

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ SPECIATION-АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА

О.П. Айсубакова

к.х.н., вед. науч. сотрудник, лаборатория метабомики, Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений (Москва); Российский университет дружбы народов (Москва)
E-mail: oajsuvakova@gmail.com

А.В. Скальный

д.м.н., профессор, гл. науч. сотрудник, лаборатория метабомики, Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений (Москва); Российский университет дружбы народов (Москва); Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Представлен обзор исследований применения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP/MS), которая является эффективным способом определения ультраследовых количеств широкого круга химических элементов в разнообразных образцах, для speciation-анализа соединений мышьяка и ртути в волосах человека. Показано, что speciation-анализ с помощью ICP/MS позволяет провести процесс установления химических форм элементов (свинец, ртуть, мышьяк, кадмий и т.д.) в волосах пациентов, дифференцировав соединения одного и того же элемента по степени воздействия на организм, в частности по уровню токсичности. Подобным образом может быть проведено качественное и количественное определение неорганических и органических форм мышьяка и ртути (арсенаты, арсениты, монометилмышьяковая кислота, диметилмышьяковая кислота, метилртуть, этилртуть, соли ртути(II)). На настоящем этапе исследований основной проблемой при выполнении speciation-анализа волос и ногтей считается пробоподготовка. Эта проблема обычно решается путем экстракции из измельченного биоматериала соединений исследуемого элемента водой при повышенной температуре и давлении с последующим разделением на хроматографических колонках.

Ключевые слова: ртуть, мышьяк, ногти, волосы, speciation-анализ, экстракция, ВЭЖХ, ICP/MS.

Для цитирования: Айсубакова О.П., Скальный А.В. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для speciation-анализа соединений мышьяка и ртути в волосах человека. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2018;21(7):36–41. <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-07-06>

Микроэлементный состав волос и ногтей человека является индикатором показателей здоровья при хроническом стрессе, аллергии, хронической усталости. Ногти и волосы человека содержат фибриллярные белки (α -кератины), доля цистеина в которых достигает 20% (ногти) и 14% (волосы) [1]. Хотя ногти и волосы представляют собой неактивное образование с точки зрения метаболизма, они могут использоваться как инструмент оценки воздействия окружающей среды и факторов, связанных с профессией человека в плане интоксикации токсичными соединениями некоторых элементов (свинец, ртуть, мышьяк, кадмий и т.д.).

Speciation-анализ с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP/MS) позволяет провести процесс установления химических форм элементов в волосах пациентов и определить их содержание. С помощью данного аналитического метода можно дифференцировать

соединения одного и того же элемента по степени воздействия на организм, в частности по уровню токсичности.

Проблемы интоксикации ртутью и выполнение speciation-анализа волос и ногтей в настоящее время изучаются исследовательскими группами из Бразилии (Universidade de Brasília, Fundação Universidade Federal de Rondônia) [2], Франции (Toulouse Université, l'Environnement et les Matériaux) [3], США (Quicksilver Scientific, University of Maryland, National Institute of Standards and Technology) [2, 4].

Ц е л ь р а б о т ы – обзор исследований по применению масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для speciation-анализа соединений мышьяка и ртути в волосах человека.

SPECIATION-АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Согласно литературным источникам, ртуть в волосах и ногтях человека представлена органиче-

скими (метилртуть, этилртуть) и неорганическими (соли ртути(II)) формами [5–11].

Dorea J. с соавт. [2] предложен метод детекции метилртути (MeHg), этилртути (EtHg) и соединений Hg(II) в волосах детей грудного возраста. Предполагается, источниками соединений ртути являлись материнское молоко и вакцины, содержащие тимерсал в качестве консерванта. Образцы волос обрабатывались кислым раствором тиомочевины. Экстракты подвергались концентрированию с помощью полимерной смолы, а затем проходили процедуру жидкостной хроматографии с использованием тиомочевины и атомно-флюоресцентной спектроскопии с холодным паром. Метод обладает достаточно высокой чувствительностью по отношению к соединениям ртути, предел обнаружения для MeHg, EtHg и Hg(II) составляет соответственно 0,05; 0,10 и 0,10 нг/г.

