

12. Абакумов В. А., Ахметьева В. П., Бреховских В. Ф. и др. Иваньковское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. — М.: Наука, 2000. — 344 с.
13. Гришанцева Е. С., Сафонова Н. С., Кирпичникова Н. В., Федорова Н. В. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Иваньковского водохранилища / Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 3. С. 223–231.
14. Лонцих С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. — 273 с.
15. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 263 с.

## REFERENCES

1. Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrenko D. V., Smirnov A. V. «Atom» — programnoe obespechenie analizatora MAÉS [Atom — program software for MAES analyzer] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 116–125 [in Russian].
2. Labusov V. A., Popov V. A., Put'makov A. N., et al. Analizatory MAÉS i ikh ispol'zovanie v kachestve sistem registratsii i obrabotki atomno-émissionnykh spektrov [MAES analyzer and its usage as a atomic-emission registration system] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110–116 [in Russian].
3. Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue [in Russian].
4. Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2 [in Russian].
5. Tret'yakov Yu. D., Martynenko L. I., Grigor'ev A. N., Tsivadze A. Yu. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya élementov [Inorganic chemistry. Chemistry of elements]: Textbook for high schools. In 2 volumes. Vol. 1. — Moscow: Izd. MGU – Akademkniga», 2007. — 537 p. [in Russian].
6. Kellner R., Mermet J. M., Otto M., et al. Analytical Chemistry (a modern approach to analytical science). 2<sup>nd</sup> ed. — Weinheim: VCH, 2004. — 1209 p.
7. Otto M. Sovremennye metody analiticheskoi khimii [Modern methods of analytical chemistry]. In 2 volumes. — Moscow: Tekhnosfera, 2003. Vol. 1 — 416 p.; 2004. Vol. 2 — 288 p. [Russian translation].
8. Zaide' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tablitsa spektral'nykh linii [Table of spectral lines]. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].
9. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. — Moscow: Nedra, 1978. — 399 p. [in Russian].
10. USSR Inventor's certificate for the spectral analysis. Khitrov V. G., Belousov G. E., Semenov B. P. / Byull. Otkryt. Izobret. 1978. N 46(53) [in Russian].
11. Barenboim G. M., Avandeeva O. P., Korkina D. A. Redkozemel'nye élementy v vodnykh ob'ektakh (ékologicheskie aspekty) [Rare earth elements in water bodies (environmental aspects)] / Voda. Khim. Ékol. 2014. N 5. P. 42–55 [in Russian].
12. Abakumov V. A., Akhmet'eva V. P., Brekhovskikh V. F., et al. Ivan'kovskoe vodokhranilishche. Sovremennoe sostoyanie i problemy okhrany [Ivan'kovo reservoir. State-of-the-art and problems of protection]. — Moscow: Nauka, 2000. — 344 p. [in Russian].
13. Grishantseva E. S., Safronova N. S., Kirpichnikova N. V., Fedorova N. V. Raspredelenie mikroélementov v vysshei vodnoi rastitel'nosti Ivan'kovskogo vodokhranilishcha [The distribution of trace elements in higher aquatic vegetation of the Ivan'kovo reservoir] / Geoékol. Inzh. Geol. Gidrogeol. Geokriol. 2010. N 3. P. 223–231 [in Russian].
14. Lontsikh S. V., Petrov L. L. Standartnye obraztsy sostava prirodnykh sred [Standard samples of natural environments]. — Novosibirsk: Nauka. Sib. branch, 1989. — 273 p. [in Russian].
15. Doerfel K. Statistik in der Analytischen Chemie. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.

