

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Сирова Г.О., Макаров В.О., Мішина М.М.,
Авраменко В.Л., Лапшин В.В, Макаров В.В.

Мідь – наномідь: хіміко-фармацевтичний аспект

Харків

2019

Рецензенти:

Георгіянець В.А. – доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії НФаУ.

Журавель І.О. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри клінічної біохімії, судово-медичної токсикології та фармації ХМАПО.

Мідь – наномідь: хіміко-фармацевтичний аспект: монографія / Г.О. Сирова, В.О. Макаров, М.М. Мішина, В.Л. Авраменко, В.В. Лапшин, В.В. Макаров – Х: «Планета-Принт». – 2019. – 91 с.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	6
Вступ.....	8
Глава 1. Властивості мікроелементу мідь.....	10
1.1 Фізико-хімічні властивості.....	10
а) Деякі дані про властивості металу мідь.....	10
б) Фізичні.....	10
в) Хімічні.....	11
1.2 Функції мікроелементу мідь в організмі.....	12
а) Вплив мікроелементу мідь на обмін мікроелементу залізо.....	12
б) Значення мікроелементу мідь для зменшення вмісту вільних радикалів в організмі людини.....	12
в) Залежність нормального розвитку кісткової та сполучної тканин, шкіри від присутності мікроелементу мідь	12
г) Ознаки дефіциту міді	12
д) Симптоми отруєння міддю	13
е) Захворювання, при яких необхідно призначення мікроелементу мідь.....	13
є) Біологічна роль міді в організмі	14
ж) Симптоми та причини, які призводять до дисбалансу мікроелементу мідь..	15
1.3 Фармакологічні властивості.....	16
1.4 Медико-біологічне значення міді	17
Глава 2. Географія міді та її видобуток.....	19
2.1 Знаходження металу мідь у природі	19
2.2 Запаси металеві руди міді в різних країнах.....	20
2.3 Видобуток мідної руди	20
Глава 3. Застосування міді.....	22
3.1 У продуктах харчування.....	22
3.2 В косметології.....	28
3.3 У препаратах для садівництва.....	34
Глава 4. Важливі природні мінерали міді.....	35

4.1 Малахіт – мінерал міді.....	35
а) Малахітова історія.....	35
б) Фізико-хімічні властивості	36
в) Місцезнаходження	39
г) Натуральний та синтетичний малахіт	40
д) Лікувальні властивості	41
е) Магічні властивості.....	41
є) Ювелірні вироби з мінералу малахіт.....	43
4.2 Азурит.....	45
а) Азуритова історія	45
б) Фізико-хімічні властивості мінералу азурит.....	46
в) Місцезнаходження	46
г) Натуральний та синтетичний мінерал.....	46
д) Лікувальні властивості	46
е) Магічні властивості.....	46
є) Застосування мінералу азурит для виготовлення ювелірних прикрас	47
Глава 5. Застосування металу мідь у промисловості.....	50
5.1 Особливості металу мідь	50
5.2 Виготовлення мідного дроту.....	51
5.3 Виробництво мідних труб	52
5.4 Мідь у виробництві автомобілів	53
5.5 Переваги мідного посуду.....	54
5.6 Властивості мідних монет	57
а) Історія розвитку застосування мідних монет	57
б) Прийоми перевірки справжності монет.....	58
Глава 6. Властивості наночастинок міді	59
6.1 Структура, властивості та токсичність наночастинок.....	59
6.2 Вивчення безпеки введення наночастинок міді з різними фізико-хімічними характеристиками в організм тварин.....	62
6.3 Вплив наночастинок міді на рослини та ґрунтові мікроорганізми.....	68

6.4 Мідьвмісні наночастинки: фармакологічні властивості та аналіз потенційних можливостей застосування в медицині	74
Висновки	76
Література	78

Перелік умовних позначень

АЕК-ІСП – атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою;

ВІЛ – вірус імунодефіциту людини;

г – грам;

Еофл – еозинофіл;

ЕОФЛ – еозинофільні лейкоцити;

ІТ – інформаційні технології;

ІЦ – індекс цитотоксичності;

кВ – кіловат;

кГц – кілогерц;

ЛД₅₀ – 50%, середня летальна доза, визначає рівень негативної дії, при цьому гине 50% тварин групи;

ЛД₁₀₀ – 100%, середня летальна доза, визначає рівень негативної дії, при цьому гине 100% тварин групи. Може бути доза опромінювання, концентрація хімічної речовини з експериментальної групи;

ЛКС – лінгвістичні комп'ютерні системи;

ЛЦ – лімфоцити;

м – метр;

мг – міліграм;

мм – міліметр;

МЕ – мікроелементи;

млн. т – мільйон тон;

ммоль – мілімоль;

МПа – мегапаскаль, Па (паскаль) = Н/м²;

МПД – максимально переносима доза;

МСм – мікросіменс;

МЦ – моноцити;

Н – ньютон;

НКС – нанопрепарат колоїдного срібла;
нм – нанометр;
НЧ – наночастинки;
НЧ Ag – наночастинки срібла;
НЧ Cu – наночастинки міді;
ОЕСР – організація економічної співпраці та розвитку;
ПВП – полівінілпіролідон;
ПОЛ – пероксидне окиснення ліпідів;
ПЯЛ – паличкаядерні лейкоцити;
САЛ – сироватковий альбумін людини;
См – Сіменс = 1/Ом;
см – сантиметр;
СНІД – синдром набутого імунодефіциту;
ст. до н.е. – століття до нашої ери;
Сял – сегментоядерні лейкоцити;
ЦП – церулоплазмін;
ЦПП – цинкопротопорфірин;
ГНК – пептид гліцил-L-гістидил-L-лізин (Glycl-L-histidyl-L-lysine);
ГНК-Cu – мідний пептид Glycl-L-histidyl-L-lysine-Copper II;
NOAEL – максимальна недіюча доза;
Р – значення достовірності відносно контролю;
SOD – супероксиддисмутаза.

Вступ

Питання біологічної ролі міді цікавило людство ще багато років тому. Дослідники з'ясували роль міді для живих істот, вивчили дезінфікуючі властивості сполук міді щодо бактерій, грибків та вірусів, а також дослідили біологічну роль міді в організмі людини. В літературі описані симптоми дисбалансу мікроелемента мідь та причин, які до нього призводять. Вивчено роль міді для синтезу мідьвмісних ферментів, а також фармацевтичною промисловістю створено лікарські засоби, що містять мідь, а фахівцями обґрунтовано їх склад, доцільність та фармакологічні властивості. Біологами з'ясовано потребу людини в мікроелементі мідь на кожен день та проблеми, що пов'язані з дефіцитом та надлишком цього мікроелементу.

Відомо, що наша мати-природа забезпечує нас усім необхідним, мідь зустрічається як у чистому вигляді (самородки), так і у вигляді різних сполук. Вивчено знаходження руд міді у різних країнах світу, з'ясовано географію запасів металеві руди міді та видобуток мідної руди.

Відомо також, що мідь є важливим мікроелементом для утворення кісткової та сполучної тканин, вона присутня у важливих продуктах харчування, про що необхідно знати кожній сучасній людині.

Хто знає про те, що саме продукування «гормонів щастя» (енкефалінів) залежить від кількості такого мікроелемента, як мідь в крові людини. Мідь застосовується в різноманітних областях – від косметології до садівництва.

З дитинства відомі нам природні мінерали міді, ювелірні прикраси з малахіту та азуриту, а про малахіт навіть написано казки для дітей.

Окреме питання – створення активних наночастинок (НЧ), вивчення питання їх унікальних властивостей та проблеми впливу наноматеріалів та НЧ міді на якість життя людини, тварин, рослин, а також одне з цікавих питань – токсичність НЧ. У зв'язку з цим необхідно враховувати екологічну та медичну користь НЧ (тому доцільно і навіть необхідно вивчати фармакологічні та токсичні властивості мідьвмісних НЧ).

Ми, автори монографії, провели узагальнення літературних даних знаходження міді в природі, тобто її географії, фізико-хімічних, фармакологічних, медико-біологічних, токсикологічних властивостей мікроелементу мідь та наноміді. Цікавим є на наш погляд і розділ, присвячений природним мінералам міді.

Взагалі монографія являє собою комплексну працю, в якій висвітлено питання медико-біологічного, хіміко-фармацевтичного, географічного, екологічного характерів.

Сподіваємось, що наданий в монографії у вигляді малюнків, таблиць та текстів матеріал буде цікавий хімікам, фармацевтам, медикам, екологам, біологам, а також аспірантам і учням шкіл.

Глава 1. Властивості мікроелементу мідь

1.1 Фізико-хімічні властивості

а) Деякі дані про властивості металу мідь

У природі метал мідь зустрічається дуже часто у вигляді великих самородків, тому люди ще в давні часи з цього металу робили посуд, ювелірні прикраси, військові знаряддя та інші вироби. Метал мідь був присутнім у руді у вигляді карбонатів та оксидів, це давало можливість людям вже 10 тисяч років до нашої ери видобувати метал. На сьогодні дуже рідко можна знайти метал мідь у вигляді самородків (рис.1).



Рисунок 1. Мідний самородок [59]

Також зустрічається метал мідь у мінералах (малахіт, куприт та ін.).

б) Фізичні

Метал мідь має колір від рожевого до червоного. Радіус атома міді дорівнює 0,128 нм. Електропровідність металу мідь менша, ніж у срібла, та дорівнює 55,5-58,0 МСм/м. Плавиться метал мідь при температурі 1083 °С, а кипить – 2657 °С. Важливою фізичною властивістю є густина, яка дорівнює 8,92 г/см³.

З механічних властивостей та фізичних показників слід відмітити такі:

- термічне лінійне розширення дорівнює 0,0000007 одиниць;
- межа міцності, якій мідні вироби відповідають при розтягу;
- твердість за шкалою Бринеля має таке значення – 35 кгс/мм²;
- модуль пружності відповідає 129000 Мп/м².

Важливою ознакою металу мідь є те, що він має магнітні властивості, а це підвищує попит на даний метал при виробництві електротехнічної продукції.

в) Хімічні

Хімічний елемент мідь (Cuprum) Cu – порядковий номер 29, атомна маса – 63,54.

Мідь складається з 2-х стабільних ізотопів з масовими числами 63 (69,1%) та 65 (30,9%). При бомбардуванні нікелю протонами та дейтронами штучно можна отримати радіоактивні ізотопи міді ⁶¹Cu та ⁶⁴Cu. Ці ізотопи застосовуються як мічені атоми.

Метал мідь, перебуваючи в умовах великої вологості повітря та великого вмісту вуглекислого газу, починає активно окиснюватись: на її поверхні утворюється зелена плівка, яка має такий склад: CuCO₃, Cu(OH)₂ та різні сірчані сполуки. Утворюється захисна плівка на поверхні металу, яка захищає метал мідь від руйнування. Більш активно відбувається окиснення, якщо метал нагріти до температури 37,5⁰C, тоді на його поверхні формується оксид міді.

Метал мідь активно реагує з галогенами, але не вступає в реакцію з азотом, вуглецем та воднем при досить високій температурі. При взаємодії з бромоводневою та йодоводневою кислотами утворюються бромід та іодид міді (II) відповідно. Важливою є реакція взаємодії міді з солями заліза. Ця реакція застосовується, щоб зняти напилення мідного шару з різних промислових виробів.

1.2 Функції мікроелементу мідь в організмі

а) Вплив мікроелементу мідь на обмін мікроелементу залізо

Велике значення має мікроелемент мідь для нормалізації функції мікроелементу заліза, який стимулює його до окиснення, засвоєння, а при нестачі мікроелементу заліза різко знижується кількість гемоглобіну в крові.

б) Значення мікроелементу мідь для зменшення вмісту вільних радикалів в організмі людини

У присутності мікроелементу мідь утворюється антиоксидантний фермент – супероксиддисмутаза (SOD), який сприяє ефективному зменшенню вільних радикалів в організмі людини, бо вони можуть руйнувати міжклітинні мембрани, а це, в свою чергу, може спричинити виникнення різних хвороб та старіння організму людини.

в) Залежність нормального розвитку кісткової та сполучної тканин, шкіри від присутності мікроелементу мідь

Мідь є важливим компонентом, який входить до складу ферменту лізілоксидази, що активує синтез колагену, еластину та важливих структурних протеїнів кісткової та сполучної тканин. Другим важливим ферментом є тирозиназа, який перетворює тирозин на меланін – пігмент, що забарвлює шкіру та волосся. Мікроелемент мідь входить до складу меланінового покриття, який захищає нервові клітини.

г) Ознаки дефіциту міді

До ознак дефіциту міді відносяться:

- залізодефіцитна анемія;
- синці, що часто й легко з'являються;
- підвищений рівень холестерину;
- часті застуди;
- випадіння волосся;

- втома і слабкість;
- утруднене дихання і порушення серцевого ритму;
- виразки на шкірі;
- зниження функції щитоподібної залози.

д) Симптоми отруєння міддю

Надмірне споживання міді може стати причиною болю та кольок, блювоти, діареї, ураження печінки. Підвищений рівень міді, особливо при нестачі елементу цинк, може спричинити в організмі людини такі негативні симптоми, як шизофренія, гіпертензія, депресія, безсоння, раннє старіння.

Післяпологова депресія також може бути наслідком високого рівня мікроелементу мідь. Це відбувається внаслідок того, що під час вагітності мікроелемент мідь накопичується в організмі у подвійній дозі та потрібно до трьох місяців, щоб знизити її рівень до норми.

Оскільки надлишок міді виділяється з жовчі, отруєння може трапитися у пацієнтів з порушеннями роботи печінки та іншими захворюваннями, які пов'язанні зі зниженою функцією виділення жовчі.

Токсичний ефект від підвищеного рівня міді в тканинах спостерігається у пацієнтів з хворобою Вільсона, генетичним розладом здатності акумулювати мідь у різних органах, що призводить до порушення синтезу білка для перенесення мікроелементу мідь в кров.

е) Захворювання, при яких необхідно призначення мікроелементу мідь

До таких захворювань відносяться:

- алергія;
- анемія;
- облісіння;
- хвороби серця;
- ВІЛ / СНІД;
- гіпотиреоз;
- лейкемія;

- остеопороз;
- парадонтоз;
- ревматоїдний артрит;
- виразка шлунка.

є) Біологічна роль міді в організмі

Вже сотні років тому лікарі та дослідники під час своїх спостережень з'ясували важливу роль міді для живих організмів. Сучасні вчені підтвердили важливе значення мікроелементу мідь для життєвоважливих циклів організму людини:

- кровотворення;
- транспорт кисню;
- функція печінки, нирок, легенів, головного мозку;
- утворення гормонів;
- дієздатність ферментів;
- формування імунного захисту.

Завдяки мікроелементу мідь в організмі людини синтезуються ферменти, які відіграють важливу роль. Мідьвмісна тирозиназа запускає та прискорює процес утворення меланіну – пігменту шкіри, волосся, райдужної оболонки очей. Меланін виконує бар'єрну функцію, захищаючи організм від негативної дії ультрафіолету. Ферменти, що забезпечують перенесення кисню в крові, також містять іони міді. Сполуки мікроелементу мідь є незамінними для зниження ризику розвитку аутоімунних захворювань, а також підвищення опірності організму інфекціям. Сполуки міді, самі по собі, мають дезінфікуючі властивості щодо бактерій, вірусів і грибової інфекції.