Laffont L. с соавт. [3] оптимизировали метод извлечение соединений ртути из волоса человека, который комбинировали с видоспецифичным анализом изотопным разбавлением и ICP/MS с газовой хроматографией (газовый хроматограф ThermoElectron и ICP/MS-спектрометр ThermoX2 (Thermo Fisher Scientific, США). Метод хорошо зарекомендовал себя в отношении MeHg и неорганических солей этого элемента. В качестве экстрагентов испытывались соляная и азотная кислоты, а также гидроксид тетраметиламмония при температуре окружающей среды в течение 12 ч, при 75 °С в течение 6 мин (нагревание проводилось с помощью СВЧ) и при 80 °С при нагреве в термостате в течение 2 ч. Использование HCl приводило к деметилированию части MeHg, достаточно высокой была встречаемость артефактов. Наиболее эффективным экстрагентом оказалась азотная кислота, вне зависимости от температуры, и гидроксид тетраметиламмония при нагревании образцов в СВЧ-печи.

Heller-Zeisler с соавт. [4] для изучения соотношения форм ртути в волосах при выполнении аналитических процедур применяли нейтронно-активационный анализ. В качестве эталона сравнения был использован новый стандартный образец для определения содержания MeHg IAEA-085. Показано, что экстракция проведена количественно, а разница между содержанием общей ртути и отдельными формами ртути в испытуемом материале отсутствует.

Бразильскими исследователями [12] предложен простой способ speciation-анализа соединений

ртути посредством ВЭЖХ и ICP/MS. Перед анализом навеску образца волос (50 мг) помещали в коническую пробирку, заливали раствором для экстракции, содержащим меркаптоэтанол, L-цистеин и соляную кислоту, и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Разделение неорганической и органической (MeHg, EtHg) ртути проводили на хроматографических колонках с обращенной фазой, подвижная фаза содержала 0,05% меркаптоэтанол и 5% метанола по объёму, L-цистеин (0,4% по массе) и ацетат аммония (0,06 моль/л). Предел обнаружения – 15, 10 и 38 нг/г для неорганической ртути, MeHg и EtHg соответственно.

SPECIATION-АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

Работы по определению соединений As(III) и As(V) в волосах и ногтях ведутся коллективами из Китая (Wuhan University) [13], Соединенных Штатов (University of California, Lawrence Berkeley National Laboratory, University Research Institute for Analytical Chemistry, Amherst) [14], Чили (University of Chile, University of Concepción, University of Tarapacá) [14, 15], Испании (University of A Coruña, Universidad Complutense de Madrid) [16, 17], Японии (Chiba University) [1], Великобритании (University of Aberdeen) [18], Индии (Jadavpur University) [16], Франции (Laboratoire ChemTox) [19].

В ряде работ [20–25] показано, что мышьяк в волосах человека представлен солями мышьяковой и мышьяковистой кислот или их метилированными производными (моно- и диметилмышьяковая кислота (As(V)), моно- и диметилмышьяковистая кислота (As(III))).

Zheng F. с соавт. [13] исследовали соединения As(III) и As(V) в волосах пациентов методом ICP/MS в сочетании с двухколочной капиллярной микроэкстракцией. Навеску волос массой 1 г смешивали с 1 мл H₂O₂ и 2 мл HNO₃ высокой степени чистоты и помещали в тефлоновый сосуд на ночь. Разложение образца проводили с помощью микроволновой процедуры: 1 мин при 3 атм., 2 мин при 8 атм. и 3 мин при 10 атм. Полученный раствор выпаривали досуха, помещали в полиэтиленовый сосуд и растворяли в деионизированной воде. Далее образец вводили в ICP/MS для осуществления процедуры определения содержания общего содержания мышьяка в волосах. Для выделения различных форм мышьяка образцы волос обрабатывали деионизированной водой (0,1 г на 2 мл) и нагревали в полипропиленовой посуде в течение 6 ч при 90 °С. Затем образцы дважды центрифугировали,

