

МЕТОДЫ

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРОВ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА ДЛЯ ОЦЕНКИ СРЕДНИХ УРОВНЕЙ СОДЕРЖАНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА

DCP-ARC ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY FOR ASSESSMENT OF AVERAGE LEVELS OF MACRO- AND MICROELEMENTS IN HUMAN HAIR

Э.А. Гладких^{1,2}, Е.В. Полякова^{1,2}, О.В. Шуваева², Н.Ф. Бейзель²
E.A. Gladkikh^{1,2}, E.V. Polyakova^{1,2}, O.V. Shuvaeva², N.F. Beisel²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 Россия.

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 Россия.

¹Novosibirsk State University, 2 Pirogova St., Novosibirsk 630090 Russia.

²A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3 Academician Lavrent'ev Pr., Novosibirsk 630090 Russia.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: волосы, элементный состав, средние содержания, атомно-эмиссионная спектрометрия.

KEY WORDS: hair, elemental composition, average levels, atomic-emission spectrometry.

РЕЗЮМЕ: Для диагностики различных заболеваний, связанных с нарушением минерального обмена, часто используют результаты элементного анализа волос. В рамках проведенного исследования разработана методика определения макро- и микроэлементов в волосах человека с применением атомно-эмиссионной спектрометрии. Проведен элементный анализ образцов волос в группе новосибирских доноров крови. Оценены средние диапазоны концентраций ряда элементов в волосах человека.

ABSTRACT: The results of the element analysis of hair are often used for diagnostics of different diseases originating from mineral exchange disturbance. In frames of present investigation the technique for DCP-AES determination of macro- and microelements in human hair was developed. The element analysis of hair samples of the Novosibirsk blood donors was carried out. The average ranges of the concentrations of a number of elements in human hair were estimated.

Введение

Нарушения минерального обмена у человека являются сегодня одной из важнейших проблем современной медицины. Известен ряд заболеваний, вызываемых недостатком или избытком химических элементов (Авцын и др., 1991). Отклонение от нормы

одного из элементов вызывает нарушение общего баланса. Безусловно, представляет интерес выбор объекта, который мог бы играть роль достаточно консервативного информатора об элементном составе внутренней среды человека. Широко распространено мнение, что волосы, как никакой другой биологический субстрат, отражают процессы, годами протекающие в нашем организме, и поэтому могут служить средством диагностики ряда заболеваний, связанных с нарушениями элементного обмена (Ren et al., 1997; Агаджанян, Скальный, 2001). Есть данные, что содержание некоторых элементов в волосах зависит от пола, возраста, национальности, цвета волос и ряда других факторов (Нугманова и др., 2000).

В современной практике анализа для определения содержания элементов в волосах используются спектральные, ядерно-физические и электрохимические методы анализа (McKenzie, Smythe, 1988; Болормаа и др., 1998; Скальный, 1999).

При анализе биологических объектов особое значение приобретает проблема достоверности получаемых результатов. Одним из факторов, приводящих к недостоверным результатам, является присутствие систематической погрешности, обусловленной сложным химическим и физико-химическим составом анализируемой пробы, а именно: высоким содержанием органических компонентов, большим разбросом концентраций определяемых элементов.

Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения элементов в волосах человека с применением атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока. $P=0,95$.

Элемент	Минимальная определяемая концентрация, мг/кг	Содержание в пробе, мг/кг	Относительное стандартное отклонение, %	Число результатов анализа
Ca	1.0	840 ± 90	18	12
Cu	0.01	4,4 ± 0,3	10	10
Fe	0.4	50 ± 10	17	4
Mg	0.1	48 ± 5	13	9
Mn	0.01	1,8 ± 0,1	9	9
Zn	0.1	60 ± 10	18	7
P	1.0	230 ± 30	21	14
Pb	0.1	1,0 ± 0,2	18	8

Целью данной работы являлась оценка средних уровней содержания ряда элементов в волосах практически здоровых людей.

