

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-67-72

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС\*

© Сергей Сергеевич Савинов, Антон Александрович Анисимов, Николай Александрович Зверьков, Александр Владимирович Разживин, Анатолий Иванович Дробышев

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

*Статья поступила 5 сентября 2018 г. Поступила после доработки 20 сентября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

В работе изучены особенности определения микроэлементов в образцах слюны методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока. Анализ образцов проводили непосредственно после пробоотбора без дополнительных манипуляций (в том числе, минерализации). Спектры сухих остатков проб регистрировали с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. Установлено, что полученные распределения содержаний P и Ca в пробах слюны подчиняются нормальному закону. Концентрации Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr соответствуют логнормальному распределению, в этом случае в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое. Во всех образцах не удалось обнаружить Cd, Ag и Pb. Полученные данные о содержании элементов в 60 образцах слюны различных доноров находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Ca и P, для которых получены завышенные результаты, что может быть вызвано различием пробоподготовки, в частности, на этапе предварительного центрифугирования, и хранением образцов при отрицательных температурах.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия; дуговой разряд; сухой остаток; биожидкости; слюна; микроэлементы; средние значения; пробоподготовка.

## DETERMINATION OF ELEMENTS IN HUMAN SALIVA USING ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH MAÉS

© Sergey S. Savinov, Anton A. Anisimov, Nikolai A. Zverkov, Alexandr V. Razzhivin, Anatoly I. Drobyshev

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

*Received September 5, 2018. Revised September 20, 2018. Accepted November 25, 2018.*

Features of determination of trace elements in saliva samples by atomic emission spectrometry with excitation of the spectrum of the sample dry residue from the end of the carbon electrode in AC arc discharge are studied. The samples were analyzed directly after sampling, additional manipulations (including digestion) were not performed. The spectra of dried residues of the samples were recorded on a spectral device MFS-8, modernized with a MAÉS photodiode array. It was found that experimental distributions of P and Ca contents in saliva samples obey the normal law. Concentrations of Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, and Cr correspond to the log-normal distribution and the geometric mean value should be used in this case as an average value of the concentration. Statistical processing of the results for Cd, Ag, and Pb was not performed, since these elements could not be detected in all the samples. The obtained data on the content of elements in 60 saliva samples of various donors are in satisfactory agreement with the literature data. The overestimated results obtained for Mg, Ca, and P can be attributed to the difference in the sample preparation stage, including preliminary centrifugation and storage of samples at negative temperatures.

**Keywords:** atomic emission spectrometry; arc discharge; dried residue; biofluids; saliva; trace elements; average concentrations; sample preparation.

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00022 мол\_a.

Эссенциальными называются элементы, присутствие которых необходимо для нормального функционирования организма человека [1]. Тем не менее все элементы могут вызывать токсический эффект, если их содержания превышают допустимые значения. Для описания патологических процессов, вызванных дисбалансом микроэлементов в организме человека, предложен обобщенный термин «микроэлементозы» [2]. Микроэлементы в организме определяют посредством анализа биологических образцов, в качестве которых традиционно используют кровь (и ее компоненты) и мочу [3, 4]. Однако интерес исследователей вызывают и другие биожидкости, в частности слюна, которая обладает рядом преимуществ в качестве объекта анализа: неинвазивность, простота и безопасность отбора проб, низкая стоимость хранения и транспортировки, возможность отбора больших объемов пробы, частого и/или продолжительного пробоотбора [5, 6]. В ряде исследований выявлены корреляции между содержаниями элементов в слюне и прочих биопробах: Cd и Ni в волосах, Cr в моче [7], Hg в волосах [8], Mn и Cu в сыворотке крови [6].

