

**Мусаева А.С.<sup>1\*</sup>, Костюк Т.П.<sup>2</sup>, Всеволодов Э.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей генетики и цитологии, Казахстан, г. Алматы, e-mail: aimus\_@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

## **СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЕРСТИ ОВЕЦ В ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО СТЕПЕНИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО БЛАГОПОЛУЧИЯ ТОЧКАХ АЛМАТИНСКОЙ ОБЛАСТИ**

Данное исследование является частью более широкой программы изучения воздействия экологических факторов Алматинской области на животных и человека. В качестве загрязненных были выбраны 2 участка местности, где присутствуют устаревшие и разрушенные склады пестицидов (с.Кызыл Кайрат и с.Бескайнар Талгарского района), а в качестве контроля был использован более чистый участок (с.Таукаратұрық Енбекшиказахского района).

Вредное токсическое действие на людей и животных могут, помимо пестицидов, оказывать и тяжелые металлы, поступающие в организмы людей и животных, о чем можно судить по их накоплению в волосах. Объектом исследования в настоящей работе были наборы накопленных тяжелых металлов, их абсолютная (мг/кг) и относительная (по сравнению с другими металлами) концентрации в шерсти овец в контрольном и загрязненных пестицидами участках. Эти исследования дополняют данные по экотоксикологии изучаемых участков.

Микроэлементный состав волос овец (Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr) установлен путем минерализации 36 проб шерсти и их анализа с использованием микроволновой системы Минотавр-2, в соответствии с методикой ПУ 12=2009. и атомно-абсорбционного спектрофотометра. МГА-915.

В волосах овец из контрольной зоны концентрация Zn в 13 раз, Cr в 6 раз, а Cd, Co, Pb и Ni в 2-3 раза больше, чем в почве и только содержание Cu в волосах в 3 раза ниже, чем в почве. В почвах загрязненных участков концентрация Zn была больше (в 3-4 раза), чем в контроле. В шерсти овец загрязненных участков концентрация Zn и Cu выше (в 3-4 раза), чем в шерсти контроля, хотя в их почвах концентрация Cu не больше, чем в контроле, т.е. концентрация Cu в почве напрямую не определяет концентрацию в волосах.

Существенные нарушения рангового порядка концентрации металлов в шерсти овец в загрязненной зоне, по сравнению с порядком в контроле, приходятся на Cu и Cd (концентрация выше), а в почве на Cu и Pb (концентрация относительно ниже).

Большие нарушения рангового порядка концентрации металлов в шерсти овец по сравнению с аналогичным порядком в почве тех же участков приходятся на Cu (много в почве и мало в волосах) и Cr (мало в почве, много в волосах) в контроле. В загрязненных участках расхождения рангового порядка для почвы и волос менее значительны и наибольшее приходится на Cu. Таким образом, факторы, определяющие концентрацию Cu в почвах и шерсти, отличаются от факторов, определяющих концентрацию других металлов.

**Ключевые слова:** содержание тяжелых металлов в шерсти и почвах, относительно чистые местности, местности загрязненные пестицидами, сравнение концентрации разных тяжелых металлов.

Mussayeva A.S.<sup>1\*</sup>, Kostiuk T.P.<sup>2</sup>, Vsevolodov E.B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of General Genetics and Cytology, Kazakhstan, Almaty, e-mail: aimus\_@mail.ru

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

### **Heavy metals content in the sheep wool from Almaty region sites of different ecological security**

This investigation is the part of more wide research program of Almaty region ecological factors effects on animal and human populations. Two territories were chosen as more polluted, where abandoned and destroyed storages of pesticides are present (Kyzyl Kayrat and Bes Kaynar villages in Talgar district) and more clean territory was used as control (Taukaratūryk village of Enbekshikazakh district).

Besides pesticides toxic effect on human populations and animals can be produced by heavy metals penetrating into the human and animal organisms. This penetration is confirmed by their accumulation in the sheep wool. The collection of accumulated heavy metals, their absolute (mg/kg) and relative (comparing with other metals) concentrations in the sheep wool from polluted and control territories were the object of this investigation. These data supplement the knowledge about the ecotoxicology of the investigated territories.