Экспериментальная часть

Пробоотбор. В качестве практически здоровых людей была выбрана группа доноров крови НИИПК им. Е.Н. Мешалкина (г. Новосибирск), состоящая из 22 человек. Пробы волос отбирали путем срезания с разных частей головы на расстоянии 1,5–2 см от корня и хранили в пакетиках из кальки.

Минерализация проб. Навески проб волос (35–100 мг) помещали в стаканчики из политетрафторэтилена (тефлона), обезжиривали ацетоном и промывали бидистиллированной и деионизованной водой. Затем волосы подвергали минерализации концентрированной азотной кислотой в замкнутом объеме при $t \approx 80^\circ\text{C}$ в течение 30–40 минут. Нагревание проводили под ИК-лампой в боксе из оргстекла с обеспыленным воздухом. После разложения раствор разбавляли деионизованной водой. Как правило, содержание пробы в растворе поддерживали на уровне не менее 5 мг/мл. Для каждой серии опытов через всю процедуру анализа проводили контрольный опыт, который учитывали при расчете концентраций элементов в пробах.

Процедура анализа. Для определения содержания элементов в волосах применяли разработанную в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН унифицированную методику атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа графитового концентрата элементов в присутствии хлористого натрия в качестве усиливающей добавки (Юделевич и др., 1980). В качестве образцов сравнения применяли графитовый порошок с введенными примесями.

Пробоподготовка. Из растворов, полученных после минерализации волос, в кварцевые чашечки отбирали различные аликвоты и упаривали их на графитовом порошке под ИК-лампой в боксе из оргстекла. Тем самым достигались разные коэффициенты разбавления пробы по отношению к графитовому порошку. Такой подход позволяет обеспечить попадание в нужный для каждого элемента концентрационный диапазон, т.к. содержания определяемых элементов различаются в пределах нескольких порядков. Кроме того, метод варьирования навески обеспечивает возможность оперативного контроля правильности результатов путем сравнения данных, полученных для раз-

ных коэффициентов разбавления. Сам способ пробоподготовки (упаривание на графитовом коллекторе) обеспечивает максимальную идентичность образцов сравнения и анализируемой пробы.

АЭС анализ. Графитовый концентрат микроэлементов подвергали АЭС анализу с дуговым возбуждением спектров, помещая навеску (20 мг) концентрата в кратер графитового электрода (анода); противоэлектрод затачивали “на конус”. В работе использовали спектрометр PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) с двухлинзовой системой освещения щели, ширина щели 20 мкм, фокусное расстояние 75 см. Для регистрации эмиссионных спектров в диапазоне длин волн 213–330 нм применяли фотодиодную линейку (НПО “Оптоэлектроника”), обработка информации проводилась при помощи программного пакета “АТОМ”.

Метрологические характеристики методики

Метрологические характеристики разработанной методики приведены в табл. 1. Видно, что относительное стандартное отклонение для определяемых элементов изменяется в диапазоне от 9 до 18 %. Для оценки систематической погрешности применяли:

- метод варьирования навески;
- сопоставление с данными, полученными независимыми методами (атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с использованием спектрофотометра МГА-915 (Люмэкс, С-Петербург) и инверсионная вольтамперометрия (Анализатор ИВА-5, НПВО ИВА, Екатеринбург). Результаты сравнительного анализа приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Результаты элементного анализа волос доноров представлены в таблице 3. Видно, что для отдельных образцов содержания ряда элементов не попадают в доверительный интервал для среднего значения. Можно предположить, что это связано с какими-либо отклонениями в организме, например, обусловленными заболеваниями неинфекционного характера.

Таблица 2. Сравнительный анализ образцов волос с применением независимых методов, мкг/кг*.

№ пробы	Ca		Mg		Cu			Pb			Mn		Ag	
	АЭС	ААС	АЭС	ААС	АЭС	ААС	ИВА	АЭС	ААС	ИВА	АЭС	ААС	АЭС	ААС
	Sr 0,25	Sr 0,07	Sr 0,1	Sr 0,05	Sr 0,15	Sr 0,15	Sr 0,15	Sr 0,2	Sr 0,2	Sr 0,05	Sr 0,12	Sr 0,2	Sr 0,4	Sr 0,2
6	560	–	16	–	14	14	23	13	15	–	0,8	1,3	0,7	0,8
9	270	–	30	–	10	11	14	2,8	–	3,0	5,0	5,5	<0,2	<0,2
10	400	360	22	18	11	10	10	1,0	1,1	–	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
15	1200	–	81	95	10	10	12	0,9	0,8	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
18	230	210	8	8,4	70	70	90	60	50	60	<0,2	<0,2	6	8

* сравнительный анализ проводили для проб волос, резко отличающихся по содержанию элементов от среднего по выборке (n=22).

Таблица 3. Содержание элементов в пробах волос доноров по данным АЭС-анализа с возбуждением спектров в дуге постоянного тока, мкг/кг.

№	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	P	Mn	Pb	Ag
1	700 ± 80	38 ± 4	230 ± 50	5,3 ± 0,8	–	140 ± 10	1,6 ± 0,2	<0,4	0,4 ± 0,1
2	120 ± 20	37 ± 4	42 ± 8	8 ± 1	11 ± 4	180 ± 20	0,30 ± 0,04	1,1 ± 0,2	<0,2
3	570 ± 80	43 ± 4	120 ± 20	10 ± 2	7 ± 3	160 ± 20	0,32 ± 0,04	0,8 ± 0,2	<0,2
4	160 ± 30	14 ± 2	150 ± 30	14 ± 2	<3	190 ± 20	<0,2	1,1 ± 0,2	<0,2
5	800 ± 40	67 ± 7	90 ± 20	10 ± 2	5 ± 2	160 ± 20	0,20 ± 0,03	1,2 ± 0,2	<0,2
6	560 ± 30	16 ± 2	120 ± 20	14 ± 2	4 ± 1	210 ± 20	1,0 ± 0,1	13 ± 3	0,7 ± 0,3
7	400 ± 100	30 ± 10	200 ± 40	3,0 ± 0,5	11 ± 4	80 ± 10	<0,2	<0,4	<0,2
8	270 ± 60	35 ± 3	120 ± 20	3,5 ± 0,5	40 ± 10	360 ± 40	1,6 ± 0,2	1,3 ± 0,3	<0,2
9	270 ± 50	28 ± 3	80 ± 20	10 ± 2	5 ± 2	120 ± 10	5,0 ± 0,6	2,8 ± 0,6	<0,2
10	400 ± 10	22 ± 2	90 ± 20	11 ± 2	3 ± 1	130 ± 10	<0,2	1,0 ± 0,2	<0,2
11	600 ± 100	32 ± 3	200 ± 40	12 ± 2	<3	210 ± 20	0,21 ± 0,03	2,1 ± 0,4	<0,2
12	600 ± 100	24 ± 2	100 ± 20	4,5 ± 0,7	17 ± 7	200 ± 20	3,3 ± 0,4	50 ± 10	0,6 ± 0,2
13	500 ± 100	54 ± 5	140 ± 30	3,2 ± 0,5	13 ± 5	200 ± 20	<0,2	0,8 ± 0,2	<0,2
14	140 ± 40	23 ± 3	70 ± 10	8 ± 1	14 ± 6	210 ± 20	0,60 ± 0,07	2,9 ± 0,6	<0,2
15	2500 ± 900	81 ± 8	110 ± 20	10 ± 1	9 ± 3	140 ± 10	<0,2	0,9 ± 0,2	<0,2
16	280 ± 70	8 ± 1	70 ± 10	11 ± 2	10 ± 4	180 ± 20	<0,2	3,0 ± 0,6	<0,2
18	230 ± 50	8 ± 1	50 ± 10	70 ± 10	40 ± 10	350 ± 40	<0,2	60 ± 10	6 ± 2
19	150 ± 40	14 ± 2	110 ± 20	9 ± 1	16 ± 6	170 ± 20	<0,2	<0,4	1,1 ± 0,4
20	340 ± 90	90 ± 10	170 ± 30	11 ± 2	12 ± 5	180 ± 20	<0,2	<0,4	<0,2
21	1600 ± 400	40 ± 4	120 ± 20	2,2 ± 0,3	7 ± 2	180 ± 20	<0,2	0,42 ± 0,08	<0,2
22	1200 ± 300	79 ± 8	120 ± 20	11 ± 2	8 ± 3	280 ± 30	<0,2	0,7 ± 0,1	<0,2

Для оценки средних диапазонов содержания элементов в образцах волос были построены гистограммы без учета резко отличающихся данных (рис 1). Сравнение полученных результатов с литературными данными (табл. 4) (Коломийцева, Габович, 1970; Кист, 1987; Ren et al., 1997; Ганев и др., 1999) демонстрирует вполне удовлетворительное согласие.

Выводы

Таким образом, в рамках проведенного исследования разработана методика определения макро- и микроэлементов в волосах человека с применением простого и доступного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока. Эта методика была применена

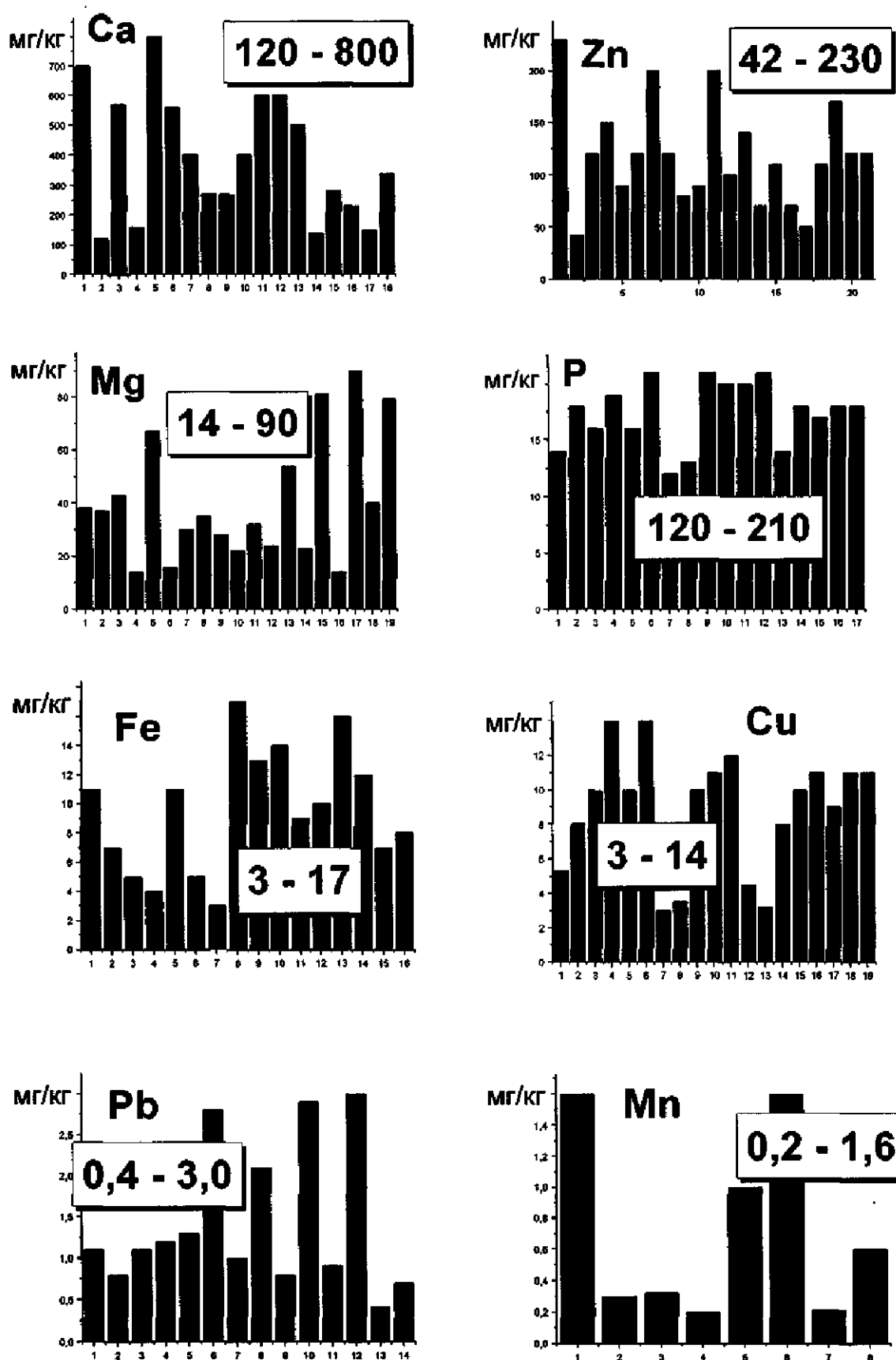


Рис. 1. Диапазоны содержания элементов в волосах.

Таблица 4. Сравнение полученных результатов с литературными данными.

Элемент	Диапазон содержания в волосах человека, мг/кг	
	Экспериментальные данные	Литературные данные
Ca	120 ÷ 800	140 ÷ 3200
Mg	14 ÷ 90	50 ÷ 160
Zn	42 ÷ 230	160 ÷ 260
Cu	3 ÷ 14	10,2 ÷ 19
Fe	3 ÷ 17	5 ÷ 44,7
P	120 ÷ 210	80 ÷ 200
Mn	0,2 ÷ 1,6	0,25 ÷ 5,7
Pb	0,4 ÷ 2,9	2,7 ÷ 70
Ag	<0,2	0,025 ÷ 3,8

для оценки диапазонов средних содержаний ряда элементов в волосах группы жителей г. Новосибирска.

Литература

- Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. 1991. Микроэлементозы человека. М.: Медицина. 496 с.
- Агаджанян Н.А., Скальный А.В. 2001. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека. М.: изд-во КМК. 83 с.
- Болормаа О., Карпукова О. М. и др. 1998. Рентгеноспектральное определение цинка в волосах // ЖАХ. Т.53. № 7. С.679–682.
- Ганеев А.А., Вергизова В.С. и др. 1999. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации // ЖАХ. Т.54. № 1. С.69–77.
- Кист А.А. 1987. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: изд-во ФАН. 236 с.
- Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. 1970. Микроэлементы в медицине. М.: Медицина. 288 с.
- Нугманова Л.Б., Исмаилов С.И. и др. 2000. Сравнительный анализ микроэлементного состава волос у жителей Избасканского и Шахриханского районов Андижанской области // Журнал теоретической и клинической медицины. № 5. С.90–93.
- Скальный А.В. 1999. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение). М.: изд-во КМК. 96 с.
- Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. 1980. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Н.: Наука. 223 с.
- McKenzie H.A., Smythe L.E. 1988. Quantitative Trace Analysis of Biological Materials; Principles and Methods for Determination of Trace Elements and Trace Amounts of Some Macroelements. Amsterdam: Elsevier. 791 p.
- Ren Y., Zhang Z. et al. 1997. Diagnosis of lung cancer based on metal contents in serum and hair using multivariate statistical methods // Talanta. Vol.44. Iss.10. P.1823–1831.