

кадмия, которые образуются в лизосомах после деградации металлопротеиновых комплексов. Считать ответственным за нефротоксическое действие комплекс кадмия металлотионеином нет достаточных оснований. Указано на необходимость проведения дополнительных исследований для изучения различных аспектов влияния связывания металлов с МТ на клеточные механизмы токсического действия тяжелых металлов.

Ключевые слова: металлотионеин, кадмий, межорганное распределение

Summary

COMPARISON OF DISTRIBUTION AND TOXIC EFFECT OF CdCl₂ AND EXOGENOUS COMPLEX OF CADMIUM AND METALLOTHIONEIN IN CASE OF INTRAPERITONEAL ADMINISTRATION

Pykhtieieva E.G.

Toxicokinetics and toxicodynamics of cadmium chloride and cadmium and metallothionein complex (Cd7-MT) was investigated during the experiment on laboratory animals (rats, mice) in case of

single intraperitoneal administration. It was shown that in case of administration of these compounds induction of MT synthesis in liver and kidneys and also interorgan distribution of cadmium considerably differ. It was shown that banding of cadmium with MT plays a remarkable hepatoprotective part. A conclusion was made that the damaging effect in kidneys is caused by compounds of cadmium, which form in lysosomes after degradation of metalprotein complexes. There are not enough basements to consider cadmium and metallothionein complex responsible for nephrotoxic effect. The necessity of carrying out additional investigation for studying of different aspects of influence of banding of metals with MT on cellular mechanisms of toxic effect of heavy metals was pointed out.

Keywords: metallothionein, cadmium, interorgan distribution.

*Впервые поступила в редакцию 14.05.2013 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*

УДК 543.621:615.916

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕВРОПИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВО ВНЕШнюю СРЕДУ

Большой Д.В.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

Показана возможность использования европия для тонкого изучения низкоуровневой миграции тяжёлых металлов из полимерного материала во внешнюю среду и практического измерения количественных параметров такой миграции.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, миграция, европий, моделирование.

Постановка проблемы (введение)

Санитарно-гигиеническое значение металлов в составе полимерных материалов — сравнительно новое направление гигиены и профилактической токсикологии, связанное в первую очередь с революционными изменениями в технологии производства полимеров, наблюдающимися в продолжение последних 15-20 лет

и заключающихся в качественно и количественно возросшем использовании соединений металлов на всех стадиях полимерного производства. Известно, что в зависимости от типа ПМ в содержание металлов может достигать 5-10 % по массе, а в некоторых видах инженерных пластиков даже до 40 %.

Кроме того, для производства поли-

мерных материалов используется 10 % всего добываемого на Земле кадмия и 15 % производимого в мире свинца (а если учитывать пигменты для ЛКМ, то 25 %). Рынок только лишь стеарата свинца для целей термостабилизации ПВХ оценивается в 350 тыс. тонн в год [1, 2]. Таким образом, проблема металлов в ПМ является не только актуальной, но и глобальной проблемой [3].

Одним из звеньев механизма воздействия металлов, содержащихся в составе полимерных материалов, на организм человека может быть миграция их во внешнюю среду (например, из пластиковых труб в водопроводную воду или из полимерной посуды в продукты питания). При высокой насыщенности изделиями из полимеров бытового и производственного пространства современного человека, а также учитывая возросший за последние годы уровень содержания тяжёлых металлов в полимерах, эмиссия соединений металлов из ПМ может создавать в среде обитания человека постоянный низкоуровневый фон, превышающий порог хронического действия.