отбирали по 5 мл супернатанта для аналитических процедур, при этом pH исследуемых образцов устанавливали на уровне 9,0, и вводили в двухколочную систему для экстракции. Определения проводили на квадрупольном ICP/MS-спектрометре (Agilent 7500a, Hewlett-Packard, Yokogawa Analytical Systems, Япония). Авторами обнаружены как неорганические (арсенаты AsO_2^- , арсенаты AsO_4^{3-}), так и органические формы (монометилмышьяковая кислота MMA(V), диметилмышьяковая кислота DMA(V)). Установлено, что в оптимальных условиях предел обнаружения составляет 3,9 пг/мл для соединений As(III), 2,7 пг/мл – для As(V), 2,6 пг/мл – для MMA(V), 124 пг/мл – для общего содержания всех соединений мышьяка (относительное стандартное отклонение не превышало 7%).

Kakoulli I. с соавт. [14] провели определение форм мышьяка в волосах людей доколумбовой эпохи (500–1450 гг.) методами рентгенофлуоресценции, рентгеновской дифракции и Фурье-ИК-спектроскопии. Комбинация этих методов обеспечила высокую чувствительность и специфичность в установлении различия между эндогенными и экзогенными процессами интоксикации мышьяком, что является важной аналитической задачей для археологических и криминологических исследований, в которых волосы используются в качестве индикатора процессов предсмертного метаболизма. Было обнаружено высокое содержание арсенидов As(III) и арсенатов As(V) в образцах волос, это является свидетельством того, что соединения мышьяка поступали посредством загрязненной воды. Рост концентрации соединений мышьяка от ближнего к корням конца волоса к дальнему может свидетельствовать о смене типа питания при переезде, хотя нельзя до конца исключить роль химических или микробиологических процессов, протекающих после захоронения останков.

Определение форм мышьяка в коже головы посредством экстракции горячей водой с последующей ВЭЖХ и ICP/MS описано в работе Piñeiro A. с соавт. [17]. Предлагаемая авторами методика экстракции является быстрой, эффективной и может быть автоматизирована. Были определены оптимальные рабочие параметры для экстракции соединений мышьяка горячей водой при повышенном давлении: температура, время, давление, число необходимых этапов, концентрирование, средний размер частиц, соотношение масс диатомита и образца, промысловый объем. Наилучшие результаты достигались при использовании для концентриро-

вания уксусной кислоты и измельченных волос, смешанных с диатомитом, в роли диспергирующего агента, взятого в пятикратном количестве по массе в сравнении с массой образца. Экстракция осуществлялась в течение 5 мин в четыре этапа при 110 °С и давлении 102 атм. Предел обнаружения в оптимальных условиях – 7,0; 6,3 и 50,3 нг/г соответственно для общего содержания As, соединений As(III) и As(V).

Mandal B. с соавт. [1] изучили образцы волос и ногтей (47 образцов, Западная Бенгалия, Индия) с целью идентификации соединений мышьяка и решения вопроса о пригодности анализируемого материала (волосы, ногти) в качестве индикатора возможной интоксикации данными веществами. Содержание мышьяка (в виде различных химических форм) оценивали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с ВЭЖХ после экстракции водой при 90 °С. Содержание мышьяка (в процентном соотношении между различными формами) в ногтях составило: 58,6% арсенидов, 21,5% арсенатов, 7,7% MMA(V), 9,2% диметилмышьяковистой кислоты (DMA(III)), 3% DMA(V). В волосах обнаружено: 60,9% арсенидов, 33,2% арсенатов, 2,2% MMA(V), 3,6% DMA(V). В отличие от ногтей, DMA(III) в волосах не идентифицирована. Более высокий процент арсенидов в сравнении с арсенатами, возможно, объясняется большим сродством кератина к соединениям As(III) по сравнению с As(V).

