

Мікроелементологія

Microelementology

УДК 615.9: 616-092.9

DOI <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.14539205>

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ СВИНЦЮ ТА ЦИНКУ В БІОСУБСТРАТАХ
НАСЕЛЕННЯ УКРАЇНИ В ДОВОЄННИЙ ЧАС ТА ПІД ЧАС
БОЙОВИХ ДІЙ**

Пихтєєва О.Г., Большой Д.В., Пихтєєва О.Д., Чемодурова Н.Є.

Український НДІ медицини транспорту МОЗ України
Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

**RESEARCH ON THE CONTENT OF LEAD AND ZINC IN
BIOSUBSTRATES OF THE POPULATION OF UKRAINE IN THE PRE-
WAR TIME AND DURING THE COMBAT ACTIONS**

Pykhtieieva E.G., Bolshoy D.V., Pykhtieieva E.D., Chemodurova N.Ye.

Ukrainian Research Institute of Transport Medicine of the MoH
of Ukraine

Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Ukraine

Summary/ Резюме

Studies of the exposure of the population and military personnel during the hostilities to toxic heavy metals and the impact on health have not previously been conducted, or the results have not been published in open sources. According to our data, during the war there was a statistically significant decrease in the population's zinc supply, and exposure to lead compounds significantly increased. These changes are especially pronounced for military personnel. Further epidemiological, biomonitoring, and laboratory studies are needed to more accurately characterize the long-term effects of metals associated with military operations.

Keywords: civilian population, military, lead, zinc, blood, hair, urine, alopecia, military operations.

Вивчення експозиції населення та військовослужбовців під час бойових дій токсичними важкими металами та вплив на здоров'я раніше не проводилися, або результати не були опубліковані у відкритих джерелах. За нашими даними за час війни відбулося статистично достовірне зниження забезпеченості населення цинком, та достовірно зросла експозиція сполуками свинцю. Особливо ці зміни виражені для військовослужбовців. Необхідні подальші епідеміологічні, біомоніторингові та лабораторні дослідження для більш точної характеристики впливу металів, пов'язаних з військовими діями, на віддалені наслідки.

Ключові слова: цивільне населення, військові, свинець, цинк, кров, алопеція, волосся, сеча, військові дії.

Важкі метали є глобальними забруднювачами навколишнього середовища. Раніше було показано, що військова діяльність пов'язана з впливом металів на військовослужбовців в результаті вдихан-

ня або проковтування частинок, що вивільняються при дії порохових газів, а також травм з подальшим вивільненням металу з вкраплених фрагментів. Викиди металів, пов'язані з військовими діями, з

їх потенційним подальшим надмірним впливом, можуть відігравати значну роль у небезпеці для здоров'я військовослужбовців та населення [1, 2]. Було показано, що вплив токсичних металів спричиняє несприятливі наслідки для здоров'я, пов'язані з метаболічними, неврологічними та нирковими захворюваннями, а також раком [3, 4]. Раніше доведений, в тому числі нами [5], шкідливий вклад важких металів в порушення репродуктивної функції, сприяння ними більш важкому перебігу захворювань печінки, нирок [6] та серцево-судинних захворювань. Більше того, вплив металів, пов'язаний з військовими діями, також призводить до несприятливих наслідків для розвитку нервової системи у дітей, які проживають на територіях, захоплених війною [7]. Одним з діагностичних маркерів дисбалансу металів є різні форми алопецій, зокрема надлишок свинцю проявляється дифузними формами втрати волосся та гніздовою алопецією. Дефіцитні стани цинку пов'язані з хронічним телогеновим випадінням волосся, корелюють з тяжкістю гніздової алопеції, внаслідок порушеного метаболізму призводять до андрогенетичної алопеції [8, 9, 10].

Поряд з військовослужбовцями цивільні особи, які проживають на територіях збройних конфліктів або поблизу військових полігонів, можуть вважатися схильними до високого ризику впливу металів, пов'язаного з військовими діями. Забруднення навколишнього середовища вважається значною загрозою для здоров'я людини через дію різних органічних та неорганічних токсикантів. Глобальний тягар смертності та захворюваності, пов'язаних із забрудненням довкілля додатково суттєво зростає під час військових дій. Зокрема, значне накопичення металів спостерігалось у районах бойових дій, стрілецьких стрільбищ, артилерійських, мінометних та ракетних полігонів та гранатометних майданчиків [11].