Іони металу мідь допомагають організму:

- посилити дію антибіотиків;
- засвоїти аскорбінову кислоту;
- підвищити загальний опір.

Без мікроелементу мідь неможливий процес засвоєння іонів заліза кишківником, а також їх транспорт у кістковий мозок, прискорення утворення еритроцитів. Для утворення еластину та колагену необхідні іони міді, які надають міцність кісткам, шкірі та білковому каркасу судин. Для формування нервових волокон, працездатності м'язової системи дуже велику роль відіграє мікроелемент мідь. Негативний вплив міді на синтез жіночих статевих гормонів, інсуліну, появу захворювання щитоподібної залози обумовлені недостатністю мікроелементу мідь. Утворення ерозії, запальних процесів та гальмування виділення травних ферментів відбувається також при нестачі міді. Забезпечивши необхідний баланс мікроелементу мідь в організмі, можливо знизити ступінь захворювання опорно-рухового апарату.

ж) Симптоми та причини, які призводять до дисбалансу мікроелементу мідь

Багато продуктів харчування мають малу кількість мікроелементу мідь, це є причиною негативних фізичних та психічних розладів (рис.2).



Рисунок 2. Найбільш поширені продукти харчування, які можуть мати мікроелемент мідь [65]

Тому велику увагу треба приділяти вибору продуктів харчування, особливо для дітей першого року життя. Дефіцит мідьвмісних ферментів може бути спадковим, який спричиняє значне порушення балансу мікроелементу мідь. Причиною також можуть бути запальні захворювання шлунково-кишкового тракту, нирок, печінки, які заважають засвоюватися міді. На нестачу іонів міді в організмі людини також впливає довготривале застосування гормональних та знижуючих артеріальний тиск лікарських засобів.

1.3 Фармакологічні властивості

Важлива незамінна дія мікроелементу мідь для організму людини, оскільки він із залізом бере участь у біосинтезі гемоглобіну. При нестачі гемоглобіну може виникнути таке тяжке захворювання, як анемія. Слід відмітити, що мікроелемент мідь входить до складу ферменту цитохром-оксидази, який впливає на процес формування енергії в клітинах організму людини. Мікроелемент мідь має досить значні протизапальні та антисептичні властивості, а також регулює обмін катехоламінів, серотоніну, тирозину, меланіну, що сприяє підвищенню активності інсуліну, повній утилізації вуглеводів.

Мікроелемент мідь бере активну участь у формуванні будови білків сполучної тканини – колагену та еластину, які є важливими структурними компонентами кісткової і хрящової тканин, шкіри, легенів, стінок кровоносних судин. Тому, дефіцит мікроелементу мідь може спричинити формування аневризми аорти й судин головного мозку. З цієї ж причини нестача мікроелементу мідь призводить до демінералізації кісткової тканини й остеопорозу. Мідь бере участь в утворенні мієлінових оболонок нервів, а при їхній дегенерації може виникнути розсіяний склероз та інші порушення нервової системи. Також він допомагає серцю нормально функціонувати, контролює рівні холестерину, цукру та сечової кислоти, зміцнює кісткову тканину, збільшує вироблення червоних і білих клітин крові, підтримує імунну функцію, допомагає нормальному зростанню малих дітей і є головним засобом

лікування ревматоїдного артриту. Важливо відмітити, що як і дефіцит міді, так і її надлишок можуть збільшити активність вільних радикалів, що може підвищити ризик виникнення хвороб серця та інших хронічних захворювань. Наводимо приклад: 7 мг аспарагінату міді (у хелатній формі містить 2 мг міді). Показання до застосування: серцево-судинні захворювання, хвороби органів травлення, хвороби ендокринної системи (діабет), захворювання кістково-суглобової системи, інші захворювання (радіаційні ураження, рак, судоми), зміцнення імунітету, поліпшення загоєння ран, сприяння росту дітей. Форма випуску: таблетки 80 мг. Спосіб застосування та дози: по 1 таблетці в день під час прийому їжі. Запобіжні заходи при прийомі: не рекомендується застосовувати при тяжкій нирковій недостатності та одночасно з антибіотиками.

1.4 Медико-біологічне значення міді

Мікроелемент мідь є найбільш важливим та незамінним мікроелементом. В організмі дорослої людини знаходиться 1,57-3,14 ммоль міді, при цьому половина цієї кількості знаходиться у м'язах та кістках, ще 10% – у тканинах та печінці. Треба відмітити, що важливу роль в обміні мікроелементу мідь в організмі людини відіграє печінка. Мідь бере активну участь у біохімічних процесах, особливо в реакціях окиснення субстратів молекулярним киснем. У багатьох білків-ферментів може знаходитися більше, ніж чотири іони міді. Найбільш важливим з них є церулоплазмін (ЦП). Мікроелемент мідь знаходиться у багатьох ферментах організму людини. Мідь у сироватці крові знаходиться у зв'язаній формі з ЦП – 95% та альбуміном – 5%. Мідь має протизапальні властивості, зменшує кількість аутоімунних хвороб, таких як ревматоїдний артрит. Нестача міді відображається на ліпідному складі плазми крові: підвищується кількість холестерину, тригліцеридів та фосфоліпідів унаслідок пригнічення ліпопротеїнліпази, при нестачі ферменту цей процес порушується, що спричиняє гіперхолістеринемію.

Мідь у крові визначається при захворюваннях: ревматоїдний артрит, лейкози, анемії, емфізема легень.

Щоб перевірити працездатність таких органів, як органи шлунково-кишкового тракту, печінки, головного мозку, нирок, необхідно визначити кількість мікроелементу в крові.

Існують норми для: чоловіків – 10,99-21,98 мкмоль/л; жінок – 12,56-24,34 мкмоль/л; вагітних – 18,53-47,41 мкмоль/л.

Підвищення норми міді у крові спостерігається при таких захворюваннях: ревматизм, бронхіальна астма, захворювання нирок, печінки, інфаркт міокарда, злоякісні утворення крові (лейкози, гемохроматози та інші), мідна лихоманка, отруєння препаратами, що містять мідь.

Зниження норми мікроелементу мідь у крові спостерігається при захворюваннях: Менкеса з тяжкими ураженнями ЦНС, синдромі Марфана (аномалія скелета, еластичних та колагенових волокон), хворобі Вільсона-Коновалова (розм'якшення головного мозку, цироз печінки), мідь-дефіцитних захворюваннях кісткового скелета, суглобів та анемії.

Нестача мікроелементу мідь в організмі людини призводить до виникнення низки захворювань: анемія, синдром кучерявого волосся, при цьому виникає слабоумство, підвищена чутливість до інфекцій, рання смертність дітей, зниження еластичності судин. Також знижується рівень міді у сироватці крові та печінці, але в еритроцитах він зберігається в нормі, знижується кількість ЦПІ у крові. Норма мікроелементу мідь в крові: вільна мідь – 1,6-2,4 мкмоль/л; загальна мідь – 10-22 мкмоль/л. Норма міді за добу в сечі: 0,3-0,8 мкмоль/г тканини печінки. Вміст мікроелементу мідь в організмі дорослої людини становить до 1,57-3,14 мкмоль, при цьому 50% припадає на м'язи та кістки, 10% – на печінку. Потреба людини в мікроелементі мідь за добу – 1-2 мг. Надлишок мікроелементу мідь в організмі людини є причиною дефіциту цинку та молібдену.

Глава 2. Географія міді та її видобуток

2.1 Знаходження металу мідь у природі

Мідь знаходиться у вигляді самородків, а також у вигляді різних сполук. Частіше зустрічається мідь у вигляді сульфідів, які утворились з гірських порід. Назву елемента – Cuprum співвідносять з назвою острова Кіпр (Cyperus), який був найбільшим місцем у Європі з виробництва міді. Багато віків можна було зустріти мідь у вигляді сірчатих сполук - халькопіриту та халькозину, тому що мідь має хімічну спорідненість із сіркою. Встановлено існування 250 мінералів міді, але у промисловості застосовується лише 20.

Існують руди, які часто застосовуються у металургійній промисловості:

- халькозин - Cu_2S , який містить 79,8% міді;
- халькопірит - CuFeS_2 , в якому знаходиться 30% міді (рис. 3).



Рисунок 3. Халькопірит [59]

Ця руда становить майже 50% всіх родовищ міді;

- борніт - Cu_5FeS_4 , містить від 52 до 65% міді;
- ковелін - CuS , містить 64% міді.

Руди за промислово-геологічними параметрами та місцем народження міді можуть бути:

- стратиформними, які включають сланці і пісковики;
- колчеданні, до яких належить самородна та жильна мідь;
- гідротермальні;
- магматичні, які належать до мідно-нікелевого типу;
- карбонатні, до них належать залізомідні та карбонові руди.

2.2 Запаси металеві руди міді в різних країнах

65% руди знаходиться на території Північної та Південної Америки. Найбільші запаси мідної руди знаходяться в Чилі, близько 20% світового запасу, у США – 12,7%, а також в інших країнах, що яскраво видно в табл. 1 та на рис. 4.

Таблиця 1

Видобуток міді у світі [57]

Країна	Видобуток руди (млн. т)	Запаси (млн. т)
Чилі	5,38	140
США	1,16	35
Перу	1	30
Індонезія	0,8	35
Австралія	0,85	24
Росія	0,84	20
Китай	0,62	26
Світ	14,49	467

2.3 Видобуток мідної руди

Відкритий спосіб застосовується, якщо мідна руда знаходиться близько до земної поверхні. Глибина поверхні становить 150-300 м. Підземний метод дає змогу видобувати руду з глибини 500 м, а іноді з 800-1000 м.

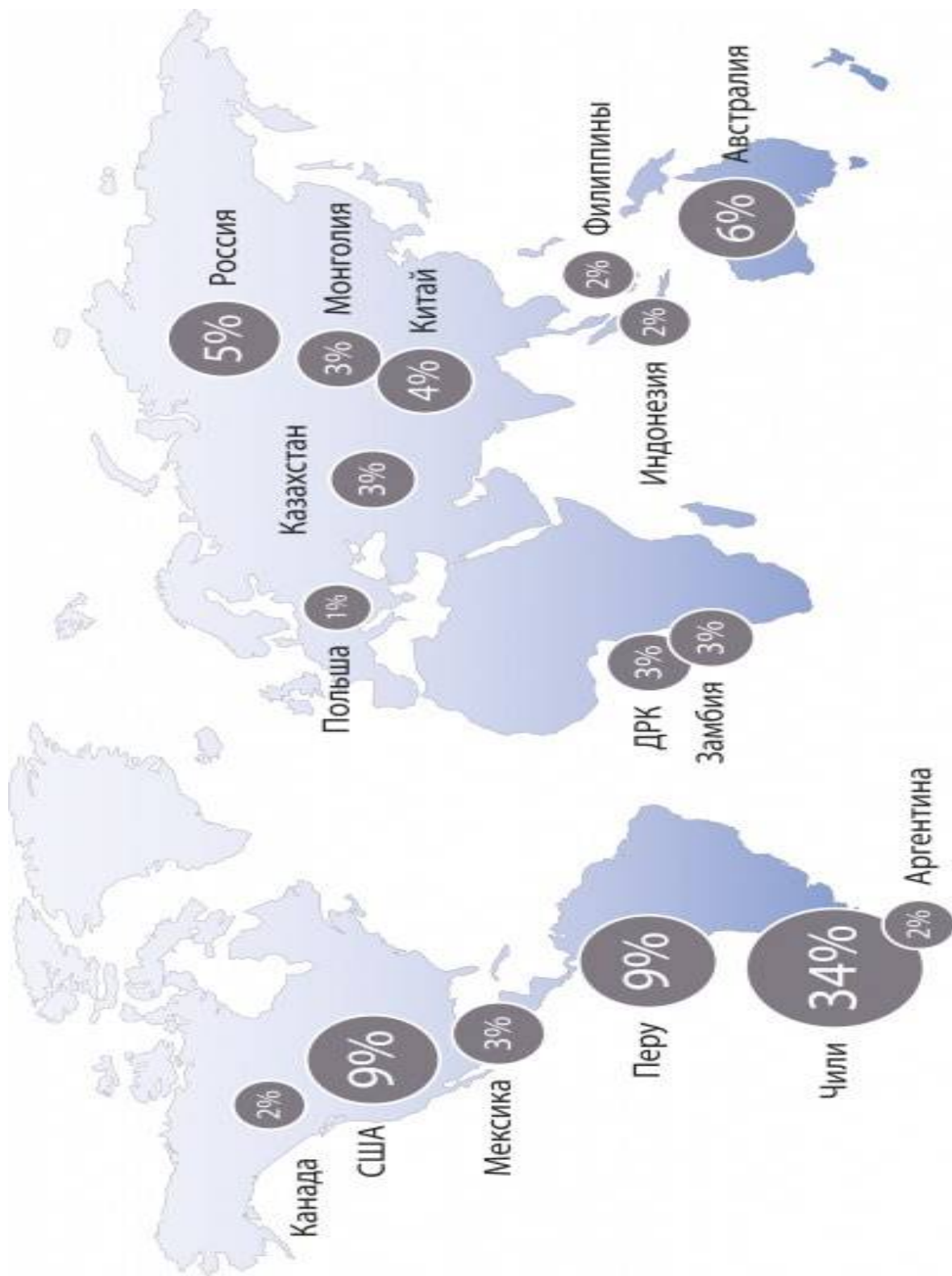


Рисунок 4. Знаходження руди міді в різних країнах світу [63]

Глава 3. Застосування міді

3.1 У продуктах харчування

Мікроелемент мідь необхідний організму для виконання деяких функцій: утворення кісткової та сполучної тканин, вироблення специфічних ферментів. Знаходиться мідь у всіх тканинах організму, але найбільша її кількість міститься в печінці, значно менше – у мозку, серці, нирках і м'язах. Організм людини містить 75-100 мг мікроелементу мідь.

Скільки потрібно міді людині?

- до 3 років – 0,1 мг;
- 4-8 років – 0,1 мг;
- 9-13 років – 0,5 мг;
- 14-18 років – 0,8 мг;
- 19 років і старше: 0,9 – 1,0 мг;
- вагітним – 1 мг;
- годувальницям – 1 мг.

На рис. 5 наведено важливі продукти харчування, які містять мікроелемент мідь.



Рисунок. 5 Важливі продукти харчування, які містять мікроелемент мідь [65]

Печінка теляча – найцінніший продукт харчування, оскільки вона має безліч вітамінів та мінералів. У 100 г телячої печінки міститься 15 мг міді, що у 15 разів більше, ніж денна норма (рис.6). Залежно від виду та свіжості устриці містять від 1 до 8 мг міді на 100 г продукту, що забезпечує до 100–800% денної норми (рис.7). Мікроелемент мідь також знаходиться в кунжуті та тахіні (рис.8). У 100 г висушеного кунжутного насіння міститься більше 4 мг міді.



Рисунок 6. Печінковий паштет [65]



Рисунок 7. Устриці [65]



Рисунок 8. Насіння кунжута [65]

Багатим на мікроелемент мідь є темний шоколад (рис.9).