УДК 543.423.1

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

© А. И. Дробышев, Н. А. Рядчикова, С. С. Савинов<sup>1</sup>

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Биомониторинг содержаний эссенциальных и токсичных элементов в организме человека является актуальной задачей современной медицины, для чего перспективным объектом анализа являются волосы. В работе представлены результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов образцов волос (полученных после кислотного разложения) с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока. Спектр регистрировали с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. По разработанной методике проведен анализ 42 различных образцов на содержание Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Pb, Zn. На основании полученных данных выявлен закон распределения содержания элементов в массиве образцов, проведено сравнение экспериментальных данных с результатами других исследователей, показано статистически значимое влияние пола на содержание отдельных элементов в волосах человека.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия; сухой остаток; волосы; микроэлементы; субпопуляционные факторы.

Химические элементы, присутствующие в организме человека, разделяют на эссенциальные и неэссе-

нциальные [1]. Эссенциальные элементы необходимы организму для нормального жизненного цикла; многие из этих элементов являются ключевыми компонентами металлоферментов или включены в критические

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

биологические функции [2]. Неэссенциальные элементы, которые не требуются организму для его нормального функционирования, присутствуют в нем в результате депонирования из окружающей среды. Некоторые из неэссенциальных элементов безвредны, другие, особенно тяжелые металлы, крайне токсичны, т.е. оказывают негативное влияние как на состояние отдельных органов, так и на организм в целом, причем уже при крайне малом содержании [2, 3]. Организм здорового человека способен к поддержанию концентраций микроэлементов в пределах нормы [4, 5]. Однако элементный гомеостаз может существенным образом нарушаться при недостаточном поступлении эссенциальных элементов или при избыточном поступлении токсичных элементов. Для патологических процессов, вызванных дефицитом, избытком или дисбалансом элементов в организме, предлагается обобщающий термин — «микроэлементозы» [1]. Поэтому крайне важна адекватная клиническая диагностика, базирующаяся на определении отклонений концентраций элементов от нормы [6, 7].

В качестве перспективного индикатора микроэлементозов предлагается использовать волосы, альтернативные таким традиционным объектам, как кровь и моча [6 – 11]. Среди достоинств данной матрицы можно отметить безопасность и неинвазивность пробоотбора; простоту, длительность и низкую стоимость хранения образцов; возможность проведения «ретроспективного» анализа.

Для корректного применения биомаркеров необходимо учитывать ряд субпопуляционных и индивидуальных факторов, таких как пол, возраст, диета, социально-экономический статус, условия экспозиции, генная изменчивость и чувствительность [12]. Стоит отметить, что указанные факторы оказывают влияние на содержание элементов во всех биопробах. В частности, обнаружено более высокое содержание многих микроэлементов в различных тканях мужчин (за исключением Mn в передней доле мозга и в сердечной мышце, а также Sr в печени) по сравнению с женщинами [13]. Содержание Cu и Zn в определенных местах сетчатки глаз зависит от пола и меняется с возрастом человека, а также связано с накоплением Cd в организме [14]. В крови, моче, волосах и слюне женщин по сравнению с мужчинами наблюдается повышенное содержание Cr и Ni и пониженное — Mn [15]. На содержании элементов в организме сказывается и рацион питания [16, 17]. Естественно, что указанные факторы могут оказывать влияние на правильность интерпретации получаемых результатов в случае, например, медицинских исследований или экологического мониторинга, поэтому их необходимо учитывать при определении референтных значений концентраций биомаркеров и допустимых диапазонов содержания микроэлементов в биосубстратах [12].

Цель данной работы — получение экспериментальных данных о концентрациях Al, B, Ca, Cu,

Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn в волосах человека после кислотной минерализации образцов и последующего атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока, определение средних содержаний элементов в массиве образцов, а также выявление влияния пола доноров на содержание отдельных элементов в волосах.

