

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
Український центр наукової медичної інформації  
та патентно-ліцензійної роботи  
(Укрмедпатентінформ)

# ІНФОРМАЦІЙНИЙ ЛИСТ

ПРО НОВОВВЕДЕННЯ В СФЕРІ ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я

№ 34 - 2016

Випуск 10 з проблеми  
«Гігієна навколишнього середовища»  
Підстава: Рішення ПК  
«Гігієна навколишнього середовища»  
Протокол № 1 від 26.01. 2016 р.

ГОЛОВІ ДЕРЖАВНОЇ САНІТАРНО-  
ЕПІДЕМІОЛОГІЧНОЇ СЛУЖБИ УКРАЇНИ  
НАЧАЛЬНИКУ ГОЛОВНОГО УПРАВЛІННЯ  
ДЕРЖСАНЕПІДСЛУЖБИ ОБЛАСТЕЙ  
УКРАЇНИ  
ДИРЕКТОРУ ДЕРЖАВНОЇ УСТАНОВИ  
ОБЛАСНИХ ТА МІСЬКИХ  
ЛАБОРАТОРНИХ ЦЕНТРІВ ДСЕС УКРАЇНИ

## РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ РАДІОВУГЛЕЦЮ В ДОВКІЛЛІ ЯК МАРКЕРА

УСТАНОВИ-РОЗРОБНИКИ:

ДУ «ІНСТИТУТ ГРОМАДСЬКОГО ЗДОРОВ'Я  
ІМ.О.М.МАРЗЄЄВА НАМН УКРАЇНИ»

УКРМЕДПАТЕНТІНФОРМ  
МОЗ УКРАЇНИ

А В Т О Р И:

д.біол. н. БУЗИННИЙ М.Г.  
н.с. МИХАЙЛОВА Л.Л.,  
СИМОВИЧ С.В.,  
м.н.с. САХНО В.І.,  
м.н.с. РОМАНЧЕНКО М.О.  
м.н.с. ЧИРКОВ В.С.

м. Київ



**Суть впровадження:** рекомендації щодо можливостей використання радіовуглецю як маркера в екологічних та наукових дослідженнях.

Пропонується для впровадження в практику роботи установ санітарно-епідеміологічної служби МОЗ України, а також організацій інших міністерств і відомств при здійсненні контролю екологічного стану довкілля, технологій та матеріалів. Рекомендації можуть використовуватися в таких галузях, як екологія (вивчення викидів АЕС, ТЕС, транспорту, парникових газів), виробництво біопластиків, біопалива та палива із відходів, контроль якості медпрепаратів, сировини, продуктів харчування, а також в археології, геології, радіобіології тощо.

Застосування методів досліджень  $^{14}\text{C}$  як маркера базується на розумінні балансу вуглецю  $^{12}\text{C}$  і його радіоактивного ізотопу  $^{14}\text{C}$  у природі. Вуглець як елемент є одним із найбільш поширених, складає близько 0,1% маси земної кори. Сполуки вуглецю є основою всіх живих організмів. Вуглець забезпечує життя, він здійснює в природі постійний кругообіг, який називають вуглецевим циклом. У складі вуглекислого газу вуглець присутній в атмосфері Землі, а також у воді у розчиненому вигляді. Живі організми засвоюють його з атмосфери чи води завдяки процесу, який має назву фіксація вуглецю. Інші організми, нездатні засвоювати вуглець безпосередньо, отримують його через харчові ланцюги. Вуглець частково повертається в атмосферу у вигляді вуглекислого газу як продукт дихання або горіння, в процесі довготривалого геологічного кругообігу як наслідок дегазації порід, вулканічної діяльності; з вуглецю утворюються метан і карбонати, наприклад карбонату кальцію. Залишки загиблих організмів входять до осадових порід, кам'яного вугілля, нафти, природного газу. Збільшення вмісту вуглекислого газу в атмосфері Землі частково зумовлене діяльністю людини — використанням викопного палива для отримання енергії.

Природним джерелом генерації радіовуглецю є азот верхніх шарів атмосфери під дією космічного проміння. Вуглецевий цикл здійснює циркуляцію  $^{14}\text{C}$ , що забезпечує його присутність

(природній баланс) в усіх середовищах (резервуарах) Землі. До зміни балансу  $^{14}\text{C}$  з часом приводять як природні фактори (зміна клімату та сонячної активності, зміна магнітного поля Землі) так і антропогенні фактори (зведення лісів, видобування та використання викопного палива, використання ядерних установок). Коливання кількості  $^{14}\text{C}$  у довкіллі може мати як у локальний, так і глобальний характер у залежності від призначення та потужності джерел викидів  $\text{CO}_2$ .