Рисунок 9. Шоколад і какао [65]

Невеликий шматочок шоколаду може на 10% забезпечити організм людини міддю, а 100 г порошку какао – трьома добовими нормами міді.

Насіння та горіхи також багаті на мікроелемент мідь (рис.10).



Рисунок 10. Насіння та горіхи [65]

У 100 г різних горіхів міститься наступна кількість мікроелементу мідь: фундук – 1,7 мг; волоські горіхи – 1,56 мг; кедрові горішки – 1,3 мг; арахіс – 1,28 мг; мигдаль – 1,1 мг.

Необхідно відмітити, що в різних продуктах моря також наявний мікроелемент мідь. Так, у 100 г кальмарів та омарів міститься 1,9 мг, це дводенна норма міді (рис.11).



Рисунок 11. Кальмари [65]

Важливе значення для поповнення запасу мікроелементу мідь в організмі людини має насіння соняшника (рис.12).



Рисунок 12. Насіння соняшника [65]

У 100 г такого насіння міститься 1,8 мг мікроелементу мідь, або 180 % добової норми.

Насіння гарбуза має достатню кількість мідь: 1,4 мг у 100 г насіння (рис.13).



Рисунок 13. Насіння гарбуза [65]

Знаходиться мікроелемент мідь також у приправах та спеціях (рис.14).



Рисунок 14. Спеції та приправи [65]

У 100 г різних приправ містяться такі кількості мікроелементу мідь:

- в'ялені помідори – 1,4 мг;
- базилік – 1,4 мг;
- орегано – 0,96 мг;
- петрушка – 0,65 мг.

Також мікроелемент мідь знаходиться в таких овочах: спаржа, печериці, зелень ріпи, патока, шпинат, капуста, баклажани, помідори, зелений горошок, часник, буряк, кріп, маслини, соєві боби, креветки, ананас, малина, сочевиця, квасоля, імбир, чорний перець.

Харчові продукти рослинного походження є основними продуктами, які містять мідь: гречана крупа має 50 мг/кг, зерна вівса – до 20 мг/кг та інші. Токсична доза міді для людини – 200-250 мг/добу.

При нестачі міді виникають такі патології: анемія, лейкоцитопенія, тромбоцитопенія, порушення пігментації шкіри, порушення формування скелета, затримка росту, артрити, артрози, зниження ваги, відсутність апетиту, атеросклероз, мієлонеуропатія.

3.2 В косметології

Виявлено, що дефіцит міді зменшує швидкість відновлення шкірних покривів та загоєння ран, тому всі процеси відновлення залежать від мідьзберігаючих білків. Вільні радикали, що утворюються в процесі будь-якої запальної реакції, інактивують мідь та блокують запуск матриксних металопротеїназ, які руйнують колаген. Позаклітинний простір нейтралізує вільні радикали мідьзберігаючим церулоплазміном. Дуже важливим у косметології є мідьзберігаючий фермент лізілоксидаза, який забезпечує правильне утворення молекул колагену та еластину і, таким способом, посилює механічну щільність фібрил.

Лізінооксидаза каталізує перетворення лізину (амінокислоти в складі колагену та еластину) у його альдегідну форму – алізін.

Таким чином, при перетворенні шифрованих основ формуються міцні колагенові фібрили та пружні еластичні волокна. Має місце також неефективний, повільний рух міді у місця, де вона дуже потрібна. Головний переносник міді в організмі – ЦП. Тому в наш час усе більше уваги приділяється способам доставки міді безпосередньо у необхідні місця. Відкрито мідьзберігаючий трипептид, який складається з міді та трьох амінокислот – гліцину, гістидину та лізину. Цей пептид виконує важливу функцію головного переносника міді у позаклітинному матриксі.

Таким чином, застосування міді, яка зберігає пептид, дозволяє досягати значних омолоджуючих ефектів: потовщення епідермісу та дерми, відновлення структури еластичних та колагенових волокон, підвищення еластичності шкіри, швидке загоєння пошкоджень, відновлення капілярної сітки.

Крім того, дефіцит міді супроводжує вітиліго, який виникає при нестачі іонів міді. При депігментації шкіри відбувається руйнування меланоцитів шкіри, які виробляють пігмент меланін. Субстратам до відбудови меланіну є амінокислота L-тирозин. Для окиснення тирозину необхідний фермент тирозиназа, активований іонами міді.

Важливе фізіологічне значення має застосування комплексних сполук для внутрішнього застосування, які знаходяться в співвідношенні цинк:мідь (8:1).

Дефіцит міді також може призвести до багатьох захворювань: остеопороз, порушення серцевого ритму, аневризми судинної стінки, гіперліпідемія, гіпотиреоз, а також до посивіння волосся.

Вироблення енкефалінів «гормонів щастя» залежить від кількості мікроелементу мідь в крові.

Мідь у косметиці застосовується у вигляді пептидів солей (глюконату, хлориду та інших). Солі міді в косметиці мають антибактеріальну дію і особливо підходять для жирної шкіри, тому що мікроелемент мідь схожий за властивостями з мікроелементом срібла, тобто вбиває мікроби (рис.15).



Рисунок 15. Пептиди міді для омолодження шкіри [66]

При поєднанні з цинком і марганцем у активному комплексі глюконат міді тонізує шкіру і надає їй енергії, пробуджує її. Тому його рекомендують використовувати в енергетиках для шкіри, здатних її освіжити.

Існує сіль міді – піроглютамат міді, яка має антимікробні властивості, зменшує виділення шкірного жиру, зволожує шкіру і використовується

переважно в косметиці для жирного типу шкіри, у чистому вигляді або в комбінації з цинком і марганцем – для захисту шкіри від стресів.

Щоб надати крему або гелю в косметиці чистого або небесно-блакитного кольору та естетичних властивостей, необхідна висока концентрація солей міді.

Косметика з солями міді:

- маски зволожуючі та мінеральні, які містять мідь, цинк, марганець, магній;
- гіалуроновий гель для жирної та проблемної шкіри з глюконатом міді;
- зволожуючий крем-сорбет для жирної шкіри зі зволожуючими амінокислотами та водоростями;
- спреї-санітайзер для рук, який містить мідь;
- міцелярна вода, яка містить сульфат міді та цинку для зменшення вироблення шкірного жиру.

При цьому мідь є активним металом, але не впливає на синтез колагену й еластину в шкірі. Щоб мідь була активною, її необхідно зв'язати з пептидом, який буде ефективно переносити мідь між клітинами шкіри.

Необхідно відмітити, що пептиди міді активно діють при загоюванні шкіри та збільшують синтез колагену, а також мають протизапальні властивості.

Пептиди міді першого покоління.

У людській сироватці виявлено пептид міді, який допоміг виділити деякі амінокислоти гліцил-L-гістидил-L-лізин (GHK), які можуть зв'язувати молекули міді. У такий спосіб з'явився особливий мідний пептид Glycyl-L-histidyl-L-lysine-Copper II (GHK-Cu).

Велику роль у застосуванні міді в косметичному виробництві відіграв вчений, біохімік, доктор Лорен Пікард, який отримав патент на пептиди міді та створив косметику SkinBio.

Лікар Анна Марголіна опублікувала книгу про пептиди міді в косметиці для обличчя та волосся, в якій наведено багато досліджень впливу пептидів на шкіру та її оновлення, що полягає в:

- ремоделюванні шкіри, тобто видаленні старих білків та клітин з поверхні шкіри, видаленні пігментних і вікових плям, розтяжок;
- заміні пошкодженого колагену й еластину на новий;
- відновленні еластичності шкіри й зменшенні зморшок;
- збільшенні синтезу нового колагену, еластину, протеогліканів і глікозаміногліканів;
- зменшенні рубців і шрамів, прискоренні загоєння шкіри без утворення рубців;
- поліпшенні еластичності в'ялої шкіри, щільності й пружності;
- зменшенні фотопшкодження шкіри.

Цікавим є питання впливу пептидів міді на синтез колагену. Ще в 1988 році дослідники виявили, що пептиди міді посилюють синтез колагену у фібропластах. Багато досліджень показали, що пептиди міді більш значно стимулюють синтез колагену, ніж третиноїн та вітамін С.

Після одного місяця їх застосування був підвищений синтез колагену у 70% осіб з використанням пептидів міді. На 50% підвищився синтез колагену у людей, які застосовували вітамін С, та на 40% у людей, які використовували ретиноєву кислоту.

Мікроелемент мідь впливає на стимуляцію еластину і колагену III типу, кількість яких зменшується з віком. Хоча точні механізми невідомі, але мідь бере участь в утворенні ферменту SOD, який є антиоксидантом шкірі та має протизапальну дію. Також важливе значення має мідь для ферменту лізілоксидази, яка бере участь у зшиванні колагену й еластину, можливо цим і пояснюється збільшення синтезу колагену в шкірі.

Треба відзначити, що мідні пептиди більш ефективні, ніж ретиноїди (третиноїн) або вітамін С. Незважаючи на те, що пептиди міді більш ефективні в стимулюванні синтезу проколагену, вони не покращують текстуру шкіри (так, як це роблять ретиноїди і вітамін С). З огляду на те, що пептиди міді не дуже ефективно інгібують металопротеїназу матриксу, дерматолог Патрісія Векслер

рекомендує третиноїн та вітамін С, як ефективні інгібітори матричних металопротеїназ, які інгібують ензими, що руйнують колаген у шкірі.

Пептиди міді в чистому вигляді (рис.16) підійдуть для відновлення шкіри, що в'яне, яка втратила тонус і пружність, а також для її загоєння після операцій, ран і опіків. Для омолоджуючої косметики необхідно поєднувати пептиди міді з ретиноїдами та антиоксидантами, а також з іншими пептидами та активними компонентами.

Поряд з пептидами міді першого покоління з'явилися оновлені пептиди міді другого покоління, які мають різні структури пептидів. Це можуть бути: Copper Tripeptide-1, Prezatide Copper Acetate, Alanine/Histidine/Lysine Polypeptide Copper HCl і АНК copper.



Рисунок 16. Пептиди міді у чистому вигляді [66].

Дерматолог Джошуа Зейчер використовує пептиди міді після операційної пластики обличчя, щоб прискорити відновлення шкіри. Пептиди міді позитивно впливають на синтез колагену та еластину, які підтримують пружність шкіри та посилюють вироблення гіалуронової кислоти, яка відповідає за тургор, гладкість шкіри.

Необхідно відмітити, що на відміну від інших важких металів, таких як срібло, ризик токсичності від щоденного використання міді дуже невеликий.

Надмірне використання міді може збільшити рівень вільної міді у шкірі та викликати підвищений вміст вільних радикалів у ній.

Пептиди міді використовують у сироватці для шкіри голови, яка вирішує проблему випадіння волосся, тому що впливають безпосередньо на фолікули. Мідні пептиди можуть зупинити випадання волосся до хіміотерапії або після неї.

Пептиди міді стимулюють синтез колагену у волосяному фолікулі та знімають мікрозапалення в шкірі голови, що позитивно впливає на густоту волосся й об'єм. Результати лікування можна помітити вже через 2 тижні.

Промисловість випускає сироватку для шкіри голови, що містить пептиди міді для волосся (Pura D'or, Hair Loss Prevention Therapy Energizing Scalp Serum), а також сироватку для росту вій і брів.

Необхідно відмітити, що мідь успішно діє разом з цинком та вітаміном С, щоб посилити формування еластину й колагену.

Дослідження показали, що при застосуванні препаратів міді відбувається скорочення на 34% поверхневих зморшок протягом 5-ти тижнів. Препарати міді сприяють виробленню мелатоніну, пігменту, що забезпечує колір нашій шкірі та волоссю. Тому, для профілактики посивіння волосся, у вітаміни для волосся й шкіри додають препарати міді:

- вітаміни для шкіри, волосся і нігтів Solgar, Skin, Nails & Hair, Advanced MSM Formula, 120 Tablets;
- вітамінний комплекс для волосся Country Life, Maxi Hair Plus, 120 вегетаріанських капсул;
- формула з кератином для волосся Nature's Bounty, Optimal Solutions, Healthy Aging Keratin Formula, 50 Capsules з цинком, міддю, що містить ресвератрол і біотин. Запатентований кератин Cynatine HNS Keratin використовується для зміцнення волосся та запобігання їх стоншування, мідь – для профілактики посивіння;

- морський колаген Neocell, Marine Collagen, 120 Capsules з магнієм, цинком, вітаміном С, міддю і гіалуроновою кислотою;

- добавка для проблемної шкіри з акне FutureBiotics, АкнеАдванс з цинком, міддю, екстрактом лопуха, конюшиною та щавлем іншими добавками, що зменшують запалення шкіри.

Клінічні дослідження показали, що через місяць прийому АкнеАдванс запалення на обличчі зменшуються на 71%, а через 2 місяці – на 95%.

3.3 У препаратах для садівництва

Відомо, що велика кількість робітників сільського господарства страждає від надмірного застосування добрив та пестицидів. Тому, щоб позбутись цих негативних явищ, розпочали застосовувати препарати міді, бо вони покращують якість ґрунту, посилюють ріст та аромат рослин, зміцнюють їх. У 50-ті роки люди захоплювались використанням хімічних добрив та обприскувачів для підвищення урожайності культур. Сьогодні скрізь спостерігаємо негативні наслідки цього як для людини, так і для природи.

Вчений Віктор Шауберг ще на початку ХХ сторіччя попереджав про катастрофічні явища, тому були запропоновані садові та сільськогосподарські інструменти з міді. Він застосував для цього цинково-мідний сплав, який мав 92% міді. Сплав був придатний для садових та сільських робіт, він поліпшував якість ґрунту.

Глава 4. Важливі природні мінерали міді

4.1 Малахіт – мінерал міді

а) Малахітова історія

У всьому світі камінь малахіт (мідна руда) застосовували як виробничий матеріал (рис.17).



Рисунок 17. Мінерал малахіт [51]

Одним з варіантів перекладу з грецької мови слова «малахіт» є «м'який» або «трава» через схожість з травою зеленого кольору (рис.18).



Рисунок 18. Малахіт зеленого кольору мав назву «мальва» або «трава» [51]

Відомо, що перші жіночі тіні для повік були зелені, їх вперше почали застосовувати в Єгипті, для цього мінерал малахіт розтирали у пудру з невеликою кількістю тугоплавкого жиру, який наносили на віки та шкіру обличчя.

В античні часи малахіт дуже широко застосовували. Римляни різали з малахіту ювелірні вироби, тому що цей камінь вважався охоронцем спокою.

б) Фізико-хімічні властивості

Малахіт – продукт взаємодії мінералізованих ґрунтових вод з мідними рудами. Залежно від концентрації та складу мідної руди малахіти могли приймати різні форми. Основним компонентом малахіту є дигідроксокарбонат міді (II) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$.