Пробоотбор проводили у здоровых доноров-добровольцев путем отстригания с концов волос отрезков длиной не более 1 см ножницами, лезвия которых были протерты этиловым спиртом. После пробоотбора все образцы и соответствующие им анкеты были зашифрованы и анонимизированы для предотвращения разглашения результатов третьим лицам. Для удаления поверхностного загрязнения образцы волос промывали мыльным раствором, ацетоном (осч, Вектон, Россия) и деионизированной (18,2 МОМ · см) водой. Затем навеску каждого образца сухих волос массой  $(1,000 \pm 0,001)$  г подвергали кислотному разложению под действием концентрированной  $\text{HNO}_3$  (осч, Вектон, Россия) и 30 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (осч, Вектон, Россия) [18]. Минерализаты количественно переносили в мерную колбу, общий объем раствора доводили до 10 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

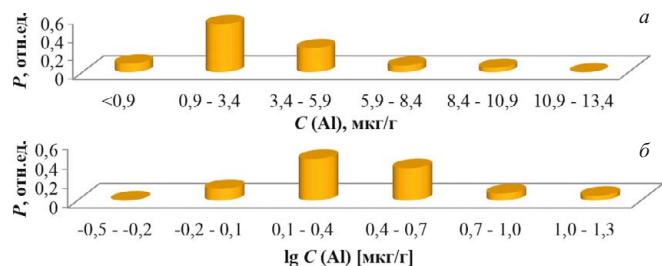
Микроэлементы в полученных минерализатах определяли с использованием методики [19 – 21] с нанесением на торец электрода 10 капель по 20 мкл анализируемого раствора. Спектры регистрировали с использованием спектральной установки МФС-8 (ЛОМО, Россия), модернизированной путем замены штатного блока регистрации на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия) [22]. Применяемая сборка позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм. Для увеличения отношения сигнал/шум и снижения пределов обнаружения (ПО) ширина входной щели спектрального прибора была увеличена до 50 мкм [23, 24]. Электропитание дугового разряда переменного тока осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) с дополнительным внешним сопротивлением. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную интенсивность спектральной линии за вычетом интенсивности фонового излучения дугового разряда [25]. ПО определяемых элементов в пересчете на их концентрацию в волосах составили 0,5, 50, 50, 1,5, 5, 5, 0,5, 500, 300, 2 нг/г для Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn соответственно.

Разработанная методика была использована для определения микроэлементов в 42 образцах волос доноров. Для расчета среднестатистических значений концентраций элементов в исследуемой выборке на первом этапе определяли вид их распределения. Прoverку гипотезы о возможности применения распределения Стьюдента для обработки результатов выполни-

ли с помощью составного критерия, который используется при анализе малых ( $10 < n < 50$ ) выборок [26]. Выяснилось, что нормальному закону распределения подчиняются логарифмы концентраций элементов (рисунок). По этой причине в качестве среднестатистической концентрации для выборки следует использовать среднее геометрическое концентраций. Несоответствие распределения концентрации элементов в выборке образцов нормальному распределению также обнаружено в работе [27]. В табл. 1 приведены полученные в нашей работе средние значения концентраций элементов и их размахи (полные интервалы), а также аналогичные данные из других публикаций.

Из представленных в табл. 1 значений видно, что они различаются между собой в несколько раз по всем указанным публикациям. Естественно, это связано с тем, что исследуемые образцы волос отбирали у людей, проживающих в разных географических регионах Европы и Азии. Однако авторы большинства работ [7–10, 28, 30, 31] привели средние арифметические концентрации для выборок (что следует из симметричности границ доверительных интервалов). Этот факт свидетельствует о том, что исследователи не проверяли принадлежность выборок к какому-либо распределению.

По описанной причине более адекватным параметром для сравнения результатов, полученных в разных работах, является интервальная оценка содержаний элементов в волосах (в отсутствие средних геометрических значений). Интервальные данные для элементов, полученные с помощью разработанной ме-



Частотное распределение (распределение экспериментальной вероятности обнаружения  $P$ ) содержания  $C$  (а) и логарифма содержания  $\lg C$  (б) алюминия в волосах 42 доноров

тодики, перекрываются с данными других работ, т.е. удовлетворительно согласуются с ними.

