

**Резюме**

ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ МЕТАЛІВ МІЖ РІЗНИМИ ФРАКЦІЯМИ КРОВІ ПРИ ЕКСПОЗИЦІЇ Zn, Cd, Mn I Pb *IN VITRO*

*Большой Д.В.*

*Метою дослідження з'явилось вивчення відмінностей розподілу металів у фракціях цілісної крові ссавців. Кров барана (2,0 мл) була піддана 15-хвилинній експозиції сумішшю металів *in vitro* (по 0,0375 мг Zn, Cd, Mn, а також 0,075 мг Pb в перерахунку на 1 мл крові). Кров розділена на 4 фракції та в кожній з них визначені концентрації металів методом АЕС-ДА.*

**Resume**

STUDY OF DISTRIBUTING OF METALS BETWEEN DIFFERENT FACTIONS OF BLOOD WHEREUPON EXPOSURE OF Zn, Cd, Mn AND Pb *IN VITRO*

*Bolshoy D.V.*

*The purpose of the research was the distributing of metals in factions of whole blood of mammals. Blood of ram (2,0 ml) was exposed to the 15-minute of metals mixture *in vitro* (for 0,0375 mg of zinc, cadmium and manganese, and also 0,075 mg of lead in a count on 1 ml of blood). Blood parts on 4 fraction. In each of them the concentration of metals was measured by the method of AES-EAA.*

*Впервые поступила в редакцию 17.12.2009 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*

УДК 167.2:577.1/577.17.049:001.5

**ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА СПЕКТРАЛЬНИХ МЕТОДІВ  
ВИЗНАЧЕННЯ МАКРО- ТА МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У  
БІОСЕРЕДОВИЩАХ ЛЮДИНИ**

***Андрусишина І.М., Лампека О.Г., Голуб І.О.***

*Державна установа «Інститут медицини праці АМН України, м. Київ*

**Ключові слова:** хімічні елементи, атомно-абсорбційна та атомно-емісійна з індуктивно зв'язаною плазмою спектрометрія.

**Вступ**

Сьогодні проблема встановлення зв'язку між хімічним складом оточуючого середовища і станом здоров'я населення є актуальною для багатьох країн світу. Однією з першочергових вона є і на Україні [1-3].

Головним завданням при дослідженні взаємозв'язку між вмістом МЕ та станом здоров'я людини є вибір чутливих методів аналізу та інформативних біосубстратів. Сьогодні українськими дослідниками застосовуються самі різноманітні інструментальні методи. Переважна більшість яких здатна визначати елемен-

ти - молекулярно-абсорбційними спектральними, електрохімічними, хроматографічними, радіохімічними, атомно-абсорбційними та іншими методами [4-8]. Більш сучасними є багатоелементні методи. До яких відносяться - рентгенофлуоресцентний, нейтронно-активаційний [7-9]. Останніми роками розвинулись багатоелементні методи атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) та мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП) [8-12].

Найбільш інформативними маркерами впливу хімічних елементів для еко-

лого-гігієнічних досліджень та ранньої клінічної діагностики мікроелементозів прийнято вважати ті тканини та органи, які депонують та накопичують елементи для подальшого його функціонування [9, 11, 12]. Так, цільна кров, сироватка крові, слина, сеча, ліквор, спинномозкова рідина та інші є інформативними біосередовищами для цілей клінічної діагностики стану здоров'я людини. Тверді тканини (волосся, нігті, зуби) представляють елементний статус, що сформувався впродовж тривалого часу і також придатні для еколого-гігієнічних досліджень на великих групах населення.

Враховуючи, що «умовна норма» деяких хімічних елементів, внаслідок використання різних методичних підходів та лабораторного обладнання, має широкі межі коливань, актуальним і сьогодні залишається питання обґрунтування нормативів природного вмісту хімічних елементів у біологічних субстратах. Тому ціллю даної роботи було провести порівняльний аналіз результатів визначення МаЕ та МЕ у біологічних середовищах отриманих методами атомно-абсорбційної спектrophотометрії (полуменевий та електротермічний варіанти) та атомно-емісійної спектrophотометрії з індуктивно зв'язаною плазмою.

