

УДК 556.535.8:669.018.674:628.16

## ЗАБРУДНЕНІСТЬ ПИТНОЇ ВОДИ СОЛЯМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ВИЛУЧЕННЯ ЇХ З РОЗЧИНІВ НАНОКОМПОЗИТОМ ЦИРКОНІЮ (ІV)ОКСИДУ

© О. Ф. Мисник, А. О. Литвиненко

*Якість життя людини визначається багатьма показниками, одним з яких є якість питної води, адже саме ця речовина має щоденно потрапляти до людського організму, виконуючи безліч функцій. Забруднення водного басейну солями важких металів, різними шкідливими та неконтрольованими побутовими відходами знижують якість природних вод, викликаючи порушення функції шлунково-кишкового тракту, нервової та імунної систем, дають велике навантаження на печінку та нирки, порушують водно-сольовий баланс, змінюють ритм і роботу організму, стимулюють розвиток онкологічних і аутоімунних захворювань, здатні чинити імуноотоксичну дію*

**Ключові слова:** іони, важкі, метали, свинець, залізо, Цирконій (IV), наноккомпозит, сорбент, регіональні нормативи

*Quality of human life is determined by many parameters, one of which is the quality of drinking water, because the substance must daily expose to the human body, performing many functions. Pollution of the water basin with salts of heavy metals and various hazardous and uncontrolled waste reduces the quality of natural waters, causing dysfunction of the gastrointestinal tract, nervous and immune systems, provide a greater load on the liver and kidneys, brake fluid and electrolyte balance, change the rhythm and the body works, stimulate the development of cancer and autoimmune diseases, able to exert immunotoxic effect*

**Keywords:** ions, heavy metals, lead, iron, zirconium (IV), nanocomposite, sorbent, regional standards

### 1. Вступ

Промислові підприємства і транспорт сьогодні інтенсивно забруднюють навколишнє середовище. Виробництво продукції чорної і кольорової металургії, видобуток твердого та рідкого палива, робота гірничозбагачувальних комплексів супроводжуються викидами досить токсичних металів і їх сполук: хрому, міді, ртуті, кобальту, нікелю, цинку, свинцю, марганцю та ін. Основними джерелами забруднення атмосфери кадмієм, ртуттю, нікелем, свинцем, хромом є гази теплоенергетичних підприємств, сміттєспалювальних установок, газоподібні викиди чорної і кольорової металургії. Процеси спалювання продуктів перегонки нафти автотранспортом несуть в атмосферу до 60 % сполук ванадію та свинцю. Теплові електростанції потужністю 1 ГВт на рік, споживаючи в середньому 5 млн т вугілля (при ефективності уловлювання золи 98,5 %), викидають в атмосферу понад 54 т берилію, який осідає з атмосфери в ґрунті і воді, далі в рослини і сільськогосподарські продукти, організм тварин та людини [1, 2].

Отруйні метали, що надходять в організм людини через легені і травний тракт, через кілька хвилин виявляються в плазмі крові, переходять в еритроцити, а потім в органи і тканини. Накопичуючись в організмі людини, викликають патологічні зміни метаболічних процесів різного характеру. Так, свинець (період виведення з організму 30 діб) [3] негативно впливає на статеві клітини, пригнічуючи активність стероїдних гормонів і синтез рецепторних білків, викликає загальне пригнічення гонадотропної активності і порушення сперматогенезу [4].

Високе забруднення навколишнього середовища створює можливість проникнення металів і їх сполук у водопровідну систему, що і спостерігалось нами у відношенні цинку, стронцію, міді, заліза, свинцю, кальцію, фосфатів, нітритів, нітратів, які пере-

вищували державні допустимі норми (ДДН). Надмірне надходження хімічних речовин викликає збільшення захворюваності населення гострими і хронічними захворюваннями, призводить до біохімічних змін в організмі, порушення його функціонального стану, репродуктивної функції у жінок, появи вроджених аномалій у дітей, онкологічних захворювань. Забруднення навколишнього середовища поставило питання про допустимий і критичний рівень концентрацій мікроелементів, у тому числі важких металів, в біоматеріалах [5].

Фосфати віднесені до 3-го класу небезпеки (відчуваються органолептично). Велика кількість фосфатів потрапляє у стічні води внаслідок використання фосфатних порошоків у домашньому та промисловому секторах. В загальному випадку концентрація фосфатів у стічних водах, які скидаються пральнями у каналізацію складає 0,1875 г/дм<sup>3</sup>. Фосфатні сполуки у водоймах починають концентруватися і діють як добриво, яке викликає спочатку бурне цвітіння, а потім і старіння водойму. Кожен грам фосфатних сполук викликає прискорений ріст до 10 кг синьо-зелених водоростей [5–7]. За приблизними підрахунками кожен рік у води України скидається приблизно 115 тисяч тон триполіфосфату, на якому могли б вирости до 1 триліону водоростей. Під час свого розкладу водорості виділяють метан, сірководень, аміак. При цьому зменшується кількість кисню у воді, що спричинює загибель риби.

Фосфати шкідливі і для людини: вони порушують кислотно-лужний баланс шкіри, викликаючи дерматологічні хвороби, оскільки при контакті зі шкірою вони проникають безпосередньо у кров, змінюють відсотковий вміст гемоглобіну, викликають зміну густини сироватки крові, вміст білків, порушується функція печінки, нирок, скелетних м'язів, що призводить до тяжких отруєнь та загостренню

хронічних захворювань. Встановлено, що основний механізм взаємодії сполук фосфору – взаємодія їх з ліпідно-білковими мембранами і проникнення їх у різноманітні структурні елементи клітини, викликаючи тим самим зміни у біохімічних і біофізичних процесах, порушення репродуктивної функції у жінок, появі вроджених аномалій у дітей, онкологічних захворювань [5].

Серед причин смертності населення України за період 2011–2013 рр. після хвороб системи кровообігу – 66,5 %, друге місце посіли новоутворення, отруєння, цукровий діабет, туберкульоз, наслідки дії зовнішніх чинників, серед яких є і забрудненість води важкими металами – 6,1 %. Ці найважливіші проблеми на сучасному етапі розвитку українського суспільства потребують невідкладного вирішення.

Всі ці дані і спонукали нас провести порівняльні експериментальні дослідження якісного і хімічного складу води, яку споживає людина, живучи у відповідних районах Києва та Київської області до і після проведення очищення.