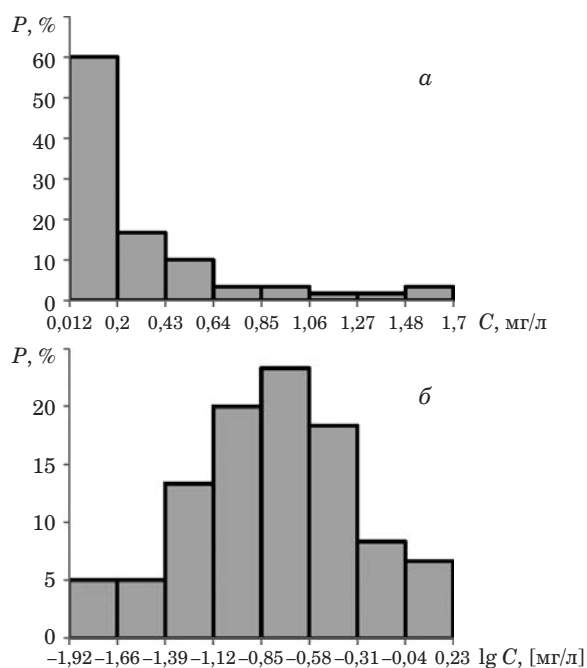
Поскольку анализ слюны в последние годы получает все более широкое распространение, правильность результатов и корректность их интерпретации являются одними из актуальных вопросов. Известно, что циркадный ритм, пол, возраст, рацион питания, физиологический статус влияют на состав слюны [9, 10]. Кроме того, концентрации некоторых веществ в анализируемой пробе зависят от условий отбора и дальнейшей пробоподготовки [11 – 13]. Тем не менее объем информации о влиянии данных факторов на результаты определения микроэлементного состава слюны ограничен [14]. Цель данной работы — выявление особенностей анализа образцов слюны для определения в них микроэлементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока.

*Экспериментальная часть.* Образцы слюны отбирали с 12 до 14 ч, чтобы свести к минимуму возможное влияние циркадного ритма. Волонтеры перед отбором проб не принимали пищу в течение не менее полутора часов и воздерживались от курения в течение получаса. Слюну, образовавшуюся в течение первой минуты после ополаскивания ротовой полости деионизированной водой, не использовали для анализа. Затем посредством сплевывания набирали около 2 мл слюны. Все образцы были зашифрованы и анонимизированы. Анализ выполняли сразу же после пробоотбора.

Элементы определяли в соответствии с разработанной нами ранее методикой атомно-эмиссионного анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [15 – 17]. Использовали установку МФС-8 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) с шириной входной щели спектрографа 50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых аналитических линий [18, 19] с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия) в качестве детектора, регистрирующего цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм [20, 21]. Электропитание дугового разряда обеспечивал генератор ИВС-28 (АОМЗ, Азов, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 с. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную по всему контуру спектральной линии и суммарную по времени полной экспозиции интенсивность с учетом фонового излучения и холостого опыта [22]. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные водные растворы солей элементов (MerckKGaA, Дармштадт, Германия). В отобранных образцах определяли 14 элементов (P, Ca, Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Ag), выполняя по 9 параллельных определений для каждого образца.

Проверка правильности, проведенная путем сравнительного анализа одного образца напрямую по описанной схеме и методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой после кислотной минерализации, а также анализа одного образца с различным наносимым на торец электрода объемом пробы (аналогично [23 – 25]), подтвердила отсутствие влияния макросостава биопроб на результаты анализа. Предлагаемая методика также показала свою состоятельность в анализе образцов ногтей и волос человека после их кислотной минерализации [26, 27].

*Результаты и их обсуждение.* Перед расчетом средних значений содержаний элементов в выборке образцов необходимо определить закон их распределения, поскольку использование в качестве среднего значения среднего арифметического возможно только для нормального распределения. Для целей статистической обработки данных (с уровнем доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) использовали программное обеспечение Statistica (StatSoft): сравнение рассчитанных значений  $\chi^2$ -критерия с критическим, равным 11,1, позволяет сделать заключение о корректности предполагаемого распределения для выборки проб ( $n = 60$ ) [28]. Из-за недостаточной чувствительности метода ряд элементов, в частности Cd, Ag и Pb, не удалось обнаружить во всех образцах.



**Рис. 1.** Распределение концентрации (а) и логарифма концентрации (б) Fe в слюне для всей выборки проб ( $n = 60$ )

По этой причине статистическую обработку результатов для них не проводили.

На первом этапе оценивали соответствие полученных распределений содержаний элементов в пробах нормальному закону: было обнаружено, что соответствие выполняется только для P и Ca, распределения остальных 9 элементов не подчиняются нормальному закону (на рис. 1 в качестве примера приведено распределение для Fe), поскольку значения  $\chi^2$ -критерия для них существенно выше критического. По этой причине далее проводили проверку соответствия экспериментально полученных распределений логнормальному распределению, т.е. нормальному распределению логарифмов концентраций элементов, поскольку по форме они схожи (см. рис. 1). В этом случае, как видно на рис. 1, функция соответствует логнормальному распределению, значения  $\chi^2$ -критерия меньше критического. Естественно, что поскольку содержание элементов в слюне подчиняется логнормальному распределению, в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое, а не обычно применяемое среднее арифметическое. Следует отметить, что несоответствие нормальному закону было также установлено для ряда элементов в различных биопробах, в том числе слюне [7, 29]. В ряде исследований выявлено, что распределения концентраций Pb в волосах и крови, Cd и Pb в слюне также подчиняются логнормальному закону [30, 31]. Кроме того, было обнаружено, что для некоторых элементов,