#### **Матеріали та методи досліджень**

В дослідженнях приймали участь волонтери, які не мали професійного контакту з важкими металами та відхилень у стані здоров'я. Всього було обстежено 57 чоловік віком від 21 до 57 років. Біосубстрати (цільна кров, сироватка крові, сеча, слина та волосся) відбирались згідно загальноприйнятих методів відбору субстратів [11-13]. Вміст хімічних елементів у біосубстратах визначався за допомогою методів: атомно-абсорбційної спектrophотометрії у полум'ї (ПААС) та електротермічному її варіанті (ЕТААС) на приладах Сатурн-ЗП1 (Україна) та ААС 5100 Z PC фірми Perkin-Elmer (США), або атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100 DV фірми Perkin-

Elmer (США).

Методом ПААС визначали вміст свинцю, кадмію, марганцю, кобальту, нікелю, хрому у цільній крові після «вологої мінералізації» проб кислотною сумішшю за раніш опублікованим нами методом [14]. Визначення марганцю, заліза, міді та цинку у сироватці крові проводили за методом [15-16]. Вміст кальцію, магнію, калію та натрію у сироватці крові визначали після відповідного для кожного елементу розведення проб 0,1 % розчином хлориду лантану згідно [4-5].

Визначення вмісту марганцю, заліза, міді та цинку методом ПААС у слини проводили після осадження білків  $\text{HNO}_3$  (конц.) та розведенні деіонізованою водою надосадового розчину у співвідношенні 1:2 згідно методу [13]. Вміст електrolітів у слині визначали після розведення проб у відношенні 1:10 0,1 % розчином хлориду лантану [17].

Вміст свинцю у сечі визначали методом ПААС після концентрування проби розчином торію та міді за методом [18]. Вміст марганцю, заліза, міді, цинку визначали за загальноприйнятою методикою шляхом прямого розпилення проби у повітряно-ацетиленове полум'я [4, 19]. Вміст кальцію, магнію у сечі визначали після розведення проб 0,1 % розчином хлориду лантану у співвідношенні 1:10 згідно [4]. Вміст калію та натрію у сечі визначали методом ААС у емісії після відповідного для кожного елементу розведення проб 0,1 % розчином хлориду лантану згідно [5, 20].

Для ПААС визначення свинцю, марганцю, міді, заліза, кадмію та інш. у волоссі наважку волосся (до 0,5 г) обезжирювали, висушували до постійної маси, після чого мінералізували «вологим» методом згідно методу [13].

Методом ЕТААС визначали вміст свинцю, кадмію, нікелю у цільній крові після вологої мінералізації крові та розведення 0,1% розчином аскорбінової кислоти за методом [21]. Для ЕТААС виз-

начення вмісту свинцю, кадмію і нікелю у сечі проби розводили 0,2 % розчином  $\text{HNO}_3$ . Вміст нікелю та хрому у слині визначали також методом ЕТААС за [22].

Для багатоелементного визначення хімічних елементів у біосубстратах методом АЕС-ІЗП використовували кислотну мінералізацію проб цільної крові та волосся у мікрохвильовій печі MWS-2 (Германія) згідно методу [23]. Підготовку проб слини, сечі та сироватки крові проводили згідно методів [24, 25].

Статистичну обробку отриманих результатів проводили за допомогою методів варіаційної статистики з використанням програм Microsoft Excel [26].

### Результати та їх обговорення

Використання оптичних методів визначення хімічних елементів у різних біологічних субстратах обумовлено застосуванням різних процедур їх підготовки. Останній факт ускладнив обґрунту-

вання такого важливого поняття, як «норма» вмісту хімічних елементів у окремих біосубстратах людини [5-7].

Порівняльний аналіз ПААС, ЕТААС та АЕС-ІЗП методів визначення  $\text{Mn}$  та  $\text{Me}$  у біологічних середовищах подано у таблицях 1-4. Показано, що у цільній крові достовірно нижчим був вміст  $\text{Pb}$  (у 1,59 рази),  $\text{Mn}$  (у 4,0 рази),  $\text{Cu}$  (у 1,91 рази),  $\text{Co}$  (у 18,3 рази) і  $\text{Cr}$  (у 8,28 разів) при визначенні їх методом АЕС-ІЗП порівняно з ПААС методом (див. табл.1). При визначенні вмісту  $\text{Pb}$  (у 1,93),  $\text{Mn}$  (у 3,6 рази) у цільній крові методом ЕТААС встановлено нижчі рівні порівняно з визначенням методом ПААС. Порівняно з методом ЕТААС вміст  $\text{Pb}$  (у 1,55 разів),  $\text{Cd}$  (у 1,53 рази),  $\text{Ni}$  (у 3,0 рази) у цільній крові був нижчим при визначенні методом АЕС-ІЗП. У сироватці крові також виявлено нижчий вміст  $\text{Pb}$  (у 1,93 рази),  $\text{Mn}$  (у 3,6 рази),  $\text{K}$  (у 1,75 рази),  $\text{Na}$  (у 2,15 рази) при визначенні методом АЕС-ІЗП по-

