

АТОМНА СПЕКТРОМЕТРІЯ – ПРІОРИТЕТНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОВКІЛЛІ ТА СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ ПРОДУКЦІЇ

Войціцький В.М.¹, Хижняк С.В.¹, Корнієнко В.І.¹, Мідик С.В.¹,
Ладогубець О.В.², Дученко К.А.², Гаркуша І.В.²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Героїв Оборони, 15; 03041, м. Київ

²Державний біотехнологічний університет
вул. Алчевських, 44, 61002, м. Харків
svit.mid@gmail.com

Важкі метали – одні з найбільш небезпечних для довкілля і здоров'я людини токсичні речовини. Наведені відомості стосовно визначення поняття «важкі метали» як за питомою вагою і атомним номером в періодичній системі хімічних елементів, так і згідно медичної класифікації за проявом токсичності. Акцентується увага, щодо переліку важких металів, окрім хімічних елементи з питомою вагою не менше 5 г/см³, відносяться певні токсичні «легкі метали» (питома вага менше 4,5 г/см³) та деякі напівметали. Причому, у різних країнах існують певні відмінності у належності хімічних елементів до «важких металів».

Надано перелік і наведена загальна характеристика основних джерел важких металів: природних (вулканічні викиди; дегазація і тектонічні рухи земної кори; вивітрювання і виливання гірських порід; пожежі, результати повеней, ураганів, селєвих потоків тощо), а також антропогенних (промислових, у тому числі добування корисних копалин; сільськогосподарських, зокрема, використання металовмісних добрив і пестицидів, скиди відходів різноманітних ферм; викиди і скиди транспортних засобів; промислові і побутові відходи та їх знешкодження; видобуток і переробка руди, яка містить радіоізотопи важких металів; ядерні реактори; засоби лікування і діагностики, прилади для наукових досліджень; військові дії, випробування і знешкодження зброї тощо). Джерелом надходження важких металів до організму людини може бути тара і упаковка харчових продуктів, якщо в хімічному відношенні вони нестійкі до таких продуктів, а також металевий, поливаний і емальований посуд.

Доводиться необхідність визначення важких металів у довкіллі та сільськогосподарській продукції. Серед ряду методів (фотометричний, електрохімічний, електрофоретичний, радіометричний) аргументовано застосування методів атомно-емісійної і атомно-абсорбційної спектроскопії з наведенням принципів цих методів та їх особливостей, а також, як приклад, наведено результати досліджень на вміст деяких важких металів (Cd, Cu, Pb, Zn) у зразках сухого молока. Аналіз отриманих результатів свідчить, що за чутливістю, точністю, вибірковістю, продуктивністю та економічністю методи атомної спектроскопії адекватні щодо визначення важких металів в об'єктах довкілля та сільськогосподарській продукції. Крім того, показано, що атомно-абсорбційна спектроскопія має певні переваги перед атомно-емісійною. *Ключові слова:* атомна спектроскопія, важкі метали, сільськогосподарська продукція.

Atomic spectrometry – priority method for determination of heavy metals in the environment and agricultural products.
Voitsitskiy V., Khyzhnyak S., Korniyenko V., Midyk S., Ladohubets E., Duchenko E., Harkusha I.

Heavy metals are one of the most dangerous toxic substances for the environment and human health. Information is provided regarding the definition of the concept of “heavy metals” both by specific gravity and atomic number in the periodic system of chemical elements, and according to medical classification by manifestation of toxicity. Attention is drawn to the list of heavy metals, in addition to chemical elements with a specific gravity of at least 5 g/cm³, certain toxic “light metals” (specific gravity less than 4.5 g/cm³) and some semi-metals are included. Moreover, in different countries there are certain differences in the belonging of chemical elements to “heavy metals”.

The list and general characteristics of the main sources of heavy metals are provided: natural (volcanic emissions; degassing and tectonic movements of the earth's crust; weathering and outpouring of rocks; fires, the results of floods, hurricanes, mudflows, etc.), as well as anthropogenic (industrial, including extraction of minerals; agricultural, in particular, the use of metal-containing fertilizers and pesticides, discharges of waste from various farms; emissions and discharges of vehicles; industrial and household waste and their disposal; mining and processing of ore containing radioisotopes of heavy metals; nuclear reactors; means of treatment and diagnostics, devices for scientific research; military operations, testing and neutralization of weapons, etc.). The source of heavy metals entering the human body can be containers and packaging of food products, if they are chemically unstable to such products, as well as metal, watered and enameled dishes.