Microelements spectrum of sheep wool (Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr) was studied using mineralization of 36 wool specimens and investigating them by Minotaur-2 microwave system according to PU 12 = 2009 method and atomic absorption spectrophotometer MGA-915.

In the sheep wool from the control territory Cd, Co, Pb и Ni concentration is 13 times higher, Cr concentration is 6 times, and Cd, Co, Pb, Ni 2-3 times higher than in the soil, and only Cu concentration in the wool was 3 times lower, than in the soil.

In the soils of polluted territories Zn concentration is 2-4 times higher than in control territory.

In the wool from polluted territories Zn and Cu concentration is higher (3-4 times) than in the wool from control territory, in spite of the fact that in the both polluted soils Cu concentrations was not higher than in control territory soil. So Cu concentration in the soil does not directly determine Cu concentration in the wool.

Serious disturbances of metals concentrations range order in wool from polluted territories comparing with the order in wool from control territory is evident for Cu and Cd (higher concentration in polluted territories) while in the soils range order disturbance is evident for Cu and Pb (lower concentration in polluted territories).

Large disturbances of range order of metals concentrations in the wool comparing with analogous order in soils of the same territories are evident for Cu (high concentration in soil and low in the wool) and for Cr (low concentration in the soil and high in the wool) both in the control territory. In the polluted territories the differences between range orders for the soil and wool were much less and the maximal is evident for Cu. So the factors determining Cu concentration in the soils and wool are unlike the factors of other metals concentrations.

**Key words:** the content of heavy metals in wool and soils, relatively clean areas, areas contaminated with pesticides, a comparison of the concentrations of different heavy metals.

Мусаева А.С.<sup>1\*</sup>, Костюк Т.П.<sup>2</sup>, Всеволодов Э.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Жалпы генетика және цитология институты, Қазақстан, Алматы қ., e-mail: aimus@mail.ru

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

### **Алматы облысындағы экологиялық дәрежесі бойынша ерекшеленетін аймақтардағы қой жүніндегі ауыр металдардың құрамын талдау**

Ұсынылып отырған жұмыс Алматы облысының қолайсыз экологиялық факторларының адам мен жануарлар ағзасына әсерін зерттеуге бағытталған кең ауқымды ғылыми бағдарламаның бір бөлігі болып табылады. Ластанған нүктелер ретінде бүгінгі күні қолдануға тыйым салынған пестицидтердің қалдықтары сақталған қоймалар шоғырланған елді мекендер алынып отыр: Қызылқайрат, Бесқайнар Талғар ауданы, ал бақылау ретінде салыстырмалы таза жер деп табылған Еңбекшіқазақ ауданындағы Тауқаратұрық ауылы алынды.

Адам мен жануар ағзасына пестицидтермен қатар қоршаған ортадағы және кейбір пестицидтердің құрамындағы ауыр металдар да зиянды ұятты әсерін тигізеді, яғни шашта жинақталған ауыр металдардың мөлшері ағзаның улану деңгейін көрсетеді. Зерттеу нысанасы ретінде пестицидтермен ластанған және бақылау орнынан алынған қойлардың жүн үлгілері, жүн талшықтарында жинақталған бірқатар ауыр металдардың абсолютті (мг/кг) және салыстырмалы концентрациясы. Бұл зерттеулер осы аталған аймақтардың экотоксикологиялық жағдайы туралы мәліметтерге қосымша толықтырулар болады.

Қойлардың 36 жүн үлгілерінің микроэлементті құрамы (Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr) оларды химиялық өңдеу (минерализациялау) жолымен анықталды, талдау ПУ 12 = 2009 әдісіне негізделген Минотавр-2 микротолқынды жүйесі және MGA-915 атомдық-абсорбциялау спектрофотометр көмегімен жүзеге асты.

