімії.

За токсичністю органічні препарати меркурію переважають над неорганічними препаратами. Це пояснюється тим, що органічний радикал проникає в мозок, що зумовлює важкі ураження центральної нервової системи. Крім того, органічні препарати меркурію мають кумулятивні властивості, надовго затримуються в організмі і дуже повільно виводяться з нього. Основним шляхом виведення органічних похідних меркурію з організму є волосся.

Для оперативного прийняття рішення про нейтралізацію забрудненої зони довкілля виникає потреба без застосування дорогого обладнання здійснити аналіз на наявність у забрудненій зоні токсичних сполук меркурію.

Тому метою роботи є розробка методики швидкого виявлення Меркурію та його солей, зокрема, меркурій (II) хлориду (сулеми) $HgCl_2$ у забруднених важкими металами зразках, вилучених із об'єктів довкілля, використовуючи для цього як якісні реакції, так і хроматографічні методи виявлення.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. *Виявлення сполук меркурію в харчових продуктах рослинного походження.* З фруктів і овочів, вирощених поблизу забрудненої сполуками меркурію зони, та одягу, що перебував у цій зоні екстрагували сполуки меркурію настоюванням в органічних розчинниках (дітиловому етері, хлороформі або етанолі), а потім на цих витяжках виконували якісні реакції і проводили хроматографічні дослідження. Найбільш чутливою є реакція з дитизоном, яку проводять наступним чином: половину хлороформної витяжки збовтують два рази з 10 мл хлороформу. Хлороформний шар відкидають, а до водного шару додають 10 мл 10 % розчину аскорбінової кислоти, 5 мл хлороформу, 0,5 мл 0,01 % розчину дитизону і збовтують. Якщо в зразку присутні сполуки меркурію, то хлороформний шар забарвлюється в жовтий або оранжево-червоний колір [8].

Виявлення сполук меркурію в біологічних рідинах організму (сечі). Для ізолювання «металічних» отрут з біологічних рідин у хіміко-токсикологічному аналізі використовують методи мінералізації об'єктів дослідження з метою руйнування комплексів металів з білками, амінокислотами та іншими речовинами. При цьому «металічні» отрути переходять до розчину в йонізованій формі, але при цьому ртуть випаровується і втрачається. Тому опрацьована методика виділення сполук меркурію з біологічних рідин була спрямована на часткову деструкцію комплексів для розриву зв'язків між Меркурієм та білками.

Методика полягає в наступному: 50 мл сечі людини, яка перебувала в забрудненій зоні, підлужнювали 20 % розчином натрій карбонату до рН 9 і центрифугували 5 хв (10 000 об/хв). Центрифугат екстрагували двічі (по 10 мл) хлороформом. Хлороформні витяжки об'єднували і хлороформ випаровували до об'єму 10 мл. Цей розчин використовували для виявлення сполук меркурію якісними реакціями і методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту, та як це буде описано нижче.

Виявлення сполук меркурію у повітрі. Для виявлення сполук меркурію у повітрі ми використали ас-

піратор з'єднаний з трубкою, наповненою ватою (0,5 г). Крізь трубку пропускали 20 дм³ досліджуваного повітря (1 дм³/хв). Вату виймали і тричі промивали хлороформом по 5 мл. Хлороформні витяжки об'єднували і випарювали до об'єму 10 мл. Отриманий розчин використовували для виявлення сполук ртуті якісними реакціями і методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту.

Виявлення сполук ртуті за допомогою якісних реакцій. У хлороформних витяжках із харчових продуктів, біологічних рідин і повітря проводили аналітичні реакції на наявність сполук ртуті, як описано в літературі [8, 9]:

– з розведеною хлоридною кислотою утворюються білі осад Hg_2Cl_2 або $HgCl_2$;

– з натрій гідроксидом – чорний осад Hg_2O або жовтий осад HgO ;

– з амоніаком ртуті (I) утворює суміш осадів Hg (чорний) і NH_2HgNO_3 (білий), а ртуті (II) утворює білий осад;

– з йодидами зеленкуватий осад Hg_2I_2 або червоний осад HgI_2 ;

– з H_2S – чорний осад суміші Hg і HgS або коричнево-чорний осад HgS ;

– зі станум хлоридом – чорні осад Hg (тобто за цією реакцією не можна розрізнити ртуті (I) і ртуті (II));

– дифенілкарбазид у розчині нітратної кислоти утворює з йонами ртуті (II) внутрішньокмплексну сполуку фіолетово-синього кольору, такої реакції не дають йони ртуті (I);

– з дитізоном утворюється жовте або оранжево-червоне забарвлення хлороформного шару.