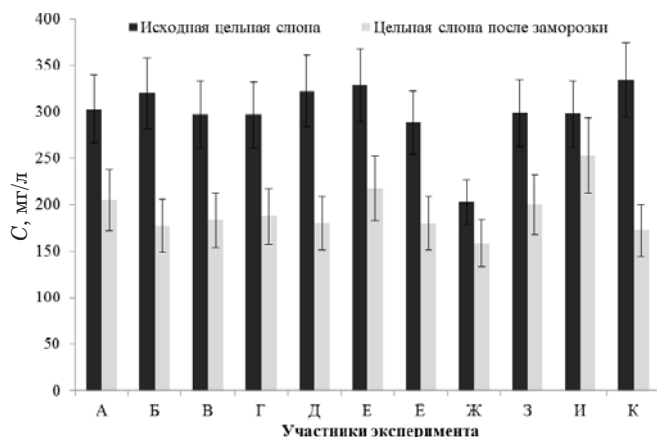
Средние значения концентраций элементов в слюне (мг/л) и их интервалы

Определяемый элемент	Литературный источник	
	Данная работа	Другие исследования (ссылка)
Ag	<0,0005 – 0,077	<0,002 – 0,771 [37]
Al	0,006	0,41 [32]
	0,0002 – 0,99	—
Ca	240	47 [32]; 8 [34]; 42 [36]
	52 – 400	6 – 12 [34]; 38 – 72 [36]
Cd	—	0,0003 [32]; 0,00043 [6]; 0,00014 [7]
	<0,0002 – 0,003	0,00002 – 0,002 [7]
Cr	0,049	0,026 [32]; 0,053 [33]; 0,003 [7]; 0,008 [37]
	0,008 – 0,12	0,0001 – 0,099 [7]; <0,004 – 0,033 [37]
Cu	0,010	0,05 [32]; 0,068 [33]; 0,005 [35]; 0,02 [6]; 0,097 [37]
	0,0002 – 0,72	0,000 – 0,012 [35]; 0,016 – 4,66 [37]
Fe	0,18	0,44 [32]
	0,012 – 1,7	0,054 – 7,77 [37]
Mg	22	6,76 [32]; 6 [34]
	7,2 – 140	4 – 9 [34]
Mn	0,049	0,042 [32]; 0,025 [35]; 0,003 [6]; 0,007 [7]
	0,009 – 0,67	0,009 – 0,042 [35]; 0,0001 – 0,07 [7]
P	223	137,7 [32]; 153 [34]; 84 [36]
	29 – 470	110 – 199 [34]; 37 – 142 [36]
Pb	—	0,014 [32]; 0,086 [33]; 0,026 [6]; 0,003 [7]
	<0,004 – 0,2	0,0004 – 0,12 [7]
Si	2,1	5,36 [32]
	0,5 – 18,3	—
Ti	0,086	0,758 [32]
	0,013 – 1,13	—
Zn	0,29	1,3 [32]; 0,165 [33]; 0,26 [6]; 1,36 [37]
	0,014 – 1,2	0,15 – 8,31 [37]

«—» — данные о концентрации элемента в работе отсутствуют.

в частности Ti, Cu, Zn, значения  $\chi^2$ -критерия (6,0; 9,6; 6,3 соответственно) близки к критическому, равному 11,1, что может свидетельствовать о влиянии внешних (субпопуляционных) факторов на распределение элементов.

После установления закона распределения были рассчитаны средние значения концентраций элементов для выборки проб (см. таблицу). Для элементов, которые не были достоверно об-



**Рис. 2.** Содержание Са в цельной свежееотобранной слюне различных доноров-участников эксперимента и слюне после хранения в морозильной камере

наружены в большинстве образцов, представлена только верхняя граница диапазона концентраций (аналогично работе [24]). При сравнении результатов, полученных в данной работе и других исследованиях (см. таблицу), видно, что они различаются между собой по всем цитируемым публикациям, что, возможно, связано с проживанием доноров образцов в разных географических регионах, «микроэлементная» экология которых различна [23, 24]. Тем не менее с учетом диапазонов содержаний элементов полученные нами данные находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Са и P, для которых в приведенном исследовании получены завышенные результаты. Однако данный факт может быть обусловлен различием в этапе пробоподготовки [14]. В частности, в данной работе анализу подвергались свежееотобранные пробы. Во многих же исследованиях отобранные образцы сначала хранили при пониженных температурах, после чего анализировали (зачастую с предварительным центрифугированием).

