

Н. Н. Умарова, Le Phuoc Cuong, М. И. Евгеньев

ХЕМОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В ВОЛОСАХ ВЬЕТНАМЦЕВ, ПРОЖИВАЮЩИХ В Г. КАЗАНЬ*Ключевые слова: химические элементы, пестициды, волосы, СКФЭ-ГЖХ/МС, АЭС-ИСП, хемометрическая оценка.**В работе приведены результаты хемометрической оценки содержания пестицидов и химических элементов в волосах вьетнамцев. Выявлена зависимость содержания токсикантов от возраста испытуемых и района проживания в г. Казани.**Keywords: Chemical elements, pesticides, hair, ICP-AES, SFE-GC/MS, chemometrics.**In work results chemometric analysis of the contents of pesticides and chemical elements in hair vietnamese are result-ed. Dependence of the contents xenobiotics from age of examinees and area of residing in a Kazan is revealed.*

Волосы обладают кумулятивными свойствами при поглощении эндогенных веществ организмом и сохраняют их содержание практически неизменными в течение длительного времени. Они являются удобным диагностическим субстратом для скрининговых исследований больших групп населения. Отбор проб волос безопасен для человека [1, 2]. Содержание органических и неорганических токсикантов в волосах человека косвенно отражает интегральный эффект их воздействия и может быть использовано как аналитический «срез» при проведении экологического мониторинга [2, 3].

Ранее были опубликованы результаты определения пестицидов и химических элементов в волосах вьетнамцев [4-6]. Целью данной работы является хемометрическое исследование связи таких факторов как «возраст и/или длительность проживания» и «район проживания» и содержания токсикантов (ХОП, ФОП, ксенобиотиков) в волосах вьетнамцев.

В качестве объекта анализа в данной работе были использованы волосы вьетнамцев, проживающих в трех районах г. Казани. АЭС-ИСП определение проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной аргоновой плазмой АЭС-ИСП iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific, USA). Хромато-масс-спектрометрическое исследование экстрактов проведено на приборе DFS Thermo Electron Corporation (США) методом ионизации электронным ударом. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280 °С. Разделение проведено на капиллярной колонке DB-5MS фирмы "Agilent" (длина 30 м, диаметр колонки 0,254 мм, толщина фазы 0,25 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий. Обработка масс-спектральных данных проведена с использованием программы «Хcalibur». Скорость газаносителя составляла 1 мл/мин при объеме пробы 1 мкл. Для всех экспериментов диапазон сканирования по массе составлял от 33 до 650 а.е.м. в каждом хроматографическом пике.

Хемометрический анализ проводился с применением пакета прикладных программ Statistica.

Таблицы результатов по определению содержания пестицидов и химических элементов в волосах представлены в работах [4-6].

При анализе экспериментальных данных обнаружено избыточное накопление свинца у обоих полов. Среди эссенциальных элементов ведущими являются дефициты Se (80 %), Fe (55 %), P (47 %). Кроме накопления свинца, в волосах также обнаружено накопление алюминия с концентрацией, превышающей верхнюю границу на 56 %.

В диаграммах размаха для токсикантов было обнаружено, что у людей старшего возраста значительно выше содержание в волосах Al, Si, Ca, Mg, Sr, Ti, K, Na, Zn, Mn, Mo, а у молодых значительно выше содержание B, Cd, Cr, Li, Ni, Pb, Sn, V. Концентрация Se в волосах обнаруживается значительно ниже референтных величин (на 80 %). Известно, что повышенная концентрация Al влияет на процесс обмена ряда минеральных веществ и является одной из причин усугубляющегося нарушения фосфорно-кальциевого обмена и усвоения Fe. Кроме того, он влияет на популяционный риск развития некоторых заболеваний [7]. Важно отметить, что содержание токсичных и эссенциальных элементов в волосах различается от времени проживания в России и возраста испытуемых. Практически у всех вьетнамцев, проживающих в России от 15 до 25 лет, было обнаружено увеличение концентрации следующих химических элементов: цинка – в 1,5 раза, меди – в 3 раза, марганца – в 8 раз, молибдена – более чем 5 раз, бария – в 2 раза, галлия – в 3 раза, кальция – в 5 раз и алюминия – в 2,8 раза относительно допустимых физиологических уровней. Дефицит эссенциального селена наблюдался в 4 раза и фосфора в 1,6 раза чаще среди молодых вьетнамцев, проживших от 1 года до 10 лет в России. Недостаточная обеспеченность селена была выявлена у 89% группы старших и у половины молодых вьетнамцев.