Наши предварительные измерения, а также исследования других учёных показали [4], что миграция тяжёлых металлов из полимеров действительно имеет место и должна быть исследована с гигиенических позиций. Однако при решении обозначенной задачи исследователь неизбежно сталкивается с технической проблемой, заключающейся в трудности отделения металла, привнесённого в среду полимером («экзогенного» металла), от металла, изначально содержавшегося в изучаемой среде («эндогенного» металла). Дело усугубляется чрезвычайно низкими уровнями металлов, наблюдающимися при изучении реальных объектов и сред. К примеру, даже весьма чистая питьевая, природная или водопроводная вода всегда содержит известные концентрации свинца, цинка и других металлов (эти концентрации порой выражаются десятыми и сотыми долями ПДК, однако количественный химический

анализ не может их игнорировать). К тому же ошибки измерения на столь низких уровнях содержания могут быть весьма значительны. Как учесть вклад полимеров в общую загруженность воды металлами? Как отделить цинк, изначально попавший в минеральную воду из минералов в недрах Земли, от цинка, мигрировавшего из пластика ПЭТФ-бутылки после того, как воду разлили и упаковали?

При низких уровнях миграции из полимеров решением проблемы может стать изотопный метод «меченых атомов», однако при всей строгости и изящности этот метод всё же малодоступен большинству научных учреждений по материальным, методическим и бюрократическим причинам.

Нами предлагается проводить моделирование и изучение миграции тривиальных тяжёлых металлов из полимеров с помощью не изотопов, а с использованием в качестве мигрирующего металла иного химического элемента. Такой элемент-«метка» должен удовлетворять, по нашему мнению, трём основным требованиям:

- в химическом отношении походить на изучаемые металлы;
- быть достаточно малораспространённым в природе («экзотичным»), чтобы не определяться в анализируемой среде в качестве «эндогенного» металла;
- легко детектироваться и количественно определяться в средах при весьма низких концентрациях.

Выбор элемента-«метки» из представленных в Периодической таблице Менделеева металлов может быть поливариантным и должен определяться исследователем исходя из специфических требований эксперимента в каждом конкретном случае. Мы полагаем, что в общем случае для изучения низкоуровневой миграции может быть выбран европий как вполне удовлетворяющий обозначенным выше требованиям. Европий

относится к редкоземельным элементам (лантаноид) и с химической точки зрения является типичным тяжёлым металлом. При этом токсичность европия весьма мала; о биологической роли этого металла в литературе сведений не имеется; предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде равна (для питьевой воды) 0,3 мг/л. Европий легко определяется по яркой красной люминесценции ряда комплексов, что позволяет достичь очень малых пределов определения. Наконец, содержание европия в природных водах крайне мало, что позволяет с высокой надёжностью проследить пути и скорость миграции этого металла при использовании его в качестве элемента-«метки».

Цель

Таким образом, целью нашего исследования стала проверка гипотезы о возможности использования европия для тонкого изучения низкоуровневой миграции тяжёлых металлов из полимерного материала во внешнюю среду и практическое измерение количественных параметров такой миграции.

Материалы и методы

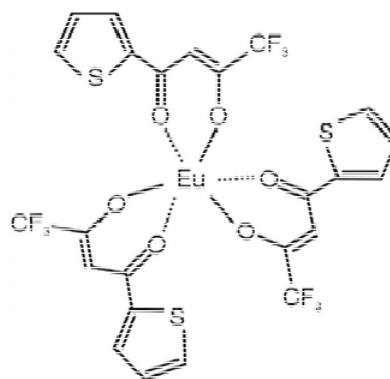
Нами для изучения в качестве среды была выбрана вода из водопроводной сети г. Одессы.

Полимерный материал, из которого моделировали миграцию металла, — полиметилметакрилат (ПММА). Совместно с сотрудниками кафедры полимеров и коллоидов химического факультета Одесского Национального университета нами были изготовлены пять образцов полиметилметакрилата (одинаковые по форме и размеру) с различным содержанием европия: 0,0 мг/кг (0,00 моль/кг), 15,2 мг/кг ($1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/кг), 76,0 мг/кг ($5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/кг), 303,9 мг/кг ($2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/кг), 1 519,7 мг/кг ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) соответственно.