Raab A. с соавт. [18] отмечают, что ткани, богатые белками с высоким содержанием меркаптогрупп (кожа, волосы, ногти, шерсть), являются местом концентрирования соединений мышьяка. Авторы разработали метод экстракции соединений мышьяка из этих тканей и оценили стабильность различных форм во время экстракционных процессов. Наиболее стабильными оказались неорганические формы мышьяка, а также метилированные формы As(V). В то же время абсорбция As(III) протекает более полно, чем As(V). Изучено содержание соединений мышьяка в шерсти овец, питавшихся морскими водорослями (Северная Шотландия) [18]. Показано, что мышьяк может быть количественно экстрагирован кипячением шерсти или волоса в воде. Уровень содержания соединений мышьяка в шерсти оказался достаточно высоким (в среднем $5,2 \pm 2,3$ мг/г). В то же время концентрация этих же форм в шерсти ягнят, которые не употребляли водоросли в пищу, оказалась в 10 раз ниже. Обнаружены следующие формы мышьяка: преоб-

ладало содержание DMA(III) и DMA(V) кислот (порядка 85%), также в небольшом количестве найдены арсениты (As(III)), арсенаты (As(V)), MMA(III) и MMA(V). Вероятным объяснением этому является то, что абсорбционная способность по отношению к метилированным формам незначительна, тогда как неорганические формы (арсениты и арсенаты) лучше абсорбируются волокном (порядка 11–17%). Этими же авторами проведена оценка соотношения различных соединений мышьяка в человеческом волосе и ногтях [26]. Ногти и волосы содержали в основном неорганический мышьяк с небольшими примесями MMA(V) и DMA(V).

Sanz E. с соавт. [16] изучили образцы риса, соломы, почв, волос и ногтей. Образцы отбирали по территориальному признаку (область среднего и нижнего течения Ганга), в провинции, богатой соединениями мышьяка. Анализ проводили методом ICP/MS с ВЭЖХ. Для экстракции соединений мышьяка использовали экстракцию при повышенном давлении и ультразвуковую деструкцию анализируемых проб. Для риса и соломы также дополнительно проводили ферментативную обработку. Обнаружено, что для риса-сырца содержание неорганического мышьяка достигает до 98% от общего количества всех форм этого элемента в образце, причем неорганический мышьяк представлен в основном арсенитами. Уровень мышьяка в образцах соломы и почвы значительно превышал фоновый. Таким образом, авторы приходят к заключению, о том, что наблюдается путь поступления мышьяка в организм человека посредством цепочки почва – растения – животные – человек. Содержание форм этого токсичного элемента в волосах и ногтях оказалось намного более высоким по сравнению с контролем (39- и 20-кратное превышение соответственно). Мышьяк в образцах волос и ногтей входил в состав арсенитов и арсенатов (неорганические формы мышьяка). Авторы полагают, что установление наличия или отсутствия форм мышьяка может выступить мощным инструментом для полной аналитической оценки в эпидемиологических исследованиях такого рода.

Также изучалось распределение форм мышьяка в волосах жителей двух деревень, находящихся на территории пустыни Атакама в Чили [15]. Кроме того, определялось содержание мышьяка в воде, употребляемой для питья, с целью установления корреляции между двумя этими факторами. В качестве методов исследования были выбраны водная экстракция и ВЭЖХ в сочетании с ICP/MS. Пока-

зано, что в питьевой воде общее содержание мышьяка составляло 0,075 мг/л (поселок Esquiña) и 1,25 мг/л (поселок Illapata), из этого количества 92 и 99,5% приходилось на соединения As(V). Анализ волос дал результат в 0,7 и 6,1 мг/г (Esquiña и Illapata соответственно). В экстрактах волос обнаружены следующие соединения: арсениты, DMA(V), MMA(V), арсенаты; основная часть соединений (98% и более) приходится на неорганический мышьяк. В среднем содержание As(III) составило 0,25 и 3,75 мг/г, As(V) – 0,15 и 0,45 мг/г (Esquiña и Illapata соответственно), при этом между содержанием органических, неорганических форм и общим количеством мышьяка в волосах наблюдалась строгая корреляция. В обоих поселениях менее 2% от общего содержания мышьяка приходилось на его метилированные формы (DMA(V), MMA(V)).