Таблиця 1

Порівняння методів ААС та АЕС-ІЗП визначення вмісту деяких хімічних елементів у цільній крові та сироватці крові людей ( $M \pm m$ )

| Хімічний елемент, мг/л  | Метод аналізу   |                      | «Умовна норма» |        |
|-------------------------|---|----------------------|----------------|--------|
|                         | ЕТААС/ПААС  | АЕС-ІЗП              | Min            | Max    |
| $\text{Pb}$ (ц. кров)   | <b><math>0,34 \pm 0,04</math></b><br>$0,35 \pm 0,04$      | $0,22 \pm 0,02$      | 0,20           | 0,40   |
| $\text{Pb}$ (сироватка) | <b><math>0,11 \pm 0,02</math></b>                         | $0,057 \pm 0,023$    | 0,02           | 0,12   |
| $\text{Mn}$ (ц. кров)   | $0,12 \pm 0,03$   | $0,03 \pm 0,01$      | 0,002          | 0,075  |
| $\text{Mn}$ (сироватка) | $0,018 \pm 0,008$   | $0,005 \pm 0,002$    | 0,004          | 0,014  |
| $\text{Fe}$ (сироватка) | $1,15 \pm 0,15$   | $1,25 \pm 0,32$      | 0,73           | 1,67   |
| $\text{Cu}$ (ц. кров)   | $1,97 \pm 0,38$   | $1,03 \pm 0,13$      | 0,96           | 1,47   |
| $\text{Cu}$ (сироватка) | $1,11 \pm 0,11$   | $1,35 \pm 0,30$      | 0,70           | 1,55   |
| $\text{Zn}$ (ц. кров)   | $4,42 \pm 0,18$   | $4,30 \pm 0,11$      | 4,0            | 7,5    |
| $\text{Zn}$ (сироватка) | $0,99 \pm 0,09$   | $1,11 \pm 0,19$      | 0,6            | 1,2    |
| $\text{Cd}$ (ц. кров)   | <b><math>0,023 \pm 0,005</math></b><br>$0,076 \pm 0,08$   | $0,015 \pm 0,008$    | 0,0001         | 0,0015 |
| $\text{Co}$ (ц. кров)   | $0,11 \pm 0,01$   | $0,006 \pm 0,002$    | 0,0001         | 0,001  |
| $\text{Ni}$ (ц. кров)   | <b><math>0,015 \pm 0,004</math></b><br>$0,027 \pm 0,0002$ | $0,005 \pm 0,007$    | 0,001          | 0,05   |
| $\text{Ni}$ (сироватка) | $0,08 \pm 0,01$   | $0,036 \pm 0,001$    | 0,0026         | 0,0075 |
| $\text{Cr}$ (ц. кров)   | $0,24 \pm 0,03$   | $0,029 \pm 0,013$    | 0,0001         | 0,001  |
| $\text{Ca}$ (сироватка) | $109,33 \pm 21,99$  | $74,10 \pm 13,20$    | 90             | 112    |
| $\text{Mg}$ (сироватка) | $23,32 \pm 3,30$  | $15,39 \pm 6,46$     | 17             | 28     |
| $\text{K}$ (сироватка)  | $256,27 \pm 31,32$  | $146,55 \pm 17,87$   | 137            | 207    |
| $\text{Na}$ (сироватка) | $2620 \pm 33,0$   | $1215,80 \pm 202,72$ | 3000           | 3600   |

Примітка: Середнє арифметичне та похибка позначені жирним шрифтом – метод ЕТААС.

рівняно з методом ПААС. Слід відмітити, що методи підготовки проб для аналізу методом ПААС, ЕТААС та АЕС-ІЗП відрізнялись між собою. Так використання значних об'ємів суміші кислот для підготовки проб дещо забруднюють останні, як наприклад, у випадку зі свинцем та хромом у цільній крові при визначенні ПААС та ЕТААС методами [6, 8, 32, 33, 36]. Використання очищеної азотної кислоти і мікрохвильового розкладу проби призвело до визначення більш низького вмісту цих елементів.

В якійсь мірі це стосується також

визначення калію та натрію у сироватці крові. Не останнє значення має концентрація елементу у пробі, що аналізується; як наприклад, електроліти у сироватці крові знаходяться в межах мг/л, концентрації марганцю, нікелю, хрому у мкг/л, що ускладнює аналіз на межі чутливості приладу та інтерпретацію отриманих результатів [7, 10, 31].