При снижении содержания Fe доминирует влияние Co на метаболизм гормонов щитовидной железы. Низкое значение отношения Fe/Co свидетельствуют о предрасположенности к нарушению функции щитовидной железы. Токсичность Cd проявляется сильнее в организмах с недостаточностью по содержанию Zn, а токсичность Pb усугубляется недостаточностью по содержанию Ca. Снижение коэффициентов Ca/Pb и Zn/Cd по сравнению со значением нормы характеризует влияние токсического элемента на метаболизм эссенциальных химических элементов, находящихся в антагонизме с

токсическим элементом. Такой антагонизм и взаимозависимость осложняют попытки проследить и объяснить причины необходимости и токсичности [7].

При изучении сложных многокомпонентных систем часто применяют методы многомерного анализа данных. Одним из мощных инструментов поиска закономерностей, корреляций внутри системы является метод главных компонент МГК [8, 9]. Этот метод позволяет выявить в большой массе данных скрытые переменные, а затем исследовать систему в пространстве новых переменных (главных компонент). Очень удобен графический способ представления как самих данных, так и исходных переменных (факторов) в новом пространстве значительно более меньшей размерности, поскольку на плоскости или в трехмерном пространстве одним взглядом можно охватить все связи, существующие в системе.

Для изучения влияния фактора «возраст» на содержание токсикантов в волосах вьетнамцев в качестве объекта анализа была выбрана матрица данных, в которой содержатся результаты исследований двух групп добровольцев разного возраста: молодые (МВ) в возрасте от 15 до 30 лет, и старшего возраста (СВ, 35- 55 лет). Переменными в матрице являются концентрации ряда элементов в волосах – 28 химических элементов и восьми пестицидов. В качестве группирующей переменной выбран «возраст», при этом цифрой «1» помечены молодые, цифрой «2»- лица старшего возраста.

Исходные данные были предварительно автошкалированы (центрированы и нормированы на величину среднеквадратического отклонения). В результате МГК-анализа был построен график сче-

тов (проекции наблюдений) в пространстве первых главных компонент (рис.1). Результаты показали, что среди представленных на анализ данных есть две точки с номерами 1 и 2, являющиеся явными выбросами. Обнаружилось, что эти точки принадлежат двум старым людям с серьезными заболеваниями (рак). После удаления этих выбросов МГК-модель была перестроена (рис.2).

На графике счетов (рис. 2а) хорошо видно, что все изучаемые объекты разделились на два кластера: в правом кластере находятся вьетнамцы с номерами 1–18 (СВ), в левом кластере — с номерами 19–38 (МВ). Такое расположение групп типа «справа и слева от центра» свидетельствует о том, что координаты объектов справа по величине больше, чем у тех, что слева. Следовательно, содержание всех химических элементов и пестицидов у представителей кластера СВ больше, чем у МВ.

На рисунке 2б представлен график факторных нагрузок на две главные компоненты. Графики нагрузок показывают, какие переменные и как связаны между собой. Из графика видно, что некоторые переменные образуют компактные группы. Степень близости их относительно друг друга характеризует степень их положительной корреляционной зависимости. В правом нижнем квадранте Ca, Mg, Sr, Al образуют одну группу. Элементы Mo, Mn, Cu, Ti тоже образуют группу в правом верхнем квадранте. Группы соединений Li, Sn, V, Cd, ДДТ и гексахлорбензол, линдан и Co, Ba и ДДЕ, Se и дихлофос, W, Be, Ag тоже характеризуются положительной корреляционной зависимостью.