Интересна работа Kintz P. с соавт. [19], в которой проводится оценка содержания соединений мышьяка в волосах Наполеона с попыткой объяснения причин их поступления. Попытки установления наличия соединений мышьяка в волосах Наполеона предпринимались, начиная с 1960-х гг. Kintz P. с соавт. проанализировали две пряди волос, которые вначале инкубировались в воде при 90 °C примерно 6 ч, а затем экстракты вводились в систему ВЭЖХ–ICP/MS. Оставшийся экстракт помещали в колонку PRP-X200 для обнаружения арсенобетаиновых форм и анионообменную колонку PRP-X100 для обнаружения минеральных анионов, образуемых мышьяком. Это позволило разделить неорганический мышьяк (As (III), As (V)) и его метаболиты (DMA(V), MMA(V)). По результатам проведенных испытаний оказалось, что общее количество мышьяка в образцах достаточно велико (42,1 и 37,4 нг/мг). Были обнаружены следующие формы: As(III) – 31,1 и 44,7% в двух прядях соответственно; As(V) – 66,3 и 53,2%; DMA(V) – 0,42 и 0,15%, следовые количества MMA(V). Авторы указывают, что приблизительно 2% от общего содержания частиц идентифицировать не удалось. На основании превалирования мышьяка в форме неорганических соединений авторы делают вывод о том, что гипотеза хронической интоксикации является верной.

Shraim A. с соавт. [27] предложили метод экстракции соединений мышьяка из волос человека. После криогенного измельчения волос до состояния пудры мышьяк из анализируемых образцов извлекали экстрагированием водой при комнатной температуре и механическом встряхивании в тече-

ние 30 мин. Определение содержания форм мышьяка в дальнейшем проводили с помощью ICP/MS. Установлено наличие арсенидов, арсенатов, DMA(V) и MMA(V).

В другом исследовании Shraim A. с соавт. [21] попытались установить корреляции между содержанием мышьяка в моче и волосах работников предприятия по добыче угля в провинции Гуйджоу, Китай. Определения проводили методом ICP/MS и ВЭЖХ с использованием оборудования фирм Shimadzu и Yokogawa Analytical Systems (Япония). Каждый образец волос помещали в стеклянный стакан с 1%-ным раствором додецилсульфата натрия и подвергали воздействию ультразвука в течение 20 мин, затем промывали несколько раз водой и снова двукратно подвергали действию ультразвука. Далее образцы снова промывали водой, потом – ацетоном и сушили 2–3 ч при 60 °С. После охлаждения до комнатной температуры образцы измельчали с помощью ножниц с керамическими насадками, просеивали через сито с диаметром отверстий в 250 мкм. Далее навески волос массой 100–200 мг, измельченные до состояния пудры, в стеклянной посуде заливали концентрированной азотной кислотой объемом 1 мл. Образцы встряхивали и выдерживали в вытяжном шкафу в течение 1 ч, затем добавляли еще 1 мл азотной кислоты и оставляли на 48 ч, периодически встряхивая. Обработанные таким образом пробы заливали 10 мл воды и пропускали через мембранный фильтр (диаметр пор 45 мкм), фильтрат отбирали на анализ.

Несмотря на то, что содержание мышьяка в образцах угля было сравнительно невысоким ($56,3 \pm 42,5$ мг/кг), у 30% испытуемых были выявлены признаки интоксикации мышьяком. Среднее содержание мышьяка в моче и волосах составило $71,4 \pm 37,1$ мкг/г креатинина и $7,99 \pm 8,16$ мг/кг соответственно. Была обнаружена положительная корреляция между содержанием мышьяка в волосах и моче ($R^2 = 0,601$). В сравнении с мужчинами, у женщин уровень DMA(V) оказался выше, а MMA(V) – ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор литературы показал, что число публикаций, относящихся к species-анализу волос и ногтей с помощью ICP/MS, весьма ограничено. В основном эти работы посвящены вопросам определения форм ртути и мышьяка. По крайней мере в части этих работ species-анализ выполнялся методом ICP/MS.