Для выявления влияния данного фактора был проведен дополнительный эксперимент, в котором часть образцов, отобранных у различных доноров, анализировали сразу же, а остальные хранили в морозильной камере в течение нескольких дней. При размораживании было замечено, что в пробах появился рыхлый белый осадок, вероятно состоящий из органических компонентов слюны: в этом случае анализу подвергалась надосадочная жидкость. Сравнение полученных результатов однозначно показало, что хранение образцов слюны при отрицательных температурах приводит к уменьшению концентраций элементов в жидкой части пробы. Из рис. 2 видно, как соотносятся концентрации Са в цельной свежееотобранной слюне и слюне

после хранения в морозильной камере для разных доноров. По этой причине при невозможности анализа образцов сразу после их отбора и соответственно необходимости хранения при пониженных температурах следует проводить предварительную гомогенизацию проб.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P 992 – 1003.
2. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.
3. Скальный А. В., Быков А. Т., Серебрянский Е. П., Скальная М. Г. Медико-экологическая оценка риска гипермикроэлементозов у населения мегаполиса. — Оренбург: РИК ГОУ ОГУ, 2003. — 134 с.
4. Скальный А. В. Микроэлементозы человека: гигиеническая диагностика и коррекция / Микроэлементы в медицине. 2000. № 1. С. 2 – 8.
5. Lee J. M., Garon E., Wong D. T. Analyzing saliva to diagnose and monitor health status / Dental Abstracts. 2011. Vol. 56. N 1. P 53 – 54.
6. Wang D., Du X., Zheng W. Alteration of saliva and serum concentrations of manganese, copper, zinc, cadmium and lead among career welders / Toxicol. Lett. 2008. Vol. 176. N 1. P 40 – 47.
7. 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. N 6. P 1172 – 1180.
8. Fakour H., Esmaili-Sari A., Zayeri F. Scalp hair and saliva as biomarkers in determination of mercury levels in Iranian women: Amalgam as a determinant of exposure / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 177. N 1 – 3. P 109 – 113.
9. Kocadereli I., Atac A., Kale S., Ozer D. Salivary nickel and chromium in patients with fixed orthodontic appliances / Angle Orthodontist. 2000. Vol. 70. N 6. P 431 – 434.
10. Esteban M., Castano A. Non-invasive matrices in human bio-monitoring: A review / Environ. International. 2009. Vol. 35. N 2. P 438 – 449.
11. Durdiakova J., Fabryova H., Koborova I., et al. The effects of saliva collection, handling and storage on salivary testosterone measurement / Steroids. 2013. Vol. 78. N 14. P 1325 – 1331.
12. Brorsson C., Dahlqvist P., Nilsson L., Naredi S. Saliva stimulation with glycerine and citric acid does not affect salivary cortisol levels / Clinical Endocrinol. 2014. Vol. 81. N 2. P 244 – 248.
13. Dynesen A. W., Bardow A., Astrup A., et al. Meal-induced compositional changes in blood and saliva in persons with bulimia nervosa / Amer. J. Clinical Nutrition. 2008. Vol. 87. N 1. P 12 – 22.
14. 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.
15. Патент РФ № 2638586. Способ спектрального определения микроэлементного состава вязких органических жидкостей /

- Савинов С. С., Дробышев А. И., Зверьков Н. А. Опубл. 14.12.2017, Бюл. № 35.
16. **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.
  17. **Савинов С. С., Дробышев А. И.** Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов / Вест. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4: физика, химия. 2013. № 3. С. 98 – 102.
  18. **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.
  19. **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.
  20. **Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др.** Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
  21. **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 – 707.
  22. **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.
  23. **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.
  24. **Савинов С. С., Будалева Р. М., Дробышев А. И.** Атомно-эмиссионный анализ ногтей человека на содержание микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 106 – 112.
  25. **Разживин А. В., Савинов С. С.** Атомное спектральное определение макро- и микроэлементов в соках / Аллея науки. 2017. Т. 1. № 10. С. 140 – 147.
  26. **Savinov S., Budalyaeva R., Drobyshev A.** Arc atomic emission spectral analysis of human nails / J. Trace Elements Med. Biol. 2017. Vol. 41S. P. 44.
  27. **Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С.** Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 63 – 67.
  28. **Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В.** Основы физико-химических измерений и химического анализа. — СПб.: ВВМ, 2010. — 132 с.
  29. **Lalor G., Rattray R., Vutchkov M., et al.** Blood lead levels in Jamaican school children / Sci. Total Environ. 2001. Vol. 269. N 1 – 3. P. 171 – 181.
  30. **Gonzalez M., Banderas J. A., Baez A., Belmont R.** Salivary lead and cadmium in a young population residing in Mexico city / Toxicol. Lett. 1997. Vol. 93. N 1. P. 55 – 64.
  31. **Wilhelm M., Pesch A., Rostek U., et al.** Concentrations of lead in blood, hair and saliva of German children living in three different areas of traffic density / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 297. N 1 – 3. P. 109 – 118.
  32. **Нотова С. В., Орджоникидзе Г. З., Нигматуллина Ю. Ф.** Содержание химических элементов в слюне и волосах детей, проживающих в районном центре Саракташ Оренбургской области / Вест. ОГУ. 2003. № 6. С. 146 – 147.
  33. **Барановская И. А.** Роль микроэлементов в развитии воспалительных заболеваний пародонта на фоне хронического гастродуоденита у детей школьного возраста / Казанский мед. журн. 2009. Т. 90. № 1. С. 87 – 89.
  34. **Aizenbud D., Peri-Front Y., Nagler R. M.** Salivary analysis and antioxidants in cleft lip and palate children / Archives Oral Biol. 2008. Vol. 53. N 6. P. 517 – 522.
  35. **Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., et al.** Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries / J. Trace Elements Med. Biol. 2009. Vol. 23. N 2. P. 93 – 99.
  36. **Avsar A., Darka O., Bodrumlu E. H., Bek Y.** Evaluation of the relationship between passive smoking and salivary electrolytes, protein, secretory IgA, sialic acid and amylase in young children / Archives Oral Biol. 2009. Vol. 54. N 5. P. 457 – 463.
  37. **Garhammer P., Hiller K. A., Reitingger T., Schmalz G.** Metal content of saliva of patients with and without metal restorations / Clinical Oral Investigations. 2004. Vol. 8. N 4. P. 238 – 242.