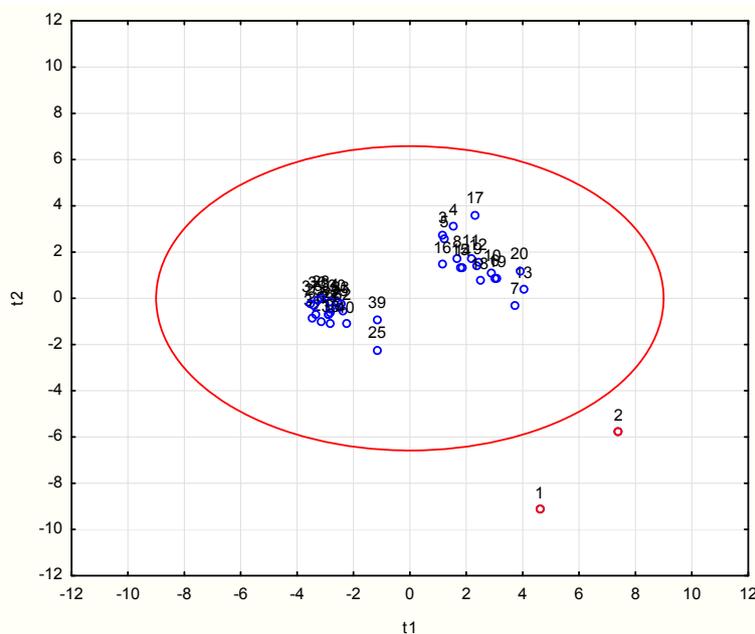
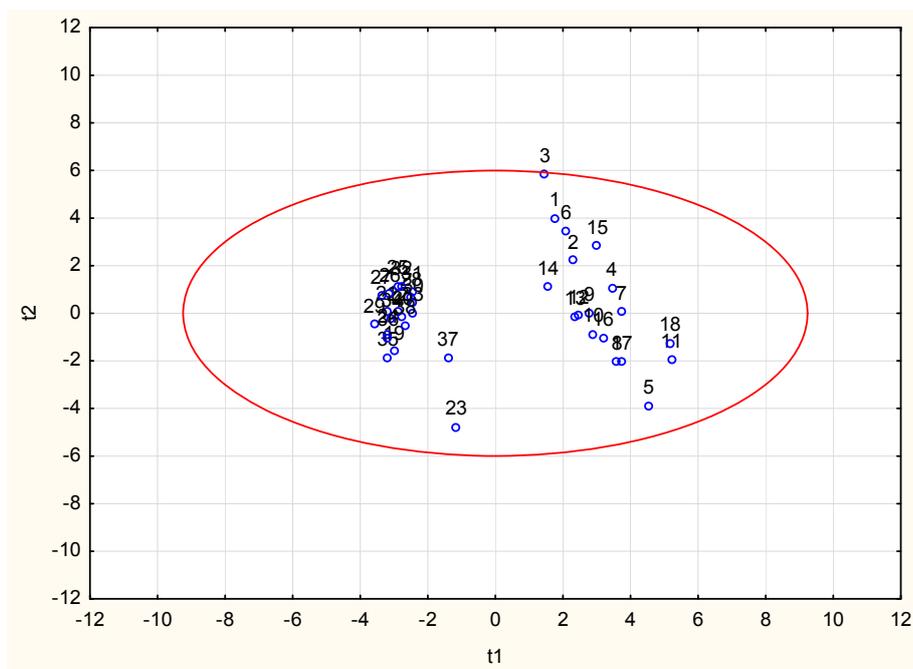
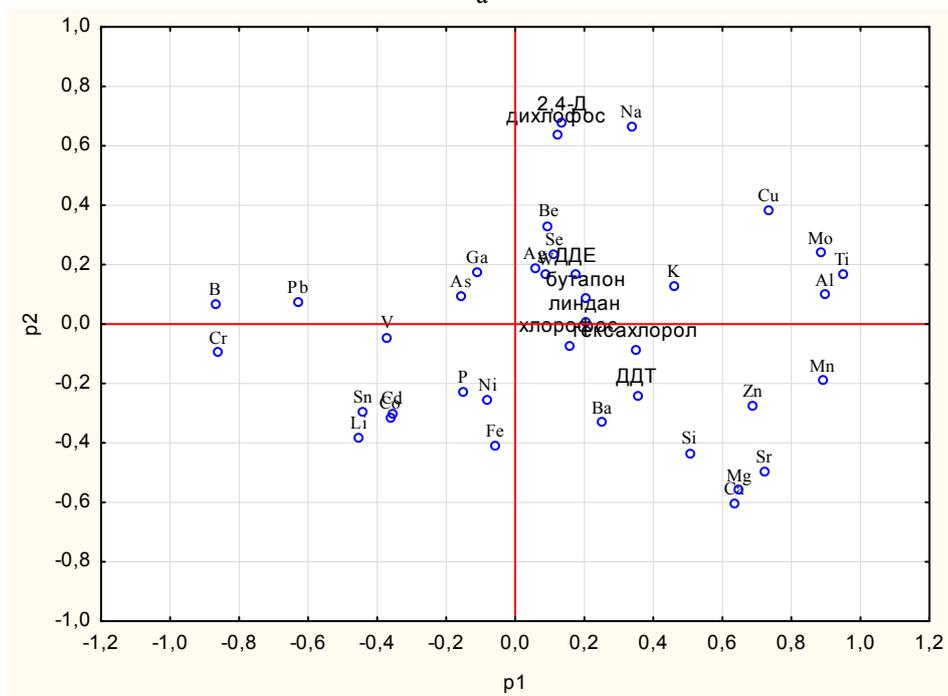