Під час бойових дій в повітря (а потім в ґрунти та природні води) потрапляють свинець, мідь, кадмій, сурма, хром,

нікель, цинк та ртуть, а також продукти згорання порошу (оксиди вуглецю, азоту, і продукти неповного згорання), які підсилюють токсичну дію важких металів. В порохових газах утворюються надмалі тверді частки металів розміром від 300 нм до 8,10 мкм [12], що посилює їх реакційну здатність та токсичну дію.

Упродовж першої половини двадцятого століття, а тим більше під час Другої світової війни, шкідливий вплив важких металів, що входять до складу боєприпасів, не сприймався у світі як суттєвий фактор. Ставлення до нього почало змінюватись у 70-х роках. Частина фірм на Заході в рамках конкурентної боротьби запропонувала «чисті» безртутні патрони та артилерійські постріли, а у 80-х — безсвинцеві боєприпаси, в яких ртуть і свинець замінені іншими хімічними елементами. Поступово ця тенденція набирала сили, і на початок 2010 років значна частина боєприпасів, що випускаються на заході, почала відноситись до «безпечних», з точки зору впливу основних важких металів [13].

Не дивлячись на це, масштаб конфлікту в Україні, як ми бачимо, змушує сторони розконсервувати старі арсенали, які формувалися в 60-80-х роках, коли відхід від капсулів, що містять ртуть і свинець, ще був не в моді. Це відноситься і до західних партнерів України, які постачають застарілі зразки зброї. Таким чином, є підстави припускати, що нинішній збройний конфлікт в Україні ведеться за допомогою боєприпасів аж ніяк не безпечних, а класичного зразка, що містять і ртуть, і свинець, і інші небезпечні важкі метали.

Наслідки тривалого впливу важких металів, які не помітні на перший погляд, з часом можуть нанести суттєву шкоду здоров'ю нації [14]. Все це ставить на порядок денний необхідність моніторингу експозиції військових сполуками основних важких металів.

Мета дослідження: на підставі аналізу різних біосубстратів населення України у довоєнний час та під час активних

бойових дій розробити алгоритм дослідження з врахуванням токсикодинаміки та токсикокінетики впливу важких металів, а саме визначити перелік досліджуваних металів, найбільш показовий та зручний біосубстрат для оцінки експозиції військово-вослужбовців.

Контингенти і методи

Визначений вміст свинцю та цинку в волоссі, сечі та крові більше 1000 людей в довоєнний час (2005-2022 р.) та більше 5000 за період 2022-2024 рр. (з них 39 чоловіків з зони бойових дій). Вміст металів визначали за допомогою атомно-емісійної спектроскопії. Всі результати оброблені статистично.

Результати та їх обговорення

Цинк відіграє основну роль в функціонуванні біохімічної системи, метаболізмі РНК і ДНК, ліпідів і білків, у функціонуванні Т-клітинної ланки імунітету, Zn

забезпечує структуру та активність понад 300 ключових металоферментів [15, 16]. Цинкзалежними є такі життєво важливі гормони, як інсулін, кортикотропін, соматотропін, гонадотропіни. Zn здатний коректувати адаптаційні механізми при гіпоксичних станах, за рахунок антиоксидантної дії зменшувати неспецифічну проникливість клітинних мембран (мембранопротекторна дія) і брати участь у запобіганні фіброзу. Недостатність цинку негативно впливає на репродуктивну функцію чоловіків і жінок. Крім того, цинк є мікроелементом, який зручно використовувати як індикатор нормальності і достатності раціону. Оскільки основним джерелом цинку є харчові продукти, знижений вміст цинку є свідком нераціонального раціону. Звичайно, виключенням є особливі періоди, коли населення закликають масово приймати препарати цинку в лікувальних цілях. Таке відбувалось, наприклад, при епідемії КОВІД-19.