## 2. Обґрунтування дослідження

Огляд літературних даних [5], проведені дослідження забрудненості навколишнього середовища, наслідки дії важких металів [8, 9], які знаходяться у ґрунтах, питній воді та у продуктах харчування населених пунктів – одні з найважливіших проблем, які на сучасному етапі розвитку українського суспільства потребують невідкладного вирішення. Все це вказує на неабиякий статус води та її компонентів в житті клітини і організм в цілому і збереження здоров'я людини.

Основним показником якості життя людини можна вважати якість питної води, адже саме ця речовина має щоденно потрапляти до людського організму, виконуючи безліч функцій. Загальний об'єм води Землі складає  $1,58 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ , із них  $2,5 \cdot 10^3 \text{ км}^3$  міститься в живих організмах – це становить близько 75 % біомаси Землі. Організм дорослої людини на 60 % скла-

дається з води, у старечому віці її вміст знижується до 45 %. Вміст води у різних органах і тканинах нерівномірний: кров містить 83 % води, серце, нирки майже 80 %, а кістки містять до 30 % води. Все це вказує на те, що вода відіграє важливу роль в нашому житті: вона є основним середовищем для перебігу життєвоважливих фізико-хімічних і біохімічних процесів, це універсальний розчинник у нашому організмі, що утворює гідратну оболонку, забезпечує білкам, фосфоліпідам, нуклеїновим кислотам просторову структуру. При значному відхиленні вмісту води у тканинах від норми порушується функціонування органел, зокрема процес окислювального фосфорилування в мітохондріях, синтез білків на рибосомах. Вода як розчинник забезпечує транспорт речовин в організмі, дисоціацію, активацію ряду біомолекул, є середовищем для перебігу більшості ферментативних біохімічних реакцій, виконує роль термостата для біомолекул, які чутливі до змін температури. Маючи високу ентальпію випаровування, регулює температурний режим не тільки рослин і тварин, але й самої Землі. Крім того вода безпосередньо служить субстратом в реакціях гідролізу і гідратації [8].

Вміст води у тканинах знаходиться у прямій залежності від рівня інтенсивності обміну речовин. Близько 2/3 води в організмі людини знаходиться всередині клітин, а 1/3 є позаклітинна вода; втрата 20 % води не сумісна з життям. Вода вільно проходить через клітинні мембрани і розподіл її між клітинами та міжклітинним простором визначається осмотичними та гідростатичними силами – це, по суті, своєрідна регуляція всього електролітного обміну речовин у водному розчині: гемостазу, тургору, гемолізу і плазмолізу. Порушення цієї взаємодії викликає патологічні процеси [6, 8, 10].

Металовмісні води, перед викидом в комунальну систему водовідведення або безпосередньо у водойми, підлягають глибокій очистці, оскільки вміст важких металів у них лімітується гранично допустимою концентрацією (ГДК) – табл. 1.

Таблиця 1

Нормативні показники вмісту важких металів в очищених стічних водах

№п/п	Важкий метал	ГДК речовин (мг/дм <sup>3</sup> )	
		Стічні води, що поступають на очищення	Води водойм господарсько-питного водопостачання
1	Fe <sup>2+,3+</sup>	2,5	0,3
2	Cu <sup>2+</sup>	0,5	0,1
3	Zn <sup>2+</sup>	1,0	1,0
4	Pb <sup>2+</sup>	0,1	0,03
5	Cd <sup>2+</sup>	0,01	0,001
6	Ni <sup>2+</sup>	0,5	0,1

На жаль, постачання жителів сіл високоякісною питною водою пов'язано з низкою проблем, характерних для сучасних умов соціального розвитку села. Ситуація з водопостачанням сільських населених пунктів з року в рік залишається незмінною. Органи місцевого самоврядування, керівники комунальних підприємств не приділяють належної уваги на забезпечення населення доброякісною питною водою, що є порушенням

ст. 18 Закону України «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення» та ст. 7 Закону України «Про питну воду та питне водопостачання». Погіршення джерел водопостачання внаслідок використання незахищених поверхневих водоносних горизонтів (ґрунтових вод) та через незадовільний санітарно-технічний стан не гарантують епідеміологічної безпеки людей.

### 3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження є визначення вмісту важких металів, їх солей у питній воді в окремих районах міста Києва та Київської області.

Для досягнення поставленої мети були вирішені наступні задачі:

- провести хіміко-аналітичний аналіз проб питної води;
- встановити ступінь забрудненості води відповідних районів важкими металами;
- статистично порівняти дані аналізів проб відповідних районів міста з показниками ДСанПІН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною»;
- експериментально оцінити значення методу вилучення важких металів з водних розчинів методом наноконпозиційного сорбенту «Цирконій (IV) оксид – активоване вугілля».

### 4. Матеріали та методи дослідження

Дослідження проводились в лабораторії іонного обміну і адсорбції Національного Київського політехнічного інституту (НКПІ).

Для аналізу вмісту іонів важких металів брали питну та стічну води в окремих районах міста Києва та Київської області, відповідні реактиви ( $ZrOCl_2 \times 8H_2O$ ), активоване вугілля,  $ZrO_2$ .

Сорбція йонів  $Cu^{2+}$ . При дії надлишку аміаку на розчин солі міді з'являється інтенсивне синє забарвлення, що виникає при утворенні комплексних іонів:  $Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Реактиви: стандартний розчин сульфату міді 1 г/дм<sup>3</sup>; розчин аміаку, 5 %.

Вимірювали оптичні густини розчинів при довжині хвилі 590 нм за стандартною фотометричною методикою визначення міді у вигляді аміачного комплексу, згідно описаних методик [4, 11–13]. У кожену колбу додають по 25 см<sup>3</sup> розчину аміаку і доводять до мітки водою, що дистилує. Визначення вмісту залишкових концентрацій свинцю і міді проводили згідно описаних методик. Для дослідження обрали модельний розчин  $CuSO_4$  з концентрацією 0,625 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Сорбцію проводили за методикою, аналогічною сорбції фосфат-іонів. Після сорбції у мірні колби місткістю 100 см<sup>3</sup> відбирали по 10 см<sup>3</sup> фільтрату і додавали по 25 см<sup>3</sup> 5 %-го розчину аміаку. Вміст колб доводили до мітки дистильованою водою.