Рис. 1 - График счетов (проекции наблюдений) в пространстве первых главных компонент t_1 – t_2



а



б

Рис. 2 - График счетов t_1 - t_2 (а) и нагрузок p_1 - p_2 (б) на первые главные компоненты после удаления выбросов

Для выявления того, какие элементы преобладают в кластерах МВ и СВ, необходимо наложить друг на друга два графика счетов и нагрузок, совместив их центры координат. При этом очевидно, что положения кластера СВ совпадает с расположением таких элементов и пестицидов, как Ag, Se, W, дихлофос, хлорофос, ДДЕ и т.д., кластер МВ характеризуется более высоким содержанием Pb, Cr, Sn, Li, V, Cd.

Таким образом, можно полагать, что накопление химических элементов и пестицидов в волосах зависит от возраста человека.

В трех районах города Казани (Приволжский, Советский и Вахитовский) проживает около 500

вьетнамцев. Для изучения влияния фактора «район проживания» на содержание токсикантов в волосах вьетнамцев в качестве объекта для хемометрической обработки была выбрана матрица данных, в которой содержатся результаты исследований трех групп добровольцев, проживающих от 5 до 25 лет в трех различных районах города Казани: Советском, Приволжском и Вахитовском. Переменные в матрице - содержание 28 химических элементов и дополнительный фактор «район проживания».

Проведенный многомерный анализ методом главных компонент позволил получить следующую модель. Вместо 29 исходных факторов, описывающих систему, программа выделила 13 значимых

главных компонент, объясняющих 94,88 % вариации данных. Таким образом, произошло сжатие размерности матрицы данных более чем в два раза. Для выбора оптимального числа главных компонент был использован «график каменистой осыпи», описывающий объясненную дисперсию при разном числе компонент (рис. 3). Из рисунка видно, что кривая имеет характерный излом у точки со значением числа компонент, равным 3. Три главные компоненты объясняют 75 % суммарной вариации признаков. Дальнейшее прибавление числа компонент не приводит к существенному росту объясненной вариации. Оставшиеся 25 % вариации можно считать шумом. Таким образом, при глобальном описании системы достаточно было ограничиться тремя главными компонентами (p_1 , p_2 и p_3).

Были рассмотрены в новом пространстве первых трех главных компонент графики счетов ($t_1 - t_2$ и $t_2 - t_3$) и графики факторных нагрузок ($p_1 - p_2$ и $p_2 - p_3$). График счетов представляет собой координаты 39 объектов в новом пространстве, а график нагрузок – вклад исходных 29 факторов в новые переменные (главные компоненты). На рис. 4 представлен график счетов в пространстве двух первых главных компонент t_1-t_2 . Как видно из рисунка, все объекты четко разделились на три кластера. При более увеличенном масштабе была проведена идентификация кластеров. Справа оказались образцы с №1 по №14, принадлежащие жителям Вахитовского района г. Казани, слева вверху (№15 - №26) – Приволжского района, слева внизу (№27 - №39) – Советского района.

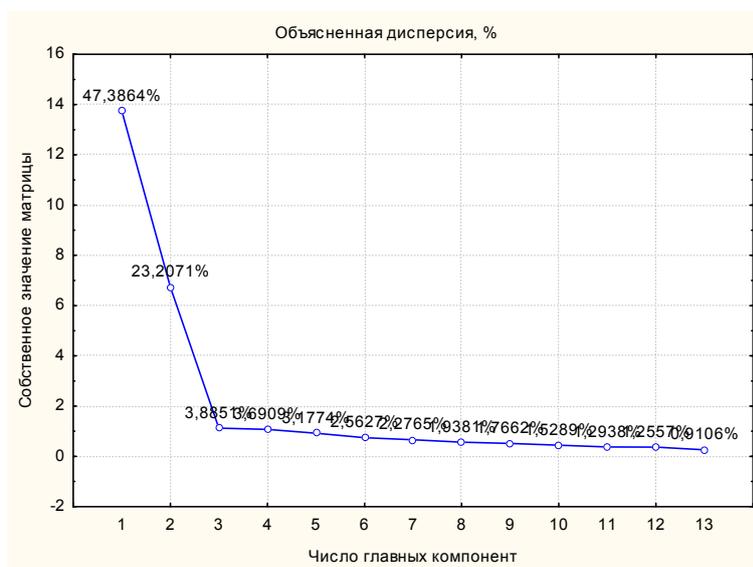


Рис. 3 - График «каменистой осыпи»

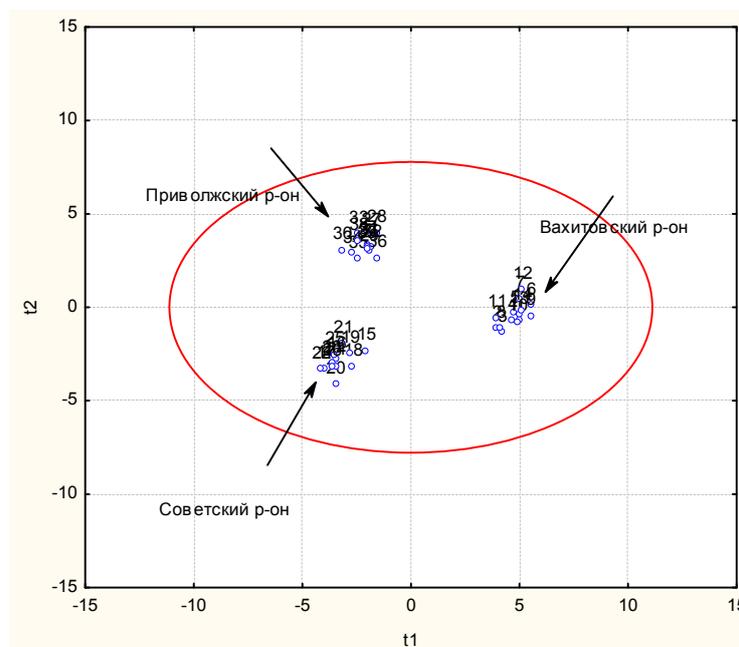


Рис. 4 - График счетов (проекции наблюдений) на первые главные компонент

Для отражения подобного расположения объектов в новом пространстве был исследован график нагрузок на те же первые главные компоненты $p_1 -$

p_2 (рис. 5). На данном рисунке видно, что в правой части координатного пространства, разделенной вертикальной осью, присутствуют, помимо эссенци-

альных элементов, и токсичные элементы. Проводя сравнение с графиком счетов (рис. 4), можно видеть, что этой же части пространства соответствует Вахитовский район. Это свидетельствует о том, что содержание этих веществ больше у жителей Вахитовского района, чем у жителей двух других районов Приволжского и Советского, расположенных слева от вертикальной оси. В то же время содержание другой группы элементов (K, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, Co,

Se) выше у представителей Приволжского и Советского районов. Кроме того, два района Приволжский и Советский разделены в пространстве относительно горизонтальной оси: Приволжский - выше, Советский – ниже. Различие связано с повышенным содержанием у приволжан таких элементов, как Mo и Sr, частично Cr, Ga.