Порівняльний аналіз визначення вмісту 13 елементів методами ПААС, ЕТААС та АЕС-ІЗП показав, що метод АЕС-ІЗП більше придатний для аналізу МаЕ та МЕ у слині (див. табл. 2). Порівняно з

Таблиця 2

Порівняння методів ААС та АЕС-ІЗП визначення вмісту деяких хімічних елементів у слині людей (М ± m)

| Хімічний елемент, мг/л | Метод аналізу         |                 | «Умовна норма» |        |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|--------|
|                        | ЕТААС/ПААС            | АЕС-ІЗП         | Min            | Max    |
| Pb                     | -                     | 0,003 ± 0,001   | 0,0001         | 0,002  |
| Mn                     | 0,041 ± 0,001         | 0,004 ± 0,001   | 0,002          | 0,01   |
| Fe                     | 0,48 ± 0,05           | 0,69 ± 0,17     | 0,075          | 0,25   |
| Cu                     | 0,16 ± 0,07           | 0,14 ± 0,01     | 0,02           | 0,12   |
| Zn                     | 0,76 ± 0,03           | 0,69 ± 0,15     | 0,01           | 0,08   |
| Cd                     | -                     | 0,004 ± 0,001   | 0,003          | 0,008  |
| Co                     | -                     | 0,031 ± 0,007   | 0,024          | 0,13   |
| Ni                     | <b>0,0027 ± 0,002</b> | 0,004 ± 0,001   | 0,003          | 0,008  |
| Cr                     | <b>0,0015 ± 0,005</b> | 0,002 ± 0,001   | 0,0008         | 0,0036 |
| Ca                     | 142,18 ± 19,51        | 107,86 ± 9,89   | 45             | 100    |
| Mg                     | 8,62 ± 1,78           | 11,20 ± 1,81    | 1,9            | 13     |
| K                      | 1099,33 ± 37,40       | 1298,05 ± 93,11 | 460            | 1480   |
| Na                     | 3402,7 ± 169,33       | 763,20 ± 62,26  | 800            | 5500   |

Таблиця 3

Порівняння методів ААС та АЕС-ІЗП визначення вмісту деяких хімічних елементів у сечі людей (М ± m)

| Хімічний елемент, мг/л | Метод аналізу                        |                  | «Умовна норма» |       |
|------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|-------|
|                        | ЕТААС/ ПААС                          | АЕС-ІЗП          | Min            | Max   |
| Pb                     | <b>0,041 ± 0,01</b><br>0,065 ± 0,014 | 0,031 ± 0,004    | 0,02           | 0,04  |
| Mn                     | 0,052 ± 0,001                        | 0,024 ± 0,006    | 0,0001         | 0,001 |
| Fe                     | 0,30 ± 0,05                          | 0,25 ± 0,11      | 0,01           | 0,025 |
| Cu                     | 0,05 ± 0,006                         | 0,066 ± 0,021    | 0,04           | 0,15  |
| Zn                     | 0,33 ± 0,07                          | 0,33 ± 0,08      | 0,36           | 0,6   |
| Cd                     | <b>0,008 ± 0,005</b><br>0,044 ± 0,01 | 0,004 ± 0,001    | 0,0005         | 0,002 |
| Ni                     | <b>0,01 ± 0,005</b><br>0,032 ± 0,014 | 0,066 ± 0,021    | 0,0005         | 0,003 |
| Cr                     | 0,11 ± 0,023                         | 0,007 ± 0,003    | 0,002          | 0,02  |
| Ca                     | 84,37 ± 19,93                        | 65,42 ± 18,49    | 66,7           | 200   |
| Mg                     | 135,08 ± 39,86                       | 58,21 ± 14,84    | 48,6           | 80,2  |
| K                      | 2020 ± 48,02                         | 1386,48 ± 147,82 | 533,30         | 1660  |
| Na                     | 1940 ± 43,12                         | 1932,25 ± 278,22 | 950,7          | 2599  |

методом ПААС метод АЕС-ІЗП дає змогу визначити Pb, Cd, Co у слині при цьому їх вміст знаходився в межах прийнятої у літературі «норми». В той же час дещо нижчим був вміст Mn (у 10,25 разів), Ca (у 1,32 рази), K (у 1,18 разів), Na (у 4,46 рази) при визначенні методом АЕС-ІЗП порівняно з ПААС, що скоріше обумовлено відсутністю тих матричних завад, які притаманні методу ПААС [7-6]. Однак, вміст цих елементів при визначенні обома методами був в межах «умовної норми». Вміст Ni, Cr у слині не відрізнявся при визначенні методами ЕТААС та АЕС-ІЗП, хоча відомо, що метод ЕТААС більш чутливий для цих елементів. Поки що, норматив для деяких елементів у слині не є добре вивченим (для марганцю, свинцю, кадмію) [27, 28], найбільш придатними методами для визначення їх вмісту вважаємо ЕТААС та АЕС-ІЗП.