Важной проблемой в настоящее время является подготовка проб к анализу. В большей части работ эта проблема решалась путем экстракции соединений исследуемого элемента водой при повышенной температуре и давлении с последующим разделением на хроматографических колонках.

ЛИТЕРАТУРА/ REFERENCES

1. Mandal B.K., Ogra Y., Suzuki K.T. Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry // *Toxicology and applied Pharmacology*. 2003, 189(2):73–83.
2. Dórea J.G., Wimer W., Marques R.C., Shade C. Automated speciation of mercury in the hair of breastfed infants exposed to ethylmercury from thimerosal-containing vaccines // *Biological trace element research*. 2011, 140(3):262–271.
3. Laffont L., Maurice L., Amouroux D., Navarro P., Monperius M., Sonke J.E., Behra P. Mercury speciation analysis in human hair by species-specific isotope-dilution using GC-ICP-MS // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2013, 405(9): 3001–3010.
4. Heller-Zeisler S.F., Donais M.K., Zeisler R. Instrumental neutron activation analysis for quality assurance of a hair reference material for mercury speciation // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 1998, 233(1–2):55–57.
5. Al-Shahristani H., Al-Haddad I.K. Mercury content of hair from normal and poisoned persons // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 1973, 15(1):59–70.
6. Puk R., Weber J.H. Critical review of analytical methods for determination of inorganic mercury and methylmercury compounds // *Applied organometallic chemistry*. 1994, 8(4):293–302.
7. Harada M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution // *Critical reviews in toxicology*. 1995, 25(1):1–24.
8. Falter R., Schöler H.F. A new pyrrolidinedithiocarbamate screening method for the determination of methylmercury and inorganic mercury relation in hair samples by HPLC-UV-PCO-CVAAS // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1996, 354(4):492–493.
9. Rahman L., Corns W.T., Bryce D.W., Stockwell P.B. Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry // *Talanta*. 2000, 52(5):833–843.
10. Risher J.F., Murray H.E., Prince G.R. Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health // *Toxicology and industrial health*. 2002, 18(3):109–160.
11. Gochfeld M. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2003, 56(1):174–179.
12. de Souza S.S., Rodrigues J.L., de Oliveira Souza V.C., Barbosa Jr. F. A fast sample preparation procedure for mercury speciation in hair samples by high-performance liquid chromatography coupled to ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010, 25(1):79–83.
13. Zheng F., Hu B. Dual-column capillary microextraction (CME) combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the speciation of arsenic in human hair extracts // *Journal of mass spectrometry*. 2010, 45(2):205–214.
14. Kakoulli I., Prikhodko S.V., Fischer C., Cilluffo M., Uribe M., Bechtel H.A., Fakra S.C., Marcus M.A. Distribution and chemical speciation of arsenic in ancient human hair using synchrotron radiation // *Analytical chemistry*. 2013, 86(1):521–526.