Малахіт – мінерал з різною мірою прозорості, знаходиться у малахітовій руді, яка утворюється при тривалій взаємодії міднокарбонатових гірських порід. Показник його твердості низький. Твердість за шкалою Мооса у малахіту становить від 3,5 до 4 з можливих 10 балів. Однією з важливих хімічних властивостей мінералу малахіт є те, що при взаємодії з аміаком він набуває синього забарвлення. Якщо поверхня мінералу малахіт посиніла, то це свідчить про те, що він є справжнім. Необхідно відмітити, що важливою властивістю мінералу малахіт є те, що він пластичний та легкий в обробці, але дуже вразливий до дії навколишнього середовища. Кристали малахіту мають призматичну, голчасту або пластичну форму (рис. 19, 20). Розчиняються вони у будь-якій кислоті та при цьому виділяються вуглекислі сполуки. Мінерал $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ містить оксид міді (70%), H_2O (20%) та вуглекислі сполуки (8%). Сам мінерал утворюється при взаємодії сульфатів міді, карбонатів міді та води. Якщо малахіт має коричневий колір, то це підробка мінералу. Червоно-коричневі краплі свідчать про те, що у мінералі малахіт присутні хризоколи або куприт.



Рисунок 19. Фігурний малахіт [51]



Рисунок 20. Кристали малахіту, які мають гольчату форму [51]

Малахіт буває двох видів: «бірюзовий» та «плісовий».

Бірюзовий малахіт найбільш цінний, має колір від блакитно-смарагдового до бірюзового (рис.21).



Рисунок 21. Бірюзовий малахіт [51]

Деякий час були популярні малахітові вироби у формі сокир, ножів, дзеркал, жезлів – виявилось, що у них знаходиться потужна енергія каменю (рис.22).



Рисунок 22. Сокира з малахітовою рукояткою [55]

Плісовий малахіт має більш темний колір. Для ювелірних прикрас застосовується переважно тільки бірюзовий малахіт. Але до різновидів мінералу малахіт належить також вид мінералу, який має інші сполуки: азурит або «синій» малахіт та азурмалахіт (рис.23).



Рисунок 23. «Синій» малахіт [53]

в) Місцезнаходження

Видобуток малахіту проводяться у багатьох країнах світу. Родовища малахіту знаходиться у США, Румунії, Австралії, Чилі, Зімбабве, Намібії, Казахстані.

Залежно від домішок зустрічаються такі види малахіту:

- аурихальцит – це суміш, яка містить цинку вдвічі більше, ніж міді. Колір каменю може бути від світло-зеленого до ніжно- блакитного;
- куприт – має 90% міді. Колір каменю може бути червоний, рожевий, а також сірий;
- псевдомалахіт – переважно це фосфат міді, який має темно-зелений колір. Часто застосовується як замітник натурального малахіту;
- хризосола – це вид суміші, який має матовий колір.

г) **Натуральний та синтетичний малахіт**

Синтетичний малахіт виготовляють шляхом пресування малахітових крихт. Він не має ні кольору, ні характерного візерунка. Такий вигляд малахіту цікавить населення через те, що він має низьку ціну та легко виробляється. Натуральний малахіт зустрічається рідко, бо він більш дорогий, ніж синтетичний.

Сучасні літотерапевти приписували малахіту властивість поліпшувати зір та увагу. Також камінь малахіт позитивно впливає на лікування панкреатиту, бронхіту, захворювань шлунка, навіть колітів. Світло-зелені камені малахіту допомагають лікувати серцево-судинні захворювання, якщо носити кулон з малахітом у районі грудей або великий перстень на лівій руці (рис.24).



Рисунок 24. Перстень з малахітом [49]

Бактерицидні властивості малахіту були застосовані лікарями для боротьби зі шкірними захворюваннями.

Астрологи рекомендували носити малахітові прикраси представникам всіх знаків зодіаку, тому що вважали, що вони могли чинити позитивну дію.

д) Лікувальні властивості

Малахітові браслети, каблучки та намисто, які носить людина та має з ними контакт, допомагають поповнити дефіцит міді в організмі (рис.25).



Рисунок 25. Малахітові кільця та буси [59]

Рекомендують носити малахітове намисто для посилення росту волосся, а також для зменшення нападів бронхіальної астми. Але треба обережати малахіт від взаємодії з хімічно активними рідинами, тому що це може мати негативні наслідки для малахітових ювелірних прикрас.

е) Магічні властивості

Вважається, що малахіт темно-зеленого кольору посилює духовні сили власника (рис.26). Малахітові ювелірні прикраси захищають дітей від дії чорної магії та чаклунства.

Мінерал малахіт також сприяє швидкому росту дитини, зменшує біль у шлунку, лікує захворювання. Камінь малахіт є травневим каменем. У цьому місяці він набирає магічної сили. Тому, хто страждає від безсоння, депресії та страхів, носить у травні прикраси кожен день.



Рисунок 26. Малахіт темно-зеленого коліру [53]

Малахіт завжди вважався каменем лікарів та вчених, який мав велику енергетичну дію. Тому таким людям астрологи рекомендували завжди мати на робочому столі вироби з малахіту.

Яскрава зелень малахіту може конкурувати тільки зі смарагдом. Було встановлено, що вагітні жінки, які носили малахітові вироби у вигляді сердець, народжували здорових та фізично міцних немовлят.

Малахіт – це камінь, який чудово поєднується з будь-яким іншим металом, який застосовують для виготовлення ювелірних прикрас. Навіть такий камінь, як нефрит, не може конкурувати з малахітом. Важливою рисою, завдяки якій мінерал малахіт має світове значення, є сильні магічні та лікувальні властивості.

З давніх часів виготовляли дитячі амулети. Діти носили їх на шиї, щоб захиститися від хвороб та різних небезпек. Шматочки малахіту прикріплювали до дитячих колисок; щоб відганяти злих духів, підвішували малахітові обереги, тому малюки міцно та спокійно спали.

Також вважали, що малахіт оберігає від падіння з висоти, тому такі амулети бачили у вершників. Мінерал малахіт міг передвіщати біду, якщо напередодні він розколовся на шматки.

є) Ювелірні вироби з мінералу малахіт

Сережки та інші ювелірні вироби (рис.27) з малахітом, як у сріблі, так і в золоті, дарують кожній жінці радощі.



Рисунок 27. Ювелірні вироби з мінералу малахіт [59]

Відомо, що мінерал малахіт застосовували як оздоблювальний матеріал будинків, палаців та інших споруд (рис.28).



Рисунок 28. Малахіт як оздоблювальний матеріал для палаців [53]

Також з малахіту виготовляли великі розкішні вази (рис.29).



Рисунок 29. Вази з малахіту [59]

Особливо цінується малахіт з тонкими концентричними кільцями (рис.30).

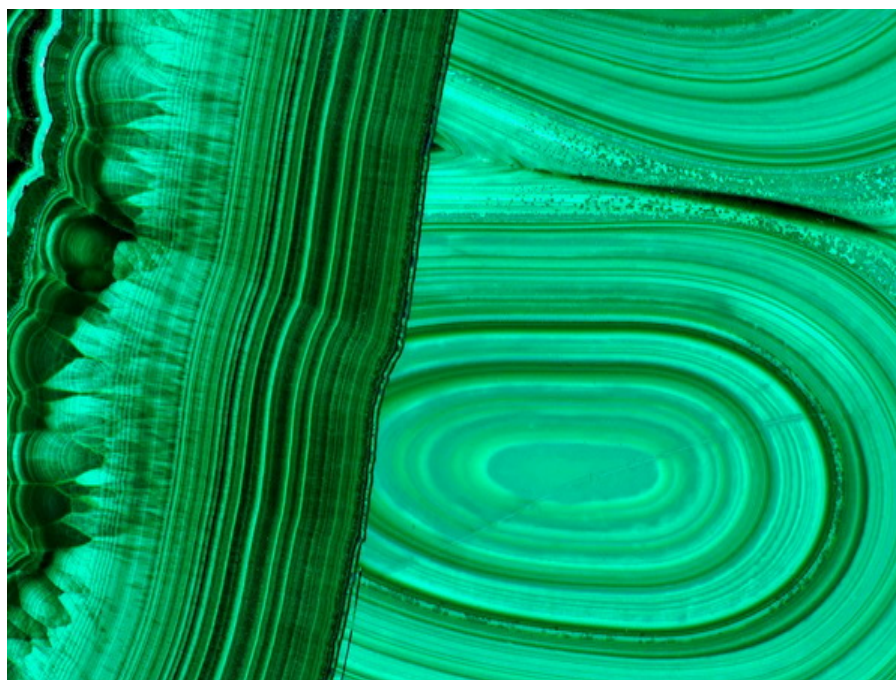


Рисунок 30. Мінерал малахіт з тонкими концентричними кільцями [53]

Такий мінерал – міцний та добре обробляється, що дає змогу виготовляти ювелірні вироби на високому рівні.

4.2 Азурит

а) Азуритова історія

Азурит від французького «azur» – блакить, та від перського «lazard» – блакитний, також називали мідною блакиттю або гірською синню. Азурит є мідною рудою, за хімічним складом це основний карбонат міді (II).

Азурит – камінь світло-блакитного або блакитного кольору з гладкими гранями (рис. 31).



Рисунок 31. Мінерал азурит світло-блакитного або блакитного кольору [48]

Назву було введено мінералогом Француа Бедо у 1824 році. Дуже часто мінерал азурит плутають з лазуритом, але він відрізняється глибиною синього кольору. Лазурит має назву «гірська синь» та «мідна блакить», бо у складі мінералу є мідь, яка надає йому синього кольору.

б) Фізико-хімічні властивості мінералу азурит

Формула мінералу – $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, він має блакитний, синій або фіолетовий колір. Ювелірні вироби практично не зустрічаються через велику крихкість каменю та нестійке забарвлення.

в) Місцезнаходження

Найбільші міста знаходження мінералу азурит знаходяться у Чилі, Мексиці, США, Австралії, Франції, Німеччині, Казахстані, Африці, Марокко.

г) Натуральний та синтетичний мінерал

Мінерал азурит у розрізі легко відрізнити від інших мінералів, оскільки він має яскравий блакитний колір та активно реагує з соляною кислотою.

д) Лікувальні властивості

За твердженням літотерапевтів, азурит може чинити лікувальну дію від багатьох хвороб, якщо прикласти його до хворого місця. Також він дуже допомагає при гормональних розладах, гіпертонії. Камінь азурит має синій колір, який застосовується як профілактичний засіб при зниженні гостроти зору.

е) Магічні властивості

На Сході цей камінь ще називають каменем «третього ока». Відомий дослідник мінералів Катрін Рафаель вважав, що вироби з азуриту можуть позбавити негативних емоцій, подолати страхи, зняти емоційне збудження. Якщо в людини важкий період у житті, то їй надівали прикраси з азуритом, і цей камінь вказував шлях вирішення проблеми. Як талісман азурит підходить людям, які повинні бути чесними й об'єктивними – адвокатам, суддям, журналістам, але лише за тієї умови, якщо власник не буде лукавити, бо камінь може покарати його (рис. 32).



Рисунок 32. Мінерал азурит має магичні властивості [48]

є) Застосування мінералу азурит для виготовлення ювелірних прикрас

Азурит – камінь блакитно-синього кольору та з сіруватими, бурими або зеленуватими відтінками. З нього виготовляють запонки, намиста, підвіски, сережки (рис.33-35).



Рисунок 33. Підвіска, виготовлена з мінералу азурит [58]



Рисунок 34. Намисто з мінералу азурит [54]



Рисунок 35. Кільце з мінералу азурит [58]

Недоліком мінералу азуриту є підвищена крихкість. У ювелірній промисловості найчастіше використовують азур-малахіт.

В епоху Відродження застосовували мінерал азурит для виготовлення синього пігменту, який використовували видатні майстри живопису – Рафаель та Мікеланджело (рис.36).



Рисунок 36. Картини живопису майстрів Рафаеля та Мікеланджело [58]

Глава 5. Застосування металу мідь у промисловості

5.1 Особливості металу мідь

Мідь – мінерал з класу самородних металів, але має домішки Fe, Ag, Au, As та інших елементів. Мікроелемент мідь є необхідним елементом для всіх вищих рослин та тварин. Цікава кристалічна структура міді: куб з восьми атомів у кутах та шести атомів, розташованих у центрі граней (6 граней). Кожен атом даної кристалічної решітки має координаційне число 12.

Саморідна мідь зустрічається у вигляді пластинок, губчастих мас, дротяних агрегатів, кристалів. Поверхня міді покрита плівками «мідної зелені» (малахіт), «мідної сині» (азурит), фосфатів міді та інших продуктів.

Мідь – золото-рожевий пластичний метал, на повітрі покривається оксидною плівкою, яка надає йому характерного інтенсивного жовтувато-червоного відтінку. Мідь володіє достатньою тепло- та електропровідністю, оскільки посідає друге місце за електропровідністю після срібла.

Запаси та видобуток міді: середній вміст міді у земній корі становить $4,7\text{--}5,5 \cdot 10^{-3}\%$ за масою, але у морській та річковій водах вміст міді набагато менший та становить $3 \cdot 10^{-7}\%$. Вміст міді в руді становить від 0,3 до 1,0%. Світові запаси міді в 2000 році – 954 млн. т. Основні методи отримання руди – пірометалургія, гідрометалургія та електроліз.

Походження міді. Саморідна мідь утворюється при окисненні деяких мідьсульфідних родовищ з домішками кальциту, саморідного срібла, куприту, малахіту, азуриту та інших мінералів (рис.37). Саморідна мідь зустрічається також в осадових породах, переважно в мідних пісковиках і сланцях.

Цікавим є питання застосування міді. Маючи низький питомий опір, мідь застосовується в електротехніці при виробництві силових кабелів, проводів, а також проводів для трансформаторів. Також важлива її якість – це висока теплопровідність, що дозволяє застосовувати її в радіаторах охолодження, системах кондиціонування та опаленні. Важливе значення у промисловості мають сплави міді: бронза та латунь.

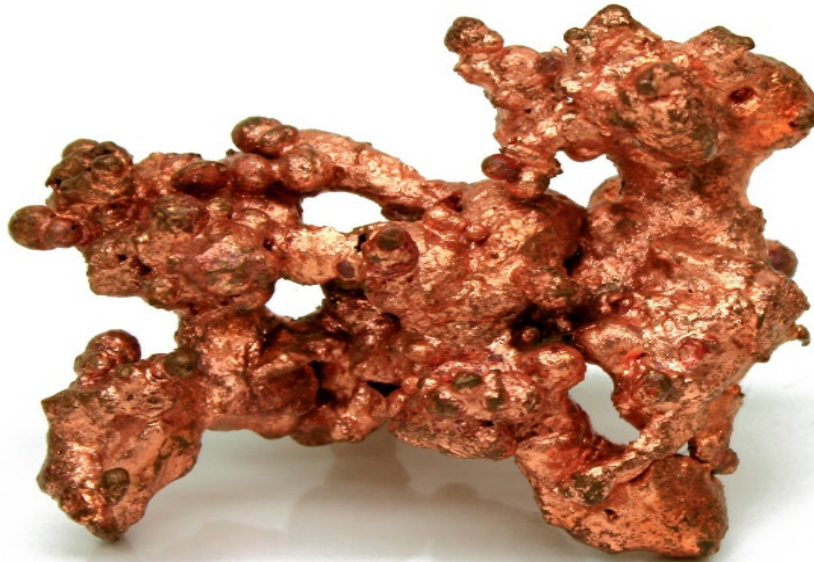


Рисунок 37. Саморідна мідь розміром близько 4 см [60]

Для ювелірних прикрас широко використовуються сплави міді із золотом, оскільки мідь збільшує міцність виробів до механічних впливів.