Таблиця 1

Статистично оброблені дані щодо вмісту цинку у населення до 2022 р. та під час воєнних дій

	Кров		Сеча		Волосся	
	До 2022 р.	Після 2022	До 2022 р.	Після 2022	До 2022 р.	Після 2022
Кількість зразків:	441	4464	337,000	123	1050	120
Мінімальне	1,01	0,62	0,011	0,079	61,38	42,52
1 квартал	2,79	2,99	0,240	0,322	112,06	88,90
2 квартал	4,31	3,93	0,370	0,512	145,60	124,48
3 квартал	6,53	5,08	0,684	0,836	198,96	162,06
Максимальне	14,80	13,57	2,108	1,778	161,34	529,38
Середнє	4,79	4,19	0,507	0,598	160,28	133,95
$M \pm m$	4,79 $\pm$ 0,24	4,19 $\pm$ 0,05	0,507 $\pm$ 0,042	0,598 $\pm$ 0,072	160,28 $\pm$ 4,20	133,95 $\pm$ 5,48

Таблиця 2

Статистично оброблені дані щодо вмісту свинцю у населення до 2022 р. та під час воєнних дій

	Кров		Сеча		Волосся	
	До 2022 р.	Після 2022	До 2022 р.	Після 2022	До 2022 р.	Після 2022
Кількість зразків	239	235	281	175	604	54
Мінімальне	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,02	0,095
1 квартал	0,017	0,018	0,017	0,009	0,81	0,578
2 квартал	0,04005	0,038	0,029	0,019	1,48	1,44
3 квартал	0,06975	0,069	0,048	0,044	2,83	4,68
Максимальне	0,352	0,524	0,251	0,262	9,81	9,24
Середнє	0,055	0,064	0,038	0,032	2,12	2,74
$M \pm m$	0,055 $\pm$ 0,007	0,064 $\pm$ 0,011	0,038 $\pm$ 0,004	0,032 $\pm$ 0,006	2,12 $\pm$ 0,28	2,74 $\pm$ 0,75

Але підйом вмісту цинку в крові при прийомі є нетривалим (2-4 місяці після закінчення прийому).

Крім того, вміст цинку негативно корелює з рівнем психоемоційного стресу. Під час війни рівень стресу населення значно підвищується, а якість і різноманітність харчового раціону знижується. Саме тому одним з елементів, взятих для аналізу, був цинк. Вторим елемен-

том ми обрали свинець, тому що він є прямим антагоністом цинку, міститься в порохових газах і потрапляння його в довкілля збільшується у воєнний час.

Як можна побачити з даних табл. 2 та рис. 3, має місце зростання середніх значень вмісту свинцю в крові.

Вміст ВМ в крові та сечі військовослужбовців мав виражену залежність від терміну відбору проби. При проходженні більше 2 тижнів з моменту знаходження поза зоною активних бойових дій вміст ВМ в крові та сечі був в межах середньопопуляційних значень, не перевищував токсикологічно небезпечних рівнів, що пояснюється токсикокінетикою виведення цих елементів. Слід зазначити, що при цьому свинець залишається в основних органах-мішенях (нирки, печінка) та акумулюється в кістках

Як можна побачити з даних табл. 1-2 існує відносно благополуччя щодо рівнів ВМ в крові.

Хоча відмінності між групами недостовірні ($p = 0,109$), серед населення у воєнний час зросла кількість людей з вмістом свинцю в волоссі від 2 до 5 мкг/г (з 15,7% до 29,69%), та з 5 до 8 мкг/г (з 2,05% до 12,50%). (Рис. 1). Ці значення не перевищують токсикологічно небезпечний рівень, але є свідком підвищеної експозиції. Особливу занепокоєність викликає зростання кількості людей з вмістом свинцю вище токсикологічно-небезпечного рівня (8 мкг/г). Якщо в довоєнний час таких було 0,68%, то в 2024 році вже 7,81%.

В той же час виросла кількість людей з критично низьким вмістом цинку в волоссі (нижче 50 мкг/г) з 0,38 до 1,63%, та вираженим дефіцитом цинку (нижче 100 мкг/г) з 18,56 до 30,89 %. Відмінності між довоєнним та воєнним вмістом цинку в волоссі достовірні ($p < 0,0001$) (Рис. 2).