15. Yanez J., Fierro V., Mansilla H., Figueroa L., Cornejo L., Barnes R.M. Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism // *Journal of Environmental Monitoring*. 2005, 7(12): 1335–1341.
16. Sanz E., Munoz-Olivas R., Camara C., Sengupta M.K., Ahamed S. Arsenic speciation in rice, straw, soil, hair and nails samples from the arsenic-affected areas of Middle and Lower Ganga plain // *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 2007, 42(12):1695–1705.
17. Piñero A.M., Moreda-Piñero J., Alonso-Rodríguez E., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. Arsenic species determination in human scalp hair by pressurized hot water extraction and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Talanta*. 2013, 105:422–428.
18. Raab A., Hansen H. R., Zhuang L., Feldmann J. Arsenic accumulation and speciation analysis in wool from sheep exposed to arsenosugars // *Talanta*. 2002, 58(1):67–76.
19. Kintz P., Ginet M., Marques N., Cirimele V. Arsenic speciation of two specimens of Napoleon's hair // *Forensic science international*. 2007, 170(2–3):204–206.
20. Antony P.J., Karthikeyan S., Iyer C.S.P. Ion chromatographic separation and determination of phosphate and arsenate in water and hair // *Journal of Chromatography B*. 2002, 767(2): 363–368.
21. Shraim A., Cui X., Li S., Ng J.C., Wang J., Jin Y., Liu Y., Guo L., Li D., Wang S., Zhang R., Hirano S. Arsenic speciation in the urine and hair of individuals exposed to airborne arsenic through coal-burning in Guizhou, PR China // *Toxicology Letters*. 2003, 137(1–2):35–48.
22. Hayakawa T., Kobayashi Y., Cui X., Hirano S. A new metabolic pathway of arsenite: arsenic–glutathione complexes are substrates for human arsenic methyltransferase Cyt19 // *Archives of toxicology*. 2005, 79(4):183–191.
23. Shemirani F., Baghdadi M., Ramezani M. Preconcentration and determination of ultra-trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2005, 65(4):882–887.
24. Cui X., Kobayashi Y., Akashi M., Okayasu R. Metabolism and the paradoxical effects of arsenic: carcinogenesis and anticancer // *Current medicinal chemistry*. 2008, 15(22):2293–2304.
25. Nicolis I., Curis E., Deschamps P., Benazeth S. Arsenite medicinal use, metabolism, pharmacokinetics and monitoring in human hair // *Biochimie*. 2009, 91(10):1260–1267.
26. Raab A., Feldmann J. Arsenic speciation in hair extracts // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2005, 381(2):332–338.
27. Shraim A., Hirano S., Yamauchi H. Extraction and speciation of arsenic in hair using HPLC-ICPMS // *In Analytical Sciences/Supplements Proceedings of IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001 (ICAS 2001)*. 2002. 1729–1732.

Поступила 9 января 2018 г.

THE APPLICATION OF THE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY FOR SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC AND MERCURY COMPOUNDS IN HUMAN HAIR

© O.P. Ajsuvakova, A.V. Skalny, 2018

O.P. Ajsuvakova

Ph.D. (Chem.), Leading Research Scientist, All-Russian Scientific-Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (Moscow); Peoples' Friendship University of Russia (Moscow)
E-mail: oajsuvakova@gmail.com

A.V. Skalny

Dr.Sc. (Med.), Professor, Chief Research Scientist, All-Russian Scientific-Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (Moscow); Peoples' Friendship University of Russia (Moscow); P.G. Demidov Yaroslavl State University

The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS) is an effective method to determine the ultratrace quantities of a wide range of chemical elements in a variety of samples. The greatest numbers of works in the speciation analysis field are related to compounds of arsenic, mercury and selenium. Speciation analysis with the help of ICP/MS allows to conduct the process of establishing by chemical elements (lead, mercury, arsenic, cadmium, etc.) in the patient's hair with differentiating the compounds of the same element according to the level of the influence on the organism, in particular, on the level of toxicity. In the same way qualitative and quantitative determination of inorganic and organic forms of arsenic and mercury (arsenates, arsenates, monomethyl arsenic acid, dimethyl arsenic acid, methylmercury, ethylmercury, mercury(II) salts) can be carried out. Although nails and hair represent a dead formation from the point of view of metabolism, they can be used as a tool for assessing the impact of the environment and professional related factors to the human, in terms of intoxication by compounds of some elements (lead, mercury, arsenic, cadmium, etc.). At the present stage, the main problem in the performing speciation analysis of hair and nails is the issue of probe preparation. Usually, this problem is solved by the extraction from the ground biomaterial of the compounds of the element under the investigation with water at elevated temperature and pressure, followed by the separation on chromatographic columns.

Key words: mercury, arsenic, nails, hair, speciation-analysis, extraction, HPLC, ICP/MS.

For citation: Ajsuvakova O.P., Skalny A.V. The application of the inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation-analysis of arsenic and mercury compounds in human hair. *Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry*. 2018;21(7):36–41. <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-07-06>