The need to determine heavy metals in the environment and agricultural products is proved. Among a number of methods (photometric, electrochemical, electrophoretic, radiometric), the application of atomic emission and atomic absorption spectrometry methods is argued, with the principles of these methods and their features, as well as, as an example, the results of research on the content of some heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn) in milk powder samples. The analysis of the obtained results shows that in terms of sensitivity, accuracy, selectivity, productivity and economy, atomic spectrometry methods are adequate for the determination of heavy metals in environmental objects and agricultural products. In addition, it is shown that atomic absorption spectrometry has certain advantages over atomic emission spectrometry. *Key words:* atomic spectrometry, heavy metals, agricultural products.

Постановка проблеми. До поширених токсичних поллютантів (англ. *pollutants* – забрудники) довкілля (атмосфери, ґрунту, води і живих організмів) відноситься велика група хімічних елементів під загальною назвою «важкі метали» (англ. *heavy metals*).

Існує певна невизначеність стосовно належності хімічних елементів до цієї групи речовин. Так, згідно розповсюдженого визначення терміну «важкі метали» до них відносяться метали з питомою вагою не менше $4,5 \text{ г/см}^3$ [1]. У той же час є уточнення, що «важкі метали» – це хімічні елементи з питомою вагою не менше 5 г/см^3 і атомним номером в періодичній системі хімічних елементів Д. І. Менделєєва більше 20 [2]. Серед 35 хімічних елементів, які зазвичай потрапляють до організму людини (з продуктами харчування, питною водою, вдихуванням повітрям і контактним шляхом через шкіру та слизові оболонки) до важких металів у більшості країн світу прийнято відносити 22 метали, а саме [2]: Ванадій (V), Хром (Cr), Манган (Mn), Ферум (Fe), Кобальт (Co), Нікель (Ni), Купрум (Cu), Цинк (Zn), Галій (Ga), Аргентум (Ag), Кадмій (Cd), Станун (Sn), Стилбій (Sb), Церій (Ce), Тулій (Tm), Платина (Pt), Аурум (Au), Меркурій (Hg), Талій (Tl), Плюмбум (Pb), Бісмут (Bi), Уран (U), а також напівметал Арсен (As).

Згідно медичної класифікації [2] до важких металів відносять всі хімічні елементи, які в надлишковій кількості мають токсичні властивості (грецьк. *toxikon* – отрута). Однак, токсичність речовини залежить від багатьох причин: доза, час дії, шляхи потрапляння в організм, механізми дії, стан організму тощо.

Крім наведених вище хімічних елементів у багатьох країнах (а в кожній країні існує свій перелік важких металів) відносять лантаноїди (група з 14 хімічних елементів, які в періодичній системі хімічних елементів розміщені за Лантаном (La)), актиноїди (група з 14 хімічних елементів, які розміщені за Актинієм (Ac)), а також деякі «легкі метали» (зокрема, Алюміній (Al), питома вага $2,70 \text{ г/см}^3$, Барій (Ba), питома вага $3,76 \text{ г/см}^3$, Берилій (Be), питома вага $1,85 \text{ г/см}^3$, Стронцій (Sr), питома вага $2,54 \text{ г/см}^3$). У більшості країн світу до важких металів відносять ще наступні хімічні елементи: Скандій (Sc), Селен (Se), Ітрій (Y), Цирконій (Zr), Необій (Nb), Рутеній (Ru), Радій (Rh), Паладій (Pd), Індій (In), Лантан (La), Гафній (Hf), Тантал (Ta), Вольфрам (W) та Іридій (Ir).

Більшість хімічних елементів, які відносять до важких металів, є мікроелементами (вміст в живих організмах знаходиться в межах 10^{-12} – $10^{-3}\%$) і необхідні для підтримання життєздатності організмів. Однак, при зростанні їх кількості в організмі, вони є токсичними.

Важкі метали – класичні забрудники довкілля, тобто можуть бути привнесені у довкілля в перевищеній кількості відносно природного середньо бага-

торічного рівня в межах граничних коливань, або це нехарактерні для довкілля речовини, що здатні привести до негативних наслідків [3].

Потрапляння важких металів у довкілля (атмосфери, ґрунт, вода, біота), що відбувається внаслідок їх міграції від різноманітних природних і антропогенних джерел призводить до забруднення харчових продуктів для людей і кормів для сільськогосподарських тварин та питної води [4–6]. До природних джерел важких металів, відносяться насамперед, вулканічні викиди, вивітрювання і виливання гірських порід, дегазація і тектонічні рухи (деформація або розриви земної кори), пожежі, результати селевих потоків, повеней, ураганів тощо.