Методи дослідження вмісту радіовуглецю. В дослідженнях  $^{14}\text{C}$  використовують традиційний метод на основі рідинно-сцинтиляційного лічення (РСЛ) та метод прискорювальної мас-спектрометрії. При виборі методу керуються наявністю доступного обладнання для підготовки проб та безпосередньо вимірювань. В Україні на сьогодні існує широкий парк сучасних РСЛ апаратів; комплект обладнання для хімічної підготовки проб для синтезу бензолу з матеріалу досліджуваної проби (бензольна лінія) також виготовляється в Україні. Щодо мас-спектрометричного методу - відповідне обладнання в Україні відсутнє, а існуючі зразки обладнання закордонного виробництва принаймні на порядок дорожчі РСЛ технології.

Таким чином, застосування методу досліджень  $^{14}\text{C}$  на основі РСЛ є найбільш доцільним. Чутливість та продуктивність методу залежить від ефективності ресстрації та фону РСЛ спектрометра. Для більшості видів сучасного РСЛ обладнання ці параметри дозволяють реалізувати прийнятну чутливість при дослідженні проб бензолу масою 2,5 – 6,5 грамів. Використання найбільш чутливого РСЛ обладнання відкриває можливість застосування РСЛ методу при дослідженні навіть 0,3 – 1,0 грамів бензолу. Необхідна маса проби визначається конкретним РСЛ спектрометром і ймовірним хімічним виходом сучасної технології 0,65 – 0,85 за вуглецем (С). Досліджувані матеріали містять від 10% до 50 – 60 % вуглецю. Отже, необхідна для дослідження маса проби сягає 5 – 100 г матеріалу, для найбільш чутливого приладу 0,6 – 100 г; застосування попередньої обробки проб збільшує цю масу вдвічі.

Матеріал проб. У більшості випадків досліджують речовини та / або залишки речовин органічного походження в яких вміст  $^{14}\text{C}$  сформований у результаті фотосинтезу та природного обігу вуглецю: повітря (вода) – тканини рослин і тварин. Карбонати



також придатні для досліджень вмісту  $^{14}\text{C}$ : вони несуть інформацію про вміст  $^{14}\text{C}$  під час їх утворення в природі або в штучних умовах. Це стійкі сполуки, які за сприятливих умов зберігаються тривалий час. У загальному випадку органічні залишки і карбонати несуть різну інформацію, яка лише інколи збігається. Тому дослідження  $^{14}\text{C}$  в складних пробах зазвичай мають за мету визначення сумарного  $^{14}\text{C}$ , органічної компоненти та / або карбонатної компоненти.

В радіовуглецевих дослідженнях використовують такі об'єкти, як трава, сукупна деревина та її однорічний приріст, частини щорічного приросту (рання або пізня деревина), карбонати природного або ж штучного походження, водні карбонати, кістки, торф, гумус і багато інших. Різні матеріали дають своєрідну інформацію щодо процесів, які впливали у минулому на склад атмосферного повітря:

- трава - усереднена величина вмісту радіовуглецю в повітрі за час вегетації рослин
- деревина сукупна - інтегральний матеріал деревини, де усереднена величина охоплює інтервал часу, наприклад, в 20 - 50 років
- однорічний приріст деревини - інтегральний матеріал деревини за певний відповідний рік ( $^{14}\text{C}$ , усереднений за час вегетаційного періоду відповідного року)
- рання або пізня деревина - інтегральний матеріал деревини відповідає двом відповідним частинам: початку та кінцю вегетаційного періоду певного року
- природні та штучні карбонати - вміст  $^{14}\text{C}$  відповідає джерелу, з якого вони сформовані за час і період їх формування. Зокрема інтегральні штучні проби, що відповідають усередненому вмісту  $^{14}\text{C}$  в повітрі за час відбору проб (години - доби) можна отримати шляхом пропускання повітря (газу) через лужну пастку (зазвичай використовують гідроокис барію)
- карбонати водні - тривала або змінна (короткочасна) величина  $^{14}\text{C}$ , зумовлена сукупною дією відповідних джерел їх формування у воді
- кістки - містять як органічну так і карбонатну компоненти  $^{14}\text{C}$ , які у більшості випадків однаково інформативні, відповідаючи за інтегральний вклад за попередній рік

торф

- більш продуктивною є органічна компонента, проте може бути присутня і карбонатна компонента, причому їх відмінності можуть указувати на хронологію формування торфу

гумус

- багатоконцентне органічне середовище, яке містить органічні залишки (рідкі та тверді), в яких рівень  $^{14}\text{C}$  у різних компонентах відповідає за статичні та динамічні процеси його формування та обміну

Відбір проб. Репрезентативними для досліджень вмісту  $^{14}\text{C}$  вважають проби, приготовлені з гомогенного матеріалу або усередненої проби або ж коли досліджуються декілька проб одного матеріалу з наступною оцінкою середнього та дисперсії результатів. При цьому актуальні питаннями є питання щодо маси гомогенної проби і кількості проб.

