

Государственное бюджетное нетиповое образовательное учреждение «Санкт-Петербургский государственный дворец творчества юных»  
Эколого-биологический центр «Крестовский остров»

Исследовательская работа:  
«Качественное и количественное определение тяжёлых металлов в волосах человека»

Выполнили: Яковлева Екатерина Вадимовна, 10 класс  
Макаренко Алексей Дмитриевич, 10 класс

Детское объединение: Лаборатория аналитической химии

Руководитель: заведующий лабораторией  
ЭБЦ «Крестовский остров»  
Ширяев Валерий Алексеевич

Санкт-Петербург  
2024-2025 гг.

## Оглавление

Оглавление.....	2
Введение .....	3
1. Обзор литературы .....	3
1.1 Железо и медь в организме человека .....	3
1.2 Отравление тяжёлыми металлами .....	4
1.3 Состав волос человека.....	5
1.4 Основные методы определения тяжёлых металлов в волосах человека ....	6
1.5 Бумажная хроматография .....	7
1.6 Колориметрия .....	8
2. Материалы и методы .....	10
2.1 Концентрирование тяжёлых металлов из волос человека .....	11
2.2 Качественное определение железа и меди с помощью радиальной бумажной хроматографии.....	12
3. Полученные результаты .....	14
4. Выводы.....	17
5. Заключение .....	17
Список литературы .....	18

## **Введение**

Тяжёлые металлы, в частности железо и медь, очень важны для нормального функционирования жизненно важных процессов организма. Однако их переизбыток может привести к отравлению и другим проблемам со здоровьем. Это создаёт необходимость отслеживания данного показателя. Волосы являются удобным объектом для исследования, так как они имеют свойство накапливать некоторые вещества, содержащиеся в организме. Большинство методов анализа волос, используемых в современной медицине, предполагают использование дорогостоящего оборудования. Это снижает доступность исследования, так как образцы необходимо анализировать в специализированных лабораториях. По этой причине было решено подобрать менее затратные методы, которые позволят проводить исследование в лабораториях без специализации.

Гипотезой данного проекта является возможность использования бумажной хроматографии для качественного и количественного определения содержания тяжёлых металлов в волосах человека.

Целью данного проекта является модифицирование метода радиальной хроматографии для качественного и количественного определения содержания железа и меди в волосах человека.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Отобрать методики качественного определения железа и меди.
2. Исследовать и адаптировать найденные методики с помощью модельных растворов.
3. Применить методики качественного и количественного анализа для обнаружения железа и меди в биологическом образце, которым являются человеческие волосы.

## **1. Обзор литературы**

### **1.1 Железо и медь в организме человека**

В организме человека железо обеспечивает транспорт электронов и кислорода, участвует в окислительно-восстановительных реакциях [1]. Железо, попадающее в организм с пищей, является, в основном, двухвалентным и связывается с гемом – специальным белком. Насыщение клеток и тканей железом происходит с помощью белка трансферрина, который переносит ионы трёхвалентного железа в крови [2]. Наибольшее количество железа содержится в говяжьей печени, рыбе (тунец), тыкве, устрицах, овсяной крупе, какао, горохе, листовой зелени, пивных дрожжах, инжире и изюме. Витамины С и В12, пепсин и медь способствуют усвоению железа [3]. Согласно МР 2.3.1.2432-21 физиологическая потребность в железе для взрослых – 0,01 г/сутки (для мужчин) и 0,018 г/сутки (для женщин), для детей – от 0,004 до 0,018 г/сутки [1]. Согласно нормам USDA (Министерство сельского хозяйства США) физиологическая потребность в железе для взрослых мужчин – 0,008 г/сутки, для взрослых

женщин – 0,018 г/сутки [4]. Токсичной дозой железа для человека считается 0,2 г, летальной дозой – от 7 до 35 г.

Медь в организме человека входит в состав окислительно-восстановительных ферментов, участвует в метаболизме железа и усвоении белков и углеводов. Также медь играет роль в обеспечении тканей организма человека кислородом [1]. Медь способна проникать во все клетки, ткани и органы. Максимальная концентрация меди отмечена в печени, почках, мозге и крови. В желудочно-кишечном тракте абсорбируется до 95% поступившей в организм меди. Лучше всего усваивается двухвалентная медь, связываемая в крови с белком церулоплазмином и другими соединениями. Наибольшее содержание меди наблюдается в морских продуктах, бобовых, капусте, картофеле, крапиве, кукурузе, моркови, шпинате, яблоках, какао-бобах. Цинк, железо и кобальт (в умеренных физиологических дозах) повышают усвоение меди [3]. По МР 2.3.1.2432-21 физиологическая потребность в меди для взрослых – 1,0 мг/сутки, для детей – от 0,5 до 1,0 мг/сутки [1]. Согласно нормам USDA физиологическая потребность в меди для взрослых – 0,9 мг/сутки [4]. Токсичной дозой меди для человека является доза, более 250 мг.

### **1.2 Отравление тяжёлыми металлами**

Воздействие тяжёлых металлов на человека происходит через воздух, воду и пищу. Загрязнение окружающей среды излишним количеством токсичных тяжёлых металлов через антропогенное влияние и промышленность может привести к отравлению у человека. Отравление может быть хроническим – при длительном воздействии маленькими дозами тяжёлого металла на организм человека или острым – при единовременном употреблении большой дозы. При попадании в организм человека тяжёлые металлы образуют катионы и начинают химически взаимодействовать с ним. Происходит нарушение клеточных событий, таких как рост, пролиферация, дифференциация, апоптоз и т.д., инактивация ферментов и другие процессы. В зависимости от металла могут быть поражены различные ткани и органы. Наиболее частыми примерами последствий отравления являются: дисфункция желудочно-кишечного тракта и почек, расстройства нервной системы, поражения кожи, сосудистые повреждения, дисфункция иммунной системы, рак [5].