Розкладання органічної матриці слини тільки концентрованою азотною кислотою дозволяє покращити результати аналізу для кальцію, калію та натрію при порівнянні методів ПААС та АЕС-ІЗП, переваги за АЕС-ІЗП методом [10, 22].

Порівняння результатів визначення хімічних елементів у сечі (див. табл. 3) при визначенні трьома методами демонструє переваги методу ЕТААС. Так визначення Pb (у 1,33 разів), Cd (у 2,0 разів), Ni (у 6,6 разів) методом ЕТААС було нижчим за метод ПААС. В той же час ясно, що метод АЕС-ІЗП має більш низькі межі виявлення для Pb (у 2,10 разів), Mn (у 2,17 разів), Cd (у 11 разів), Cr (у 15,71 разів), Mg (у 2,32 рази), K (у 1,46 рази) порівняно з ПААС, які однак не виходили за межі прийнятої «норми» для цих елементів. Через надто високу концентрацію компонентів матриці (наприклад, Pb, Mn, Cr заважає Fe, Co, Ni які важко усунути додаванням іонізаційного буферу або матричних добавок) отримали завищені результати при визначенні методом ПААС порівняно з АЕС-ІЗП. Визначення у сечі хрому та кадмію є проблематичним через низькі межі чутливості останнього методу [7].

Порівняння методів визначення вмісту хімічних елементів у волоссі (див. табл. 4) дозволяє стверджувати, що метод АЕС-ІЗП дає завищені значення вмісту Pb (у 2,77 рази), Ca (у 3,63 рази), Mg (у 2,08 рази) у цьому субстраті порівняно з ПААС методом. Вміст Fe (у 2,41 рази), Cu (у 2,81 рази), Cd (у 5,86 рази), Cr (у 5,98 рази) був нижчим при визначенні методом АЕС-ІЗП порівняно з ПААС, що свідчить про наявність спектральних завад (це залізо, кальцій, алюміній, кобальт) та потребує у подальшому MSF та ІЕС корекції фону [29]. В цілому отримали добру кореляцію методів при визначенні марганцю, цинку, кобальту, калію [30-31].

Слід відмітити, що вміст Ca, Mg, Zn, Fe, Pb у волоссі, Co, Ni, Cd - у сироватці крові та Ca, Mn, Co, Ni, Cd у сечі коливався у досить широких межах. Регламентований рівень вмісту цих елементів за даними різних авторів [3, 9-11, 17, 22] має широкі межі коливань, що ускладнює інтерпретацію отриманих результатів. Можливості багатоелементного аналізу за допомогою методу АЕС-ІЗП розширюються, збільшується чутливість визначення деяких елементів (Pb, Cd, Mn, Ni, Co, Cr) [12, 34, 35-36].

Відомо, що одним із головних факторів, що заважають визначенню металів у біологічних середовищах при використанні методів спектрального аналізу є різної природи завади (спектральні, хімічні, матричні). Так, було відмічено депресуючий вплив матриці розчину на абсорбцію елементів при визначенні методом ПААС, коли в ній є сполуки алюмінію, ванадію, ніобію у концентраціях 1%. При аналізі сполук магнію, кальцію матричні завади обумовлені утворенням важкорозчинних оксидів. Крім того, волога мінералізація проб веде з одного боку до втрат летких елементів та забруднення проб Fe, Cd, Pb, Zn через внесення значних об'ємів кислот у пробу [6]. Це може призводити до помилок у інтерпретації отриманих результатів [3-4].