Бактерицидні властивості міді набувають все більшого значення для зниження внутрішньолікарняного бактеріоперенесення: дверей, ручок у палатах, поручів, ліжок та всіх поверхонь, яких торкається рука людини.

5.2 Виготовлення мідного дроту

Мідний дріт застосовується в усіх приладах, які працюють на електриці (рис.38). Мідь є гарним провідником, тому що не схильний до займання, як алюміній. Метал мідь застосовується у виробництві автомобілів та інших транспортних засобів. Сучасні дослідження показали, що мідний посуд має більш вагомій якості, ніж кухонний посуд, який виготовлений з нержавіючої сталі.

Ювелірні прикраси, виготовлені з міді, мають властивість зменшувати біль при артритах, хоча значних наукових підтверджень цьому немає.

Метал мідь застосовувалась для виготовлення мідних монет (пені) Англії, США та інших країн. Пені, виготовлені до 1982 року, були зроблені переважно з міді. Після 1982 року також, крім сплавів міді, були застосовані інші метали. Це означає, що всі мідні монети до 1982 року стали майже втричі дорожчі.



Рисунок 38. Бухти мідного дроту [60]

5.3 Виробництво мідних труб

Розглянемо позитивні властивості металу мідь:

1) універсальність мідних труб – вони можуть бути застосовані для транспортування різних рідин та за будь-яких умов транспортування (рис.39);



Рисунок 39. Мідні труби [65]

2) мідні труби достить стійки до корозії та мають досить високі бактерицидні властивості, оскільки вода у мідних резервуарах не цвіте та в ній не розмножуються хвороботворні мікроорганізми.

Важливою властивістю мідних труб є те, що по них можна переміщати рідину при температурі від -100°C до 250°C . При цьому труби не плавляться, не тріскаються і не деформуються.

Але треба відмітити деякі особливості:

1) висока вартість;

2) мідна труба не може бути застосована разом з оцинкованою трубою.

За технологією виготовлення можна розподілити труби на два типи:

а) відпалені труби, для яких характерна гнучкість, що полегшує роботу з ними;

б) невідпалені труби – мають досить велику міцність.

Відпалені труби застосовуються дуже часто для систем кондиціонування, а невідпалені труби застосовують у більшості випадків для трубопроводів.

За кольором палені труби більш темні.

3) розміри труб: можна виділити за типом перетину (прямокутні або круглі) або за розміром перерізу.

5.4 Мідь у виробництві автомобілів

Мідь відіграє важливу роль в автомобільній промисловості з початку виготовлення у 1916 році першої моделі автомобіля Т. Форда. Загальна вага міді в автомобілі коливається від 15 кг до 28 кг. Застосовують мідно-нікелеві гальмівні магістралі, які забезпечують безпеку автомобілю (рис.40).

Автоматичні регулятори температури забезпечують комфортне знаходження в салоні автомобіля. Метал мідь відіграє важливу роль у системах, які застосовують для зменшення застосування бензину та викидів CO_2 . Метал мідь має велике значення для виготовлення гібридних та паливних апаратів.



Рисунок 40. Автомобіль BMW з колесами, виконаними із застосуванням мідних сплавів [45]

Також створюють двигуни з паливними елементами, які практично не забруднюють навколишнє середовище. Дані системи можуть містити до 12 кг міді. Мідь застосовується також при виробництві радіаторів, які мають більші експлуатаційні характеристики та переваги порівняно з алюмінієвими.

Широке застосування знайшов сплав міді – латунь, який має пружність та стійкість до корозії, що робить його гідним матеріалом для електричних з'єднань проводів.

5.5 Переваги мідного посуду

Мідь широко використовується для виготовлення мідного посуду.

Мідний посуд часто застосовували в домашніх умовах, тому що метал мідь має гарну теплопровідність (рис.41).



Рисунок 41. Мідний посуд [50]

Під час приготування різних видів варення в мідному тазі в процесі варки воно не пригоркає та виходить дуже смачним. Але в мідного посуду є не дуже гарна особливість – при варінні можуть з'явитися оксиди міді.

Тому мідний посуд необхідно промивати, просушувати. Мідний посуд з'явився одразу після дерев'яного. Посуд міцний, має гарні теплорозподіляючі властивості, тому їжа в ній готується дуже швидко. У мідному посуді не бажано готувати овочі та фрукти через те, що руйнуються вітаміни та якщо мідний посуд вступить в реакцію з кислими продуктами, то утворяться шкідливі сполуки.

Сучасний мідний посуд має покриття з нержавіючої сталі. Тому в ньому можна не тільки готувати, але й зберігати їжу.

Мідний посуд має бактерицидні властивості, дезактивує віруси золотавого стафілокока та «свинячого грипу», але на людей з хворою печінкою може чинити негативний вплив, оскільки мідь накопичується в організмі людини та може викликати отруєння організму людини. Мідний посуд має такі позитивні властивості серед інших металів, як дуже гарна теплопровідність та теплоємність, а також проявляє достатні бактеріальні властивості (рис.42).



Рисунок 42. Мідний посуд. Каструлі та чайник [44]

Але мідь активно реагує з харчовими продуктами, які мають слабко кисле та кисле середовище. Це переважно можуть бути фрукти та інші харчові продукти, вітаміни, які поповнюються солями міді, шкідливими сполуками та можуть бути небезпечними для здоров'я людини. Щоб уникнути цих негативних явищ, необхідно мідний посуд покривати сталлю або нікелем. Варто відмітити, що у мідних тазах добре можна варити варення з різних фруктів та деякі соуси, десерти, бо вони ще можуть підтримувати необхідну температуру. Додавання солі під час приготування їжі дає можливість зберігати мідний посуд в гарному стані довгі роки.

У мідному посуді страви для печі готуються швидко, тому що він має велику теплоємність та теплопровідність, а також має антибактеріальні властивості, тому зберігається значно довше.

Важливе значення має внутрішнє покриття мідного посуду, наприклад, з нержавійки, нікелю та олова, щоб не допустити окиснення міді в кислому середовищі, тому що можуть з'явитися шкідливі для здоров'я сполуки.

5.6 Властивості мідних монет

а) Історія розвитку застосування мідних монет

До появи монет протягом століть місію платіжного засобу, тобто грошей, виконували різні предмети: мушлі, зерно, худоба та інше. В епоху бронзи грошовим еквівалентом став метал. З розвитком торгівлі та виробництва важливу роль стали виконувати зливки з дорогоцінних металів та міді різної форми і ваги, вони мали велику цінність при відносно невеликій масі. У II ст. до н.е. у Вавілоні купці гарантували вагу та склад металу, ставлячи спеціальне клеймо. Близько 700 років до н.е. у містах Малої Азії з'явилися монети, які поступово почали витісняти вагові гроші. Вони відрізнялися від вагових грошей, оскільки їхнім випуском займались держави, які отримували гроші у вигляді зручного шматка металу. Крім економічної функції, цей засіб платежу мав ще й функцію носія інформації.

Монети стали існувати як платіжний засіб, це обумовило зміцнення ключових позицій держави в економіці. Наприклад, у Греції, де грошові фабрики були державними, життя без держави, державного регулювання та державних законів для громадян країни стало неможливим з економічних причин. Монети – це знак, зроблений із золота, срібла, міді та інших металів і сплавів, який має лицьовий та зворотній боки. Найперші монети з'явилися у високорозвиненій культурі стародавнього Китаю всередині II ст. до н.е. Вони були виготовлені з бронзи шляхом лиття. У VII ст. до н.е. у державах Середземномор'я з'явилися перші монети.

Виготовлення монет відбувалося таким способом: спочатку плавив метал та відливали маленькі круглі диски, ці диски піддавалися карбуванню. В античності випуск монет забезпечувався грецькою державою, а потім Стародавнім Римом та досяг своєї вершини у період найбільшого розширення території Римської імперії. Коли з'явилися перші монети, з'явилися і підробки. У Стародавній Греції за виготовлення фальшивих монет була передбачена

смертна кара, унаслідок чого виникли методи та прийоми перевірки справжності монет.

б) Прийоми перевірки справжності монет

Основними металами для виготовлення монет були золото, срібло та мідь.

Для підробки монет використовували три способи: перший – це зменшення ваги монети; другий – зменшення вмісту дорогоцінного металу в монеті або зниження проби монети (інколи такий спосіб ще називали псуванням монет); третій – виготовлення «золотих», «срібних» монет з неблагородних металів.

Простий метод перевірки за допомогою ножа, яким зрізали шматок монети та за зрізом легко встановлювали справжність або підробку, оскільки вона вкрита шаром дорогоцінного металу. Крім ножа, монету перевіряли на «зуб»: якщо зуб не бере – це свідчить, що вона підроблена, оскільки золото та срібло – м'які метали, тому на монеті була помітна мітка. Монету ще перевіряли за звуком. Це робили так: її кидали – якщо звук дзвінкий, то це означає, що монета справжня, а якщо приглушений – монета підроблена. Але навіть дуже суворе покарання – смертна кара, не зупиняло фальшивомонетників. Перед спокусою збагачення шляхом фальшивомонетництва не могли встояти навіть королі.

Англійський король Генрих VI застосував ідею придворного фальшивомонетника, який натирав мідну монету ртуттю, при цьому її складно було відрізнити від срібної. Король застосував цей метод і виготовив партію фальшивих монет, але це було дуже швидко припинено. Алхіміки також навчилися створювати металеві сплави, які були дуже схожі на золото. В Англії в XVII-XVIII ст. було поширено виготовлення фальшивих грошей. Тільки до 1844 року були введені жорсткі вимоги до їхньої якості.

Глава 6. Властивості наночастинок міді

6.1 Структура, властивості та токсичність наночастинок

В світі відбувається бурхливий розвиток нанотехнологій та їх впровадження в різні галузі діяльності людини. Для промислового виробництва наноматеріалів в Україні найбільш розвиненою є нанотехнологія, яка базується на електронно-імпульсних та плазменних технологіях. Найбільш перспективним способом отримання металевих наноматеріалів є фізичний, тому що при хімічному способі можуть зустрічатися домішки вихідних матеріалів. Перспективними наноматеріалами вважають ті, які можуть застосовуватися у медицині та мають біосумісництво, а також програмовану позитивну дію на біологічний об'єкт. Найбільш цікавими є препарати наночастинок міді (НЧ Cu) та срібла (НЧ Ag) як альтернатива антимікробним, протигрибковим та дезінфікуючим засобам. НЧ Cu порівняно з НЧ Ag мають менш активну антисептичну дію, але значно посилюють дію препаратів срібла. Лікувальні препарати на основі нанотехнологій дозволяють здешевити їх виробництво та зробити більш доступними для лікування багатьох захворювань.

Матеріали та методи дослідження. Для цього брали дисперсні порошки НЧ Cu та НЧ Ag, отримані методом електронно-променевого випаровування та осадження. Були підготовлені колоїдні розчини НЧ оксидів Ag та Cu на основі розчинів сироваткового альбуміну людини.

Розподіл НЧ за розмірами в колоїдній системі визначали методом фотон-кореляційної спектроскопії лінгвістичних комп'ютерних систем (ЛКС) на лазерному кореляційному спектрометрі Zeta Sizer3 (Malvern, Велика Британія). Мас-спектри колоїдних розчинів оксидів срібла та міді з сироватковим альбуміном людини (САЛ) були отримані на приладі Autoflex II (Bruker, Німеччина). Біохімічні дослідження включали визначення загального протеїну, глюкози та окислювальних ензимів цинкопроторфірину (ЦПП) та ЦП

сироватки крові спектрометричними методами. Також проводили загальний та клінічний аналіз крові.

Мікроелементарний аналіз (Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Se, Ag) цільної крові експериментальних тварин виконували методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕК-ІСП). Математичну обробку отриманих результатів здійснювали, використовуючи методи варіаційної статистики за допомогою програм статистичного аналізу Microsoft Excel.

Дослідження показали, що частинки конденсатів мали сферичну форму та розміри від 30 до 50 нм (рис.43).

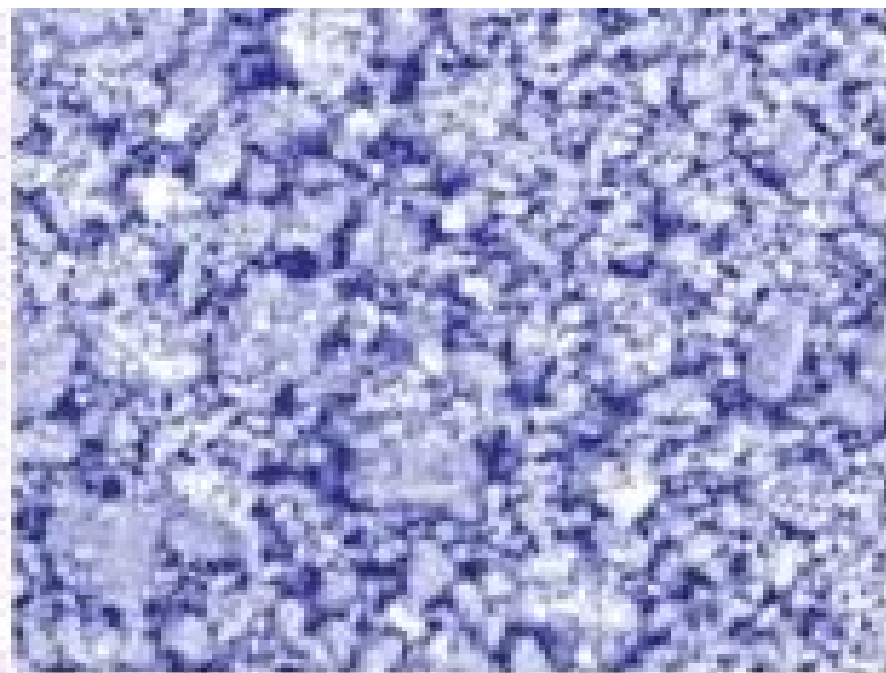


Рисунок 43. Характерний вид поверхні конденсатів НЧ системи Cu-NaCl [25]

Наноматеріали, отримані за допомогою хімічних засобів, можуть мати домішки вихідних сполук.

Фізичний метод видобування НЧ металів є більш чистим, але еталонні зразки можуть мати незначні включення хімічних елементів. Тому оцінювали елементарний склад конденсатів Ag-NaCl та Cu-NaCl. Результати аналізу за допомогою метода АЕС-ІСП свідчать про незначну кількість хімічних елементів у конденсатах НЧ оксидів Ag та Cu (табл.2).