Для железа наиболее характерно острое отравление. Причиной в большинстве случаев является излишнее потребление лекарственных препаратов, содержащих сульфат железа. Пострадавшими в большинстве случаев являются маленькие дети, случайно получившие большую дозу препарата, чем было необходимо. Первыми симптомами отравления являются рвота, диарея и прочие желудочно-кишечные симптомы, так как организм пытается вывести излишки. Слишком большое количество железа не усваивается организмом, на слизистой оболочке желудка и тонкой кишки начинают образовываться отложения, что приводит к некрозу тканей. При отравлении железом наблюдаются проблемы с кровообращением и свёртыванием крови,

массовая потеря жидкости. Больше всего страдает печень, так как металл начинает накапливаться в ней и разрушать ткани [6]. При появлении первых симптомов отравления следует немедленно обратиться к врачу во избежание ухудшения состояния и получения необратимых повреждений организма.

Для меди характерно и острое, и хроническое отравление. Металлическая медь не опасна, однако её соли, например, сульфаты, токсичны в больших дозах. Как и с железом, основной причиной острого отравления является излишнее потребление лекарственных препаратов. Первыми симптомами отравления являются тошнота, рвота, металлический привкус во рту, судороги и другое. Являясь окислителем, медь начинает повреждать ткани желудка и тонкого кишечника, вызывая воспаления и ожоги. При отравлении возникают проблемы с кровообращением и дыханием. Самое сильное токсическое воздействие медь оказывает на эритроциты, печень и почки. Хроническое отравление медью, чаще всего, встречается у работников предприятий, непосредственно взаимодействующих с металлом или его солями. Проникновение меди происходит через кожу. Также хроническое отравление можно получить, постоянно используя некачественную медную посуду. Излишки меди накапливаются в печени, мозге, суставах, лёгких, в коже и её производных – волосах и ногтях, этот процесс приводит к нарушению работы организма. Симптомами хронического отравления являются: металлический привкус во рту, различные желудочно-кишечные симптомы, прогрессирующее истощение, появление зелёной линии на дёснах и другие [7]. При появлении симптомов отравления медью следует немедленно обратиться к врачу во избежание ухудшения состояния и получения необратимых повреждений организма.

### **1.3 Состав волос человека**

Волосы человека – придатки кожи, защищающие её от перегревания, переохлаждения и механических повреждений. В основном, волосы состоят из кератина (~95%). Также в состав волос входит небольшое количество воды, липидов, минеральных веществ и пигмента [8]. Кератин – полипептид, состоящий из аминокислот. Кератин нерастворим в воде, во многих слабых кислотах и растворах щелочей, а также в органических растворителях. Он устойчив к основным ферментам, переваривающим белки, например, пепсин и трипсин. Такими свойствами кератин обладает за счет поперечных меж- и внутрицепочечных, водородных, гидрофобных и ионных связей [9]. Также волосы имеют свойство накапливать некоторые элементы: эссенциальные элементы (Cu, Zn, Co, Fe, Cr и Mn), токсичные и потенциально токсичные элементы (Cd, As и Pb), условно эссенциальные микроэлементы (Ni) и основные (P, Ca, K и Mg) элементы [10].

Данные о количественном содержании эссенциальных элементов, в частности железа и меди, в волосах человека разнятся, так как этот фактор очень сильно зависит от биологических особенностей человека и окружающей его среды. В нашем исследовании мы опирались на диапазоны средних значений,

взятые из статьи Qin Y. et al [11]: для ионов железа –  $12 \pm 5$  мкг/г волос, для ионов меди –  $14 \pm 4$  мкг/г волос.

#### **1.4 Основные методы определения тяжёлых металлов в волосах человека**

Основными методами определения тяжёлых металлов в волосах человека являются атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и хроматография.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (AAS) – метод качественного и количественного определения металлов. Он основан на способности свободных ионов металлов поглощать свет. Прибор – атомно-абсорбционный спектрометр – сравнивает аналитический сигнал (момент поглощения света) анализируемого вещества со стандартными значениями (экспериментально установленные исходные значения) и на основании полученных данных определяет состав вещества и концентрации элементов [12].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) – аналитический метод, позволяющий качественно и количественно определять химические элементы. Метод основан на измерении длины волны электромагнитного излучения различных атомов и ионов в возбуждённом состоянии. Для возбуждения частиц используется плазма – источник ионизированного исходного газа (чаще всего, аргона) с высокой температурой ( $6000-10000^\circ\text{K}$ ). Специальный прибор – атомно-эмиссионный спектрометр – снимает показания длин волн и интенсивности излучения и позволяет определить состав вещества и концентрации содержащихся в нём элементов [13].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) – самый новый и популярный метод качественного и количественного определения биологических веществ. Его главным плюсом является способность обнаружения веществ в очень маленьких количествах, то есть это очень чувствительный метод. Сначала анализируемое вещество подвергается воздействию плазмы (такой же, как в ICP-AES), в результате чего выделяются ионы. Далее эти ионы попадают в масс-спектрометр (специальный прибор, непосредственно проводящий анализ), где определяется соотношение массы иона к его заряду, что позволяет определить массу молекулы. Таким образом вещество определяется качественно. Количественный анализ проводится через сравнение со стандартными значениями [14].

Все эти методы – очень точные, однако имеющие изрядное количество минусов. Оборудование, необходимое для проведения анализа, сложно устроенное и очень дорогостоящее. Кроме того, оно требует тщательного ухода и постоянной замены некоторых составляющих. Уход и непосредственно проведение анализа, а также интерпретацию результатов может обеспечить только специально обученный человек. Таким образом, эти методы нельзя назвать общедоступными методами.

Хроматография – важный аналитический метод, позволяющий определять вещества во всех основных агрегатных состояниях (газообразное, жидкое, твёрдое). При этом вещество может быть и неорганическим, (ионы металлов, изотопы водорода и др.) и органическим (белки, синтетические полимеры и др.). Молекулярная масса вещества может составлять от единиц до  $10^6$ , что говорит о чувствительности метода.