Підготовка проб для вимірювань включає їх попередню підготовку (механічну, хімічну обробку) та власне отримання бензолу з матеріалу проби.

Попередня підготовка проб. Попередня підготовка може включати такі операції, як промивання водою, обробка кислотою, послідовна обробка кислотою та лугом (кислота - луг - кислота), сушка, обвуглювання. Метою попередньої підготовки є очистка від зовнішніх та / або внутрішніх забруднень (шкідливих домішок). Шкідливі домішки, зокрема сірка (S) та фосфор (P), заважають ходу хімічних перетворень на шляху отримання бензолу; із деяких видів проб домішки неможливо видалити; в таких випадках необхідно використовувати сучасні методи підготовки проб та їх модифікації для необхідних перетворень вуглецю і запобігання переміщення шкідливих домішок у ланцюгу перетворень вуглецевого матеріалу проб.

Приготування бензолу складається з наступних послідовних технологічних перетворень вуглецю:



Традиційна підготовка бензолу підходить для проб вугілля та попередньо обвугленої деревини. Вугілля сплавляють з металевим літєм у вакуумі, карбід розкладають водою,



отриманий ацетилен уловлюють, сушать і очищають у вакуумній лінії і передають на катализатор (ванадієвий або хромовий), де відбувається тримеризація ацетилену в бензол. Інші традиційні методи використовують спалювання матеріалу проб, очистку двоокису вуглецю та синтез із нього карбиду літію. Такі процедури громіздкі через необхідність утримання і обробки значних об'ємів газів. Один із сучасних методів приготування проб бензолу розроблено Скрипкіним. Цей метод знаходить широке застосування для різноманітних типів проб завдяки широкому використанню процесу вакуумного піролізу для розкладу в одному реакторному об'ємі органічних матеріалів у гази із залученням цих газоподібних продуктів для одночасного синтезу карбиду літію. У залежності від типу матеріалу перетворення відбуваються в один або два кроки. Першим кроком є власне вакуумний піроліз – мимовільне розкладання проб матеріалу у вуглекислий газ та легкі органічні речовини і залишки у формі вугілля. Другий – спалювання цього вугілля з додаванням у реактор окиснювача до  $\text{CO}_2$ . Обидва процеси дають газоподібні сполуки вуглецю, які у розплаві літію формують карбід літію. Зрозуміло, що такі процеси дають вищий хімічний вихід, адже весь вуглець засвоюється, а шкідливі домішки не мають контакту з розплавом літію і тому не шкодять процесам перетворень.

Стандартизація вимірювань та обробка спектрів. Із застосуванням РСЛ постають питання відповідних процесів вимірювань та калібрувань. Висока якість бензолу досягається шляхом застосування хімічної та сублімаційної очистки. При визначенні вмісту  $^{14}\text{C}$  кожна проба дає різну масу бензолу. Стандартизація вимірювань полягає у можливості застосування вимірювальних пляшечок різного об'єму – 0,8; 1,5; 3,0 та 7,0 мл. До кожного виду пляшечки вводять відповідну кількість бензолу, причому коли маса бензолу проби менша за необхідну, її фіксують, використовуючи надалі для розрахунків, а в пляшечку додають фоновий бензол до потрібної маси, наприклад, з точністю  $\pm 5\%$ . Для кожного типу пляшечок виконують калібрування. Його метою є визначення ефективності реєстрації  $^{14}\text{C}$  в пробі бензолу та швидкості реєстрації випромінювання фонові проби. Для високої точності калібрувань проводять тривалі вимірювання (від кількох годин до кількох діб). Домішки,

які завжди присутні в пробах бензолу, в залежності від їх типу і кількості змінюють умови реєстрації фотоспалахів у сцинтиляторі і призводять до змін умов реєстрації спектру або так званого «гасіння», що позначається на зміні величин фону та ефективності реєстрації. Тому калібрувальні набори параметрів (фон на меті отримання декількох відповідних наборів параметрів (фон та ефективність), що дає можливість одержати як самі ці величини, так і закономірність їх змін у залежності від величини домішок (криву «гасіння»). Отримані набори параметрів згодом використовують для стандартизації – урахування (корекції) впливу «гасіння». Існують інші методи стандартизації умов вимірювань проб, наприклад, внутрішнього стандарту, методи стандартизації та аналізу форми спектру, зокрема використання високоенергетичної ділянки спектру та «багатовіконні методи».

За додатковою інформацією з проблеми звертатися до авторів листа: Бузинний М.Г., Михайлова Л.Л., Сахно В.І., Романченко М.О., Чирков В.С., Симович С.В. 02660, Київ, вул. Попудренка, 50, тел (044) 513-70-74.