Склад домішок хімічних елементів у конденсатах НЧ Cu та Ag (мас,%) [25]

Хімічний елемент	Склад елементів у конденсаті НЧ Ag	Склад елементів у конденсаті НЧ Cu
Al	$0,059 \pm 0,007$	$0,001 \pm 0,0006$
Ca	$0,13 \pm 0,07$	$0,006 \pm 0,002$
Cd	$< 0,0001$	$< 0,0001$
Cr	$0,0064 \pm 0,003$	$< 0,0002$
Fe	$0,34 \pm 0,06$	$0,01 \pm 0,008$
Mg	$0,16 \pm 0,042$	$0,0001 \pm 0,0001$
Mn	$0,0065 \pm 0,002$	$0,0004 \pm 0,0001$
Na	$0,033 \pm 0,004$	$0,14 \pm 0,054$
Ni	$< 0,0005$	$0,0011 \pm 0,0004$
Pb	$0,0026 \pm 0,0005$	$< 0,001$
V	$< 0,0005$	$0,001 \pm 0,0001$
Zn	$0,013 \pm 0,0012$	$0,0002 \pm 0,0001$

Характерною особливістю наноматеріалів для біотехнології є їхня значна специфічна дія на живий організм, що обумовлено їх корпускулярно-хвильовими та квантовими особливостями, та вибір дисперсної системи. Метод отримання НЧ оксидів Cu та Ag вимагав використання таких колоїдних розчинів, які б мали стабільні характеристики розмірів та концентрації в часі, що є визначальним для застосування НЧ металів у біології та медицині. З цією метою були проведені дослідження щодо вивчення можливостей утворення стабільних у часі колоїдних розчинів НЧ оксидів Cu та Ag.

Були підготовлені колоїдні системи з концентрацією 45-50 мг/л НЧ оксидів Cu та Ag в розчинах 0,1% та 1,0% САЛ, у 1,0% та 3,0% розчинах ПВП та декстрану відповідно. Досліджували також стабільність колоїдних розчинів НЧ Cu та Ag в часі.

Отримано результати, які наведено у табл. 3.

Коливання рН та концентрації Ag_2O и CuO в колоїдних розчинах [25]

Найменування проби	рН початкового розчину	Концентрація Ag_2O , мг/л	рН розчину Ag_2O	Концентрація CuO , мг/л	рН розчину CuO
0,1% САЛ	7,28	$2,15 \pm 0,14$	7,78	$11,42 \pm 0,13$	7,88
1,0% САЛ	7,20	$16,4 \pm 0,33$	7,24	$36,18 \pm 1,33$	8,11
1 % декстран	6,50	$0,41 \pm 0,01$	7,50	$10,97 \pm 0,05$	6,44
3 % декстран	6,52	$0,56 \pm 0,01$	7,02	$36,48 \pm 0,94$	6,30
1 % ПВП	3,62	$46,6 \pm 2,17$	7,56	$14,28 \pm 0,19$	7,92
3% ПВП	3,70	$50,3 \pm 0,17$	8,06	$41,26 \pm 0,10$	7,09

Виявлено, що НЧ оксидів срібла добре «розчиняються» у водневих розчинах САЛ та ПВП. Для міді задовільних результатів досягли при застосуванні великих концентрацій альбуміну, декстрину та ПВП (1% та 3% - розчини відповідно).

Залежно від величини рН може змінюватись швидкість перебігу хімічних реакцій, токсичність розчинів. Водневий показник середовища рН має важливе значення для комплексоутворення, солюбілізації або міцелобудування колоїдів на основі НЧ срібла та міді. У всіх досліджених розчинах рН збільшується, що свідчить про наявність основних оксидів на поверхні НЧ.

6.2 Вивчення безпеки введення наночастинок міді з різними фізико-хімічними характеристиками в організм тварин

Оцінка безпеки введення НЧ металів в організм тварин наведена у вигляді показника токсичності – максимальна переносима доза (МПД) НЧ міді, які відрізняються за розміром та вмістом кристалічної міді в ядрі частинок (LD_{50} , LD_{100}). Частинки мали розміри $33,8 \pm 0,3$ нм, а також велику токсичність модифікованих НЧ Cu , яка у 2,5-6 разів була менша за токсичність солей міді.

Наноматеріали та НЧ впливають на якість життя людини, тваринний та рослинний світ, якість сільськогосподарської продукції та води, здоров'я

людини. Це пов'язано з особливістю НЧ та наноматеріалів, які при попаданні в організм можуть бути небезпечними. Наноматеріали легше вступають у хімічні реакції, чим великі речовини того самого складу, тому вони можуть утворювати комплексні сполуки з відомими властивостями. НЧ, які мають невеликі розміри, легко проникають в організм людини та тварини крізь захисні бар'єри (епітелій, слизові оболонки та інші), респіраторну систему, шлунково-кишковий тракт. Відомо, що ліки, які переведені у нанопорошок (аспірин, глюконат кальцію), мають більш велику активність, ніж у звичайній формі. Адсорбуючі властивості значно вищі, ніж в інших молекул. Поява таких наноматеріалів може сприяти активному поглинанню забруднювачів. Проведені дослідження біологічної активності НЧ металів на експериментальних тваринах дозволили встановити, що нанокристалічне залізо та цинк у біологічних дозах прискорюють ріст біологічних об'єктів, посилюють регенерацію печінки після часткової гепатоектомії, прискорюють заживлення тканин. Вивчення швидкості виведення НЧ заліза з організму показує, що протягом шести тижнів спостерігалася відповідна реакція на одноразове введення нанокристалічного заліза. Крім того, було встановлено у деяких роботах, що при появі у легеневій тканині тварин вуглецевих нанотрубок розміром менше 10 нм, макрофаги, фагоцити, лейкоцити активно локалізувались біля вуглецевих нанотрубок, але «не впізнавали» їх і не виконували свою основну функцію утилізації чужорідних частинок. Наслідком цього є розвиток запалення легеневої тканини та поступовий ріст злоякісної пухлини. Були показані дослідження біологічної активності НЧ металів, пов'язані з їхніми фізико-хімічними властивостями, що дозволило змінювати властивості НЧ, досягати високої біологічної активності при незначних мінімальних побічних ефектах.

Метою дослідження було оцінювання безпеки введення НЧ металів в організм тварин за показниками токсичності НЧ Cu, які характеризуються різними фізико-хімічними характеристиками.

Матеріали та методи. НЧ Cu були отримані методом високотемпературної конденсації на установці Мігені. Модифікацію НЧ Cu проводили у контролюючих умовах при подачі кисню, парів води або атмосферного повітря. Визначення форми та розміру НЧ Cu проводили методом скануючої електронної мікроскопії на скануючому електронному мікроскопі ISM 7401F фірми JOEL при напрузі 1 кВ. При приготуванні зразка нанопорошок міді піддавали короткочасному ультразвуковому диспергуванню в ацетоні. Потім НЧ наносили на спеціальну вуглецеву підложку та поміщали у мікроскоп. Для визначення середнього діаметра НЧ мікрофотографії обробляли за допомогою комп'ютерної програми Micran25 шляхом вимірювання поперечника, як мінімум, тисячі частинок. На основі отриманих даних розраховували розподіл НЧ Cu за розмірами. Дослідження НЧ металів проводили на мишах лінії S11K масою 18-20 г, яких розподілили на групи по 7-9 мишей у кожній та внутрішньоочередово вводили суспензію нанопорошків міді різних концентраціях, виготовлені методом диспергування певної дози порошку у воді на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т у режимі 0,5А, 44 кГц при охолодженні за такою схемою: 30 сек диспергування – 1 хвилина охолодження (3 цикли). На основі отриманих даних «доза-відповідь» обчислювали такі показники: МПД, ЛД₅₀, ЛД₁₀₀.

Визначено, що реакційна здатність НЧ залежить від їх розмірів. Зв'язок між особливістю наноструктури та проявом біологічної активності НЧ Ag₂O показано в деяких роботах. Також показано, що при нагріванні нанокристалічного срібла відбувається агрегація частинок, розкладання кристалічного оксиду срібла та зменшення загальної кількості кисню з 16-17% до 65%. При цьому відбувається значне зниження антибактеріальної активності частинок.

Вивчення токсикологічних властивостей НЧ міді, отриманих методом високотемпературної конденсації та модифікованих різними факторами: водяною парою, киснем та атмосферним повітрям – відбувалося так:

виготовлено шість зразків НЧ міді, токсикологічні характеристики, яких наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Токсикологічні показники НЧ міді з різними фізико-хімічними показниками [25]

Зразки міді	Дози, мг/кг маси тварини		
	№	МПД*	ЛД ₅₀ **
1	10,0	14,25	30,0
2	10,0	15,0	30,0
3	7,5	11,0	30,0
4	7,5	11,0	20,0
5	5,0	13,0	20,0
6	2,5	7,0	20,0

* МПД – максимально переносима доза, яка не викликає загибелі тварин;

** ЛД₅₀ – доза, що викликає 50% загибель тварин;

*** ЛД₁₀₀ – доза, що викликає 100% загибель тварин.

З табл. 4 видно, що НЧ Си шести зразків відрізняються між собою за показником токсичності.

За значенням МПД відмінності знаходяться у межах 2,5-10 мг/кг маси тварин, за ЛД₅₀ – 7-15 мг/кг маси тварин та за ЛД₁₀₀ – 20-30 мг/кг маси тварин. Найменший показник токсичності мають НЧ Си зразків №1 та №2, для яких значення МПД дорівнює 10 мг/кг, ЛД₅₀ – 15 мг/кг, ЛД₁₀₀ – 30 мг/кг. Найбільшу токсичність мають НЧ Си зразка №6, для якого значення МПД у 4 рази менше, ЛД₅₀ – у 2 рази менше, а ЛД₁₀₀ – на 30% менше, ніж відповідні показники токсичності для НЧ Си зразків №1 та №2. Слід відмітити, що за значенням ЛД₁₀₀ НЧ, які вивчались, можна розподілити на дві групи. У першу групу можна віднести НЧ Си зразків №1, №2 та №3, для яких значення ЛД₁₀₀ відповідає 30 мг/кг маси тварин. До другої групи можна віднести НЧ Си зразків №4, №5 та №6, для яких значення ЛД₁₀₀ становить 20 мг/кг маси тварин.

Незважаючи на відмінність у токсикологічних показниках НЧ Си, отриманих різними модифікуючими факторами, їх токсичність, як показали

результати проведених досліджень, значно менша, ніж токсичність солей міді. МПД нанопорошку міді становить 2 мг/кг маси тварин, нанопорошка оксиду міді – 5 мг/кг, солей міді (сульфату, хлориду, нітрату) – 1,5 мг/кг. 1,5 мг/кг та 1 мг/кг відповідає ЛД₅₀ НЧ міді та становить 10 мг/кг, нанопорошка оксиду міді – 20 мг/кг маси тварин, солей міді (сульфату, хлориду, нітрату) – 3,5 мг/кг, 4,2 мг/кг, 4,1 мг/кг відповідно.

Отже, за значенням ЛД₅₀ нанопорошки міді та оксиду міді у 2,5-5 разів менш токсичні, ніж солі міді. За значенням ЛД₁₀₀ різниця між нанопорошками міді та оксиду міді становить 17%, а токсичність солей у 4,5-6,0 разів вища за токсичність нанопорошків. Сульфати, хлориди, нітрати міді проявляють більш велику токсичність порівняно з нанокристалічними порошками міді та оксиду міді, які не залежать від аніону.

На рис. 44 наведено електронну фотографію НЧ Си зразка №5.

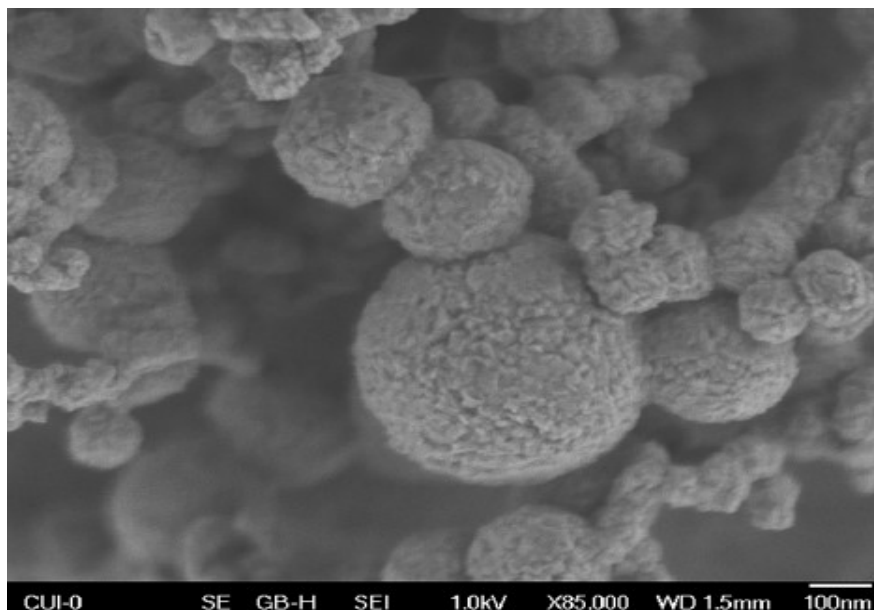


Рисунок 44. Фотографія НЧ Си зразка №5, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії [4]

За допомогою електронної мікроскопії визначено, що НЧ Си мають сферичну форму. Діаграми розподілу частинок за розміром та кривими накопиченням частот видно, що середній розмір залежить від умов модифікації частинок і коливається від 33 нм (зразок №6) до 103 нм (зразок №2). НЧ Си

відрізняються за складом кристалічної міді у ядрах частинок та становлять від 3,2% (зразок №3) до 96% (зразок №2) (табл.5).

Таблиця 5

Фізико-хімічні характеристики НЧ міді, модифікованих різними факторами [34]

№ зразка	Фактори, які модифікують НЧ Cu	Вміст кристалічної міді, %	Розмір НЧ Cu, нм
1	Пари води	84±8,4	86,0±0,6
2	Кисень	96±9,6	103,0±2,0
3	Кисень	3,2±0,3	77,3±1,2
4	Кисень	84±8,4	47,0±0,6
5	Повітря	94±9,4	86,8±0,9
6	Повітря	67±6,7	33,8±0,3

При порівнянні фізико-хімічних показників та токсикологічних характеристик НЧ Cu, модифікованих різними факторами, слід відмітити, що токсичність НЧ не залежить від вмісту кристалічної міді у ядрі НЧ. Але спостерігається зв'язок між розмірами частинок та значенням показників токсичності (рис. 45).