Хроматография – физико-химический метод разделения и определения веществ, при котором компоненты этого вещества распределяются между двумя фазами. Неподвижная фаза – сорбент (твёрдое вещество) или плёнка жидкости, нанесённая на твёрдую основу, а подвижная фаза – газ или жидкость, протекающая через неподвижную фазу. Для проведения большинства видов хроматографии (газовая, абсорбционная, ионная и др.) необходимо дорогостоящее оборудование. Работать с этим оборудованием может только специально обученный человек. Всё это не соответствует критерию о общедоступности. Однако существуют менее «сложные» методы хроматографии, например, бумажная хроматография [15].

### **1.5 Бумажная хроматография**

Бумажная хроматография – это метод, основанный на капиллярном эффекте, за счёт которого элюент (подвижная фаза) поднимается по пластине (неподвижной фазе). Распределение веществ при данном эффекте будет различаться, поэтому разные ионы будут проходить разное расстояние, из-за чего их можно определить качественно и количественно.

В бумажной хроматографии неподвижной фазой является специальная хроматографическая бумага. Она должна быть химически чистой, нейтральной и инертной по отношению к компонентам исследуемого раствора и к подвижной фазе. Также большое значение имеет её однородность по плотности, структура молекул целлюлозы, ориентация волокон и другие факторы, влияющие на скорость движения подвижной фазы. Подвижной фазой обычно является смесь растворителей. Хроматографическую бумагу также обрабатывают растворителем, являющимся проявителем. Поэтому важно учитывать, что растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе анализа не должен изменяться [16].

Пластины можно обрабатывать проявителем до процесса хроматографирования или после. В первом случае, приходится сушить пластину до хроматографирования, но в ходе процесса катионы, находящиеся в элюенте, будут реагировать с проявителем равномерно. Во втором случае, приходится использовать разбрызгиватель для равномерного распределения проявителя.

Для сканирования пластин для количественного определения необходимо использовать портативный сканер или сканер, встроенный в принтер. В случае использования фотографий появляется сильное искажение изображения из-за невозможности создать одинаковые условия для каждого кадра на телефоне,

поэтому он не подходит для данной операции.

## 1.6 Колориметрия

Колориметрия – это наука, изучающая технологии количественной оценки и физического описания цветового восприятия человека. Колориметрия делится на визуальную и фотоэлектрическую. Визуальная колориметрия проводится путём наблюдения за изменением цвета целевого раствора невооружённым глазом. Фотоэлектрическая колориметрия использует различные приборы, которые позволяют увеличить точность измерений концентрации, поэтому она находит применение в разных областях науки.

Digital image colorimetry (DIC) – колориметрия цифровых изображений – это метод колориметрического анализа, основанный на оцифровке изображений, полученных любым доступным способом. Процесс можно разбить на несколько этапов. Первый, получение изображения с помощью телефона (будем рассматривать данный вариант, как наиболее доступный и простой с точки зрения эксплуатации). Второй, оценка цвета с помощью специального программного обеспечения для обработки изображения в подходящем цветовом пространстве. Третий, сопоставление полученных результатов с калибровочным графиком, полученным на основании образцов с известной концентрации [17].

Для анализа цвета чаще всего используют следующие цветовые пространства: RGB, CMYK, HSV/HSL, CIE XYZ и  $L^*a^*b^*$ .

RGB – цветовое пространство, использующее три параметра для анализа цвета: red (красный), green (зелёный) и blue (синий). Пространство представлено в виде единичного куба (см. рис. 1), в котором влияние того или иного параметра варьируется от полного отсутствия (0) до полностью насыщенного цвета (1). Чёрный цвет (1, 1, 1), белый цвет (0, 0, 0). Данное пространство широко используется в промышленности, но оно не лишено минусов: обладает меньшим числом цветов, чем способен увидеть человек и никак не связано с показателями прозрачности, светлоты и яркости, что в некоторых случаях может привести к искажению результатов.

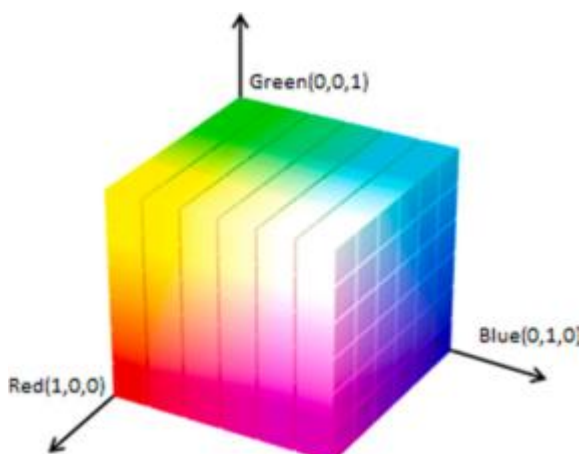


Рис. 1. Цветовое пространство RGB, представленное в виде куба

СМΥК – цветовое пространство (см. рис. 2), использующее три параметра: cyan (голубой), magenta (пурпурный) и yellow (жёлтый), с добавлением чёрного цвета (black). Это пространство чаще всего используют при приготовлении красок и работе с бумагой. Данное пространство также не учитывает показатель прозрачности, светлоты и яркости.

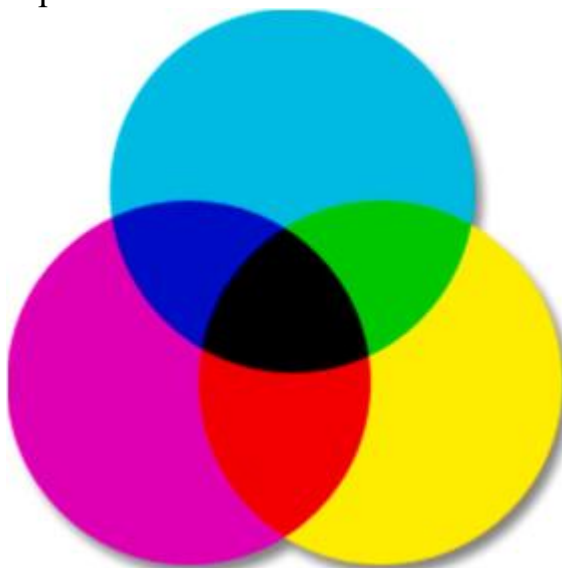


Рис. 2. Цветовое пространство СМΥК

CIE XYZ – первая система цветового пространства для научного определения цветов, света и аддитивного эффекта (см. рис. 3). Параметрами данной системы являются: мера активации колбочковых клеток трёх типов светочувствительных клеток в сетчатке нашего глаза (от 0% до 100%), и значения X, Y и Z, используемые для получения параметров x и y, которые наносятся на диаграмму гаммы CIE (Commission internationale de l'éclairage – Международная комиссия по освещению). Значение Y используется для измерения яркости цвета.