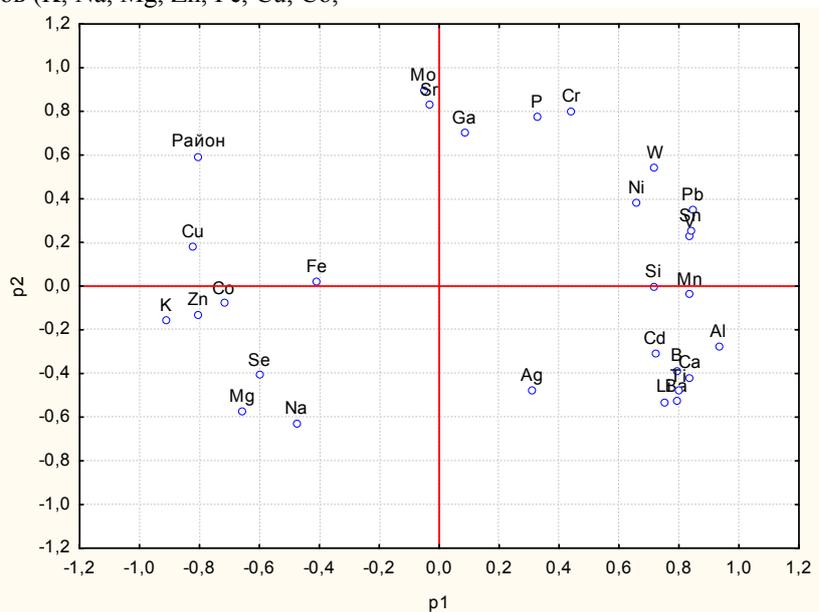


Рис. 5 - График нагрузок (факторов) на первые главные компоненты

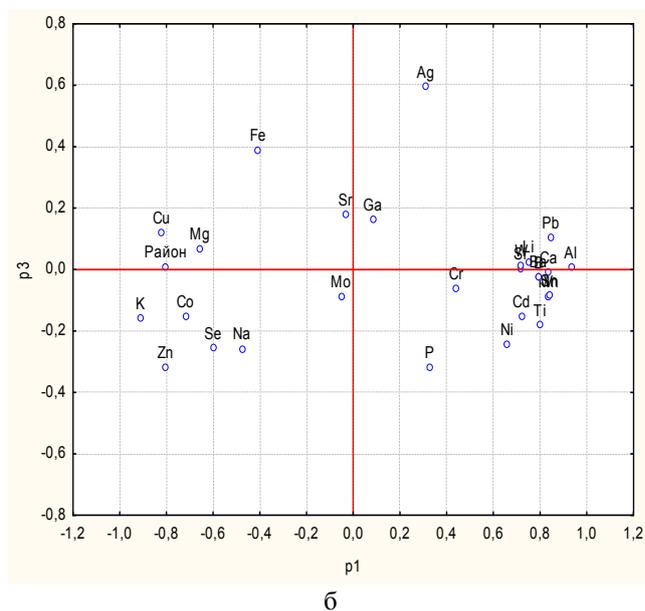
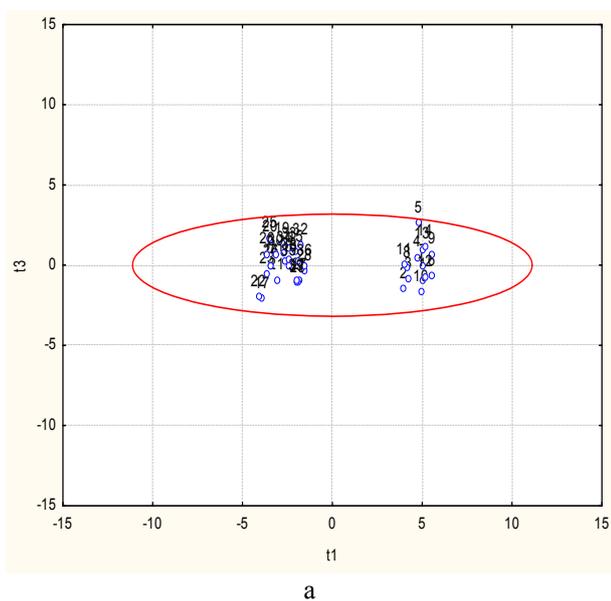


Рис. 6 - Графики счетов (а) и нагрузок (б) на первую и третью главные компоненты

Аналогичным образом были проанализированы графики счетов и нагрузок на вторую пару главных компонент $t1 - t3$ (рис. 6а), $p1 - p3$ (рис. 6б). Изучение графика факторных нагрузок показало, что такой фактор как «район» в третьей главной компоненте имеет нулевую нагрузку. Этот фактор уже не оказывает влияние на расположение объектов в пространстве, где присутствует третья главная компонента. Поэтому детально изучать эту пару графиков сочли ненужным.