До основних антропогенних джерел важких металів належать промислові (створюються всією галуззю промисловості, наприклад, металургійною, хімічною, електротехнічною, добування корисних копалин, або окремими підприємствами цих галузей); сільськогосподарські (використання металовмісних добрив і пестицидів, скиди відходів різноманітних ферм тваринництва); спалювання вугільного палива (вугілля, нафти, газу, торфу, сланцю) як джерела енергії; викиди і скиди транспортного комплексу; промислові і побутові відходи та їх знешкодження; радіоізотопи хімічних елементів (видобуток і переробка руди, ядерні реактори, засоби медичної діагностики та лікування, прилади для наукових досліджень тощо), військові (військові дії, випробування та знищення зброї тощо).

Харчова сировина у більшості випадків потребує технологічної обробки і тоді вона контактує з металевим обладнанням, яке може бути джерелом забруднення харчових продуктів. Таким же джерелом важких металів може бути металева тара чи упаковка, якщо в хімічному відношенні вони нестійкі до харчового продукту. Важкі метали можуть потрапляти до харчових продуктів з металевих посуду або поливаного і емальованого із нанесеним яскравим малюнком. Так, наприклад, неорганічні фарби яскраво-жовтого і червоного кольору містять Плюмбум і Кадмій.

Актуальність дослідження. Суттєвим, зокрема і для України є те, що сільськогосподарські угіддя та водойми піддавалися і продовжують піддаватися забрудненню важкими металами, які не зникають (не розпадаються), а лише можуть вступати у різні хімічні реакції з утворенням відповідних сполук. Таким чином, визначення вмісту важких металів в об'єктах довкілля і сільськогосподарській продукції – одна з надзвичайно важливих й актуальних проблем, яка потребує використання відповідних методів та методик.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Для ідентифікації та кількісного визначення важких металів застосовують ряд методів. Серед них добір науково обґрунтованих та найбільш придатних для визна-

чення конкретного небезпечного забрудника – це проблема, яка стоїть у центрі уваги екоотоксикології.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для якісного і кількісного визначення важких металів використовується, в залежності від мети і задач досліджень, ряд аналітичних методів. Це методи фотометрії (грецьк. *phos* – світло та *metro* – міра, вимір), серед них спектрометрії; електрохімії (потенціометричні і полярографічні), електрофоретичні (зокрема, загальний електрофорез в капілярах), радіометричні (визначення радіоізотопів важких металів), за необхідності мас-спектрометричні (розділення іонів відповідно m/e , де m – маса іону, e – його електричний заряд) [7–12].

Для вирішення поставлених задач при визначенні важких металів, із забезпеченням точності, чутливості, вибірковості, продуктивності, використовується метод полум'яної спектрометрії, а саме: атомно-абсорбційної і атомно-емісійної спектрометрії [9].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Незважаючи на наявність певних наукових розробок щодо методів визначення важких металів, не надано їх порівняльного аналізу, не визначена можливість і доцільність застосування методів атомної спектрометрії.

Новизна. На основі експериментальних досліджень й аналітичних узагальнень з'ясувати доцільність застосування методів атомної спектрометрії для кількісного визначення важких металів в об'єктах довкілля (грунті, воді, атмосферному повітрі) та сільськогосподарській продукції.

Виклад основного матеріалу. Для визначення важких металів у харчових продуктах, зокрема сухому молоці, застосовані методи атомної спектрометрії [7–9].

У методі атомно-емісійної спектрометрії джерело енергії (полум'я, плазма тощо) спричиняє перехід досліджуваного зразка з твердого чи рідкого стану в газоподібний стан, дисоціацію молекул на атоми та їх збудження. Реєструються спектри випромінювання збуджених атомів при їх поверненні в основний (не збуджений) стан, що використовується для ідентифікації хімічних елементів та кількісного їх визначення в дослідному зразку.

В атомно-абсорбційній спектрометрії джерело енергії використовується тільки для переведення досліджуваного зразка в газоподібний стан та атомізації. Реєструються спектри поглинання резонансного випромінювання певної довжини хвиль. Джерелами такого випромінювання, як правило, є так звані «лампи з порожнистим катодом». У них катод виготовляється з того металу, який визначається в досліджуваному зразку. Аналіз спектрів поглинання у цьому методі дає можливість як визначити наявність важких металів в досліджуваному зразку, так і їх кількість. Саме методи атомної спектрометрії були залучені для визначення важких металів у зразках сухого молока.

Результати визначення важких металів (Cd, Cu, Pb і Zn) у зразках сухого молока методом атомно-емісійної спектрометрії (табл. 1) та методом атомно-абсорбційної спектрометрії (табл. 2).