Влияние такого субпопуляционного фактора, как пол доноров образцов, на содержание элементов в волосах было выявлено с помощью однофакторного дисперсионного анализа (One-way analysis of variance ANOVA) в программе «Statistica» (StatSoft) для уровня значимости  $p$ . Установлено, что средние значения логарифмов содержаний Ca и Mg в волосах мужчин ( $n = 17$ ) и женщин ( $n = 25$ ) различаются статистически значимо ( $p < 0,001$ ): содержание указанных элементов в волосах женщин больше, чем в волосах мужчин (табл. 2). Аналогичные различия для указанных элементов были также обнаружены авторами работы [30].

Таким образом, после статистической обработки экспериментальных данных о содержании Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn в волосах человека показано, что распределение концентраций в массиве образцов

**Таблица 1.** Среднестатистические концентрации микроэлементов с указанием доверительного интервала (и/или размаха) в волосах человека, мкг/г

Элемент	Данная работа	[5]	[7]	[8]	[9]	[10]	[27]	[28]	[29]	[30]	[31]
Al	2,7 (0,77 – 12,7)	—	—	5,7 ± ± 2,99	—	14,938 ± ± 29,40	—	—	—	—	81 ± 12
B	1,9 (0,78 – 3,0)	—	—	—	—	2,041 ± ± 2,09	—	—	—	—	0,38 ± ± 0,06
Ca	410 (41 – 2928)	(120 – 800)	1274,35 ± ± 347,01	—	—	1087,8 ± ± 970	4625 (630 – 13000)	—	360 (1630 – 1173)	393 ± ± 187	762 ± ± 102
Cu	2,8 (0,7 – 6,3)	(3 – 14)	10,46 ± ± 3,02	11,2 ± ± 4,2	10,6 ± ± 5,1	12,357 ± ± 12,05	45 (4 – 670)	12,13 ± ± 1,37	26,6 (4,2 – 279,6)	12,0 ± ± 10,3	—
Fe	3,5 (0,7 – 20)	(3 – 17)	24,3 ± 6,81	16,4 ± ± 8,25	—	15,000 ± ± 16,07	27 (1 – 810)	23,31 ± ± 1,24	14,1 (3,5 – 32,1)	12,1 ± ± 10,8	103 ± 10
Mg	128 (23 – 1275)	(14 – 90)	—	—	—	66,991 ± ± 65,14	302 (34 – 1200)	—	22,2 (0,3 – 116,5)	40,6 ± ± 27,7	107 ± 17
Mn	3,9 (0,4 – 52)	(0,2 – 1,6)	1,07 ± 0,74	0,3 ± ± 0,20	8,5 ± 5 (3 – 13)	0,601 ± ± 0,59	—	—	0,34 (0,04 – 4,04)	0,383 ± ± 0,296	—
P	192 (36 – 224)	(120 – 210)	—	—	—	132,031 ± ± 271,84	—	—	122 (68 – 180)	141 ± ± 138	225 ± 29
Pb	0,52 (0,05 – 8,1)	(0,4 – 2,9)	—	0,6 ± ± 0,58	11,5 ± ± 15,7	1,046 ± ± 1,39	—	1,72 ± ± 0,24	8,2 (0,98 – 22,4)	164 ± ± 1,63	4,08 ± ± 1,03
Zn	271 (37 – 1391)	(42 – 230)	184,16 ± ± 21,54	191 ± ± 48	362,8 ± ± 304	156,48 ± ± 74,5	—	122,66 ± ± 6,73	110 (23,8 – 477)	177 ± ± 173	147 ± 18
					(158 – 712)						

**Таблица 2.** Средние геометрические содержания Ca и Mg в волосах женщин и мужчин с указанием границ интервалов, мкг/г

Элемент	Вся группа	Женщины	Мужчины
Ca	410 (41 – 2928)	690 (59 – 2928)	160 (40 – 610)
Mg	128 (23 – 1275)	194 (34 – 1275)	66 (23 – 159)

подчиняется логнормальному закону, в связи с чем в качестве среднестатистической концентрации для выборки следует использовать среднее геометрическое концентраций. Интервальные данные для элементов, полученные с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализаторов образцов волос с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока, удовлетворительно согласуются с данными других работ. Выявлено статистически значимое различие концентраций Ca и Mg в волосах мужчин и женщин.

*Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника», оборудование которых было использовано при выполнении исследования.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.
2. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 992 – 1003.
3. Hu H. Exposure to metals / Primary Care. 2000. Vol. 27. P. 983 – 986.
4. Benes B., Sladka J., Spevackova V., Smid J. Determination of normal concentration levels of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in hair of the child population in the Czech Republic / Central European Journal of Public Health. 2003. Vol. 11. N 4. P. 184 – 186.
5. Гладких Э. А., Полякова Е. В., Шуваева О. В., Бейзель Н. Ф. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока для оценки средних уровней содержания макро- и микроэлементов в волосах человека / Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 4. № 3. С. 20 – 24.
6. Металлы при остеоартрозе / Под ред. О. В. Синяченко. — Донецк: Норд-Пресс, 2008. — 404 с.
7. Азизова Д. Ш. Микроэлементный спектр волос женщин с удаленными яичниками, проживающих в зоне эндемического зоба / Проблемы репродукции. 2001. Т. 7. № 5. С. 35 – 43.
8. Tamburo E., Varrica D., Dongarra G., Grimaldi L. M. E. Trace elements in scalp hair samples from patients with relapsing-remitting multiple sclerosis / Plos One. 2015. Vol. 10. N 4. P. 1 – 14.
9. Mohmand J., Eqani S. A. M. A. S., Fasola M., et al. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: bio-accumulation trends and their potential risk estimation / Chemosphere. 2015. Vol. 132. P. 142 – 151.
10. Chojanacka K., Gorecka H., Gorecki H. The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2006. Vol. 22. N 2. P. 52 – 57.
11. Toribara T. Y., Jackson D. A. Nondestructive x-ray fluorescence spectrometry for determination of trace elements along a single strand of hair / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 11. P. 1844 – 1849.
12. Kakkar P., Jaffery F. N. Biological markers for metal toxicity / Environm. Toxicol. Pharmacol. 2005. Vol. 19. P. 335 – 349.
13. Rahil-Khazen R., Bolann B. J., Myking A., Ulvik R. J. Multi-element analysis of trace element levels in human autopsy tissues by using inductively coupled atomic emission spectrometry technique (ICP-AES) / J. Trace Elements Med. Biol. 2002. Vol. 16. P. 15 – 25.
14. Wills N. K., Ramanujam V. M. S., Kalariya N., et al. Copper and zinc distribution in the human retina: Relationship to cadmium accumulation, age, and gender / Exp. Eye Res. 2008. Vol. 87. P. 80 – 88.
15. Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. P. 1172 – 1180.
16. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / J. Ana. At. Spectrom. 2013. Vol. 28. P. 425 – 459.
17. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 386 – 426.
18. Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С. Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 745 – 750.
19. Дробышев А. И., Савинов С. С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 142 – 145.
20. Савинов С. С., Дробышев А. И. Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов / Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4: физика, химия. 2013. № 3. С. 98 – 102.
21. Савинов С. С., Анисимов А. А., Дробышев А. И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1063 – 1068.
22. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697.
23. Дробышев А. И., Савинов С. С. Экспериментальное исследование светосилы цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 349 – 352.
24. Дробышев А. И., Савинов С. С. Экспериментальное исследование аппаратной функции и разрешающей способности оптического цифрового спектрографа на базе полихроматора МФС / Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 1. С. 44 – 53.
25. Дробышев А. И., Савинов С. С. О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 56 – 59.
26. Родников О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы физико-химических измерений и химического анализа. — СПб.: ВВМ, 2010. — 132 с.
27. Godfrey S., Staite W., Bowtell P., Marsh J. Metals in female scalp hair globally and its impact on perceived hair health / Int. J. Cosmetic Sci. 2013. Vol. 35. P. 264 – 271.
28. Хлусов И. А., Некрасова А. М., Слепченко Г. Б. и др. Баланс микроэлементов и показатели гомеостаза как прогностические критерии при прогрессировании рака пищеварительного тракта / Сибирский онкологический журнал. 2007. № 4. С. 70 – 79.
29. Coni E., Alimonti A., Fornarelli L. Reference values for elements in human organs: criteria and methods / Acta Chimica Hungarica. 1991 Vol. 128. N 4 – 5. P. 563 – 572.
30. Violante N., Senofonte O., Marsili G., et al. Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant / Microchim. J. 2000. Vol. 67. P. 397 – 405.
31. Vasileva I. E., Malygina O. U., Reshetnik L. A., et al. Multielement atomic-emission analysis of hair / Euroanalysis IX. European conference on analytical chemistry. Book of abstracts. Bologna, 1996. Tu P 84.