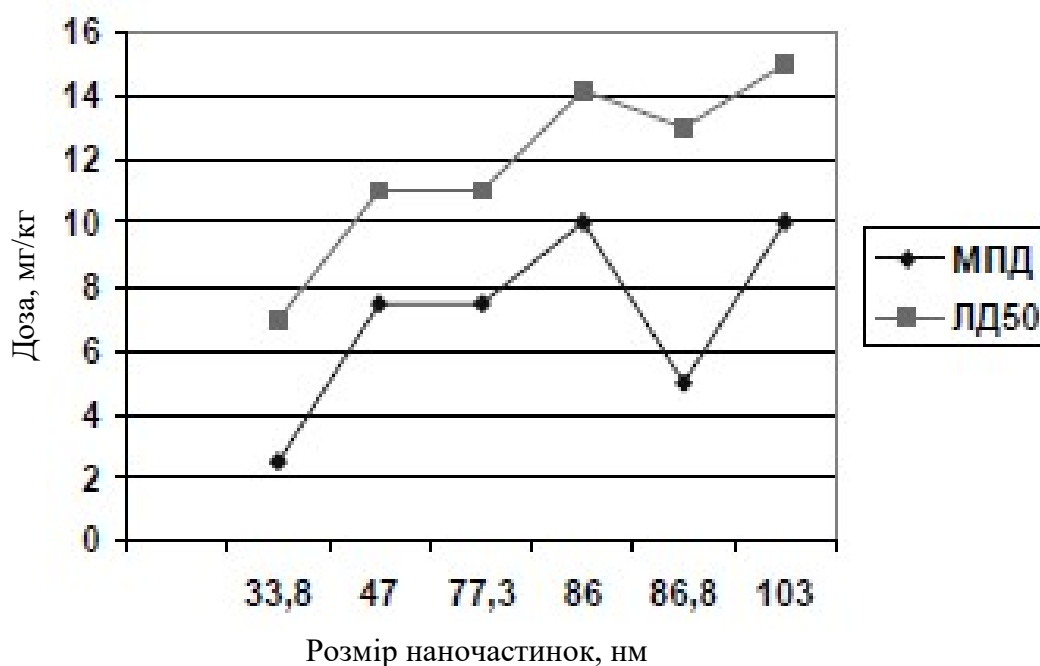


Рисунок 45. Взаємозв'язок розмірів НЧ міді з показниками її токсичності за значеннями МПД та ЛД₅₀ [34]

Найбільшу токсичність мають НЧ міді зразка №6: МПД у 4 рази менше, ЛД₅₀ – у 2 рази менше, а ЛД₁₀₀ – на 30% менше, ніж відповідні значення доз для НЧ міді зразків №1 та №2.

Отже, існує тенденція до збільшення токсичності НЧ Cu (за значеннями МПД та ЛД₅₀) зі зменшенням розміру НЧ. Але незалежно від модифікації НЧ Cu їх токсичність у 2,5-6 разів менше токсичності солей міді за однакових умов проведення експерименту.

Тому автори надійшли до наступних висновків: 1) НЧ Cu, модифіковані різними факторами, відрізняються за показниками токсичності МПД, ЛД₅₀ та ЛД₁₀₀; 2) токсичність НЧ Cu збільшується зі зменшенням розмірів НЧ; 3) токсичність НЧ Cu, модифікованих різними факторами, нижча, ніж токсичність солей міді.

6.3 Вплив наночастинок міді на рослини та ґрунтові мікроорганізми

Зі збільшенням обсягів виробництва та застосування наноматеріалів можливі ризики погіршення стану навколишнього середовища та загроза здоров'ю людини. Це може призвести до того, що ґрунт стане поглиначем НЧ, з часом їх концентрація буде збільшуватися.

Питання безпеки застосування наноматеріалів та основ міді треба уважно вивчити, тому що вони можуть застосовуватися у великих розмірах при виготовленні біоцидів для сільського господарства.

Нанотехнологія – це найбільш перспективна технологія, галузь науки й техніки, яка досліджує матеріали, що мають розміри від 1 до 100 нм. Нанотехнологія пропонує проводити дослідження щодо вивчення впливу на довкілля та здоров'я людини. У навколишньому середовищі НЧ можуть збігатися тривалий час та піддаватися біодеградації за харчовим ланцюгом. Але через відсутність відомостей про токсичність наноматеріалів складно оцінити вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини. Тому нанозабруднення є складним видом забруднення для контролю.

У роботах деяких вчених розглядається позитивний ефект НЧ таких металів, як мідь, залізо, цинк, срібло на ґрунт та рослини у зв'язку з їхньою бактерицидною властивістю.

Варто мати на увазі, що мідь є найпоширенішим забруднювачем навколишнього середовища. Значні перспективи застосування, а також великі можливості проникнення у ґрунт НЧ CuO спричинили появу важливого напрямку дослідження біологічної ролі та токсичності НЧ, а також вивчення закономірностей взаємодії та ступеня токсичності НЧ металів у системі «ґрунт-рослина-мікробіота» на прикладі НЧ Cu . Промисловий синтез наноматеріалів має на меті отримання НЧ з необхідними фізико-хімічними властивостями. Також треба враховувати екологічну та медичну користь НЧ, тоді виробництво може досягнути значних розмірів (табл.6).

Таблиця 6

Обсяги світового виробництва НЧ у 2014 р. та перспективи на 2015 р. [1]

НЧ	Обсяги світового виробництва НЧ	Перспектива забруднення
Високі обсяги виробництва НЧ		
TiO_2	60000-150000	Висока
ZnO	32000-36000	Висока
SiO_2	186000-1400000	Висока
Al_2O_3	5000-10100	Помірно висока
Вуглецеві нанотрубки	1550-1950	Помірно висока
Низькі обсяги виробництва НЧ		
Наноцелюлоза	400-1350	Висока
CuO	290-570	Середня
Ag	135-420	Висока
ZrO_2	80-130	Помірно висока
Графіт	60-80	Висока
Bi_2O_3	35-55	Помірно висока
MgO	15-30	Середня
FeO_x	9-45	Висока
MnO	2-20	Середня
MnO_x	2-35	Низька

НЧ металів застосовуються як мікродобрива та пестициди у сільському господарстві. Якщо не приділяти уваги правильному застосуванню НЧ CuO, їх концентрація у ґрунті може бути через деякий час більшою, ніж у воді або повітрі. Питання безпеки застосування НЧ металів та їх екологічної дії на навколишнє середовище особливо важливі для наноматеріалів на основі міді, бо вони застосовуються у виробництві біоцидів для сільського господарства. З огляду на це слід уважно вивчити негативну дію НЧ CuO та вжити заходи проти цього негативного явища. Наноматеріали мають велике застосування в електронній промисловості, оскільки мають відмінні термофізичні властивості. НЧ CuO уповільнюють ріст мікроорганізмів, а також мають противірусні та антибактеріальні властивості, тому успішно застосовуються у виробництві масок для обличчя та перев'язувального матеріалу. При активній взаємодії з навколишнім середовищем рослини стають вразливими до дії забруднюючих речовин, а також НЧ, що може спричинити зниження врожаю сільськогосподарських рослин. Існує достатня кількість наукових робіт з вивченням впливу тяжких металів на ґрунт, рослини та мікробіоту, але токсичність НЧ металів ще не достатньо вивчена, особливо вплив на клітини людини та тварини. Є наукові дані, присвячені негативному впливу НЧ міді на рослини та ґрунт, що подані у табл. 7.

Поведінка та наслідки впливу НЧ міді на рослини та потенційних споживачів були ретельно вивчені для того, щоб з'ясувати шляхи забруднення харчового ланцюга (рис. 46). Крім того, значення потенціальної трансформації та ступінь дії НЧ CuO на систему «ґрунт-рослини» повинні бути проаналізовані як при проведенні досліджень у лабораторних умовах, так і в природному середовищі проживання.

У наземній екосистемі «ґрунт-мікробіота» рослини є одним з основних екорецепторів НЧ, особливо ґрунтово-мікробіологічна біомаса, яка слугує середовищем поживних речовин та є чутливим індикатором мікробіологічних змін у ґрунті. Тому захист ґрунтово-мікробіологічної маси є одним з основних завдань у галузі сталого використання ресурсів.

Дослідження токсичності дії НЧ CuO на деякі види рослин та біологічну активність ґрунту [5]

Розмір НЧ (нм)	Концентрація (мг/л)	Тип рослина/ґрунт	Токсичний ефект	Автори
20-40	100	Кукурудза цукрова	Гальмування росту розсади	[24]
30-50	-	Редис, огірок, салат	Гальмування схожості насіння	[25]
50	500-1000	Розсада огірка звичайного	Зниження біомаси	[16]
40	100-1000	Ґрунт під рисом	Зниження родючості ґрунту	[26]
10-17	0-100	Піщаний ґрунт		[10]

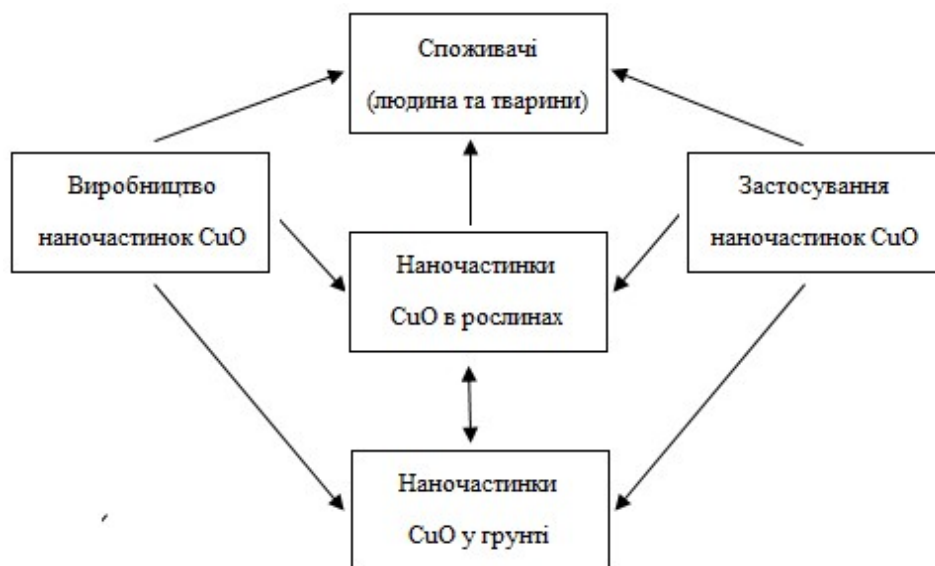


Рисунок 46. Схематичний взаємозв'язок між виробництвом та застосуванням НЧ CuO, потраплянням у систему «ґрунт-рослина» та потенційними споживачами [26]

З урахуванням наявності НЧ у ґрунті збільшується інтерес до дослідження їхньої дії на ґрунтові мікроби та «рослинно-мікробну взаємодію». Досі ще не

визначено механізми, що лежать в основі дії НЧ на ґрунтово-мікробіологічну біомасу.

Дослідження з вивчення впливу НЧ (50 нм) та мікрочастинок CuO (2,5 нм) на мікробіологічну активність ґрунту, токсичність та біоаккумуляцію встановили стійкий токсичний ефект на культури *Cucumis sativus* (огірок звичайний), *Zea mays* (кукурудза цукрова). Показано, що CuO була більш токсичною, ніж макродисперсна форма оксиду до ґрунтових мікроорганізмів та рослин. Дослідження показали, що найбільш сильний вплив на мікробіологічні показники чорнозему звичайного здійснюють наноформи оксидів Ni та Fe, які знижували загальну чисельність бактерій та велику кількість бактерій роду *Azotobacter*, порівняно з макродисперсною формою цих металів. Проте на показники фітотоксичності форми оксидів Ni та Fe чинили приблизно однаковий вплив. Виявлено, що НЧ CuO гальмують активність ґрунтових ферментів та прирост біомаси рослин. Накопичення НЧ залежить від виду рослин: у рослині *Cucumis sativus* їхня концентрація помітно вища, ніж у *Zea mays*. Забруднення ґрунтового покриву наночастинками міді впливає на показник самоочищення ґрунту, а також на баланс поживних речовин, що є основою для регулювання поживних речовин рослинами та підвищення родючості ґрунту. З'ясовано, що під дією НЧ CuO відбуваються значні зміни у складі бактеріальної спільноти та трансформації мікроскопічних властивостей двох типів ґрунтів (суглинок та зерново-карбонатні). Водночас дослідження описують незначні зміни бактеріальної спільноти ґрунту, які спостерігалися після 15-ти діб дії з наночастинками міді, а також у роботі показані аналогічні результати в арктичному ґрунті на 176-й день. Суперечливі відомості в літературі щодо наслідків забруднення наночастинками міді свідчать про те, що мікробіологічні зміни під дією НЧ CuO залежать від часу інкубації, типу ґрунту, ступеня окиснення та інших факторів, які визначають токсичний ефект НЧ CuO на спільноту мікроорганізмів, властивості ґрунтів, а також на структурний та агрегатний склад, окислювально-відновлювальний потенціал та кислотно-відновні властивості, які можуть впливати на стан НЧ та появу їхніх

токсичних властивостей. При обробленні ґрунту наночастиною CuO (<50 нм) значно знизилась мікробіологічна активність, змінилися склад та структура мікробної спільноти, властивості ґрунту, а також структурний та агрегатний стан, окислювально-відновлювальний потенціал та кислотно-лужні властивості можуть впливати на стан НЧ та прояв їхніх токсичних властивостей. В умовах модельного експерименту було встановлено активну взаємодію наночастинок CuO з глинистою фракцією та органічною речовиною ґрунтів. Виявлено, що такі процеси, як ріст кристала, розчинення, агрегація та старіння створеної НЧ міді викликають різні зміни у мікросередовищі (мікрооб'ємі/ґрунтів біля НЧ). Ґрунтова мікрофлора відіграє важливу роль у розвитку екосистеми та людства, вкрай важливо вивчити вплив НЧ на цей компонент біоценозу.

Щоб зрозуміти потенційну дію на навколишнє середовище вироблених НЧ, необхідно вивчити їхню токсичність у системі «ґрунт-мікробіота» та для рослин. Незважаючи на те, що наночастинок CuO не було у списку контролю Організацією економічної співпраці та розвитку (ОЕСР) проводяться дослідження її потенційної токсичності для флори, фауни та санітарного стану навколишнього середовища.

Застосування НЧ CuO може порушити біологічні процеси у ґрунті, а також призвести до зміни фізіологічного та біохімічного стану рослин. Визначено, що забруднення оксидами металів у макродисперсній формі та наночастинок (нанопорошки) призводять до погіршення біологічного стану ґрунту. Зниження біологічних показників, таких як чисельність бактерій, ферментативна активність, схожість та довжина коріння, залежить від виду забрудненого елемента та його концентрації у ґрунті. Оцінювання здатності НЧ агрегувати або взаємодіяти з ґрунтовими частинами може становити більший інтерес під час оцінювання стійкості ґрунту до нанозабруднення. Для того, щоб отримати більш глибокі уявлення про механізми токсичності наночастинок CuO , слід докласти зусиль щодо розроблення стандартних хімічних, біохімічних та генотоксичних маркерів, а також методології визначення критичного рівня вмісту НЧ CuO . Слід інтенсифікувати дослідження, спрямовані на відкриття потенційних

механізмів, що лежать в основі відмінностей рослин та особливостей генотипу до чутливості нано-CuO. Розвиток нанотехнологій вкрай необхідний в умовах зростаючої екологічної кризи, прогнозу наслідків деградації ґрунту у результаті їх господарського використання. Використання методів синхронної радіації та розширення можливостей цих методів дають підстави очікувати отримання принципово нових знань про ґрунт, механізм поглинання ним різних хімічних речовин, взаємодії НЧ CuO з ґрунтовою мікробіотою та функціонування в системі «ґрунт-рослина».

6.4 Мідьвмісні наночастинки: фармакологічні властивості та аналіз потенційних можливостей застосування в медицині

З розвитком нанотехнології – з'явилась можливість проводити синтез з окремих атомів і молекул різних речовин, та синтезувати речовини розміром до 100 нм, які мають підвищену реакційну здатність та біологічну активність. Успішне застосування таких частинок у медицині – в результаті чого з'явилась нова галузь – наномедицина.