В качестве образцов сравнения были изготовлены также пять ПММА образцов, содержащих цинк в тех же молярных концентрациях, что и европий в первой партии: 0,0 мг/кг (0,00 моль/кг),

6,5 мг/кг ($1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/кг), 32,7 мг/кг ($5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/кг), 130,8 мг/кг ($2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/кг), 653,9 мг/кг ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/кг).

Металлы вводили в мономер в виде хелатного комплекса с теноилтрифторацетоном (ТТА). Для европия формула комплекса может быть изображена как



или сокращённо $\text{Eu}(\text{TТА})_3$.

Выбор лиганда обоснован лишь растворимостью комплекса в органических растворителях (в данном случае в метилметакрилате).

Полимеризацию системы производили по радикальному механизму (инициатор — перекись бензоила, УФ-облучение).

Образцы представляли собой цилиндрические стержни диаметром 1 см и массой 20 г.

Количественное определение европия в средах проводили люминесцентным методом на флуориметре CM 2306, а также атомно-эмиссионным методом на спектрометре ЭМАС 200 CCD.

Свежеприготовленные образцы с различным содержанием металлов помещали в стаканы с водопроводной водой (рН 6,3) таким образом, чтобы 100,0 мл жидкости покрывали 6 см высоты полимерного цилиндра. В таком положении образцы выдерживались при комнатной температуре в продолжение 4 суток, после чего извлекались из стаканов, а жидкость анализировалась на содержание европия и цинка. Анализировалась

также исходная водопроводная вода.

Люминесценцию комплексов Eu (III) регистрировали в диапазоне длин волн 590-630 нм, измеряя площадь пика с максимумом при 612 нм, соответствующего сверхчувствительному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [5].

Результаты и обсуждение

Данные измерения содержания цинка и европия в водопроводной воде до и после экспозиции приведены в табл. 1.

ных масс (65,37 г/моль для Zn и 151,96 г/моль для Eu) массовый перенос этих двух металлов почти совпадает (0,495 мг/л и 0,411 мг/л соответственно).

Представлялось интересным изучить динамику миграции цинка и европия из полимерной матрицы в воду. Соответствующий эксперимент был поставлен на образцах с максимальным содержанием металлов (пластиковые образцы помещались в водную среду иным концом, нежели в предыдущем

Таблица 1.

Содержание цинка и европия в водопроводной воде до и после экспозиции

Содержание металла в полимерном образце, моль/кг	Содержание цинка в водной фазе, ммоль/л		Содержание европия в водной фазе, ммоль/л	
	до экспозиции	после экспозиции	до экспозиции	после экспозиции
$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,23 · 10 ⁻³	$1,38 \cdot 10^{-2}$	< 10 ⁻⁸	$2,70 \cdot 10^{-3}$
$2,0 \cdot 10^{-3}$		$8,16 \cdot 10^{-3}$		$1,80 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$		$6,65 \cdot 10^{-3}$		$6,31 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$		$6,30 \cdot 10^{-3}$		$1,07 \cdot 10^{-4}$
0,0		$6,22 \cdot 10^{-3}$		< 10 ⁻⁸

Данные таблицы 1 при всей её лапидарности показывают, что:

1. Миграция металлов из полимеров в воду при указанных условиях имеет место.
2. Массовый перенос металла при миграции пропорционален содержанию его в полимерном образце.
3. Миграция цинка из полимерной матрицы повышает содержание металла в воде при указанных условиях вдвое, то есть количество мигрировавшего цинка примерно равно содержавшемуся в воде изначально.
4. Как и предполагалось, исходная концентрация европия в водопроводной воде весьма мала (меньше предела определения метода).
5. Миграция европия в молярном исчислении ниже, чем цинка (прирост концентрации европия составляет 35,7 % от прироста концентрации цинка). Однако из-за разницы моляр-

опыте); для ускорения процесса водная среда подкислялась ацетатным буферным раствором с pH 4,0. Объём воды — 100 мл, каждый день из него отбирали по 1,0 мл на анализ. Результат измерений показан на рис. 1.