Виявлення сполук ртуті методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. При опрацюванні методики тонкошарового хроматографування сполук ртуті були використані різні модельні об'єкти дослідження (стандартні розчини сполук ртуті витяжки з харчових продуктів рослинного походження, витяжки з біологічних рідин організму (сечі), повітря, взятого із забрудненої зони). Для виділення сполук ртуті із зазначених об'єктів використовувались методи настоювання, ізолювання, центрифугування, випаровування тощо.

Теоретичні методи хроматографії в тонкому шарі сорбенту (ХТШС) описані в ряді монографій, оглядових статтях [10–12]. У цих роботах описані також можливості ХТШС, методи розділення, ідентифікації, кількісного визначення органічних і неорганічних речовин

Для ідентифікації сполук ртуті методом ХТШС ми використали готові пластинки Silufol виробництва Швеції і різні системи розчинників. Хроматографування проводили в камерах об'ємом 500 см³, куди вносили відповідні системи розчинників, якими насичували камери впродовж 60 хв при температурі 20° С. На лінію старту наносили розчини ртуті (I) і ртуті (II) нітрату («речовини-свідки»), а поруч хлороформні витяжки із харчових продуктів, сечі і повітря. Довжина шляху

перебігу розчинників становила 10 см. Плями йонів ртуті виявляли шляхом обприскування з пульверизатора розчином калій йодиду. У присутності йонів ртуті (I) плями «речовини-свідка» і досліджуваного розчину забарвлювалися в жовто-зелений колір, а в присутності йонів ртуті (II) – в червоний. Границя відкриття сполук ртуті (I) – 8 мкг, а ртуті (II) – 14 мкг. Значення величини R_f стандартного розчину $Hg(NO_3)_2$ і в витяжках із сечі в різних системах розчинників наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Значення величин R_f сполук ртуті залежно від складу рухомих фаз

№ з/п.	Система розчинників	Значення величини R_f	
		для стандартного розчину $Hg(NO_3)_2$	для витяжки з біологічної рідини
1	Ацетон–метанол–дітиламін (40:10:1)	0,76–0,78	0,75–0,78
2	Ацетон–метанол (20:20)	0,64–0,66	0,62–0,65
3	Етилацетат–хлороформ–25% амоніак (10:14:1)	0,22–0,24	0,22–0,25

Значення R_f сполук ртуті (II) у витяжках з харчових продуктів і в повітрі близькі до значень R_f , наведених в табл. 1.

ВИСНОВКИ. Запропоновано методику проведення експрес аналізу для виявлення йонів ртуті (I) і ртуті (II) у забрудненому сполуками ртуті об'єкті довкілля за допомогою якісних реакцій і хроматографування в тонкому шарі сорбенту. Ця методика може бути використана для проведення лабораторної діагностики гострих отруєнь сполуками ртуті.

ЛІТЕРАТУРА

1. Откідач Д.М. Методика оцінки вибухонебезпеки об'єктів // Пожежна безпека. – 2006. – № 9. – С. 173–178.
2. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія. – К.: Вища школа, 1995. – 423 с.
3. Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.П. Тяжелые металлы во внешней среде. – Минск: Наука и техника, 1994. – 288 с.
4. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник – М.: Химия, 1990. – Ч. 1. – 496 с; 1990. – Ч. 2 – 388 с.
5. Демидов П.Г. Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
6. Мудра І.Г., Денисюк О.Б., Москвяк Н.В. Гігієнічна оцінка впливу атмосферних забруднень на стан здоров'я населення Львівської області // Актуальні

проблеми профілактичної медицини. – 2004. – Вип. 6. – С. 45–46.

7. Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. – М.: Медицина, 1975. – 378 с.

8. Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1973. – 559 с.