## REFERENCES

1. **Parsons P. J., Barbosa F., Jr.** Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 992 – 1003.
2. **Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Strohkoval L. S.** Microelementosis of human: etiology, classification, organ pathology. — Moscow: Meditsina, 1991. — 496 p. [in Russian].
3. **Skal'nyi A. V., Bykov A. T., Serebryanskii E. P., Skal'naya M. G.** Medical and environmental risk assessment of hypermicroelementoses among megalopolis population. — Orenburg: RIK GOU OGU, 2003. — 134 p. [in Russian].
4. **Skal'nyi A. V.** Microelementoses of human: hygienic diagnosis and correction / Mikroelem. Med. 2000. N 1. P. 2 – 8 [in Russian].
5. **Lee J. M., Garon E., Wong D. T.** Analyzing saliva to diagnose and monitor health status / Dental Abstracts. 2011. Vol. 56. N 1. P. 53 – 54.
6. **Wang D., Du X., Zheng W.** Alteration of saliva and serum concentrations of manganese, copper, zinc, cadmium and lead among career welders / Toxicol. Lett. 2008. Vol. 176. N 1. P. 40 – 47.
7. **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. N 6. P. 1172 – 1180.
8. **Fakour H., Esmaili-Sari A., Zayeri F.** Scalp hair and saliva as biomarkers in determination of mercury levels in Iranian women: Amalgam as a determinant of exposure / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 177. N 1 – 3. P. 109 – 113.
9. **Kocadereli I., Atac A., Kale S., Ozer D.** Salivary nickel and chromium in patients with fixed orthodontic appliances / Angle Orthodontist. 2000. Vol. 70. N 6. P. 431 – 434.
10. **Esteban M., Castano A.** Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review / Environ. International. 2009. Vol. 35. N 2. P. 438 – 449.
11. **Durdiakova J., Fabryova H., Koborova I., et al.** The effects of saliva collection, handling and storage on salivary testosterone measurement / Steroids. 2013. Vol. 78. N 14. P. 1325 – 1331.
12. **Brorsson C., Dahlqvist P., Nilsson L., Naredi S.** Saliva stimulation with glycerine and citric acid does not affect salivary cortisol levels / Clinical Endocrinol. 2014. Vol. 81. N 2. P. 244 – 248.
13. **Dynesen A. W., Bardow A., Astrup A., et al.** Meal-induced compositional changes in blood and saliva in persons with bulimia nervosa / Amer. J. Clinical Nutrition. 2008. Vol. 87. N 1. P. 12 – 22.
14. **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.
15. RF Pat. N 2638586. Method of spectral determining microelement composition of viscous organic liquids / Savinov S. S., Drobyshev A. I., Zver'kov N. A. Publ. 14.12.2017, Byull. N 35 [in Russian].
16. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** DArc 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].
17. **Savinov S. S., Drobyshv A. I.** Resources of atomic emission digital spectrography with arc excitation of spectrum in the analysis of liquid samples / Vestn. Sankt-Peterburg. Univ. Ser. 4. Fiz. Khim. 2013. N 3. P 98 – 102 [in Russian].
  18. **Drobyshv 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 2. P 335 – 338.
  19. **Drobyshv 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.
  20. **Labusov V. A., Popov V. I., Put'makov A. N., et al.** MAES analyzers and their usage for registration and processing atomic-emission spectra / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P 110 – 115 [in Russian].
  21. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multi-channel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P 632 – 641.
  22. **Drobyshv 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.
  23. **Drobyshv 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.
  24. **Savinov S. S., Budalyaeva R. M., Drobyshv A. I.** Atomic emission analysis of human nails for the content of trace elements / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 2. P 133 – 139.
  25. **Razzhivin A. V., Savinov S. S.** Atomic spectral determination of trace and major elements in juices / Alleya Nauki. 2017. Vol. 1. N 10. P 140 – 147 [in Russian].
  26. **Savinov S., Budalyaeva R., Drobyshv A.** Arc atomic emission spectral analysis of human nails / J. Trace Elements Med. Biol. 2017. Vol. 41S. P 44.
  27. **Drobyshv A. I., Ryadchikova N. A., Savinov S. S.** Atomic emission spectral determination of microelements in human hair using MAES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P 63 – 67 [in Russian].
  28. **Rodinkov O. V., Bokach N. A., Bulatov A. V.** Fundamentals of metrology of physical and chemical measurements and chemical analysis. — St. Petersburg: VVM, 2010. — 132 p. [in Russian].
  29. **Lalor G., Rattray R., Vutchkov M., et al.** Blood lead levels in Jamaican school children / Sci. Total Environ. 2001. Vol. 269. N 1 – 3. P 171 – 181.
  30. **Gonzalez M., Banderas J. A., Baez A., Belmont R.** Salivary lead and cadmium in a young population residing in Mexico city / Toxicol. Lett. 1997. Vol. 93. N 1. P 55 – 64.
  31. **Wilhelm M., Pesch A., Rostek U., et al.** Concentrations of lead in blood, hair and saliva of German children living in three different areas of traffic density / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 297. N 1 – 3. P 109 – 118.
  32. **Notova S. V., Ordzhonikidze G. Z., Nigmatullina Yu. F.** The content of chemical elements in the saliva and hair of children living in the district center Saraktash Orenburg region / Vest. OGU. 2003. N 6. P 146 – 147 [in Russian].
  33. **Baranovskaya I. A.** The role of micro-elements in the inflammatory diseases of parodontium in chronic gastroduodenitis in children of school age / Kazan. Med. Zh. 2009. Vol. 90. N 1. P 87 – 89 [in Russian].
  34. **Aizenbud D., Peri-Front Y., Nagler R. M.** Salivary analysis and antioxidants in cleft lip and palate children / Archives Oral Biol. 2008. Vol. 53. N 6. P 517 – 522.
  35. **Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., et al.** Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries / J. Trace Elements Med. Biol. 2009. Vol. 23. N 2. P 93 – 99.
  36. **Avsar A., Darka O., Bodrumlu E. H., Bek Y.** Evaluation of the relationship between passive smoking and salivary electrolytes, protein, secretory IgA, sialic acid and amylase in young children / Archives Oral Biol. 2009. Vol. 54. N 5. P 457 – 463.
  37. **Garhammer P., Hiller K. A., Reitingner T., Schmalz G.** Metal content of saliva of patients with and without metal restorations / Clinical Oral Investigations. 2004. Vol. 8. N 4. P 238 – 242.