Из рисунка 1 видно:

1. Миграция металлов из полимерной матрицы в водную среду со временем замедляется, что может быть связано с обеднением металлами поверхностного слоя пластика, прилегающего к границе раздела фаз.
2. Концентрация металлов в водной фазе монотонно возрастает. Это говорит о том, что, несмотря на замедление миграции металлов из полимера, процесс переноса металлов между фазами не заканчивается даже через длительное время.
3. Формы представленных кривых для графиков, как цинка, так и европия подобны, что говорит об общности и схожести процессов для обоих металлов.

Вывод

Проведенные эксперименты подтверждают тезис о том, что европий действительно может служить корректной моделью при исследовании миграции

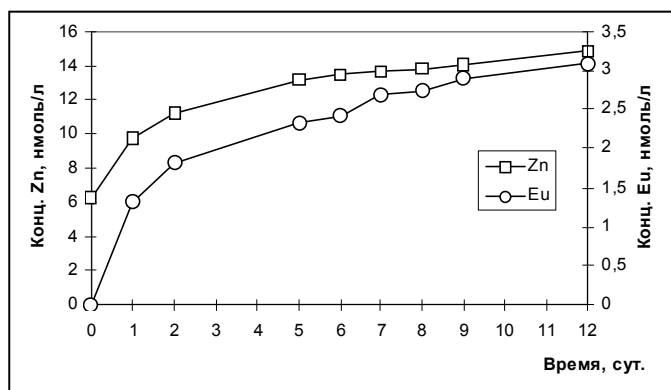


Рис. 1. Динамика миграции цинка и европия в водную среду из полимерной матрицы. pH 4,0; содержание металлов в полимере — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; показана концентрация металлов в водной среде.

тяжёлых металлов из полимерных материалов в жидкие среды. При этом он лишён недостатков, присущих распространённым тяжёлым металлам (присутствие в реальных объектах в количествах, сравнимых с массопереносом при миграции), и имеет перед ними преимущества (высокая чувствительность количественного определения и заведомое отсутствие в объектах окружающей среды).

Литература

1. Ю. Л. Зотов, Ю. В. Попов, Е. В. Золотарева, Е. А. Куляева. Исследование процесса синтеза стеарата свинца. // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – 192 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8). Волгоградский государственный технический университет. – С. 174-177.
2. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч.Уилки, Дж.Саммерс, Ч.Даниэлс (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
3. Большой Д.В. Санитарно-гигиеническое значение химических форм металлов в составе полимерных материалов // Актуальные проблемы транспортной медицины. - 2012. - № 1 (27). - С. 20-26.

4. Frank Welle, Roland Franz. Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared to literature data // Food Additives and Contaminants. V. 28, № 1 (2010). – P. 115-146.

5. А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин, С.Б.Мешкова, А.В.Кирияк, Г.Г.Александров, И.Л.Еременко. Координационные соединения дибензоилметанатов европия (III) и самария (III) с 5-фенилл-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином // Координационная химия, 2012, том 38, № 10, с. 734–738.

Резюме

ВИКОРИСТАННЯ ЕВРОПІУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ І ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ МІГРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ У ЗОВНІШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

Большой Д.В.

Показано можливість використання європію для тонкого вивчення низькорівневої міграції важких металів з полімерного матеріалу в зовнішнє середовище і практичного виміру кількісних параметрів такої міграції.

Ключові слова: важкі метали, міграція, європій, моделювання.

Summary

USE OF EUROPIUM ON MODELING AND LEARNING PROCESSES OF HEAVY METAL MIGRATION FROM POLYMERIC MATERIALS IN THE EXTERNAL ENVIRONMENT

Bolshoy D.V.

The possibility of using europium for thin low-level study of migration of heavy metals from the polymeric materials into the environment and the practical measurement of this migration quantitative parameters.

Key words: heavy metals, migration, europium, modeling.

Впервые поступила в редакцию 05.06.2013 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования