

ної роботи бігтьох взаємодіючих білків, які беруть участь в транспортуванні, транслокації в клітинних компартментах, клітинах, що знаходяться на різних стадіях розвитку еритроцитів, за умови узгодженого перенесення цього елемента в кишечнику, крові та кровотворних органах. Чітке уявлення про функціонування системи транспорту заліза дозволяє більш ефективно вирішувати завдання управління його гомеостазом в організмі у фізіологічних і патологічних умовах.

Ключові слова: еритропоез, залізо, транспорт

Summary

THE ROLE OF IRON TRANSPORT IN ERYTHROPOIESIS

Pykhtieieva E.G, Shafran L.M.

A review of the new data, reflecting mainly occurred in the last decade, changes in views of the composition, role and character

of action of the cellular iron transporting system was made. As an example, these processes have been traced to the most active link - the system of erythropoiesis. It is shown that participation of Iron in erythropoiesis physiological functions depend on a coherent system of transport, translocation in the cell compartments of erythroid cells, in collaboration with the intestine, blood and blood-forming organs. A clear understanding of the functioning of the iron transport allows for more effective solutions to manage its homeostasis under physiological and pathological conditions.

Keywords: erythropoiesis, iron, transport

Впервые поступила в редакцию 20.03.2012 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования

Гигиена, эпидемиология, экология

Hygiene, Epidemiology, Ecology

УДК 613.6:678.7

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большой Д.В.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

Рассмотрены основные химические формы металлов в составе полимерных материалов, а также энергетика и направления взаимопревращений этих форм. Показано и обосновано гигиеническое значение химических форм металлов в полимерах.

Ключевые слова: полимерные материалы, металлы

В продолжение двух последних десятилетий в области индустрии полимерных материалов наблюдается технологическая революция, выражающаяся не только в появлении новых видов пластиков и производственных приёмов, но и в качественно новом подходе к реализации технологического цикла, начиная от молекулярных механизмов полимеризации до комбинирования различных полимерных материалов в конечном изделии, создания «умных»

пластиков и полимеров с заданными специальными свойствами [1].

Одним из следствий такой революции стало широкое использование в производственном процессе соединений металлов. Современное полимерное изделие — как правило, высокотехнологичный комплексный продукт со сложным составом, состоящий отнюдь не только из высокомолекулярных полимерных цепей. В процессе превращения мономера в готовое по-

лимерное изделие участвуют помимо самого мономера большое число других веществ и компонентов. К их числу можно отнести, например, такие как:

- инициаторы полимеризации
- наполнители
- стабилизаторы
- пигменты
- сиккативы и сшиватели
- антипирены
- антистатик
- антифриктеры и т.д.

Одни из этих компонентов необходимы для синтеза основного вещества материала, другие — для придания конечному продукту определённых потребительских свойств и качеств, третьи — для оптимизации технологических процессов. Большая часть вносимых компонентов представляет собой соединения металлов. Таким образом, подавляющее количество производимых ныне полимеров содержат в себе металлы, что ставит перед гигиенистами ряд вопросов:

- какие именно металлы содержатся в составе ПМ?
- каковы реальные уровни тяжёлых металлов в полимерах?
- возможна ли миграция тяжёлых металлов из полимеров в объекты окружающей среды?
- как зависит миграция тяжёлых металлов из полимеров от типа ПМ и внешних условий?
- могут ли металлы в составе полимерных материалов представлять угрозу здоровью людей или экологическую опасность для окружающей среды?

Не следует думать, что гигиенические проблемы, связанные с наличием тяжёлых металлов в составе полимерных материалов, являются надуманными. Они малоисследованы и не относятся к популярным, однако это не является критерием актуальности. Напротив, имеются факты, побуждающие обратить на вышеобозначенные проблемы пристальное внимание.

Во-первых, согласно нашим иссле-

дованиям, содержание различных металлов в полимерных материалах весьма значительно. В зависимости от типа ПМ в содержание металлов может достигать 5-10 % по массе, а в некоторых видах инженерных пластиков даже до 40 %.

Во-вторых, для производства полимерных 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 [2, 3]. Таким образом, проблема металлов в ПМ является не только актуальной, но и глобальной проблемой.