Визначення свинцю у водних розчинах проводили графічним методом і аналітичним. Для цього готували серію градувальних розчинів із стандартного розчину свинцю (1 мкг/см<sup>3</sup>) [3] готового розведенням вихідного розчину ацетату амонію (1 моль/дм<sup>3</sup>). З цією метою відбирали від 0,5 до 7 см<sup>3</sup> стандартного розчину додавали 1 мл 0,05 % «ксиленового оранжевого», 3 см<sup>3</sup> ацетатно-аміачної буферної суміші (рН=5,6) і доводили об'єм до 15 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Вимірювання оптичної густини проводили через 20–30 хвилин, за законом Бугера-Ламберта-Бера. Для визначення вмісту свинцю у досліджуваному розчині 1–3 мл його обробляли так само, як і

градувальні розчини, додаючи в розчин пробу 5 мл 1М ацетату амонію.

З метою вилучення іонів важких металів з води були проведені дослідження вилучення іонів наноконполитом «цирконію (IV) – водний оксид оксихлориду 8 (технічний, чистота – 36 %), «активоване вугілля» марки БАВ-А, карбамід, воду.

Для дослідження хімічного складу води використовують високочутливі аналітичні методи якісного аналізу, багаточисельні лабораторні дослідження для визначення катіонів і аніонів в питній воді, визначення різних солей металів, свинцю, олова, міді, кальцію, заліза, і інших частинок. Методи якісного аналізу базуються, в основному, на іонних реакціях, в ході яких утворюються важко розчинні солі чи сполуки визначальних речовин. Класичні методи якісного аналізу використовуються також в загальній медицині, в терапії, хірургії. Високочутливі аналітичні методи необхідні для досліджень біохімічного впливу малих доз важких металів, пов'язаного, наприклад, з інтенсивним використанням хімікатів, які призводять до підвищення концентрацій токсичних елементів у воді, у ґрунтах сільгоспугідь і перенесенню їх у харчові продукти рослинного і тваринного походження [11, 14].

Існує велика кількість спеціалізованих процесів, що використовуються для вилучення важких металів зі стічних вод: хімічне осадження, коагуляція, флокуляція, іонний обмін, рідинна екстракція, біологічні процеси, адсорбція, випаровування, фільтрація, мембранні процеси [12, 13]. З поміж вище наведених методів варто відмітити адсорбційну очистку з використанням різних пористих матеріалів: активованого вугілля, силікагелю, цеолітів, тощо. Ми користувались комплексонометричним методом на визначення іонів  $SO_4^{2-}$  хлористим барієм, методом визначення мінеральних азотовмісних речовин (нітратів і нітритів-ГОСТ4192-89), методом визначення концентрації загального заліза (ГОСТ4011-72), методом визначення загальної твердості (ГОСТ 4151-72) та показників по ДСанПІН 2.2.4-171-10.

Для розширення спектру забруднювачів, що вилучаються, з метою вилучення іонів важких металів з води, ми створили модифікацію сорбенту на основі наноконполиту цирконію (IV) – водний оксид оксихлориду 8 (технічний, чистота – 36 %), «активоване вугілля» марки БАВ-А, карбамід, вода. На наш погляд цей метод є найбільш привабливим, тому що такі системи водночас володіють розвиненою пористою структурою і бажаною селективністю. В цьому композиті активоване вугілля є носієм, а цирконій (IV) оксид – модифікатором.

Нами були взяті в один час однакові об'єми проб питної води в різних місцях м. Києва та Київської області і проведені відповідні дослідження, які підтверджують вище сказане. Наводимо дані якісного аналізу (катіонів та аніонів питної води) у чотирьох пунктах забору, взятих на початку серпня та в кінці жовтня 2015 року (табл. 2 – сільська місцевість, табл. 3–5 – окремі райони м. Києва) в порівнянні з ДСанПІН 2.2.4-171-10.

Таблиця 2

Аналіз водного басейну в селі Підгірці (Київська область)-пункт № 1

Показники	Серпень 2015	Жовтень 2015	По ДСанПІН 2.2.4-171-10
Загальна твердість, мг-зкв/л	6,18	9,28	<7
Кальцій, мг-зкв/л	4,7	7,34	Не пер.
<b>Магній, мг-зкв/л</b>	<b>2,48</b>	<b>5,72</b>	<b>0,83-6,67</b>
Мідь, мг/л	0,6	1,02	<1,0
<b>Залізо заг., мг/л</b>	<b>0,41</b>	<b>1,04</b>	<b>&lt;0,2</b>
Кадмій, мг/л	0,172	0,724	<1,0
<b>Свинець, мг/л</b>	<b>7,02</b>	<b>12,24</b>	<b>&lt;10</b>
<b>Цинк, мг/л</b>	<b>0,6</b>	<b>1,2</b>	<b>&lt;1,0</b>
<b>Сульфати, мг/л</b>	<b>842</b>	<b>624</b>	<b>&lt;250</b>
<b>Нітрати, мг/л</b>	<b>73,4</b>	<b>73,86</b>	<b>&lt;50</b>
<b>Нітроти, мг/л</b>	<b>0,84</b>	<b>1,09</b>	<b>&lt;0,5</b>

Таблиця 3

Аналіз питної води в Оболонському районі Києва – пункт № 2

Показники	Серпень 2015	Жовтень 2015	По ДСанПІН 2.2.4-171-10
Загальна твердість, мг-зкв/л	4,8	5,2	<7
Кальцій, мг-зкв/л	2,42	2,68	Не пер.
<b>Магній, мг-зкв/л</b>	<b>2,48</b>	<b>2,38</b>	<b>0,83-6,67</b>
Мідь, мг/л	0,08	0,02	<1,0
<b>Залізо заг., мг/л</b>	<b>0,13</b>	<b>0,23</b>	<b>&lt;0,2</b>
<b>Кадмій, мг/л</b>	<b>0,87</b>	<b>1,02</b>	<b>&lt;1,0</b>
Свинець, мг/л	7,27	9,24	<10
Цинк, мг/л	0,6	1,2	<1,0
Сульфати, мг/л	84,2	62,4	<250
Нітрати, мг/л	12,4	13,86	<50
<b>Нітроти, мг/л</b>	<b>0,58</b>	<b>1,09</b>	<b>&lt;0,5</b>