Бақылау аймағынан алынған қойлардың жүн талшықтарында кейбір ауыр металдар концентрациясы топырақтағымен салыстырғанда жоғары болды: Zn мөлшері 13 есе, Cr 6 есе, ал Cd, Co, Pb және Ni 2-3 есе көп. Тек Cu қой жүнінде топырақтағыға қарағанда 3 есе төмен болды. Ластанған аймақтардағы топырақ құрамындағы Zn мөлшері (3-4 есе) бақылаумен салыстырғанда жоғары болды. Ластанған аймақтардағы қой жүніндегі Zn және Cu мөлшері (3-4 есе) бақылау нүктесінен алынған қой жүнімен салыстырғанда жоғары болды, бірақ топырақтағы Cu мөлшері бақылаудан көп болмады, яғни топырақта құрамы көп болғанымен жүнде де жоғары болады деп күту дәлелденбеді.

Ауыр металдардың концентрациясы бойынша белгілі дәрежемен тізілген қатарын салыстыру жүргізілді. Ластанған аймақтардан алынған жүн құрамындағы концентрацияларды бақылау қатарымен салыстырғанда **Cu мен Cd** (концентрациясы жоғары), ал топырақта **Cu және Pb** (концентрациясы төмен) қатар аясынан тыс болып шықты. Әр нүкте бойынша жүн құрамындағы ауыр металдардың концентрациясы топырақтағы мөлшерімен салыстырылды: бақылау аймағында Cu (топырақта көп, жүнде аз мөлшерде) және Cr (топырақта аз, жүнде көп), ластанған аймақтарда Cu көбінесе әртүрлі концентрацияда болды, басқа ауыр металдар қатары біркелкілік танытты.

Сонымен топырақ пен жүн құрамындағы ауыр металдардың концентрациясын анықтайтын факторлар бір-біріне тәуелді емес, мысалы, Cu мөлшерін көбейтетін факторлар басқа ауыр металдардың мөлшерін жоғарылататын факторлардан ерекше екендігі анықталды.

**Түйін сөздер:** топырақтағы және жүндегі ауыр металдардың құрамы, салыстырмалы таза аймақтар, пестицидтермен ластанған аймақтар, әртүрлі ауыр металдар концентрациясын салыстыру.

## Введение

В числе источников загрязнения среды, встречающихся в Алматинской области, известны заброшенные и разрушившиеся склады хранения разных пестицидов, применявшихся в растениеводстве [1, 2]. Некоторые из пестицидов содержат в своем составе тяжелые металлы [3]. Некоторые тяжелые металлы содержатся в добываемых рудах в Алматинской области рудах. Поэтому представляло интерес сопоставить содержание тяжелых металлов (ТМ) в почвах и в организмах овец (в волосах) с загрязненных участков и в относительно чистом (контрольном) участке. С гигиенических позиций особого внимания заслуживает возможность усиления вредных эффектов при комбинированном воздействии пестицидов и ТМ на организм человека и животных [4-6].

По данным многих исследований, содержание элементов в волосах достоверно отражает длительно существующий избыток одних и недостаток других элементов. *Волосы – это накопитель элементов, причем их концентрация может служить объективным показателем макро-микроэлементной ситуации в организме в целом* [7]. Достоинством метода элементного анализа по волосам является не только высокая информативность, но и полная его неинвазивность (исключается возможность заражения), нетравматичность [8-10].

Какие факторы, в принципе, могут определять содержание тех или иных тяжелых металлов в волосах? Это может быть:

- разная степень загрязнения разными металлами среды обитания организмов, обладающих волосами;
- избирательная способность химических компонентов волоса захватывать и удерживать

одни металлы сильнее других в силу самих химических свойств волос; при этом необходимо принимать в расчет, что кератинизированные структуры волосяного фолликула формируются на основе трансляции порядка сотни разных генов в пределах одного вида [11, 12]; соответственно белки, кодируемые этими генами, крайне резко отличаются по аминокислотному составу, подразделяющиеся на чрезвычайно богатые серой, богатые серой и бедные серой; которые могут быть представлены в разных пропорциях в зависимости от условий питания, а возможно и видовых особенностей [13-17];

– разная для разных видов структура пищевых и иных цепочек, доставляющих тяжелые металлы к растущим волосам.