Технологически металл вводится в состав полимерной массы в виде различных химических форм в зависимости от функционального назначения добавки, природы металла и вида полимера. Так, например, используемые для термостабилизации поливинилхлорида двухвалентные металлы (Ca, Ba, Cd, Zn и Pb) обычно вносят в пластик в форме карбоксилатных комплексов (как правило, солей жирных кислот), оксидов либо основного сульфата (главным образом это касается свинца) [4, 5, 6, 7]. Металлсодержащие инициаторы полимеризации для синтеза полимерной цепи из мономерных звеньев по радикальному механизму чаще всего представляют собой b-дикетонаты переходных металлов [8]. Анионный механизм полимеризации требует присутствия металлорганических соединений активных металлов (чаще всего бария) — бис-1,1,4,4-тетрафенилбутилид, бис-трифенилметилид либо кетилы (продукты присоединения металла к бензофенону) [9].

Для катионной полимеризации применяют как правило простые неорганические соединения металлов, имеющих свободные валентные орбитали — типичные кислоты Льюиса. Это оксиды либо соли [10]. Другие технологические добавки ещё более расширяют спектр типов и видов химических соединений металлов, вносимых в полимер в процессе его синтеза.

Возникает вопрос: в какой химической форме находятся атомы и ионы металлов в полимерной матрице? Количество, виды, прочность, полярность, степень сопряжённости и другие параметры химических связей, соединяющих ион металла с окружающими его молекулами, безусловно определяют подвижность, активность и реакционную способность металла, что, в свою очередь, обеспечивает санитарно-гигиенические качества полимера.

Ряд исследований в этой области [11, 12, 13, 14] показывает, что окружение атома или иона металла в полимерной матрице оказывает существенное влияние на химическое поведение и свойства металла, вызывая значительные отличия его физико-химических показателей по сравнению с кристаллической формой чистого вещества либо с таковыми в растворе.

Так, к моменту формирования конечной формы полимерного материала система проходит через ряд высокотемпературных стадий, в течение которых исходная химическая форма металлосодержащей добавки, как правило, полностью или частично разлагается. В первую очередь это касается хелатных комплексов, металлорганических соединений, солей жирных кислот, карбонатов и аддуктов с макроциклическими лигандами. В результате освобождённый ион металла образует связи с функциональными группами полимерных цепей, молекулами пластификатора либо с продуктами термоллиза. Предпочтение в выборе нового лиганда обусловлено концентрацией имеющихся функциональных групп и прочностью связи вновь образованного комплекса. В любом случае следует иметь в виду, что разрушение исходной формы металлокомплекса не приводит на практике к образованию электронной нейтральной элементной формы металла. Интермедиатом конечного состояния иона металла обычно является его оксид (или хлорид в случае хлорированных полиолефинов).

Одной из особенностей получившейся системы является затруднённое перекомплексообразование, которое всегда

происходит в жидких либо вязких средах со сложным лигандным составом. Такое перекомплексообразование вызывается термодинамическими причинами, но характеризуется доминированием кинетических и ведёт к постепенному уменьшению энергии системы за счёт образования более прочных комплексов. Затруднённость перекомплексообразования, вызванная твёрдым агрегатным состоянием системы, приводит к сохранению в составе полимерной матрицы высокореакционных малоустойчивых комплексов [15]. Этот факт может иметь гигиеническое значение в случае измельчения полимерного материала до уровней дисперсности, при которых заметно возрастает показатель удельной площади поверхности, либо при эксплуатации материала в контакте с жидкой фазой в режиме повышенной температуры. И в том, и в другом случае может наблюдаться высокая подвижность и значительная миграция металла во внешнюю среду [16].

Следует иметь в виду, что не все металлосодержащие добавки, вносимые в полимерную массу, подвергаются термическому разложению. Неорганические соли, оксиды, некоторые карбоксилаты металлов устойчивы к термолизу и, в случае значительных концентраций их в системе, не изменяют своей химической формы. В частности, это относится к стеарату свинца — одному из наиболее крупнотоннажных термостабилизаторов поливинилхлорида.

Сохранение ионом металла своей химической формы не означает, что его свойства и реакционная способность также не меняются.

В процессе протекания реакции формирования полимера, в частности полиуретана, при наличии координационных соединений металла происходит специфическое структурирование системы вследствие процессов комплексообразования между функциональными группами полимера и комплексами металлов. Это даёт возможность существенно влиять на структуру и физико-химические характеристики полученных материалов целенап-

равленным введением небольших добавок таких модификаторов в реакционную смесь [14].

Кроме того, немаловажным фактором, оказывающим влияние на изменение физико-химических свойств металла, является потеря гидратированными ионами молекул кристаллизационной воды. При температурах выше 100-160 °С внутренняя координационная сфера центрального атома освобождается от низкомолекулярных лигандов (в первую очередь, от H₂O, а также NH₃, Cl⁻, OH⁻, CO и др.), которые при остывании системы замещаются молекулами растворителя, мономера либо остаются вакантными. Следствием описанного процесса является многократное увеличение жёсткости ковалентных и координационных связей между центральным атомом металла и полидентатным окружением. Дело объясняется тем, что молекулы воды, входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса, вследствие высокочастотных колебаний ОН-групп ($\nu = 3600 \text{ см}^{-1}$) эффективно рассеивают энергию, препятствуя её передаче от органического лиганда центральному атому металла [17]. Особенно наглядно этот эффект наблюдается в случае сравнения спектров люминесценции комплексов, где роль центрального атома выполняет ион РЗЭ. При переходе люминесцирующего комплекса в твёрдое состояние (т.н. кристаллофосфор) значительно увеличиваются интенсивность и квантовый выход люминесценции.

Особенности полидентатных лигандов. Характерной особенностью комплексов полимер-металл, отличающей их от комплексов с мономерными лигандами, является близость всех последовательных констант комплексообразования, что связано с высокой локальной плотностью лигандов в статистически свернутых клубках макромолекул. Кроме того, может играть роль то, что все лиганды связаны между собой в цепи макромолекулы — «полимерный эффект» [18, 15].

Связывание иона металла с макромолекулой полимера в общем случае мо-

жет проходить по трём механизмам: 1) комплексообразование полимерных кислот с ионами металлов, 2) комплексообразование катионных полиэлектролитов с ионами металлов и 3) взаимодействие неионогенных макромолекул с ионами металлов либо как частный случай комбинированного взаимодействия — образование тройных комплексов полимер - ион металла - полимер. Если описание первого и второго механизмов не встречает затруднений с точки зрения координационной химии, то третий механизм нуждается в гораздо более громоздком и разноплановом теоретическом обосновании [19, 20].

За исключением предельного случая — полиэтилена — полимерная цепь включает в свой состав различные функциональные группы, способные в той или иной степени взаимодействовать с ионами металла. Карбоксильные, гидроксильные, иминные, енольные и т.п. группы, содержащие подвижные атомы водорода, могут замещать их атомами металла, образуя ионную связь металл – полимер. Карбонильные, аминные, эфирные и т.п. группы, двойные и сопряжённые связи, ароматические кольца, нитро- и галоген-заместители образуют с ионами металла связи по донорно-акцепторному механизму. В случае же полиолефинов, содержащих только ненасыщенные алифатические заместители, заметную роль играют нековалентные взаимодействия между металлом и макромолекулой с энергией 0,8 - 8,0 кДж/моль, что близко к таковой Ван-дер-Ваальсовых сил и говорит о диполь-дипольной природе этой связи [21]. Несмотря на незначительную энергию связывания, прочность связи металл-полимер в большинстве случаев достаточна для потребительно-значимого изменения свойств и характеристик полимерного материала [22].

Турбидиметрически и методом светорассеяния определялись [23] молекулярные массы ПМАК в водном растворе нитрата калия и в присутствии ионов цинка (II) и меди (II).

Экспериментальные результаты по-

казывают, что в присутствии двухвалентных ионов молекулярная масса ПМАК примерно удваивается. Так, молекулярные массы, определенные по Цимму из данных светорассеяния, $0,481 \cdot 10^6$ и $0,990 \cdot 10^6$ для ПМАК в KNO_3 и ПМАК - KNO_3 - $Zn(II)$ соответственно. Удвоение молекулярной массы ПМАК в присутствии ионов Me^{2+} объясняется димеризацией молекул ПМАК в растворе посредством образования мостика из иона Me^{2+} между двумя полимерными цепями, т. е. имеет место межмолекулярное связывание.

Такое связывание ведёт к образованию трёхмерной пространственной полимерной сетки, аналогичной той, что образуется при вулканизации каучука или разветвлённой поликонденсации [24]. Именно этим в значительной степени объясняется увеличение жёсткости, износостойкости, плотности и других потребительских свойств конструкционных пластиков при внесении в их состав солей поливалентных металлов (помимо собственно термостабилизирующей функции этих солей на стадии синтеза).

Выводы

1. Проблема металлов в составе полимерных материалов является не только актуальной гигиенической проблемой, но и носит глобальный характер.
2. Вносимые в процессе синтеза ПМ соединения металла, как правило, изменяют свою химическую форму, вступая во взаимодействие с функциональными группами полимерной матрицы либо с мономерами и другими низкомолекулярными органическими веществами.
3. Затруднённость перекомплексообразования, вызванная твёрдым агрегатным состоянием системы, приводит к сохранению в составе полимерной матрицы высокореакционных малоустойчивых комплексов. Этот факт может иметь гигиеническое значение в случае измельчения полимерного материала до уровней дисперсности, при которых заметно возрастает пока-

затель удельной площади поверхности, либо при эксплуатации материала в контакте с жидкой фазой в режиме повышенной температуры. И в том, и в другом случае может наблюдаться высокая подвижность и значительная миграция металла во внешнюю среду.

Литература

- 1 Ушмарин Н.Ф., Григорьева Е.С., Плеханова А.Ю., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок CALSEC на свойства резин. / «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Сб. тезисов научно-практ. конф. – Казань, 2011. Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета. – 155 с.
- 2 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.
- 3 Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч.Уилки, Дж.Саммерс, Ч.Даниэлс (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
- 4 Абдуллаев Равшан Амонуллаевич. Модификация вторичных полимеров для изготовления изделий различного функционального назначения : диссертация... канд. техн. наук: 05.17.06 Саратов, 2007 130 с. РГБ ОД, 61:07-5/3433
- 5 Ахметханов Руслан Ринатович. Сера как стабилизатор полимеров винилхлорида: диссертация... канд. хим. наук: 02.00.06, Уфа, 2007 131 с.
- 6 Рысаев Вильдан Уралович. Ресурсосберегающие, малоотходные технологии получения термостабилизаторов хлорсодержащих полимеров и углеводородов: диссертация... канд. техн. наук: 02.00.13, 02.00.06, Уфа, 2004 107 с.

- 7 Черных Л.Ф., Лозан М.В. ПВХ как материал для изготовления оконных профилей // Сборник «Строительные материалы, изделия и санитарная техника». - 2010. - № 36. - С. 113-124.
- 8 И.С.Волашановский, О.В.Шевченко. б-дикетоны и их комплексы с переходными металлами как компоненты полимеризационных процессов. // Вісник Одеського національного університету. - Т. 8. - Вип. 3-4. - 2003. - С. 67-90.
- 9 Арест-Якубович А.А. Щелочноземельные металлы и их соединения как инициаторы анионной полимеризации ненасыщенных мономеров. // Успехи химии. - Т. 50 - Вып. 6. - 1981. - С. 1141-1167.
- 10 А.А. Ляпков, В.М. Сулягин, В.П. Лопатинский. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4, С. 108-113.
- 11 В.И. Штомпель, Л.П. Робота, Н.А. Кузьмак, Г.Н. Чумикова, В.Г. Серов, Ю.В. Савельев. Особенности микрофазовой структуры медьсодержащих карбоксилатных полиуретанов. // Полімерний журнал, 2010. Т. 32 № 4. С. 299-304.
- 12 В.О. Віленський, В.Л. Демченко, Г.Я. Менжерес, Ю.Ю. Керча, А.М. Дьякова. Дослідження композитів епоксиполімер – оксид металу, модифікованих постійними магнітним чи електричним полями. // Полімерний журнал, 2010. Т. 32 № 4. С. 321-327.
- 13 І.В. Бабич, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, О.В. Козлов. Комплексоутворення у системі кверцетин-полівінілпіролідон-гідроксипропіл-в-циклодекстрин. // Полімерний журнал, 2010. Т. 32 № 5. С. 406-409.
- 14 Є.В. Лобко, Н.В. Козак, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко. Фотолюмінесценція поліуретанів, модифікованих хелатними сполуками три- та чотирикоординованого європію (3+) // Полімерний журнал, 2010. Т. 32 № 5. С. 410-415.
- 15 Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. — Алма-Ата: Наука, 1982. — 192 с.
- 16 В.И. Веттегрень, И.И. Новак, В.Б. Кулик. Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров. // Физика твердого тела, 2005, том 47, вып. 5. – С. 893-898.
- 17 С. Б. Мешкова, А. В. Кириак, З. М. Топилова, С. М. Левшов. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений. // Вісник Харківського національного університету. - 2008. - № 820. - Хімія. - Вип. 16(39). - С. 59-75.
- 18 В.О. Віленський, Л.А. Гончаренко, В.Л. Демченко. Композити епоксиполімер – оксид металу – поліанілін. Вплив умов формування на структуру, теплофізичні й термомеханічні властивості. // Полімерний журнал, - 2011. - Т. 33, №4. - С. 339-346.
- 19 И.С. Волошановский, О.В. Шевченко, Е.В. Буренкова. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II). // Полімерний журнал, - 2011. - Т. 33, № 1. - С. 76-81.
- 20 Запис Константин Васильевич. Синтез и физико-химическое исследование наночастиц оксидов металлов (Cu₂O, Fe₂O₃, ZnO) в полиэтиленовой матрице: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04: Саратов, 2004 109 с. РГБ ОД, 61:05-2/5.
- 21 Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко. Необычные фотоэлектрические свойства полимерных композитов, содержащих гетерополиядерные комплексы переходных металлов. // Физика и техника полупроводников. - 2006, том 40, вып. 2. - С. 246-254.
- 22 Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Савватеев Н.Н., Киврина Н.К. Мессбауэровское исследование металлонаполненных композитов на пористых полимерных

матрицах. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 1999, № 2. - С. 56-62.

23 Kolawole E. G., Mathieson S. M. — J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed 1979, v. 17, p. 573.

24 В.С. Дутка. Особливості полімеризації стиролу за наявності високодисперсних оксидів свинцю. // Полімерний журнал, 2011. - Т. 33, №3. - С. 276-281.

Резюме

САНІТАРНО-ГІГІЄНІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ФОРМ МЕТАЛІВ У СКЛАДІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Большой Д.В.

Розглянуто основні хімічні форми металів в складі полімерних матеріалів, а також енергетика та напрямки взаємоперет-

ворень цих форм. Показано та обґрунтовано гігієнічне значення хімічних форм металів в полімерах.

Summary

SANITARY AND HYGIENIC IMPORTANCE OF CHEMICAL FORMS OF METALS IN POLYMER MATERIALS

Bolshoy D.V.

The main chemical forms of metals consisting polymer materials, as well as energy and direction of interconversion of these forms are considered. Hygienic importance of chemical forms of metals in polymers is demonstrated and grounded.

Впервые поступила в редакцию 22.03.2012 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования

УДК 621.371/654.6

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ИЗЛУЧЕНИЯ, СОЗДАВАЕМЫЕ СОТОВЫМИ СТАНЦИЯМИ МОБИЛЬНОЙ СВЯЗИ НА ОБЪЕКТАХ ТРАНСПОРТА И СВЯЗИ

Евстафьев В.Н.

Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

В последние годы развивается и совершенствуется система устройств сотовой мобильной связи. Системы сотовой мобильной связи находят широкое применение на водном, железнодорожном, автомобильном, авиационном транспорте и других предприятиях, организациях, а также среди населения. Обследования, проведенные на объектах, эксплуатирующих сети транкинговой мобильной связи, и прилегающей территории показали, что используемый диапазон частот составляет 935-960; 1710-1880 и 2100-2500 МГц и мощность передатчиков 20 - 50 Вт. Зоны ограничения зас- тройки, составляли 30,0 ч 80,0 м. Оборудование транкинговой мобильной связи, является потенциальным источником электромагнитного излучения, которое может оказывать негативное воздействие на здоровье населения, в связи с чем возникает необходимость в проведении научных исследований по изучению электромагнитных волн, которые создаются этим оборудованием и в разработке соответствующих надежно обоснованных гигиенических нормативов, гармонизированных с международными, для населения и пользователей.

Ключевые слова: электромагнитные излучения, сотовая связь, транспорт

Введение

В последние годы стремительно развивается и совершенствуется система устройств мобильной сотовой связи. На территории Украины развернута и про-

должает разворачиваться большая сеть сотовой связи стандартов NMT-450, DCS-900, GSM-1800, UMTS-2100. Главными операторами этой связи являются «Международная телекоммуникационная