9. Федущак Н.К., Бідниченко Ю.І. Крамаренко С.Ю. Аналітична хімія. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.

10. Cazes Y.J., Scott R.P.W. Chromatography Theory. – Avon, Connecticut: CRC Press, 2002. – 496 p.

11. Flanagan R.J., Taylor A., Watson I.D. Fundamentals of analytical toxicology. – Chichester: John Wiley & Sons, 2007. – 504 p.

12. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 524 с.; Т. 2. – 616 с.

TOXICOLOGICAL ASSESSMENT AND CHROMATOGRAPHIC MERCURY COMPOUNDS' DETECTION IN ENVIRONMENT

O. Stcherbina, B. Mykhalitchko

Lviv State University of safety of vital activity

vul. Kleparivsvra, 35, Lviv, 79007, Ukraine. E-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua

A. Bedzay

Danylo Galytskyj National Medical University of Lviv

vul. Pekarska, 69, Lviv, 79010, Ukraine. E-mail: artia@rambler.ru

I. Stcherbina

Department of health care

vul. K. Levyckogo, 82-A, Lviv, 79017, Ukraine. E-mail: innauoz@ukr.net

It was considered the ways of coming in an environment and a harmful effect on a human health of compounds of mercury and products of its decomposition. It was also listed methods of detection of compounds of mercury that could be contained in potable water, foodstuff, biological fluids and in the air after quicksilver has hit the environment. To confirm existence of mercury compounds in things around it was advised to use the method of chromatograph in a thin layer of sorbent, exploiting for it the combination of three systems of dissolvents and range of reagents. Method of thin-layer chromatograph makes it possible examine extracts from different things without pre cleaning due to it profound resolution ability, high sensitivity and speed of separation.

Key words: compaunds of mercury, qualitative analysis, thin-layer chromatography.

REFERENCES

1. Otkidatch D.M. Technique of an estimate of explosion hazard of objects // *Fire safety*. – 2006. – № 9. – P. 173–178. [in Ukrainian]

2. Kramarenro V.P. *Toxicological chemistry*. – К.: Vystcha shkola, 1995. – 423 с. [in Ukrainian]

3. Trahtenberg I.M., Kolesnikov V.C., Lukovenko V.P. *Heavy metals in the external environment*. – Minsk: Nauka i tehnika, 1994. – 288 с. [in Belarussian]

4. Baratov A.N., Koroltchenko A.Ya. *Fire-explosion-hazard of substances both materials and resource of their quenching. The quick reference*. – М.: Khimiya, 1990. – Vol. 1. – 496 p; 1990. – Vol. 2 – 388 p. [in Russian]

5. Demidov P.G., Shandyba V.A., Shtcheglov P.P. *Combustion and properties of combustible substances*. – М.: Khimiya, 1981. – 272 p. [in Russian]

6. Mudra I.G., Denysiuk O.B., Moskviak N.V. Hygienic estimate of influence of atmospheric

contaminations on a state of health of the population of the Lvov area // *Actual problems of preventive medicine*. – 2004. – Vol. 6. – P. 45–46. [in Ukrainian]

7. Shvajkova M.D. *Toxicological chemistry*. – М.: Medicina, 1975. – 378 p. [in Russian]

8. Shemiakin F.M., Karpov A.N., Brusencov A.N. *Analitical chemistry*. – М.: Vysshaja shkola, 1973. – 559 p. [in Russian]

9. Fedushtchak N.K., Bidnytchenko Yu.I., Kramarenro S.Yu. *Analitical chemistry*. – Vinnycia: Nova knyga, 2012. – 640 p. [in Ukrainian]

10. Cazes Y.J., Scott R.P.W. Chromatography Theory. – Avon, Connecticut: CRC Press, 2002. – 496 p.

11. Flanagan R.J., Taylor A., Watson I.D. Fundamentals of analytical toxicology. – Chichester: John Wiley & Sons, 2007. – 504 p.

12. Kirhner Yu. *Thin-layer chromatography*. – М.: Mir, 1981. – Vol. 1. – 524 p. – Vol. 2. – 616 p. [in Russian]

Стаття рекомендована до друку д.т.н., проф. Дмитриковим В.П.