За роки війни зросла кількість людей з високим вмістом свинцю в крові (вище 0,05-0,09 мг/л). Якщо в довоєнний час таких було 21,1 %, то під час війни - 37,36%. Однак статистична обробка по-

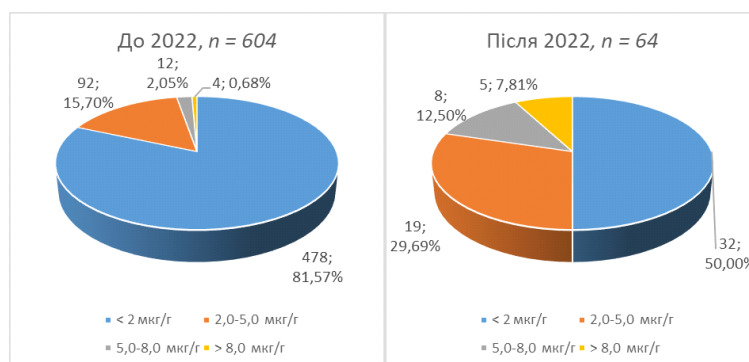


Рис. 1. Розподіл населення за вмістом свинцю в волоссі у довоєнний час та під час військових дій

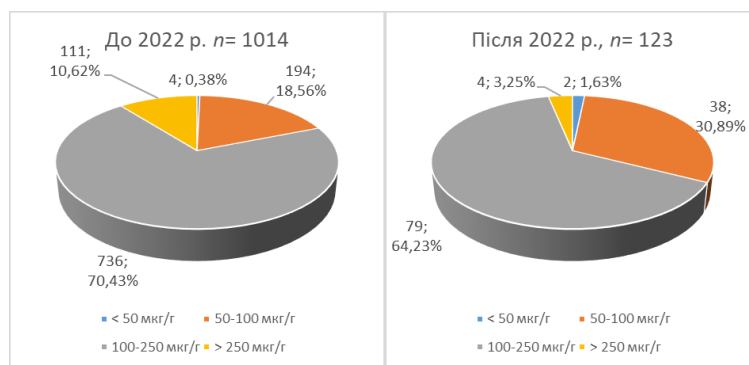


Рис. 2. Розподіл населення за вмістом цинку в волоссі у довоєнний час та під час військових дій

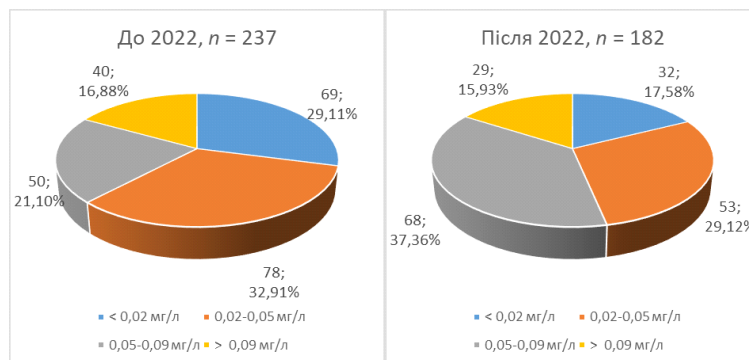


Рис. 3. Розподіл населення за вмістом свинцю в крові у довоєнний час та під час військових дій

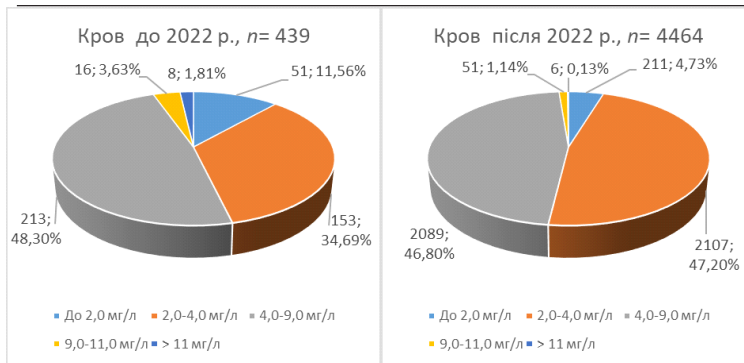


Рис. 4. Розподіл населення за вмістом цинку в крові у довоєнний час та під час військових дій