Таблиця 4

Аналіз питної води в водопроводах Оболонського району Києва – пункт № 3

Показники	Серпень 2015	Жовтень 2015	По ДСанПІН 2.2.4-171-10
Загальна твердість, мг-зкв/л	3,18	3,34	<7
Кальцій, мг-зкв/л	2,7	2,34	Не пер.
<b>Магній, мг-зкв/л</b>	<b>1,48</b>	<b>1,72</b>	<b>0,83-6,67</b>
Мідь, мг/л	0,6	0,52	<1,0
<b>Залізо заг., мг/л</b>	<b>0,31</b>	<b>0,15</b>	<b>&lt;0,2</b>
Кадмій, мг/л	0,52	0,72	<1,0
Свинець, мг/л	7,02	7,24	<10
Цинк, мг/л	0,06	0,02	<1,0
Сульфати, мг/л	63,08	62,4	<250
Нітрати, мг/л	7,4	7,86	<50
Нітроти, мг/л	0,084	0,092	<0,5

Таблиця 5

Аналіз питної води в водопроводах Деснянського району Києва-пункт № 4

Показники	Серпень 2015	Жовтень 2015	По ДСанПІН 2.2.4-171-10
Загальна твердість, мг-зкв/л	6,42	4,62	<7
Кальцій, мг-зкв/л	4,7	3,4	Не пер.
Магній, мг-зкв/л	1,48	1,22	0,83-6,67
Мідь, мг/л	0,6	0,09	<1,0
<b>Залізо заг., мг/л</b>	<b>0,21</b>	<b>0,14</b>	<b>&lt;0,2</b>
Кадмій, мг/л	0,26	0,17	<1,0
<b>Свинець, мг/л</b>	<b>7,02</b>	<b>12,24</b>	<b>&lt;10</b>
<b>Цинк, мг/л</b>	<b>2,6</b>	<b>2,14</b>	<b>&lt;1,0</b>
Сульфати, мг/л	34,2	32,6	<250
Нітрати, мг/л	6,4	4,2	<50
Нітроти, мг/л	0,084	0,09	<0,5

### 5. Результати дослідження та їх обговорення

У процесі реалізації програм з поліпшення соціальних умов життя населення повинні враховуватися такі особливості сільського і міського соціуму, як віддаленість від промислових центрів, низька якість доріг, відсутність висококваліфікованих кадрів, низький рівень платоспроможності більшості населення. Незалежно від соціального стану та рівня доходів жителі сіл і міст повинні мати можливість отримувати доброякісну воду повністю безпечно в епідеміологічному і хімічному відношенні. Разом з тим в результаті перевищення терміну експлуатації, незадовільного будівництва та обслуговування, недотримання зон санітарної охорони водогосподарських об'єктів в останні роки відзначається тенденція до зростання забруднення підземних водоносних горизонтів. Поверхневі вододжерела у місцях водозбору сільських водопроводів, як правило, мають високий рівень забруднення азотистими сполуками, синтетичними поверхнево-активними речовинами (СПАР), нафтопродуктами і для свого використання вимагають проведення комплексу дорожніх заходів з облаштування місць водозбору та очищення води.

Значна кількість підземних вод з підвищеним вмістом свинцю, кадмію, міді, цинку, сульфатів, нітритів та нітратів широко використовується жителями сільських населених пунктів для свого споживання і це з часом змінює життєвий статус організму людини – виникають певні захворювання. Так у пункті № 1 (табл. 2) вміст заліза перевищує всі нормативні показ-

ники – з 105 % усерпні (норма < 0,2 мг/л), дані жовтня перевищують майже у 5 разів; вміст цинку з 60 % збільшується до 102 %, а нітритів з 60 % до 218 %; нітрати у жовтні становлять 148 %. Зростає і сама твердість води, хоча за даними знаходиться в межах норми. Забор води з пункту № 2 (табл. 3) практично підтверджує вище сказане: вміст заліза з 65 % стає у жовтні 115 %, концентрація свинцю в межах норми, але за даними його кількість теж збільшилась з 72 до 93 %, цинку з 60 % до 102 %. Нітрити вирости більш, ніж у 2 рази (116–218 % відповідно). У третьому аналізі (табл. 4) нас радують більш нормативні дані: якісний склад води відносно в допустимій нормі, проте, порівнюючи її хімічний склад, ми бачимо ріст свинцю (з 70 до 73 %), кадмію (52 до 72 %), частково збільшився вміст нітратів і нітритів (з 17 до 18 %). Про те вміст заліза зменшився з 155 % до 75 %, міді до 52 %. Результати пункту № 4 (табл. 5) більш втішні: вище норми тут цинк (214 % 2,6 і 2,14, при нормі < 1,0) і свинець (122 %), тут спостерігаємо значно кращий якісний склад води – всі решта показників в межах ДДН.

Аналізуючи ці дані, ми бачимо, що вміст солей металів важких металів у питній воді за три місяці змінюється як в сторону збільшення, так і в сторону їх зменшення. Але факт є достовірним – питна вода містить у своєму складі нездорову концентрацію розчинів іонів та катіонів солей важких металів, фосфатів, нітратів і самих металів, що може стати причиною погіршення якості самої питної води та стану здоров'я людей, які користуються цією водою.

Таблиця 6

Нормативні показники вмісту важких металів в очищених стічних водах

№ п/п	Важкий метал	ГДК речовин (мг/дм <sup>3</sup> )	
		Стічні води, що поступають на очищення	Води водойм господарсько-питного водопостачання
1	Fe <sup>2+,3+</sup>	2,5	0,3
2	Cu <sup>2+</sup>	0,5	0,1
3	Zn <sup>2+</sup>	1,0	1,0
4	Pb <sup>2+</sup>	0,1	0,03
5	Cd <sup>2+</sup>	0,01	0,001
6	Ni <sup>2+</sup>	0,5	0,1

В якості прикладу можна привести захворювання, які виникають в результаті порушення концентрації міді в організмі: дефіцит міді призводить до деформації скелету, поява нефротичного синдрому, цукрового діабету, хвороби Вільсона-Коноваова (дефект утворення активного церулоплазміну), синдромів Мекеса, Морфана, спру.

Гіперкупремія ж спостерігається при лейкозах, лімфогрануломатозі, мегалобластичній і апластичній анемії, гемохроматозі, біліарному цирозі печінки, черевному тифу, пелагрі, туберкульозі легень, великій і малій таласеміях, ревматизмі, гострому інфаркті міо-

карда, інфаркті мозку, гіпотиреозі, гіпертиреозі, колагенозах, злоякісних новоутвореннях [15–21].

Потреби організму в залізі залежать від віку, статі, професії. В середньому доросла людина щоденно повинна споживати з продуктами харчування 10–15 мг заліза. Його засвоєння залежить від хімічної форми і метаболізму в слизовій кишечника. Більша частина заліза харчових продуктів входить в склад органічних комплексів у вигляді нерозчинних солей, які погано всмоктуються. Погіршують всмоктування заліза неорганічні фосфати, що призводить до анемії. В жінок всмоктується заліза більше, ніж у чоловіків.

В плазмі крові залізо перебуває в окисленій формі ( $\text{Fe}^{3+}$ ) і зв'язане з трансферином. Вільне залізо токсичне, накопичується, в основному, у печінці. Більшість хронічних захворювань обміну заліза супроводжуються гіпоферемією та анемією і перебігають при відсутності вітамінів  $\text{B}_{10}$  і  $\text{B}_{12}$ . Збільшення вмісту заліза в плазмі крові спостерігається при підвищеному його надходженні в організм, гемотрансфузіях, надлишкової терапії залізом, посиленому розпаді еритроцитів (внутрішньосудинний гемоліз, гемолітичні, апластичні, перніціозні анемії), гемохроматозі. Високий вміст заліза в плазмі виявляється при всіх формах жовтяниць, при таласеміях. В наших пробах вміст заліза перевищує норму ( $<0,2\text{мг/л}$ ) у 5 разів (табл. 2). Проведене опитування сільських жителів показало, що більше 90 % скарг споживачів води з артезіанських свердловин пов'язане з підвищеним вмістом у ній заліза, свинцю, цинку, концентрація яких різко зростає після прокладки сталевих трубопроводів, проведення ремонтних робіт, а також періоди зниженого водорозбору води [22–25].

Загальний кальцій у сироватці крові людини представлений кількома фракціями: недіалізуючий, білковозв'язуючий –  $0,9\text{ ммоль/л}$ , діалізуючий, який поділяється на іонізований –  $1,25\text{ ммоль/л}$  і неіонізований –  $0,35\text{ ммоль/л}$ . Концентрація іонізованого кальцію становить 50 % загального кальцію, цей кальцій є біологічно активний. Визначають іонізований кальцій електрохімічно, з допомогою іоноселективних електродів, що вказує на загальну твердість води. Вміст  $\text{Ca}^{2+}$  потрібно досліджувати у хворих з порушенням структури білків (нефротичний синдром, мальабсорбція, мієломна хвороба), при порушенні КОС, загортальної системи крові. В організмі людини спостерігається як гіпо- так і гіперкальціємія – це первинний і вторинний гіперпаратиреоз, рахіт, гіпервітаміноз D, гіпокінезія, порушення нервово-м'язової збудливості і тетанії.

Концентрація сульфатів у сироватці крові здорових людей коливається в межах від  $1,06$  до  $1,80\text{ ммоль/л}$ . Їх визначення має велике значення, особливо при гострій і хронічній нирковій недостатності, посиленому розпаді білка з вивільненням сульфатів. Рівень сульфатів у крові відбиває інтенсив-

ність розпаду білка і виділювальну здатність нирок. При гострій нирковій недостатності (ГНН) вміст сульфатів у сироватці крові може підвищуватись до  $6,25\text{--}12,75\text{ ммоль/л}$  при одночасному зниженні екскреції їх з сечею до  $7,8\text{--}31,3\text{ ммоль/добу}$ . У наших пробах їх вміст в нормі, а от нітратів, нітритів у питній воді більше майже у всіх пробах від 15 % (табл. 4), 2185 (табл. 3), 148 % (табл. 2).

Існує велика кількість спеціалізованих процесів, що використовуються для вилучення важких металів зі стічних вод – це хімічне осадження, коагуляція/флокуляція, іонний обмін, рідинна екстракція, електрохімічні методи, біологічні процеси, адсорбція, випаровування, фільтрація, мембранні процеси. З поміж вищенаведених методів варто відмітити адсорбційну очистку з використанням різних пористих матеріалів: активованого вугілля, силікагелю, цеолітів тощо. Гігієнічна оцінка таких установок показала високу ефективність їх роботи в умовах села [25–28]. Для розширення спектру забруднювачів, що вилучаються, здійснюють модифікацію сорбентів або створюють на їх основі композити. Останнє є найбільш привабливим тому, що такі системи водночас володіють розвиненою пористою структурою і бажаною селективністю. Як приклад такої системи ми використали нанокompозит «цирконію (IV) – водний оксид оксихлориду 8 (технічний, чистота – 36 %), «активоване вугілля» марки БАВ-А, карбамід, воду. З метою вилучення іонів важких металів з води були проведені дослідження вилучення іонів нанокompозитом.

На рис. 1 зображено ізотерми адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  з модельних водних розчинів такими сорбентами: нанокompозитом «Цирконій (IV) оксид-активоване вугілля», березовим активованим вугіллем (БАВ) і цирконій (IV) оксидом. Нанокompозит і цирконій (IV) оксид одержані методом гомогенного осадження за температури кінцевої термообробки  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 наведено кінетичні криві залежностей ступенів вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  від тривалості сорбції.

Згідно рис. 2 краще вилучається  $\text{Pb}^{2+}$ . Максимальні ступені вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  досягаються за тривалості сорбції 60 хв і становлять, відповідно 25,3 і 38,4 %.

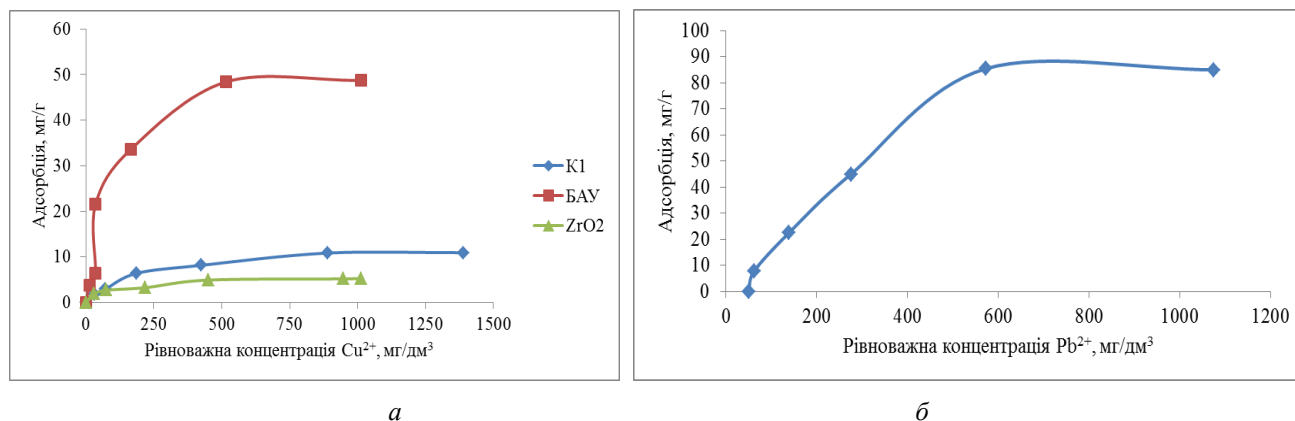


Рис. 1. Ізотерми адсорбції важких металів різними сорбентами: а –  $\text{Cu}^{2+}$ ; б –  $\text{Pb}^{2+}$

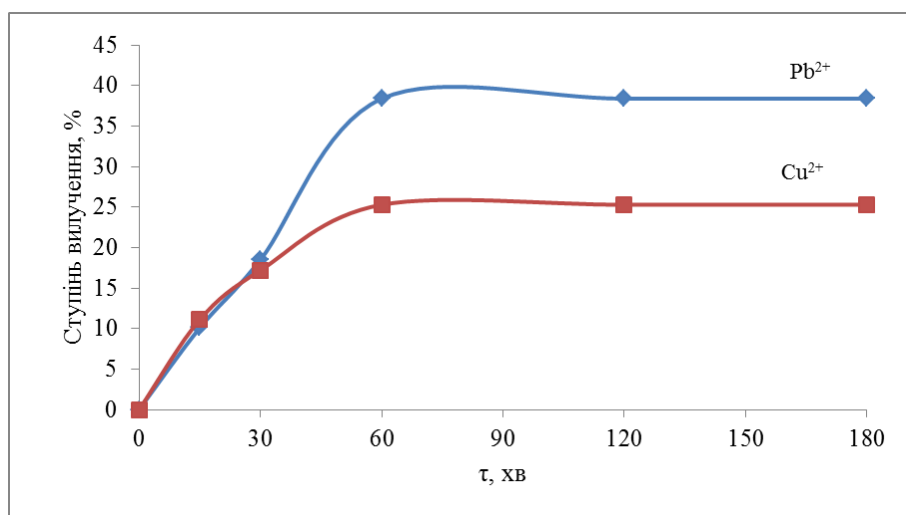


Рис. 2. Кінетичні криві сорбційного вилучення важких металів

Таблиця 7

Дані показників аналізу питної води після очищення методом адсорбції нанокompозитом «Цирконій (IV) оксид-активоване вугілля»

Показники	Серпень 2015 проба № 1	Серпень 2015 проба № 2	Серпень 2015 проба № 3	Серпень 2015 проба № 4	По ДСанПІН 2.2.4-171-10
Загальна твердість, мг-зкв/л	2,18	2,8	3,34	4,62	<7
Кальцій, мг-зкв/л	4,7	2,42	2,7	2,34	Не пер.
Магній, мг-зкв/л	1,03	1,48	1,02	1,22	0,83-6,67
Мідь, мг/л	0,36	0,08	0,4	0,046	<1,0
Залізо заг., мг/л	0,14	0,13	0,1	0,1	<0,2
Кадмій, мг/л	0,172	0,187	0,152	0,126	<1,0
Свинець, мг/л	2,02	2,27	4,02	3,02	<10
Цинк, мг/л	0,06	0,026	0,06	0,16	<1,0
Сульфати, мг/л	210	184	130	132	<250
Нітрати, мг/л	1,04	1,10	0,49	0,18	<50
Нітриди, мг/л	0,84	0,58	0,08	0,08	<0,5

Аналіз кутів нахилу ділянок кінетичних кривих, до досягнення максимальних ступенів вилучення металів дає можливість зробити висновок, що в проміжку часу 0–30 хв. селективність нанокompозиційного сорбенту по відношенню до них майже однакова, а від 30–60 хв більшу селективність сорбент проявляє до Pb<sup>2+</sup>. Це можна пояснити тим, що при більш тривалій сорбції, коли значна поверхня БАВ вже заповнена поллютантом, все більшу роль в процесі починає відігравати ZrO<sub>2</sub>, тобто він (рис. 2) є більш селективним до Pb<sup>2+</sup>, починаючи з 30 хв. процесу.

## 6. Висновки

Проведена очистка проб води цими методами показала результати, які дають нам можливість стверджувати, що вода, яка пройшла таке очищення, відповідає всім гігієнічним нормативам, вимогам ДСанПІН 2.2.4.-171-10 – Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» за санітарно-хімічними показниками. Отримані результати показують, що розроблені методики виконання вимірювань концентрацій важких металів, можуть бути застосовані в клінічній лабораторній практиці як для діагностики гострих отруєнь, так і при проведенні

профпатологічних досліджень, адже головним критерієм якості навколишнього середовища і показником екологічної безпеки є здоров'я населення. Епідеміологічні дослідження з вивчення стану здоров'я різних груп населення Києва та Київської області підтвердили висновки, отримані при характеристиці ризику розвитку неканцерогенних ефектів, які пов'язують з екологічною ситуацією навколишнього середовища та якістю харчових продуктів і води, які споживає людина за своє життя.

Високочутливі аналітичні методи необхідні і для досліджень біохімічного впливу малих доз важких металів, пов'язаного, наприклад, з інтенсивним використанням хімікатів, які призводять до підвищення концентрацій токсичних елементів у ґрунтах сільгоспугідь і перенесенню їх у харчові продукти рослинного і тваринного походження.