Аналіз результатів дослідження свідчить, що метод атомно-абсорбційної спектрометрії має певні переваги перед атомно-емісійною спектрометрією. Крім підвищеної точності, чутливості і продуктивності, це також:

1) в атомно-абсорбційній спектрометрії немає необхідності збудження атомів полум'ям (тобто використання спеціальних газових сумішей для створення високотемпературного полум'я) або

Таблиця 1

Вміст деяких важких металів у сухому молоці, визначений методом атомно-емісійної спектрометрії

Важкі метали	Результати випробування мг/кг	Межа детектування мг/кг
Кадмій (Cd)	<0,1	0,1
Купрум (Cu)	2,81	0,1
Плюмбум (Pb)	<0,1	0,1
Цинк (Zn)	42,03	0,1

Примітка: використано атомно-емісійний спектрометр IRIS Intrepid II XSP (США) з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Таблиця 2

Вміст деяких важких металів у сухому молоці, визначений методом атомно-абсорбційної спектрометрії

Важкі метали	Результати випробування мг/кг	Межа детектування мг/кг
Кадмій (Cd)	0,005	0,002
Купрум (Cu)	2,40	0,006
Плюмбум (Pb)	0,03 (не визначається по причині меншого результату випробування ніж межа детектування)	0,22
Цинк (Zn)	52,38	0,003

Примітка: використано атомно-абсорбційний полум'яний спектрометр Thermo Fisher Scientific ICE 3500 (США).

неполум'яних джерел енергії. Застосування додаткових джерел світла з випромінюванням резонансних довжин хвиль, які поглинаються конкретним хімічним елементом, сприяє визначенню більшого числа важких металів, ніж методом атомно-емісійної спектроскопії;

2) в атомно-абсорбційних спектрах за рахунок модуляції фонового сигналу суттєво знижується фонове (незв'язане з досліджуваними хімічними елементами) випромінювання.

Головні висновки та перспективи використання результатів дослідження. Для якісного і кількісного визначення поширених токсичних поллютантів, а саме: важких металів у довкіллі, сільськогосподарській продукції та питній воді пропонується використовувати методи атомної спектроскопії, причому атомно-абсорбційний метод має переваги перед атомно-емісійним, в першу чергу, за чутливістю, точністю, вибірковістю, продуктивністю та економічністю.

Література

1. Агроекологія: словник-довідник найбільш вживаних агроекологічних термінів / В.В. Данчук, В.О. Ушкалов, В.М. Войціцький, та ін.; за ред. В.О. Ушкалова. К.: ФОП Ямчинський О.В., 2021. 494 с.
2. Глобальне здоров'я, якість і безпека життя: довідник-монографія / В.М. Войціцький, С.В. Хижняк, В.В. Данчук, та ін.; за ред. В.О. Ушкалова. К.: ТОВ ЦП «Компринт», 2019. Т.2. 640 с.
3. Жирнов В.В., Савченко Д.А. Біоконверсія відходів: підручник. Частина І. К.: РРП Експрес-Друк, 2017. 302 с.
4. Волошинська С.С. Важкі метали в ґрунтах урбоєкосистеми м. Ковеля. Біологічні системи. 2012. Т.4. Вип. 2. С. 145-148.
5. Застосування моделювання для прогнозування міграції екотоксикантів наземними і водними екосистемами: науково-практичні рекомендації для установ України екологічного профілю / В.М. Войціцький, С.В. Хижняк, С.В. Мідик та ін. К.: РВВ НУБіП України, 2019. 31 с.
6. Войціцький, В.М., Хижняк, С.В., Данчук, В.В. Надходження і міграція важких металів наземними і водними екосистемами. Біоресурси і природокористування. 2019. 11 (1-2), 59-68.
7. Кучеренко, М.Є., Бабенюк, Ю.Д., Войціцький, В.М. Сучасні методи біохімічних досліджень: учбовий посібник. 2001. Київ: Фітосоціоцентр. 245 с.
8. Васенко О.Г., Мельников А.Ю. Дослідження вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України. Екологічна безпека. 2017. № 2. С. 64-69.
9. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / Мельничук Д.О., Мельничук, С.Д., Войціцький, В.М. та ін. 2016. Київ: ТОВ ЦП Компрінт. 288 с.
10. Войціцький В.М., Хижняк С.В., Грищенко В.А., Баранов Ю.С. Аналітичні методи досліджень. Хроматографічні та електрофоретичні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навчальний посібник. К.: ЦП Компрінт, 2017. 268 с.
11. Войціцький, В.М., Стародуб, М.Ф., Хижняк, С.В. Аналітичні методи досліджень. Електрохімічні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навчальний посібник. 2017. Київ: ТОВ ЦП Компрінт. 232 с.
12. Кутлахмедов, Ю.О., Войціцький, В.М., Хижняк, С.В. Радіобіологія: підручник. 2011. Київ: РПЦ Київський університет. 543 с.