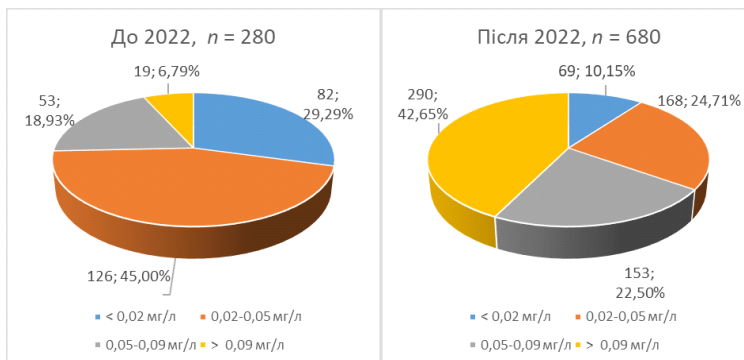


Рис. 5. Розподіл населення за вмістом свинцю в сечі у довоєнний час та під час військових дій.

функціонального стану нирок. Втім, відмінності між групами недостовірні.

Вміст цинку в сечі є малоінформативним щодо забезпечення населення цинком, і може використовуватись лише для оцінки ефективності та корегування доз препаратів цинку.

Порівняння даних табл. 1, 2 і 3 показує, що участь у бойових діях сприяє зниженню вмісту цинку та росту вмісту свинцю в крові та волоссі. При цьому у більшості обстежених вміст цинку та свинцю в волоссі та крові знаходяться в межах припустимих значень.

З 2022 року зменшилась кількість неекспонованого свинцем населення, а також кількість людей з високим, максимально сприятливим для здоров'я вмістом цинку, що особливо ярко проявляється у військових.

Під час військових дій ймовірність втрати здоров'я від впливу токсичних важких металів здається несуттєвою, але після закінчення війни тисячі солдатів та офіцерів можуть зіткнутися з відстроченими наслідками впливу цих токсикантів на репродуктивну та нервову систему. Хоча більшість значень не виходить за фізіологічно припустимі рівні, тенденція к росту

казує, що відмінності між довоєнним та воєнним вмістом свинцю в крові недостовірні ($p = 0,2872$) (Рис. 3).

Під час війни зросла кількість людей з підвищеним вище МДУ рівнем свинцю в сечі (з 6,79% до війни до 42,65% у воєнний час). Порівняння рис. 3 та рис. 5 показує, що існує підвищене навантаження свинцем, яке компенсоване за рахунок внутрішніх резервів нирок, що викликає занепокоєність з точки зору майбутнього

Таблиця 3.

Статистично оброблені дані щодо вмісту цинку та свинцю у військовослужбовців під час воєнних дій $n=39$

	Кров		Волосся		Сеча	
	Цинк	Свинець	Цинк	Свинець	Цинк	Свинець
Мінімальне	1,26	0,031	42,7	0,40	0,014	0,017
1 квартиль	2,01	0,043	76,0	1,39	0,167	0,039
2 квартиль	2,60	0,063	90,7	4,15	0,190	0,058
3 квартиль	3,19	0,101	124,5	5,31	0,252	0,074
Максимальне	4,40	0,181	176,6	8,60	0,559	0,147
Середнє	2,60	0,074	100,0	3,71	0,212	0,058
$M \pm m$	$2,6012 \pm 0,2343$	$0,0741 \pm 0,0121$	$99,9509 \pm 10,7730$	$3,7067 \pm 0,7243$	$0,2122 \pm 0,0325$	$0,0578 \pm 0,0090$

вмісту свинцю і зниженню рівня цинку в крові чоловіків є несприятливим фактором для національного здоров'я, може призвести до збільшення кількості безплідних чоловіків, загострити протікання ПТСР та погіршити результати лікування основних захворювань (Рис. 6,7).