При исследовании связи факторов друг с другом о наличии корреляции между переменными может свидетельствовать очень близкое их расположение друг к другу на графиках факторных нагрузок как $p1 - p2$, так и $p1 - p3$. Например, такие пары элементов как Sn - V, Ca - B, Li - Ba находятся в самой тесной положительной корреляции.

Проведенный анализ многомерных данных по содержанию химических элементов в волосах человека показывает четкое разделение на три кластера

по фактору «район проживания», что свидетельствует о существующем различии в экологии Вахитовского, Советского и Приволжского районов г. Казани. На территории города Казани наблюдается неравномерное распределение практически всех химических элементов. Для каждого района города Казани характерен свой спектр элементов с нормальным распределением. Для жителей Вахитовского района такими элементами являются медь, ванадий, магний, натрий, олово. Для Советского района это - железо, кремний, хром, литий, кальций, алюминий, никель, а для Приволжского - цинк, магний, натрий. Самым благоприятным с точки зрения экологии оказывается Советский район, затем идет Приволжский. Неблагоприятным является Вахитовский район. Это можно объяснить тем, что Вахитовский район расположен на пересечении основных городских магистралей и находится с наветренной стороны от промышленных территорий Приволжского района. Кроме того, для Приволжского и Советского района характерна высокая степень озелененности [10].

Таким образом, такой биологический объект, как волосы, после правильной химико-аналитической обработки и хемометрической оценки позволяет получить достоверную информацию о состоянии окружающей среде и могут быть использованы в качестве своеобразного биоиндикатора.

Литература

1. Recommendations for hair testing in forensic cases. Society of Hair Testing. / *Forensic Science International*, 2004. 145, 83-84.

2. Covaci, M. Tutudaki, A.M. Tsatsakis, P. Schepens. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants / *Chemosphere*. – 2002. V.46. – P. 413-418.

3. Кундиев Ю.И., Каракашьян А.Н., Мартыновская Т.Ю., Демченко В.Ф., Антомонов М.Ю. Носительство хлороорганических пестицидов как фактор риска нарушений репродуктивного здоровья женщин / *Журн. АМН Украины*. 2010, Т. 16, № 1. С. 97-106

4. Le Phuoc Cuong, Евгеньева И.И., Евгеньев М.И. Определение химических элементов в волосах вьетнамцев методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Вестник Казан. Технол. ун-та*. 2010. №10, – С. 71-75.

5. Le Phuoc Cuong, M.I. Evgen'ev, F.M. Gumerov. Determination of pesticides in the hair of Vietnamese by means of supercritical CO₂ extraction and GC-MS analysis / *J. of Supercritical Fluids*. 2012. V. 61, № 1. P. 86– 91

6. Le Phuoc Cuong, Le Thi Xuan Thuy, M. Evgenev. Biomonitoring of organic and inorganic chemicals in the hair of Vietnamese people via spectral and chromatographic analysis. / *Journal of Biophysical Chemistry*. 2013. Vol.4, No.1, 1-10

7. А.В. Скальный, И.А. Рудаков. Биоэлементы в медицине - М.: Мир, 2004. – 272 с.

8. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / – Черногловка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. – 160 с.

9. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика в аналитической химии [Электронный ресурс] / – Режим доступа: <http://rcs.chph.ras.ru>, свободный.

10. Мингазова Н.М., Торсуев Н.П., Латыпова В.З., Бойко В.А. Экология города Казани / Н.М. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2005. – 576 с.

© Н. Н. Умарова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, nailyaumarova@yandex.ru; Le Phuoc Cuong – канд. хим. наук, доцент Danang University of Technology, Danang, Vietnam; le_p_cuong@mail.ru, lpcuong@dut.udn.vn; М. И. Евгеньев – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, evgenev@kstu.ru.