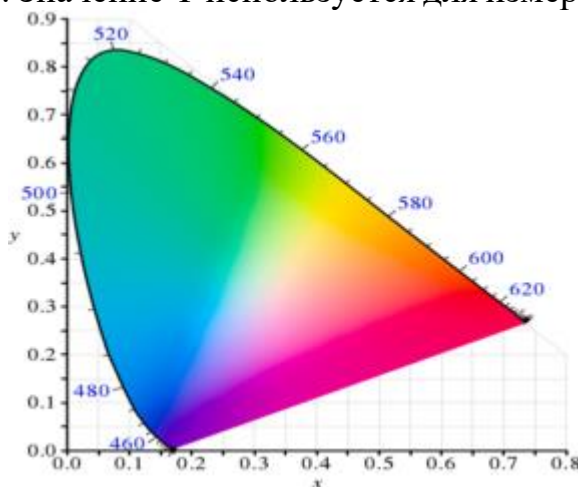


Рис. 3. Цветовое пространство CIE XYZ

$L^*a^*b^*$  – это международный стандарт для измерения цвета, принятый в 1976 году, в котором:  $L^*$  – компонент яркости или светлоты (от 0 до 100,  $a^*$  –

показатель от зелёного до красного и  $b^*$  – показатель от синего до жёлтого.  $L^*$ , равное 0, соответствует чёрному цвету, а  $L^*$ , равное 100 – интенсивному цвету или белому (см. рис. 4). В данной системе используется нелинейное преобразование системы RGB, поэтому цвет определяется путём математического преобразования.

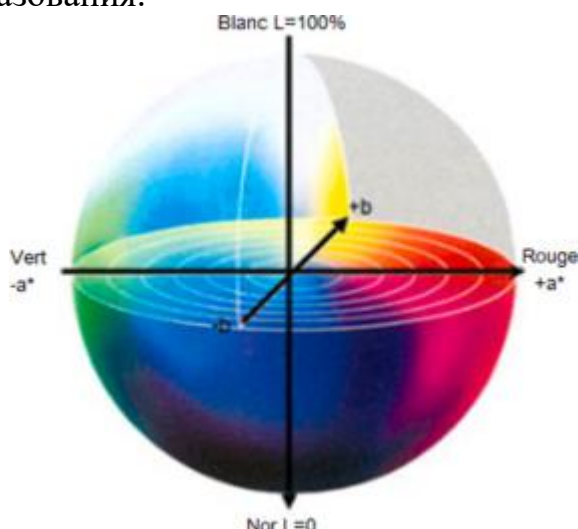


Рис. 4. Цветовое пространство  $L^*a^*b^*$

HSL – это цветовое пространство (см. рис.5), где: H – hue (оттенок, тип цвета), S – saturation (насыщенность, измерение цвета, зависящее от светлоты (от 0 до 100%)), L – lightness (светлота или яркость (от 0 до 100%; от чёрного к белому)).

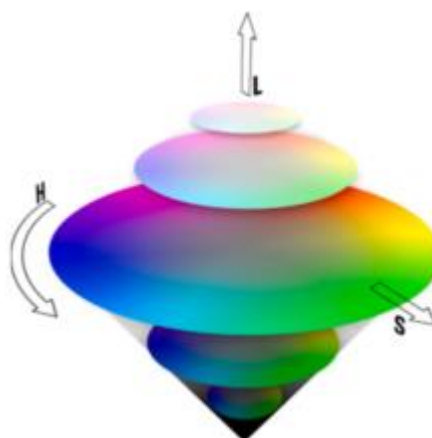


Рис. 5. Цветовое пространство HSL

## 2. Материалы и методы

На рис. 6 приведена схема проведения исследования. Разработку методики можно условно разбить на 4 составляющие: подбор элюента, подбор проявителя, создание хроматографической камеры и пробоподготовку волос человека. Первые три составляющие необходимы для определения тяжёлых металлов, последняя – для выделения тяжёлых металлов из волос. Тестирование элюента, проявителя и хроматографической камеры происходит на модельных растворах,

имитирующих раствор тяжёлых металлов, полученный из волос. После подбора подходящей комбинации элюента и проявителя, а также удачной конструкции хроматографической камеры можно приступать к дальнейшей работе с растворами тяжёлых металлов из волос человека, полученными с помощью метода пробоподготовки. На основе этого этапа будут озвучены результаты исследования.

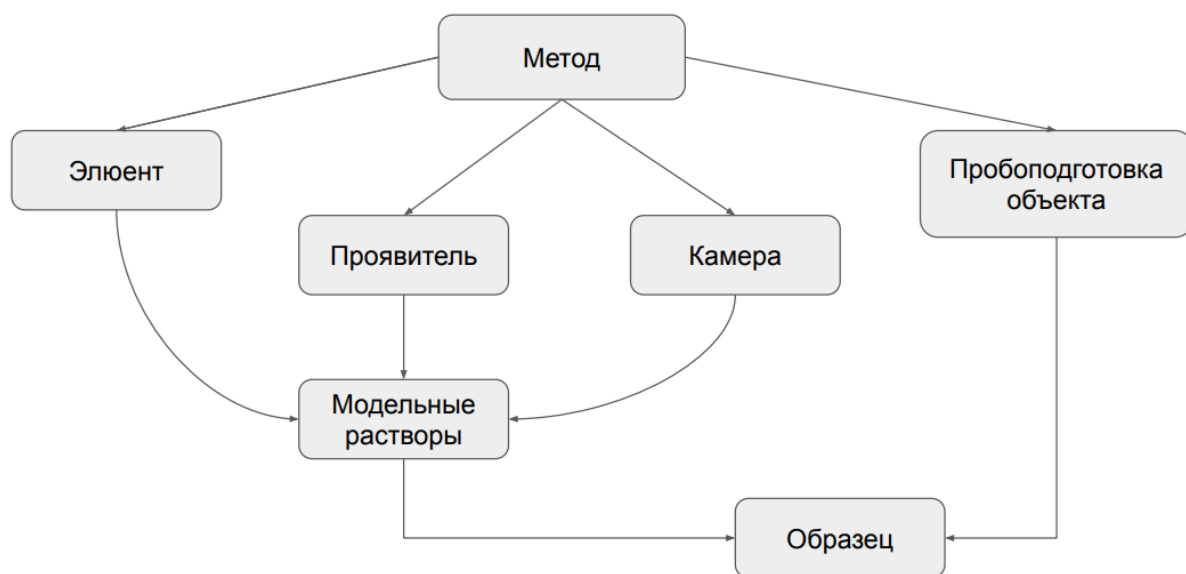


Рис. 6. Схема проведения исследования

### 2.1 Концентрирование тяжёлых металлов из волос человека

Для выделения ионов тяжёлых металлов из волос человека проводилась пробоподготовка, которая позволяет перевести ионы металлов в удобную для анализа форму. Ионы  $Fe^{2+}$  из организма человека переходят в ионы  $Fe^{3+}$ , которые могут вступать в реакцию с проявителем. На рис. 7 представлена схема проведения концентрирования тяжелых металлов из волос человек. Сначала у человека срезают 0,5 г волос. После чего их измельчают и помещают в химический стакан, в который далее добавляется 1 мл азотной кислоты, с концентрацией равной 63%. К полученной смеси добавляют 9 мл дистиллированной воды. Стакан со смесью помещают в ультразвуковую ванну для экстрагирования. После ультразвуковой ванны раствор фильтруют и переливают в мерную колбу на 50 мл, где доводят дистиллированной водой до 50 мл. Раствор в колбе является пробой, которую будут проверять на содержание тяжёлых металлов.

<b>Пробоподготовка</b>	
Забор проб	У человека отрезают 0,5 г волос
Измельчение	С помощью лабораторного измельчителя
Обработка образца	1 мл концентрированной азотной кислот (63%) и 9 мл дистиллированной воды

Экстрагирование	Ультразвуковая ванна (15 минут при мощности 40 кГц)
Фильтрация	Вакуумная фильтрация
Разбавление	40 мл дистиллированной воды

Рис. 7. Схема методики концентрирования тяжёлых металлов из волос человека

## 2.2 Качественное определение железа и меди с помощью радиальной бумажной хроматографии

Схема проведения разработанного качественного анализа представлена на рис. 8. В качестве пластин для хроматографирования использовались обеззоленные фильтры “Белая лента” (диаметр: 12,5 см, размер пор: 8-12 мкм, время фильтрации: 20 с). Подготовка пластин включает опрыскивание проявителем, вырезание фитиля и нанесение пробы. Проявителем для ионов  $Fe^{3+}$  является 1%-й раствор жёлтой кровяной соли. Проявителем для ионов  $Cu^{2+}$  является 1%-й раствор дифенилкарбазида в 96%-м этаноле. После опрыскивания проявителем, когда пластины высыхают, вырезается фитиль – узкий сектор пластины, который укорачивают примерно наполовину. Далее в центр круга наносится одна капля анализируемого раствора. Затем пластине опять дают высохнуть.

Подготовленные пластины на  $30 \pm 5$  минут помещают в хроматографическую камеру, конструкция которой представлена на рис. 9. Хроматографическая камера составлена из двух чашек Петри. Между ними помещается пластина с образцом. Фитиль должен быть погружен в элюент, налитый из дно камеры. В качестве элюента используется смесь ацетона, соляной кислоты и воды в соотношении 87:8:5.

По завершении хроматографирования пластины извлекают и высушивают. После этого можно визуальнo анализировать хроматограммы – определять цвет и пигментацию.

Подготовка к хроматографии		
1. Подготовка пластин		
	ионы $Fe^{3+}$	ионы $Cu^{2+}$
Пластины	Обеззоленные фильтры “Белая лента” (диаметр: 12,5 см, размер пор: 8-12 мкм, время фильтрации: 20 с)	
Опрыскивание проявителем	1%-й раствор жёлтой кровяной соли	1%-й раствор дифенилкарбазида в 96%-м этаноле
Высушивание	При комнатной температуре ( $20^{\circ}C$ )	
Фитиль	На пластине вырезают узкий сектор и укорачивают его примерно наполовину	
Нанесение	1 каплю анализируемого раствора в центр пластины	

Высушивание	При комнатной температуре (20°C)	
<b>2. Подготовка камеры</b>		
Сборка камеры	В соответствии с рис. 2	
Приготовление элюента	Смесь ацетона, соляной кислоты и воды в соотношении 87:8:5	
Заливка элюента в камеру	5 мл	
<b>Хроматография</b>		
	ионы Fe <sup>3+</sup>	ионы Cu <sup>2+</sup>
Размещение пластин в камере	Фитиль должен быть погружен в элюент	
Процесс хроматографирования	30±5 минут	
Высушивание	При комнатной температуре (20°C)	При комнатной температуре (20°C)
Проявление		Опрыскивание 25%-м раствором аммиака
Высушивание		При комнатной температуре (20°C)

Рис. 8. Схема проведения качественного анализа

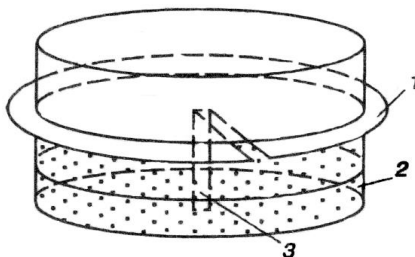


Рис. 9. Схема хроматографической камеры для радиальной хроматографии, где: 1 – платина с образцом, пропитанная проявителем; 2 – элюент; 3 – фитиль

### 2.3 Количественное определение железа и меди

Для количественного определения тяжёлых металлов была разработана методика на основе программы ImageJ. Эта программа позволяет обрабатывать изображение: фильтровать и переводить в разные форматы. Метод количественного определения, предложенный для данного исследования, и построен на этих функциях.

В программу загружались отсканированные изображения хроматограмм. Изображения переводились в 8-битный формат. На окружности, являющейся местонахождением определяемых катионов, отмечалось 100 точек, после чего с помощью специальной функции программа выводила среднее значение уровня серого (GV), где самое низкое значение соответствует самой сильной

пигментации, то есть чёрному цвету. Далее строился график зависимости концентрации металла от уровня серого.

### 3. Полученные результаты

Все предварительные исследования проводились на модельных растворах железа и меди с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л, 0,1 мкг/л.

На рис. 10 представлены результаты исследований на железо по методике с раствором гексацианоферрата (II) калия в качестве проявителя. Были качественно определены катионы железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) на модельных растворах с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л и 0,1 мкг/л. Таким образом был определён предел чувствительности методики – 0,1 мкг/л. Он соответствует нашим требованиям, то есть качественное определение железа в волосах возможно проводить по этой методике.

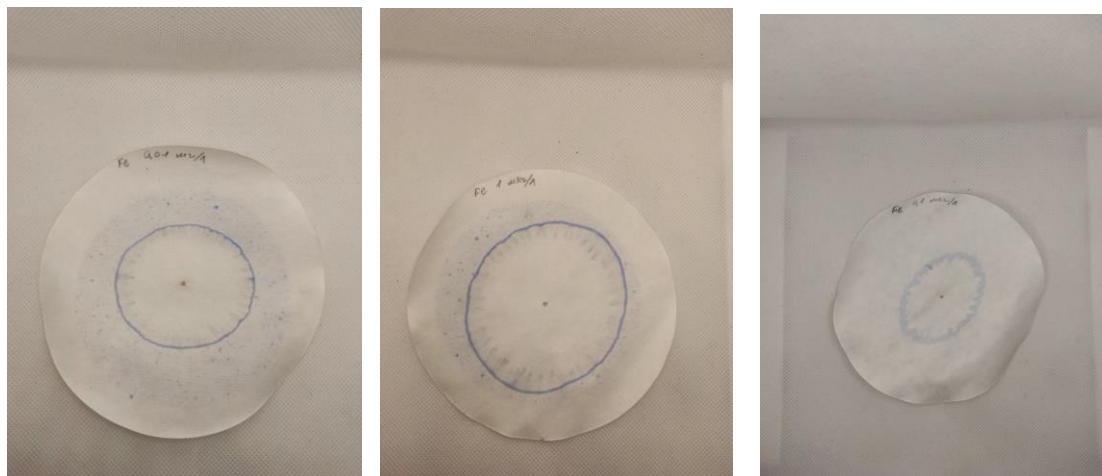


Рис. 10. Хроматограммы растворов железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л и 0,1 мкг/л (слева направо)

На рис. 11 представлены результаты исследований на медь по методике с раствором дифенилкарбазида в качестве проявителя. Были качественно определены катионы меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) на модельных растворах с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л и 0,1 мкг/л. Таким образом был определён предел чувствительности методики – 0,1 мкг/л. Он соответствует нашим требованиям, то есть качественное определение меди в волосах возможно проводить по этой методике.

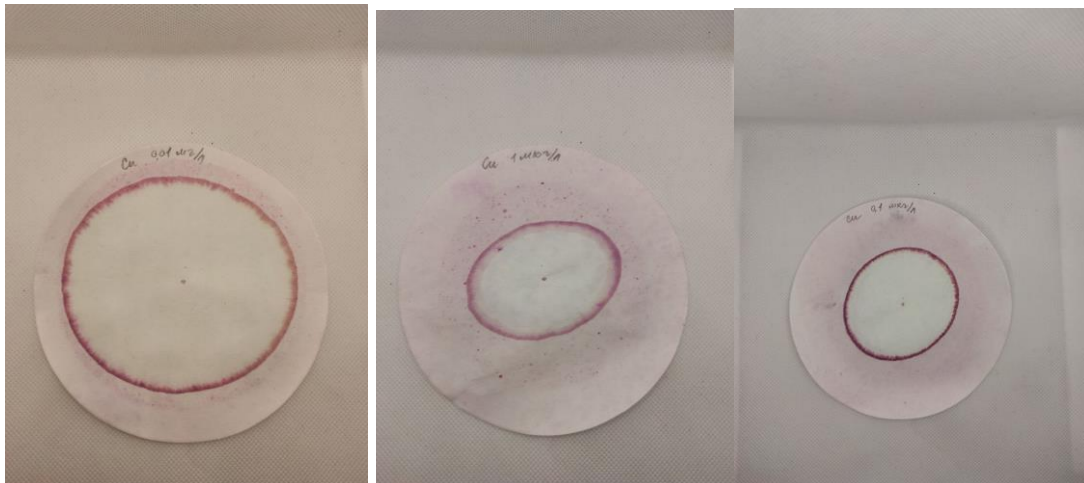


Рис. 11. Хроматограммы растворов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л и 0,1 мкг/л. (слева направо)

После проверки метода качественного анализа железа и меди на модельных растворах был проведен анализ волос человека, результаты которого представлены на рис. 12. Можно сделать вывод о том, что подобранные методики концентрирования и качественного анализа металлов подходят для работы с подобранным биологическим образцом.

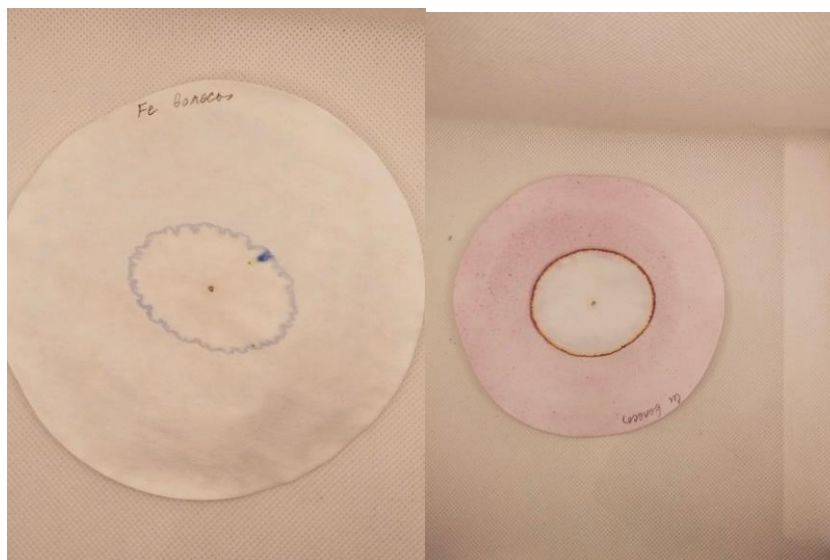


Рис. 12. Хроматограммы волос на железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (слева направо)

С помощью модельных растворов удалось выявить закономерность между уровнем серого и концентрацией ионов железа, представленную в виде графика на рис. 13. Диапазон определения такого метода для железа – от 0 мкг/г до 444 мкг/г, но, по понятным причинам, крайние значения будут обладать большой погрешностью.

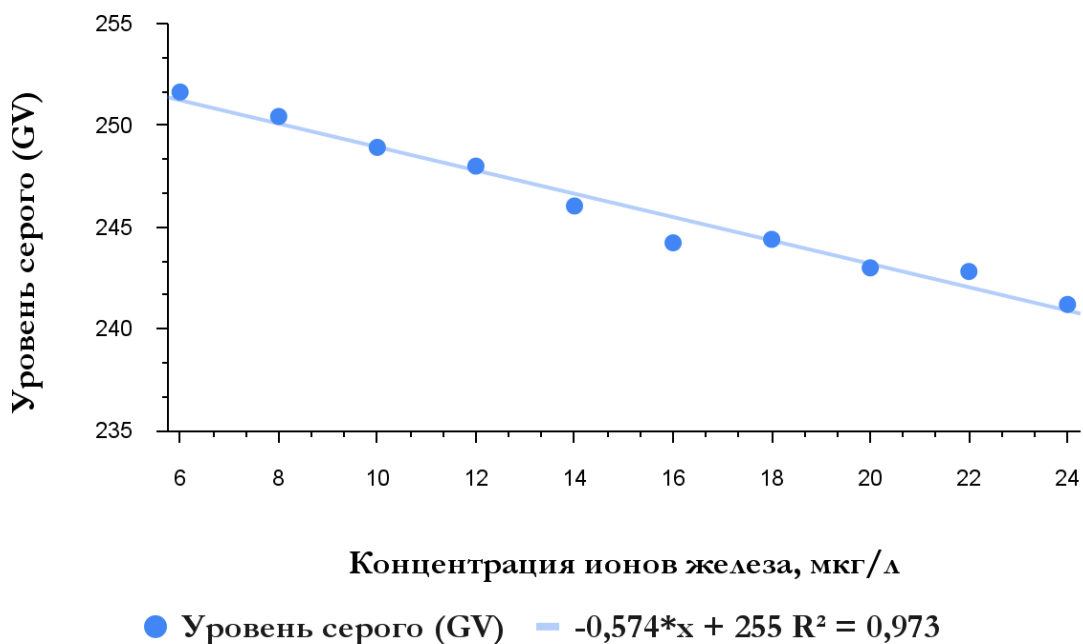


Рис. 13. График зависимости уровня серого от концентрации ионов железа в модельном растворе

С помощью модельных растворов удалось выявить закономерность между уровнем серого и концентрацией ионов меди, представленную в виде графика на рис. 14. Диапазон определения такого метода для меди – от 4,9 мкг/г до 18,8 мкг/г, но крайние значения также будут обладать большой погрешностью.

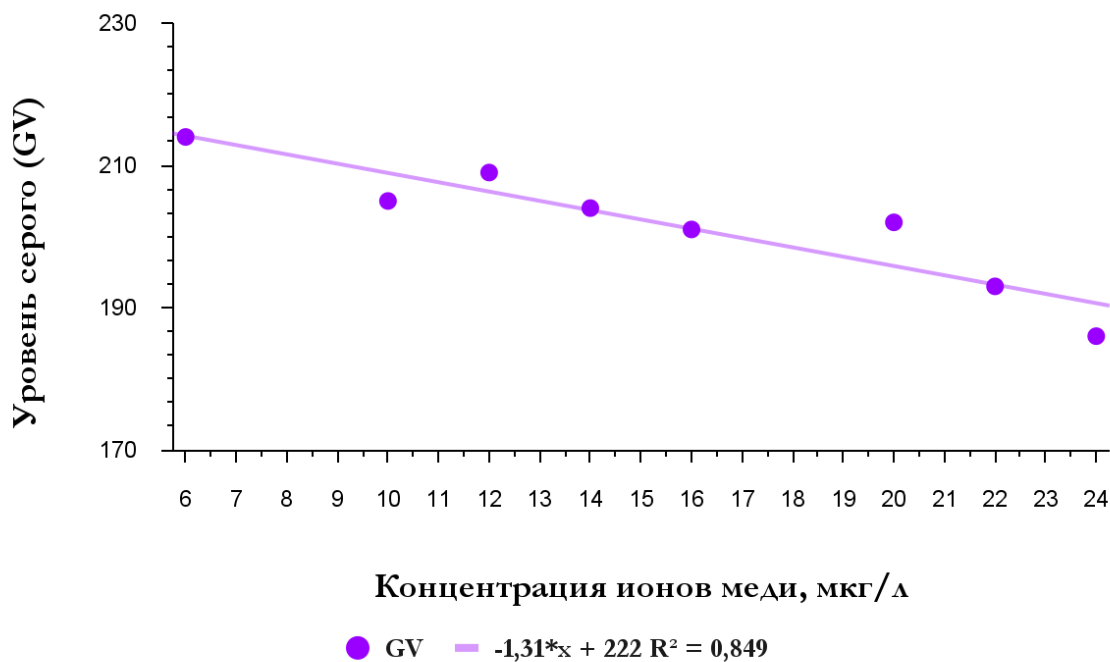


Рис. 14. График зависимости уровня серого от концентрации ионов меди в модельном растворе

Также удалось провести количественный анализ металлов в волосах семнадцатилетней девушки. Патологий связанных с обменом веществ и с тяжёлыми металлами не наблюдалось. Рост и вес соответствуют средним значениям для этого возраста. Полученная концентрация тяжёлых металлов: для железа –  $17 \pm 4$  мкг/г, для меди –  $13 \pm 4$  мкг/г. Оба значения попадают в приведённые диапазоны средних значений, что доказывает применимость данного анализа.

#### **4. Выводы**

В результате исследования были подобраны методики качественного определения железа и меди, которые основаны на методе бумажной радиальной хроматографии.

Все найденные методики были проверены на модельных растворах с концентрациями 10 мкг/л, 1 мкг/л и 0,1 мкг/л. Было выявлено, что их чувствительность достаточна для проведения данного исследования.

С помощью выявленной закономерности была количественно определена концентрация ионов железа и меди в волосах человека.

#### **5. Заключение**

При работе со шкалой с уровнем серого мы столкнулись с проблемами в интерпретации результатов анализа после перевода цветного изображения в 8-битный формат, поэтому ведутся поиски более совершенной шкалы, в качестве которого может выступить шкала Hue [18]. Данная шкала позволяет работать с цветом напрямую, без перевода изображения. Эта особенность может увеличить точность нашей методики и уменьшить количество проводимых операций.

Для нормального функционирования организма человека нужны не только медь и железо, но и множество других микроэлементов, поэтому планируется увеличить число анализируемых металлов.

Также планируются исследования по выявлению факторов, влияющих на количественный анализ, что позволит увеличить точность методики.

Наш метод, при дальнейшей доработке, может быть внедрен в систему здравоохранения для регулярной проверки состояния здоровья граждан на особых объектах, предприятиях и в учреждениях.

Для поддержания здоровья организма и снижения риска отравления или перенасыщения тем или иным металлом необходимо, в основном, тщательно следить за своим питанием. Рекомендуется избегать частого, в больших количествах потребления продуктов с высоким содержанием определённых металлов. При введении пищевых добавок в свой рацион следует чётко соблюдать рекомендации врача и не превышать назначенные дозы. Следует выбирать качественную, проверенную и безопасную посуду, а также использовать только очищенную воду. При работе на предприятии не стоит

пренебрегать техникой безопасности. При появлении любых симптомов и недомоганий обязательно нужно обратиться к врачу.

### Список литературы

1. Методических рекомендации МР 2.3.1.2432-21. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации.
2. Abbaspour N, Hurrell R, Kelishadi R. Review on iron and its importance for human health. // Journal of research in medical sciences: the official journal of Isfahan University of Medical Sciences. – 2014 – V. 19(2) – P. 164.
3. Скальный, А. В. Микроэлементы: бодрость, здоровье, долголетие. – Москва: издательство «Перо», 2019 – 297 с. – ISBN 478-5-00150-066-7. – Текст: электронный.
4. USDA: официальный сайт. – Вашингтон. – URL: <https://www.usda.gov/> (дата обращения: 10.12.2024). – Текст: электронный.
5. Balali-Mood M, Naseri K, Tahergorabi Z, Khazdair MR, Sadeghi M. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. //Frontiers in pharmacology. – 2021 – V. 12 – P. 643972.
6. Banner Jr W, Tong TG. Iron poisoning. //Pediatric Clinics of North America. – 1986 – V. 33(2) – P. 393-409.
7. Gaetke LM, Chow CK. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. //Toxicology. – 2003 – V. 189(1-2) – P. 147-63.
8. Robbins CR, Robbins CR. Chemical and physical behavior of human hair. – Berlin: Springer. – 2012.
9. Бортников С.В., Горенкова Г.А., Получение растворимой модификации кератина из белоксодержащих отходов животноводства, Абакан, 2018. – 6 с, УДК 54.056:636.
10. Mussabekova S. A., Mkhitaryan X. E. Elemental composition of hair as a marker for forensic human identification //Journal of Forensic and Legal Medicine. – 2021. – V. 81. – P. 102182.
11. Qin Y. et al. Metal/metalloid levels in hair of Shenzhen residents and the associated influencing factors //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – T. 220. – С. 112375.
12. В. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 1999, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28571-7.
13. Hou X, Jones BT. Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. – Encyclopedia of analytical chemistry. – 2000. – V. 2000 – P. 9468-85.
14. Ammann AA. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. // Journal of mass spectrometry. – 2007. – V. 42(4) – P. 419-27.
15. Ettre LS, Zlatkis A. 75 years of chromatography: a historical dialogue. // Elsevier. – 2011.
16. Хайс И. М., Мацек К. Хроматография на бумаге. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 851 с.

17. Fan Y, Li J, Guo Y, Xie L, Zhang G. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. //Measurement. – 2021 – V. 171 – P. 108829.
18. Zhang H, Xue L, Huang F, Wang S, Wang L, Liu N, Lin J. A capillary biosensor for rapid detection of Salmonella using Fe-nanocluster amplification and smartphone imaging. //Biosensors and Bioelectronics. – 2019 – V. 127 – P. 142-149.