Висновки

1. Перебування тривалий час в зоні бойових дій призводить до росту експозиції сполуками важких металів, що проявляється підвищенням у порівнянні з цивільним населенням в тилу вмістом металів у волоссі.
2. Вміст ВМ в крові та сечі військовослужбовців мав виражену залежність від терміну відбору проби. При проходженні більше 2

тижнів з моменту знаходження по за зоною активних бойових дій вміст ВМ в крові та сечі був в межах умовної норми, не перевищував токсикологічно небезпечних рівнів, що пояснюється токсикокінетикою виведення цих елементів.

References / Література

1. Skalny AV.; Aschner M.; Bobrovitsky I.P.; Chen P.; Tsatsakis A.; Paoliello M.M.; Djordjevic AB.; Tinkov AA Environmental and health hazards of military metal pollution. Environ. Res. 2021, 201, 111568.
2. Huang, L., Sun, G., Xu, W., Li, S., Qin, X., An, Q., ... & Li, J. (2023). Uranium uptake is mediated markedly by clathrin-mediated endocytosis and induce dose-dependent toxicity in HK-2 cells. Environmental Toxicology and Pharmacology, 104171.
3. Bjorklund G. et al. Depleted uranium and Gulf War Illness: Updates and comments on possible mechanisms behind the syndrome //Envi-

ronmental research. - 2020. - Т. 181. - С. 108927..

4. Pykhtieieva E.G., Bolshoy D.V., Pykhtieieva E.D. Toxicity of uranium and its compounds. Modern challenges. Review- Actual Problems of Transport Medicine - 2023 № 3(73), P. 20-36.
Пихтеева О.Г., Большой Д.В., Пихтеева О.Д. Токсичність урану та його сполук. Сучасні виклики. Огляд // Ж. Актуальні проблеми транспортної медицини. 2023. № 3 (73). С. 20-36.
5. Kostev F.Y., Melenevsky A.D., Varbanets V.A., Pykhtieieva E.G., Bolshoi D.V., Melenevsky D.A., Chaika A.M. influence of lead on indicators of spermatogenesis in male sterility // Actual problems of transport medicine. 2020. No. 2 (60). P. 34-42
Костев Ф.И., Меленевский А.Д., Варбанец В.А., Пыхтеева Е.Г., Большой Д.В., Меленевский Д.А., Чайка А.М. Вплив свинцю на показники спермогенезу при чоловічому безплідді // Ж. Актуальні проблеми транспортної медицини. 2020. № 2 (60). С. 34-42.

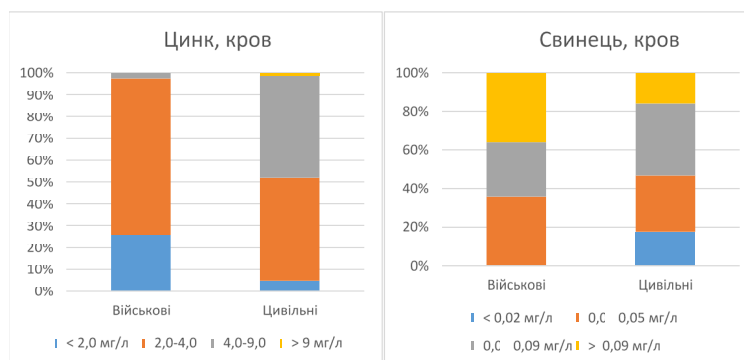


Рис. 6. Розподіл цивільного населення та військовослужбовців за вмістом цинку та свинцю в крові у воєнний час (відмінності між групами військові-цивільні достовірні, $p < 0,00001$ (Zn, кров) та недостовірні $p = 0,115$ між групами військові-цивільні для свинцю (Pb, кров))