Розробка та впровадження у медичну практику нових лікарських засобів для лікування інфекцій різної локалізації та етіології. Перспективними представниками таких ліків були НЧ металів. Найбільш перспективними є НЧ міді, які мають біосумісність з організмом людини, та значну протимікробну дію, а також є більш дешевою альтернативою в порівнянні зі сполуками срібла, золота і титану.

Біосумісність міді з організмом людини можна пояснити тим, що даний метал є складовою частиною багатьох важливих ферментів. Наприклад ЦП, який виконує функції транспорту міді, вивільнення заліза у кров і відіграє роль сироваткового антиоксиданту. Лізілоксидаза приймає участь у синтезі колагену та еластину. Мідь також входить до складу цитохром-с-оксидази – трансмембранного білкового комплексу і відіграє важливу роль у клітинному диханні.

Сполуки міді є більш дешевою сировиною у порівнянні зі сріблом, золотом і титаном, тому необхідно звертати увагу на їх економічність.

Значну зацікавленість викликають хімічні методи синтезу через простоту виконання, можливість контролю, стандартизацію процесу, мінімальну потребу в обладнанні та невисоку вартість реагентів.

Необхідно відмітити, що також є перспективним напрямком розвитку медицини є створення кон'югантів і композитів НЧ металів з антибіотиками. Розробка таких субстанцій дозволить більш ефективно долати антибіотикорезистентність збудників інфекційних захворювань завдяки розширенню спектру активності, що важливо для досягнення ефектів адитивного чи потенційного синергізму.

Висновки

1) Мідь знаходиться в природі у вигляді самородків та у вигляді різних сполук. Встановлено 250 мінералів міді, але у промисловості застосовують лише 20 мінералів. 65% мідної руди знаходяться на території Північної та Південної Америки. В Чилі – близько 20 % світового запасу.

2) Мікроелемент мідь необхідний організму для виконання важливих функцій – утворення кісткової сполучної тканини та вироблення специфічних ферментів, які відіграють значну роль. Мікроелемент мідь бере активну участь у формуванні будови білків сполучної тканини – колагену та еластину, які є важливими структурними компонентами кісткової і хрящової тканини, шкіри, легенів, стінок кровоносних судин та інші. Потреба людини в мікроелементу міді за добу – 1-2 мг.

3) В косметології необхідний мікроелемент мідь застосовують для відновлення шкірних покривів та загоєння ран, тому що всі процеси відновлення залежать від мідьзберігаючих білків.

4) Робітники сільського господарства страждають від надмірного застосування добрив та пестицидів. Щоб позбутись багатьох негативних явищ, розпочали застосовувати препарати міді, тому що вони покращують якість ґрунту, посилюють ріст та аромат, зміцнюють рослини.

5) До важливих природних мінералів, що містить мідь, належать малахіт і азурит. Малахіт широко застосовують при виготовленні ювелірних прикрас. Бактерицидні властивості успішно засовувалися лікарями для лікування шкірних захворювань. Азурит також застосовується при виготовленні ювелірних прикрас, але його недоліком є його підвищена крихкість. Тому у ювелірній промисловості найчастіше застосовують азурит-малахіт. В епоху відродження застосовували мінерал азурит для виготовлення синього пігменту, який використовували видатні майстри живопису – Рафаель та Мікеланджело.

6) Метал мідь застосовують у промисловості, завдяки його достатньо високій тепло- та електропровідності. Мідний дріт застосовують в усіх

приладах, які працюють на електриці. Мідь є гарним провідником, тому що не схильний до займання, як алюміній. Маючи низький питомий опір, мідь також застосовується в електротехніці при виробництві силових кабелів та дротів для трансформаторів. Метал мідь застосовується у виробництві автомобілів та інших транспортних засобів. Універсальність мідних труб є в тому, що вони використовуються для транспортування різних рідин та за будь-яких умов, також вони стійкі до корозії та мають досить високі бактерицидні властивості, оскільки вода у мідних резервуарах не цвіте та в ній не розмножуються хвороботворні мікроорганізми. По мідним трубам можна переміщувати рідину при температурі від 100 °С до 250 °С при цьому труби не плавляться, не тріскають і не деформуються.

7) Одним з важливих фізичних властивостей металу мідь є те, що він має магнітні властивості, а це підвищує попит на даний метал при виробництві електротехнічної продукції. Треба відмітити, що на поверхні металу утворюється захисна плівка, яка захищає мідь від руйнування.

8) Сучасні дослідження показали, що мідний посуд має кращі якості, ніж кухонний посуд, який виготовили з нержавіючої сталі. Для виготовлення ювелірних прикрас використовують сплави міді із золотом, оскільки мідь підвищує зносостійкість.

9) Незважаючи на відмінність у токсикологічних показниках НЧ міді, отриманих різними модифікуючими факторами, їхня токсичність, як показали результати проведених досліджень, значно менші, ніж токсичність солей міді. Токсичність НЧ Си збільшується зі зменшенням їх розмірів. Лікувальні препарати на основі нанотехнологій дозволяють здешевити їхнє виробництво та зробити більш доступними для лікування багатьох захворювань.

Література

1. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных. – К.: ФМД, 2006. – 558 с.
2. Введение в биомембранологию / Под ред. А.А. Болдырева. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 208 с.
3. Влияние загрязнения наночастицами оксидов никеля и железа на биологические свойства чернозема обыкновенного североприазовского / С.И. Колесников, А.Н. Тимошенко, К.Ш. Казеев, Ю.В. Акименко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. -2016. - Т. 1. -С. 71-75.
4. Ген М.Я., Миллер А.В. Авторское свидетельство СССР № 814432. Бюллетень изобретений. – 1981. – № 11. – С. 25.
5. Гладкова М.М. Инженерные наноматериалы в почве: Источники поступления и пути миграции/М.М. Гладкова, В.А. Терехова//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. -2013. -№ 3. -С. 34-39.
6. Глущенко Н.Н., Богословская О. А., Ольховская И. П. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов// Химическая физика. 2002. Т.21, №4, С.79-85
7. Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Байтукалов Т.А., Ольховская И.П., Арсентьева И.П., Фолманис Г.Э., Лейпунский И.О. Исследование структуры и функциональной активности наночастиц железа. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Москва, 2007. С. 28.
8. Глущенко Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов // автореферат докт. дис. – 1988 М. 50 с.
9. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. – М.: Медицина, 1989. – 279 с.
10. Куренева В.П., Егоров И.А., Глущенко Н.Н., Фаткуллина Л.Д., Федоров Ю.И. Физиолого-биохимические основы повышения продуктивности

- сельскохозяйственной птицы// В сборнике научных трудов. Боровск. 1985. XXXI. С. 80-87.
11. Лебедев А.Д. Лазерная корреляционная спектроскопия и биология / А.Д. Лебедев, Ю.Н. Левчук, А.В. Ломакин, В.А. Носкин // К.: Наукова думка, 1987. — 256 с.
 12. Лебедев А.Д. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для ЭФ биологических объектов в растворах / А.Д. Лебедев, А.В. Ломакин, В.А. Носкин // Инструментальные методы в физиологии и биофизике. — Л.: Наука, 1987. — С. 90–95.
 13. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в токсикологических исследованиях // Токсикологический вестник. — 2010. - №4(103). — С.2-12
 14. Лабораторные методы исследования в клинике. Справ. / Под. ред. Меньшикова. — М.: Медицина. — 1987. — 365 с.
 15. Методические указания 4.1.1482-03 "Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой". — М.: Минздрав России, 2003. — 116 с.
 16. Патент України №92556. Спосіб одержання ноначастинок системи метал-кисень із заданим складом електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі / К.Ю. Яковчук. — Опубл. 10.11.2010. Бюл. №21.
 17. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 2007 — 148 с.
 18. Степура А.И., Адамчук Р.И., Пилецкая Т.П., Степура И.И. Стабилизация частично окисленных наночастиц серебра сывороточным альбумином человека // Материалы междунаро. Конф. «Лекарственные средства и биологически активные соединения», Гродно, 2007. — С. 159-161
 19. Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди/И.Н. Андрусина, И.А. Голуб, Г.Г. Дидикин, С.Е. Литвин, В.Ф. Горчев, В.А. Мовчан//Біотехнологія. -2011. -Т. 4. -№ 6. -С. 51-59.
 20. Сушилина, М.М. Нанотехнологии в растениеводстве и сельском хозяйстве/М.М. Сушилина, А.И. Менькина//Вестник Рязанского

- государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. -2011. -Т. 3. -С. 42-44.
21. Томсон М., Уолли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
22. Фаткуллина Л.Д., Глущенко Н.Н., Яглова Л.Г., Коссова Г.В., Бурлакова Е.Б., Федоров Ю.И. Действие высокодисперсного порошка цинка на синтез ДНК в клетках регенерирующей печени мышей // В сборнике: «Физико-химические и биологические основы функционирования живых систем». М.: Наука.1985. С.17-19.
23. Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности. – М.: Техносфера, 2008. – 352 с.
24. Чекман І.С. Природні наноструктури та наномеханізми / І.С. Чекман, П.В. Сімонов. – К.: Задруга, 2012. – 104 с.
25. Чекман І.С., Сердюк А.М., Кундієв Ю.І. та ін.. Нанотоксикологія: напрямки досліджень // Довкілля та здоров'я. – 2009. - №7. – С.3-7.
26. Ben-Moshe T., Frenk S., Dror I., Minz D., Berkowitz B. Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties//Chemosphere. -2013. -Vol. 90. -P. 640-646.
27. Bioaccumulation of silver and gold nanoparticles in organs and tissues of rats studied by neutron activation analysis / Yu.P. Buzulukov, E.A. Arianova, V.F. Demin, I.V. Safenkova, I.V. Gmoshinski, V.A. Tutelyan // Biology Bulletin. – 2014. – Vol. 41, № 3. – P. 255–263.
28. Biopersistence of silver nanoparticles in tissues from Sprague–Dawley rats / J.H. Lee, Y.S. Kim, K.S. Song, H.R. Ryu, J.H. Sung, J.D. Park, H.M. Park, N.W. Song, B.S. Shin, D. Marshak, K. Ahn, J.E. Lee, I.J. Yu // Part. Fibre Toxicol. – 2013. Vol. 10, № 36 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.particleandfibre-toxicology.com/content/10/1/36> дата обращения: 19.05.2015).
29. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally

- relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review//Arch. Toxicol. -2013. -Vol. 87. -P. 1181-1200.
- 30.Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration / E.P. Vejerano, E.C. Leon, A.L. Holder, L.C. Marr // Environ. Sci.: Nano. – 2014. – Vol. 1, № 2. – P. 133–143.
- 31.Christian P. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media / P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, Th. Hofmann // Ecotoxicology. – 2008. – N 17. – P. 326–343.
- 32.Guerrero S.I., Souza Brito E.M., Piñón-Castillo H.A., Tarango-Rivero S.H., Caretta C.A., Luna-Velasco A., Duran R., Orrantia-Borunda E. Effect of CuO Nanoparticles over Isolated Bacterial Strains from Agricultural Soil//Journal of Nanomaterials. -2014. -Vol. 2014. Article ID 148743, 13 p.
- 33.Diendorf J., Kittler S., Greulich C. et al. Silver nanoparticles: synthesis, dissolution and toxicity // Ibid. — P. 20.
- 34.Future Markets. Nanomaterials. 2015. The Global Market for Copper Oxide Nanoparticles, 2010-2025. Future Markets: Tomorrow's technology, Today (available at <http://www.futuremarketsinc.com/global-market-copper-oxide-nanoparticles-2010-2025>).
- 35.Hasselov M. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles / M. Hasselov, J.W. Reradman, J.F. Ranville, K. Tiede // Ecotoxicology. — 2008. — N 17. — P. 344–361.
- 36.Kagan V.E., Tyurina Y.Y., Konduru N.V. et. Al./ Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages//Toxicol.letters – 2006 p. 1-13B.
- 37.Kumar N., Shah V., Walker V.K.P. Perturbation of an arctic soil microbial community by metal nanoparticles//J. Hazard. Mater. -2011. -Vol. 190. -P. 816-822.
- 38.Minchenko D., Bozhko I., Zinchenko T. Expression of SNF1/AMPactivated protein kinase in the brain, liver, lungs, kidney and heart is a sensitive marker

- of silver nanoparticles action // Materials of Ukrainian German Symposium on Physics and Chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology Beregove, The Crimea, Ukraine, 6–10 september, 2010. — P. 204.
39. Stetychyn Y., Kostruba A., Zolobko O., Kurysko T. The formation and properties of dextran albumine nanostructure on the glass surface // Ukrainian German Symposium on physics and chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology, Book abstract, Crimea, 2010. — P. 31.
40. Padmavathy N., Vijayaraghavan R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles an antimicrobial study // Sci. Technol. Adv. Mater. -2008. -Vol. 9. -№ 3. -P. 035004.
41. Qafoku N.P. Terrestrial nanoparticles and their controls on soil-/geo-processes and reactions // Adv. Agron. -2010. -Vol. 107. -P. 33-91.
42. Taylor P.L., Omotoso O., Wiskel J.B. et al. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part II: Physical properties // Biomaterials. – 2005. – V. 26(35). – P. 7230-7240
43. Taylor P.L., Ussher A.L., Burrell R.E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part I: Chemical and biological properties // Biomaterials. – 2005. – V. 26(35). – P. 7221-7229.
44. <https://blog.aport.ru/polza-mednoj-posudy>
45. https://briefly.ru/bazhov/mednoy_gory_khoziayka/
46. https://briefly.ru/bazhov/malakhitovaia_shkatulka/
47. <https://carmagazine.co.uk/prestigewheelcentre.co.uk/imperialclub.com>
48. <http://chemicalnow.ru/chemies-3815-1-html>
49. <https://eurolab.ua/medicine/vitamins/2264/>
50. <http://finesell.ru/vse-kamni/azurit.html>
51. <http://fineless.ru/vse-kamni/malahit.html>.
52. <http://folvark.ru/index.php?threads%>
53. <https://frigato.ru/skazki/skazki-bazhova/177-hozyayka-mednoy-gory.html>
54. <http://izhig.ru/numizmat/coinshistoryph.p>.
55. <https://kamen.expert/prirodnye-kamni/malahit-kamen>

56. <http://kamni.ws/?p=1184>
57. <https://kapital.kz/economic/25085/dobycha-medi-v-zhezkazgane-budet-prekracshena-cherez-15-let.html>
58. <https://kupfer-anton.de>
59. <http://met-all.org/cvetmet-splavy/med/fizicheskie-i-himicheskie-svoystva-medi.html>
60. <https://milady-24.ru/index.php/info/azurit.html>
61. <https://milady-24.ru/index.php/info/malahit.html>
62. <http://mineralpro.ru/minerals/copper/>
63. <http://mining-prom.ru/cvetmet/med/mestorozhdeniya-medi/>
64. <http://terra-aromatica.ru/med-kosmetologii-znachenie-funktsicperspektivy-i-71.html>
65. <https://true-lady.ru/pravilnoe-pitanie/med-v-produktah771>
66. <http://simply4joy.ru/peptidy-medi-dlya-kozhi-i-volos.html>
67. <https://stroisovety.org/truba-mednaya/>