Представлені дані свідчать, що забруднення об'єктів навколишнього середовища, у тому числі питної води, солями різних металів може мати ряд серйозних наслідків для здорової людини, що вказує на необхідність постійного моніторингу з прийняттям відповідних заходів. Встановлено, що сорбційна ємність нанокompозитного сорбента для Cu<sup>2+</sup> – 11 мг/г, Pb<sup>2+</sup> – 85 мг/г. Обґрунтовано характер сорбційного

вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в часі і показано, що одержаний сорбент не тільки краще вилучає  $\text{Pb}^{2+}$ , але є більш селективним відносно нього, що сорбент може бути використаний в процесах водоочищення для видалення важких металів, а активоване вугілля є досить перспективним для видалення іонів важких металів.

#### Література

1. Алексеев, Ю. В. Важкі метали в ґрунті і рослинах [Текст] / Ю. В. Алексеев. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
2. Ревич, Б. А. Гигиеническая оценка содержания некоторых химических элементов в биосубстратах человека [Текст] / Б. А. Ревич // Гиг. и сан. – 1990. – № 7. – С. 59–62.
3. Добровольский, В. В. Свинец в окружающей среде [Текст] / В. В. Добровольский, А. И. Обухов, Е. А. Лобанова; ред. В. В. Добровольский. – М.: Наука, 1987. – 181 с.
4. Авцин, А. П. Мікроэлементозі людини [Текст] / А. П. Авцин, А. А. Жаворонков, М. А. Ріш, Л. С. Строчкова. – М.: Медицина, 1991. – 477 с.
5. Дмитриев, М. Т. Гигиеническая характеристика ртутного загрязнения атмосферного воздуха [Текст] / М. Т. Дмитриев, А. Б. Ермаченко, В. Г. Литвиненко // Гигиена и санитария. – 1989. – № 8. – С. 71–72.
6. Ревич, Б. А. Гигиеническая оценка содержания некоторых химических элементов в биосубстратах человека [Текст] / Б. А. Ревич // Гиг. и сан. – 1986. – № 7. – С. 58–62.
7. Єршов, Ю. А. Механізм токсичної дії неорганічних сполук [Текст] / Ю. А. Єршов, Т. В. Плетньова. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.
8. Бугрышев, П. Ф. Бериллий во внешней среде и организме человека. Обзор [Текст] / П. Ф. Бугрышев, О. М. Осин // Гиг. и сан. – 1985. – № 5. – С. 54–58.
9. Шкідливі хімічні речовини [Текст] / под ред. В. А. Філова. – Л., 1988.
10. Керівництво з контролю якості питної води. Т. 2 [Текст]. – Гігієнічні критерії та інша релевантна інформація. Всесвітня організація охорони здоров'я. – М.: Медицина, 1987. – 325 с.
11. Afanasov, I. M. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites [Text] / I. M. Afanasov, V. A. Morozov, A. V. Kepman, S. G. Ionov, A. N. Seleznev, G. Van Tendeloo, V. V. Avdeev // Carbon. – 2009. – Vol. 47, Issue 1. – P. 263–270. doi: 10.1016/j.carbon.2008.10.004
12. Sorokina, N. E. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials [Text] / N. E. Sorokina, A. V. Redchitz, S. G. Ionov, V. V. Avdeev // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – Vol. 67, Issue 5-6. – P. 1202–1204. doi: 10.1016/j.jpss.2006.01.048
13. Celzard, A. Modelling of exfoliated graphite [Text] / A. Celzard, J. Mareche, G. Furdin // Progress in Material Science. – 2005. – Vol. 50, Issue 1. – P. 93–179. doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.01.001
14. Long, F. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [Text] / F. Long, J.-L. Gong, G.-M. Zeng, L. Chen, X.-Y. Wang, J.-H. Deng et. al. // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 171, Issue 2. – P. 448–455. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.102
15. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов [Текст] / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 311 с.
16. Pat. US6387462. Thermal insulating device for high temperature reactors and furnaces which utilize highly active chemical gases [Text] / Blain D. P., Mercuri R. A. – № US 09/459,209. – decl. 1999; publ. 2002.
17. Pat. SU. 1617869. Method of producing porous isotropic graphite materials [Text] / Avdeev V. V., Semenenko K. N. et. al. – № 1617869. – publ. 1994.

18. Ермаченко, А. Б. Техногенное загрязнение среды тяжелыми металлами [Текст] / А. Б. Ермаченко, Н. В. Гринь // Гигиена и санитария. – 1984. – № 9. – С. 11–13.

19. Визначення хімічних сполук у біологічних середовищах [Текст]. – М.: Федеральний центр держсанепіднагляду МОЗ Росії, 2000. – С. 106–150.

20. Можаяев, Е. А. Биомониторинг металлов [Текст] / Е. А. Можаяев, А. Н. Литвинов // Гигиена и санитария. – 1988. – № 7. – С. 53–56.

21. Огуду, А. С. Гігієнічні аспекти охорони навколишнього середовища в Сибіру [Текст] / А. С. Огуду. – Томськ, 1989. – С. 59–61.

22. Ганеев, А. Н. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации [Текст] / А. Н. Ганеев, В. С. Верзигова, А. И. Дробышев и др. // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54, № 1. – С. 69–77.

23. Колпакова, А. Ф. Роль загрязнения тяжелыми металлами среды обитания в патогенезе хронических заболеваний легких на Севере (Красноярский край) [Текст] / А. Ф. Колпакова // Медицина труда и пром. экология. – 2004. – № 8. – С. 14–19.

24. Кузнецова, А. И. Определение микроэлементов в незагрязненных природных водах Байкальского региона методом атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / А. И. Кузнецова, Н. Л. Чумакова // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 10. – С. 1090–1095.

25. Енциклопедія клінічних лабораторних тестів [Текст] / под ред. Н. У. Тица. – М.: лабінформ, 1997. – С. 351.

26. Luna, A. Calix to the Campos [Text] / A. Luna // Atom. Spectrosc. – 1999. – Vol. 20. – P. 108–112.

27. Pomazal, K. Determination of Cu, Fe, Mn and Zn in blood fractions by SEC-HPLC-ICPAES coupling [Text] / K. Pomazal, C. Prohaska, I. Steffan, G. Reich, J. F. K. Huber // Analyst. – 1999. – Vol. 124. – P. 657–663.