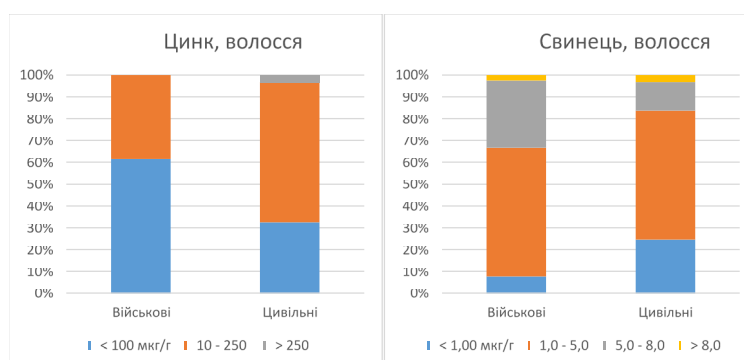


Рис. 7. Розподіл цивільного населення та військовослужбовців за вмістом цинку та свинцю в волоссі у воєнний час (відмінності між групами військові-цивільні достовірні, $p < 0,00001$ (Zn, волосся) та недостовірні $p = 0,063$ між групами військові-цивільні для свинцю (Pb, волосся))

6. Shafran L.M., Bolshoy D.V., Pykhtieieva E.G. The content of heavy metals in biosubstrates of patients with different profiles as a marker of toxic nephropathies // Actual problems of transport medicine. 2009. No. 1 (15). P. 29-36
Шафран Л.М., Большой Д.В., Пихтеева О.Г. Вміст важких металів в біосубстратах хворих різного профілю як маркер токсичних нефропатій // Ж. Актуальні проблеми транспортної медицини. 2009. № 1 (15). С. 29-36.
7. Shukla S. et al. Environment and health hazards due to military metal pollution: A review // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. - 2023. - С. 100857..
8. Barker A. J. et al. Environmental impact of metals resulting from military training activities: A review //Chemosphere. - 2021. - Т. 265. - С. 129110.
9. Zufishan S. et al. Role of zinc in chronic telogen effluvium in serum and hair of patients with alopecia //JPMA The Journal of the Pakistan Medical Association. - 2024. - Т. 74. - №. 1 (Supple-2). - С. S47-S50.
10. Lalosevic J. et al. Serum Zinc Concentration in Patients with Alopecia Areata //Acta Dermato-Venereologica - 2023. - Т. 103.
11. Ramkar S. et al. Oxidative stress: Insights into the Pathogenesis and Treatment of Alopecia //Journal of Ravishankar University. - 2022. - Т. 35. - №. 2. - С. 44-61.
12. Clarke C. E. et al. Quantification and health risk assessment of heavy metals in residual floor dust at an indoor firing range: A case study in Trinidad, WI //International Journal of Environmental Health Research. - 2022. - Т. 32. - №. 3. - С. 652-664.
13. Pykhtieieva E.G., Bolshoy D.V. On the issue of the relevance of nephro- and hepatoprotection of military personnel in front-line conditions to reduce the long-term consequences of the toxic effects of gunpowder gases. Actual problems of transport medicine. - 2022 - No. 2(68) - P.7-14.
Пихтеева О.Г., Большой Д.В. До питання щодо актуальності нефро- і гепатопротекції військовослужбів у фронтових умовах для зменшення віддалених наслідків токсичної дії порохових газів. Актуальні проблеми транспортної медицини. - 2022 - № 2(68) - С.7-14.
14. Pykhtieieva E.G., Melenevsky A.D., Bolshoy D.V., Pykhtieieva E.D. The state of reproductive health of military personnel who participated in active combat operations // Actual problems of transport medicine. - 2023. No. 4 (74). P. 147-152
Пихтеева О.Г., Меленевський А.Д., Большой Д.В., Пихтеева О.Д. Стан репродуктивного здоров'я військовослужбовців, які брали участь в активних бойових діях // Ж. Актуальні проблеми транспортної медицини. - 2023. № 4 (74). С. 147-152
15. Shafran L.M., Pykhtieieva E.G., Bolshoy D.V. Heavy metals: a biological transport system // Monograph. Odessa - 2018. -320 p.
Шафран Л. М., Пихтеева Е. Г., Большой Д. В. Тяжёлые металлы: система биологического транспорта //Монография. Одесса. - 2018. -320 С.
16. Berg J.M. et al.Biochemistry (5th edition) Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Stryer /Publisher: W. H. Freeman / 2002-02, p. 1100

*Вперше надійшла до редакції 30.08.2024 р.
Рекомендована до друку на засіданні редакційної колегії після рецензування*