При визначенні хімічних елементів

Таблиця 4

Порівняння методів ААС та АЕС-ІЗП визначення вмісту деяких хімічних елементів у волоссі людей ( $M \pm m$ )

| Хімічний елемент, мкг/л | Метод аналізу  |                    | «Умовна норма» |      |
|-------------------------|----------------|--------------------|----------------|------|
|                         | ПААС           | АЕС-ІЗП            | Min            | Max  |
| Pb                      | 3,73 ± 1,38    | 9,25 ± 3,06        | 0,6            | 30   |
| Mn                      | 1,85 ± 0,48    | <b>4,14 ± 1,31</b> | 0,66           | 2,93 |
| Fe                      | 67,24 ± 12,22  | 27,94 ± 12,08      | 20             | 100  |
| Cu                      | 15,11 ± 0,65   | 5,36 ± 1,12        | 7,5            | 80   |
| Zn                      | 196,48 ± 57,56 | 191,37 ± 44,64     | 50             | 250  |
| Cd                      | 0,41 ± 0,07    | 0,07 ± 0,024       | 0,2            | 0,4  |
| Co                      | 0,55 ± 0,27    | 0,35 ± 0,14        | 0,05           | 0,5  |
| Ni                      | 3,27 ± 0,65    | 0,82 ± 0,16        | 0,1            | 2,0  |
| Cr                      | 4,55 ± 1,07    | 0,76 ± 0,32        | 0,5            | 3,5  |
| Ca                      | 463,01 ± 38,72 | 1682,55 ± 642,48   | 200            | 2000 |
| Mg                      | 73,9 ± 4,36    | 155,43 ± 41,37     | 19             | 163  |
| K                       | 136,35 ± 49,35 | 143,37 ± 19,57     | 150            | 663  |
| Na                      | 18,98 ± 0,38   | 8,6 ± 2,15         | 18             | 1720 |

методом АЕС-ІЗП суттєвий вклад у розміри матричних завад вносить стан проби, під час її розпилення, які усуваються шляхом підтримки адекватного вмісту матричних сполук у пробах і стандартах, або зменшенням їх концентрації. З ростом концентрацій азотної та хлорної кислоти може знижуватись інтенсивність аналітичного сигналу, наприклад для марганцю через процес десольватації проби на стадії її розпилення. Тому для АЕС-ІЗП вважається найкращими застосування 2-10% розчинів азотної кислоти [4-6]. У ході досліджень були встановлені ті елементи, які заважають визначенню (головним чином, це залізо, кальцій, алюміній, кобальт) та будуть у подальшому застосовуватись способи корекції фону (ІЕС, MSF). Перехід на іншу довжину хвилі або використання методів корекції фону дозволяє підвищити чутливість визначення деяких елементів (марганцю, селену, свинцю).

Таким чином, незважаючи на різні методичні прийоми аналізу хімічних елементів при застосуванні методів ПААС, ЕТААС та АЕС-ІЗП, сьогодні немає методу окрім АЕС-ІЗП найбільш вірогідного «кандидату» придатного для багатоелементного аналізу. Відсутність системного підходу до вивчення мікроелементів та

умовність нормативів для багатьох з них є об'єктивною перепорою для використання його у широких галузях – екології, біології, медицини.

#### Висновки

1. Використання невеликих кількостей азотної кислоти та незначного об'єму проб у підготовці до АЕС-ІЗП аналізу призвело до виявлення більш низьких рівнів вмісту елементів у цільній крові та сироватці. Застосування вологої мінералізації крові та сироватки для ПААС та ЕТААС методів призводять до забруднення проби важкими металами та прояву матричних ефектів.
2. Метод АЕС-ІЗП більш придатний для визначення хімічних елементів у сліні порівняно з методом ПААС. Однак при визначенні Ni Cr у сліні більшу чутливість має метод ЕТААС через більш низький вміст цих елементів у біопробі.
3. Виявлено що вміст 13 елементів у сечі був в межах норми, однак тільки метод ЕТААС дозволив виявити більш низький вміст Cd та Ni, що обумовлено межею визначення цих елементів.
4. Порівняння методів визначення вмісту хімічних елементів у волоссі

показало, що метод АЕС-ІЗП дає завищені значення вмісту Pb, Ca, Mg порівняно з ПААС методом. Однак виявлено, що вміст Fe, Cu, Cd, Cr був нижчим при визначенні методом АЕС-ІЗП порівняно з ПААС. Це свідчить про наявність спектральних завад та необхідності застосування методів їх корекції - MSF та ІЕС.

5. Хімічні елементи, концентрація яких у біологічних середовищах була в межах г - мг (Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn) знаходились в межах умовної норми при визначенні ПААС, ЕТААС та АЕС-ІСП методами. Елементи (Mn, Ni, Cr, Cd), концентрація яких була в межах мг-мкг, проблематична при визначенні методами ПААС та в деяких випадках АЕС-ІЗП. В цілому ж метод АЕС -ІЗП є найбільш придатним для багатоелементного аналізу у біологічних середовищах завдяки низьким порогам визначення елементів, відсутності матричних ефектів, малим об'ємам розчинів, що аналізуються.