## REFERENCES

1. Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Strochкова L. S. Mikroelementozy cheloveka. Ètiologiya, klassifikatsiya, organopatologiya [Microelementosis of human: etiology, classification, organ pathology]. — Moscow: Meditsina, 1991. — 496 p. [in Russian].
2. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 992 – 1003.
3. Hu H. Exposure to metals / Primary Care. 2000. Vol. 27. P. 983 – 986.
4. Benes B., Sladka J., Spevackova V., Smid J. Determination of normal concentration levels of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in hair of the child population in the Czech Republic / Central European Journal of Public Health. 2003. Vol. 11. N 4. P. 184 – 186.

5. Gladkikh É. A., Polyakova E. V., Shuvaeva O. V., Beizel' N. F. Primenenie atomno-émissionnoi spektrometrii s vozbuždeniem spektrov v duge postoyannogo toka dlya otsenki srednikh urovnei soderzhaniya makro- i mikroelementov v volosakh cheloveka [Application of atomic emission spectrometry with excitation of spectrum in d.c. arc for assessment of average levels of concentrations of macro- and microelements in human hair] / Mikroélem. Medits. 2003. Vol. 4. N 3. P. 20 – 24 [in Russian].
6. Sinyachenko O. V. (ed.). Metally pri osteoartrose [Metals at osteoporosis]. — Donetsk: Nord-Press, 2008. — 404 p. [in Russian].
7. Azizova D. Sh. Mikroelementnyi spektr volos zhenshchin s udalennymi yaichnikami, prozhivayushchikh v zone éndemiceskogo zoba [Micro-element spectra of hair of women with ablated ovary, living in area of endemic goiter] / Probl. Reprod. 2001. Vol. 7. N 5. P. 35 – 43 [in Russian].
8. Tamburo E., Varrica D., Dongarra G., Grimaldi L. M. E. Trace elements in scalp hair samples from patients with relapsing-remitting multiple sclerosis / Plos One. 2015. Vol. 10. N 4. P. 1 – 14.
9. Mohmand J., Eqani S. A. M. A. S., Fasola M., et al. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: bio-accumulation trends and their potential risk estimation / Chemosphere. 2015. Vol. 132. P. 142 – 151.
10. Chojanacka K., Gorecka H., Gorecki H. The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2006. Vol. 22. N 2. P. 52 – 57.
11. Toribara T. Y., Jackson D. A. Nondestructive x-ray fluorescence spectrometry for determination of trace elements along a single strand of hair / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 11. P. 1844 – 1849.
12. Kakkar P., Jaffery F. N. Biological markers for metal toxicity / Environm. Toxicol. Pharmacol. 2005. Vol. 19. P. 335 – 349.
13. Rahil-Khazen R., Bolann B. J., Myking A., Ulvik R. J. Multi-element analysis of trace element levels in human autopsy tissues by using inductively coupled atomic emission spectrometry technique (ICP-AES) / J. Trace Elements Med. Biol. 2002. Vol. 16. P. 15 – 25.
14. Wills N. K., Ramanujam V. M. S., Kalariya N., et al. Copper and zinc distribution in the human retina: Relationship to cadmium accumulation, age, and gender / Exp. Eye Res. 2008. Vol. 87. P. 80 – 88.
15. Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. P. 1172 – 1180.
16. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / J. Ana. At. Spectrom. 2013. Vol. 28. P. 425 – 459.
17. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Ana. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 386 – 426.
18. Drobyshev A. I., Ryadchikova N. A., Savinov S. S. Atomic emission analysis of human hair for the presence of trace elements / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 7. P. 717 – 722.
19. Drobyshev A. I., Savinov S. S. Dugovoi atomno-émissionnyi tsifrovoi spektrograficheskii analiz zhidkikh bioprob s ispol'zovaniem MAÉS [Arc atomic emission digital spectrography of liquid biosamples using MAES] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 142 – 145 [in Russian].
20. Savinov S. S., Drobyshev A. I. Vozmozhnosti atomno-émissionnoi tsifrovoi spektrografi s dugovym vozbuždeniem spektra v analize zhidkikh ob'ektorov [Resources of atomic emission digital spectrography with arc excitation of spectrum in the analysis of liquid samples] / Vestn. S.-Peterburg. Univ. Ser. 4. Fiz. Khim. 2013. N 3. P. 98 – 102 [in Russian].
21. Savinov S. S., Anisimov A. A., Drobyshev A. I. Problems and optimization of sampling, storage, and sample preparation in the determination of the trace element composition of human saliva / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 10. P. 1016 – 1021.
22. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
23. Drobyshev A. I., Savinov S. S. An experimental study of the luminosity of an MFC-MAES-based digital spectrograph / Optics and spectroscopy. 2016. Vol. 120. N 20. P. 335 – 338.
24. Drobyshev A. I., Savinov S. S. Experimental study of the spread function and resolving power of an optical digital spectrograph based on an MFS polychromator / J. Opt. Technol. 2014. Vol. 81. N 1. P. 33 – 38.
25. Drobyshev A. I., Savinov S. S. On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instr. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696.
26. Rodinkov O. V., Bokach N. A., Bulatov A. V. Osnovy fiziko-khimicheskikh izmerenii i khimicheskogo analiza [Fundamentals of physical-chemical measurements and chemical analysis]. — St. Petersburg: VVM, 2010. — 132 p. [in Russian].
27. Godfrey S., Staite W., Bowtell P., Marsh J. Metals in female scalp hair globally and its impact on perceived hair health / Int. J. Cosmetic sci. 2013. Vol. 35. P. 264 – 271.
28. Khlusov I. A., Nekrasova A. M., Slepchenko G. B., et al. Balans mikroelementov i pokazateli gomeostaza kak prognosticheskie kriterii pri progressirovani raka pishchevaritel'nogo trakta [Balance of microelements and homeostasis indexes as prognostic criteria at progression of digestive tract cancer] / Sib. Onkol. Zh. 2007. N 4. P. 70 – 79 [in Russian].
29. Coni E., Alimonti A., Fornarelli L. Reference values for elements in human organs: criteria and methods / Acta Chimica Hungarica. 1991. Vol. 128. N 4 – 5. P. 563 – 572.
30. Violante N., Senofonte O., Marsili G., et al. Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant / Microchem. J. 2000. Vol. 67. P. 397 – 405.
31. Vasileva I. E., Malygina O. U., Reshetnik L. A., et al. Multielement atomic-emission analysis of hair / Euroanalysis IX. European conference on analytical chemistry. Book of abstracts. Bologna, 1996. Tu P 84.