28. Prohaska, C. ETAAS method for the determination of Cd, Cr, Cu, Mn and Se in blood fractions and whole blood [Text] / C. Prohaska, K. Pomazal, I. Steffan // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 368, Issue 6. – P. 627–632. doi: 10.1007/s002160000520

#### References

1. Alekseev, Ju. V. (1987). Vazhki metaly v grunti i roslynah. Leningrad: Agropromydat, 142.
2. Revich, B. A. (1990). Gigenicheskaja ocenka sodержanija nekotoryh himicheskikh jelementov v biosubstratah cheloveka. Gig. i san., 7, 59–62.
3. Dobrovolskij, V. V., Obuhov, A. I., Lobanova, E. A.; Dobrovolskij, V. V. (Ed.) (1987). Svinec v okruzhajushhej srede. Moscow: Nauka, 181.
4. Avcyn, A. P., Zhavoronkov, A. A., Rish, M. A., Strohokova, L. S. (1991). Mikroelementozy ljudyny. Moscow: Medycyna, 477.
5. Dmitriev, M. T., Ermachenko, A. B., Litvinenko, V. G. (1989). Gigenicheskaja harakteristika rtutnogo zagrjaznenija atmosfernogo vozduha. Gigenia i sanitarija, 8, 71–72.
6. Revich, B. A. (1986). Gigenicheskaja ocenka sodержanija nekotoryh himicheskikh jelementov v biosubstratah cheloveka. Gig. i san., 7, 58–62.
7. Jershov, Ju. A., Pletn'ova, T. V. (1989). Mehanizm toksychnoi' dii' neorganichnyh spolk. Moscow: Medycyna, 272.
8. Bugryshev, P. F., Osin, O. M. (1985). Berillij vo vneshnej srede i organizme cheloveka. Obzor. Gig. i san., 5, 54–58.
9. Filova, V. A. (Ed.) (1988). Shkidlyvi himichni rehovyny. Leningrad.
10. Kerivnyctvo z kontrolju jakosti pytnoi' vody. Vol. 2 (1987). Gigenichni kryterii' ta insha relevantna informacija.



Vsesvitnja organizacija ohorony zdorov'ja. Moscow: Medycyna, 325.

11. Afanasov, I. M., Morozov, V. A., Kepman, A. V., Ionov, S. G., Seleznev, A. N., Tendeloo, G. V., Avdeev, V. V. (2009). Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon*, 47 (1), 263–270. doi: 10.1016/j.carbon.2008.10.004

12. Sorokina, N. E., Redchitz, A. V., Ionov, S. G., Avdeev, V. V. (2006). Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (5-6), 1202–1204. doi: 10.1016/j.jpss.2006.01.048

13. Celzard, A., Mareche, J., Furdin, G. (2005). Modeling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*, 50 (1), 93–179. doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.01.001

14. Long, F., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Chen, L., Wang, X.-Y., Deng, J.-H. et. al (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2), 448–455. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.102

15. Shabanova, N. A., Popov, V. V., Sarkisov, P. D. (2006). *Himija i tehnologija nanodispersnyh oksidov*. Moscow: IKC «Akademkniga», 311.

16. Blain, D. P., Mercuri, R. A. (1999). Pat. US6387462. Thermal insulating device for high temperature reactors and furnaces which utilize highly active chemical gases. № US 09/459,209. decl. 1999; publ. 2002.

17. Avdeev, V. V., Semenenko, K. N. et. al. (1994). Pat. SU. 1617869. Method of producing porous isotropic graphite materials. № 1617869. publ. 1994.

18. Ermachenko, A. B., Grin', N. V. (1984). Tehnogenoe zagrijaznenie sredey tjazhelymi metallami. *Gigiena i sanitarija*, 9, 11–13.

19. Vyznachennja himichnyh spoluk u biologichnyh seredovysyhah (2000). Moscow: Federal'nyj centr derzhzsanepidnagljadu MOZ Rosyy, 106–150.

20. Mozhaev, E. A., Litvinov, A. N. (1988). Biomonitoring metallo. *Gigiena i sanitarija*, 7, 53–56.

21. Ogudu, A. S. (1989). Gigienichni aspekti ohoroni navkolishn'ogo seredovishha v Sibiru. Toms'k, 59–61.

22. Ganeev, A. N., Verzigova, V. S., Drobyshev, A. I. et. al (1999). Prjamoe opredelenie marganca, medi, svinca i rtuti v bioprobah metodom zeemanovskoj atomno-absorbicijnoj spektrometrii s vysokochastotnoj moduljaciey polarizacii. *Zhurnal analiticheskoj himii*, 54 (1), 69–77.

23. Kolpakova, A. F. (2004). Rol' zagrijaznenija tjazhelymi metallami sredey obitanija v patogeneze hronicheskikh zabojevanij legkih na Severe (Krasnojarskij kraj). *Medicina truda i prom. Jekologija*, 8, 14–19.

24. Kuznecova, A. I., Chumakova, N. L. (1995). Opredelenie mikrojelementov v nezagrijaznennyh prirodnyh vodah Bajkal'skogo regiona metodom atomno-jemissionnoj spektrometrii. *Zhurn. analit. Himii*, 50 (10), 1090–1095.

25. Tic, N. U. (Ed.) (1997). *Encyklopedija klinichnyh laboratornyh testiv*. Moscow: labinform, 351.

26. Luna, A. (1999). Calix to the Campos. *Atom. Spectrosc*, 20, 108–112.

27. Pomazal, K., Prohaska, C., Steffan, I., Reich, G., Huber, J. F. K. (1999). Determination of Cu, Fe, Mn and Zn in blood fractions by SEC-HPLC-ICPAES coupling. *Analyst*, 124, 657–663.

28. Prohaska, C., Pomazal, K., Steffan, I. (2000). ETAAS method for the determination of Cd, Cr, Cu, Mn and Se in blood fractions and whole blood. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368 (6), 627–632. doi: 10.1007/s002160000520

*Рекомендовано до публікації д-р мед. наук, професор Чекман І. С.*

*Дата надходження рукопису 12.05.2016*

**Мисник Ольга Федорівна**, кандидат біологічних наук, доцент, кафедра біоорганічної і біологічної хімії, Національний Медичний Університет імені О. О. Богомольця, бул. Т. Шевченка, 13, м. Київ, Україна, 01601

E-mail: olgamisnik1@gmail.com

**Литвиненко Артем Олегович**, Національний Медичний Університет імені О. О. Богомольця, бул. Т. Шевченка, 13, м. Київ, Україна, 01601