#### Література

1. Кундиев Ю.И., Трахтенберг И.М. Химическая безопасность в Украине. - К.: Авиценна, 2007.-72 с.
2. Трахтенберг И.М., Шестопалов В.М., Набока М.В., Бобылева О.А. Свинец и другие тяжелые металлы во внешней среде после Чернобыльской ситуации в Украине // Международ. мед. ж. - 1998. - № 3. - С. 94-98.
3. Очерки возрастной токсикологии / под ред. Трахтенберга И.М. - К.: Авиценна, 2006. - 316 с.
4. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Мир, 1976 - 356 с.
5. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. - Л.: Химия, 1983 - 118 с.
6. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. /Методическое пособие под ред. Подуновой Л.Г. - М.: Изд-во «Чувашия», 1997. - 207с.
7. Волков А.Ю., Мокроусов А.А. Инструментальные методы определения элементного состава биосубстратов // Клин. лаб. диагн., 2005. - № 9. - С. 78.
8. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Семенов В.Ф., Шаблин В.Н. Методические особенности определения основных микроэлементов в сыворотке и клетках периферической крови рентгенофлуоресцентным методом // Клин. лаб. диагн., 1999. - №8. - С. 11-15.
9. Скальный А.В., Быков А.Т., Серебрянский А.П., Скальная М.Г. Медико-экологическая оценка риска гипермикрорезлементозов у населения мегаполиса. - Оренбург: РИК ГОУ ОГУ, ЮЖ, 2003. - 132 с.
10. Федоров В.И. Современное состояние проблемы анализа неорганических элементов в сыворотке крови // Клин. лаб. диагн., 2006. - № 4. - С. 8-14.
11. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в неврологии.- М.: ГЕОТАР-Медиа, 2006. -204 с.
12. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии.- М.: ОНИКС 21 век. Мир, 2004. - 215 с.
13. Дмитриева М.Т., Грановский Э.И. Методические рекомендации по спектральному определению тяжелых металлов в биологических материалах и объектах окружающей среды. М., 1986.-54 с.
14. Dobrovolsky L., Vitte P., Belashova I., Andrusishina I., Dudko I. Blood lead monitoring studies in Chernobil region in 1992 // Abstr. Symp. «Trase element in Man and Animals» ТЕМА-8 (Dresden, May 16-21, 1993) - Dresden: Friedrich Schillir University, 1993. - P. 140.
15. Мжельская Т.И. Определение содержания Cu, Fe и Zn в сыворотке крови с помощью ААС «Спектр-1» // Лаб. дело, 1976. - № 4. - С. 229.

16. Цалев Д.Л., Качов И.П. Быстрый метод определения Mn в сыворотке крови // Лаб. дело, 1977 - № 10.- С. 600-603.
17. Андрусишина И.Н. Определение форм кальция и магния в сыворотке крови и слюне методом ААС и их диагностическое значение в клинике // Ж. акт. пробл. трансп. мед., 2009.- № 2. - С. 107-115.
18. Zurlo N., Griffini A., Colombo G. Determination of lead in urine by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with thorium // *Analitica chimica acta*, 1969. - 47. - P. 203-208.
19. Архипова О.Г. Методы исследования в профпатологии. - М.: Мир, 1988. - с. 123-144.
20. Perkin-Elmer Corporation: Analytical methods for atomic absorption spectrometers, Norwalk, Conn. 1975. - 536 p.
21. Юдина Т.В., Гильденскольд Р.С, Егорова М.В. Способ определения тяжелых металлов в крови. Патент а.с. № 1497569 от 30.07.89
22. Signifoli G.P., Gorgoni C., Bonorio O., Cantoni E. et al Comprehensive determination of trace elements in human saliva by ET-AAS // *Mikrochim acta*. - 1989. - № 1- P. 171-179.
23. Методические указания 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой» - М.: Минздрав России, 2003. - 16 с.
24. Vanhoe H., Vandecasteele C., Dams R., Versieck J. Determination of trace elements in human serum // *ICP inf. Newslett.* - 1989. - v. 14, № 11. - С. 726.
25. Mulligan K.J., Davidson T.E., Caruso J. The direct coupled argon plasma-mass spectrometry: L advantages and limitations // *ICP inf. newslett.* - 1988. - 14,1. - С. 23.
26. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных. - К., 2006. - 558 с.
27. Комарова Л.Г., Алексеева О.П. Саливаология. - Нижний Новгород. Изд-во НГМА, 2006. - 180 с.
28. Носков В.Б. Слюна в клинической лабораторной диагностике (обзор литературы) // *Клин. лаб. диаг.*, 2008. - №6. - с. 14-17
29. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенфлуоресцентный анализ. / Справ. под ред. В.И. Мосичева. - СПб.: НПО «Профессионал», 2006. - 716 с.
30. Рогульский Ю.В., Данильченко С.Н., Лушпа А.П., Суходуб Л.Ф. Определение содержания микроэлементов в сыворотке крови методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией // *Клин. лаб. диагн.*, 1997. - № 9. - С. 24-33.
31. Макаренко Т.Ф., Вознесенская Т.В., Меницкая В.И. Определение тяжелых металлов в некоторых органах, тканях и жидкостях человека в норме // *Суд. мед. эксп.*, 2001. - № 5. - С. 28-32.
32. Соколова Н.А., М.И.Савина, Тогузов Р.Т., Карян Г.Л., Мухина Ю.Г. Аналитические методы оценки содержания микроэлементов у детей с хроническими заболеваниями желудочно-кишечного тракта // *Клин. лаб. диагн.*, 2006. - № 12. - С. 7-9.
33. Иванов С.Д., Семенов Е.В., Яшманов и др. Влияние возраста, пола и курения на содержание свинца и марганца в крови человека // *Токс. весн.*, 2005. - № 1. - С. 21-27.
34. Savchenko T., Chankina O., Kovalska G., Osipova L., Koutzenogil K. Multielemental hair and blood



- composition of children of Tundra Nenetz polutason by synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis (SRXFA)/Mengen und spuren elemente 20. Arbeistagung Mengen und Spurenelemente, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2000. - P. 553-559.
35. Tabaku A., Cullaj A. Trace elements in hair of preschool children /Mengen und spuren elemente 20. Arbeistagung Mengen und Spurenelemente, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2000. - P. 1055-1058.
36. Andryushina N.A., Zhuravskaya E.Y., Koutzenogil K.P., Chankina O.V., Kovalskaya G.A., Savchenko T.I., Smirnova A.I. Element composition of blood of the patients with coronary heart disease/4-th Inter. symp on trace elements in human: new perspectives. part I. 9-11 October, 2003 Athens, 2003-P. 435-431.
37. Skalnaya M., Skasluy A., Losev A. The mew methodological approach to determination of the normal traice of macro- and trace elements in diagnostic biosubstrates / 5-th Inter. symp. on trace elements in human: new perspectives. 12-13 October, 2005 Athens, 2005 - P. 854-858.

### Резюме

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОСРЕДАХ ЧЕЛОВЕКА

*Андрусишина И.Н., Лампека Е.Г.,  
Голуб И.А.*

В работе представлены результаты исследований по изучению содержания 13 элементов в цельной крови и сыворотке, слюне, моче и волосах человека методами ПААС, ЕТААС и АЕС-ИСП. Дан сравнительный анализ определения эле-

ментов спектральными методами, показаны преимущества и недостатки каждого из них в сравнении с условной нормой. Использование очищенной азотной кислоты и микроволнового разложения проб позволило определить более низкие уровни тяжелых металлов в крови и моче методом АЕС-ИСП. Имеет легко устранимые матричные и спектральные влияния (коррекция фона с помощью *IEC, MSF*). Так как метод имеет хорошую чувствительность, он является наиболее вероятным кандидатом для многоэлементного анализа в биологии и медицине

### Summary

#### COMPARATIVE EVALUATION OF SPECTRAL METHODS FOR THE DETECTION OF MACRO- AND MICROELEMENTS IN HUMAN BIOLOGICAL SAMPLES

*Andrusishina I.N., Lampeka E.G.,  
Golub I.A.*

This article discusses the results of FAAC-, ETAAC- and AES-ISP-measurement of blood, serum, saliva, urine and hair levels of 13 chemical elements. Three spectral methods are compared, and pluses and minuses of each method are described in the context of their use for element detection. Purified nitric acid and microwave-induced decomposition of blood and urine samples has allowed detecting lower heavy metals levels using the AES-ISP method. This method provides for easy reduction of matrix and spectral noise using the *IEC* and *MSF* background correction. Since the AES-ISP method is highly sensitive, it is most potential multi-element detection tool for biological and medical studies.

*Впервые поступила в редакцию 03.12.2009 г.  
Рекомендована к печати на заседании  
редакционной коллегии после рецензирования*