Не исключено, что в действительности все эти факторы в их взаимодействии в той или иной степени определяют содержание тяжелых металлов в волосах [18, 19].

## Материалы и методы исследования

Изучен микроэлементный состав волос овец из хозяйств вблизи 2-х мест расположения устаревших запасов пестицидов (с.Бескайнар, с.Кызылкайрат) и контрольного населенного пункта (с.Таукаратурык Енбекшиказахского района Алматинской области). Произведена минерализация 36 проб шерсти овец и проведен анализ на содержание тяжелых металлов (ТМ – Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr) на атомно-абсорбционном спектрофотометре и расчет концентрации ТМ в пробах шерсти. Данные расчетов занесены в таблицы. Составлена таблица средних показателей с коэффициентом вариации (таблица 1).

Для проведения анализа микроэлементного состава волос овец из хозяйств из 2-х мест рас-

положения устаревших запасов пестицидов и контрольного населенного пункта собраны образцы шерсти от овец, содержащиеся в личных подсобных хозяйствах Алматинской области. Шерсть состригалась с дорзальной поверхности кожи овцы в области крестца, непосредственно от корня. Шерсть укладывали в белый бумажный конверт, на котором стрелкой указывается направление роста волос и код образца.

Метод измерения массовой доли элементов основан на извлечении элементов из проб шерсти (волос) с помощью минерализации с последующим измерением их массовой концентрации на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915. Сам же метод атомной абсорбции основан на измерении поглощения резонансной спектральной линии свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца.

Минерализация проб волос проводилась с использованием микроволновой системы Минотавр-2, в соответствии с методикой ПУ 12=2009. Метод разрушения органических веществ, т.е. минерализации основан на окислительном воздействии азотной кислоты, находящейся под высоким давлением при СВЧ-нагреве, на органические соединения, что вызывает их деструкцию и перевод тяжелых металлов в форму гидратированных ионов. Навеску пробы (0,2-0,6г) помещают во фторопластовый контейнер для пробоподготовки, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты. Не менее чем через 10 минут контейнер переносят в экстрактор, заворачивают крышку камеры и проводят разложение под давлением (давление 8 атмосфер, время 20 мин.) По истечении 20 минут с помощью специальной команды давление постепенно сбрасывается до 0 атмосфер. После того как давление упадет до 0 атмосфер, содержимое контейнера переводят в мерную пробирку и доводят объем раствора до 10 мл бидистиллированной водой для последующего определения массовой концентрации элементов на атомно-абсорбционном спектрофото-метре МГА-915 [20, 21].

Ранговые коэффициенты корреляции между содержанием металлов в волосах овец и почвах загрязненных и чистых участков, вычислялись по формуле Спирмена, приведенной в учебнике Рокицкого [22, с. 135]

$$r_s = 1 - [ 6 \cdot \sum (X_i - Y_i)^2 / n(n^2 - 1) ],$$

где  $r_s$  – ранговый коэффициент корреляции по Спирмену,  $\sum (X_i - Y_i)^2$  – сумма квадратов разницы

рангов для сопоставляемых переменных величин,  $n$  – число пар сопоставляемых переменных.

### Результаты исследования и их обсуждение

*Сопоставление концентрации металлов в волосах овец из чистой зоны и из двух загрязненных зон.* Содержание тяжелых металлов в шерсти колеблется в зависимости от элемента в очень широких пределах. Так в «чистой» точке с.Таукаратурык содержание меди в шерсти всего  $1.42 \pm 0.08$  мг/кг, тогда как содержание железа в 628 раз больше –  $892 \pm 175$  (таблица 1). Содержание свинца, кадмия, никеля и кобальта – менее 10 мг/кг, тогда как содержание цинка, марганца и хрома превышает 10 мг/кг, но менее 100 мг/кг.

В шерсти овец, выпасаемых на участках, где расположены устаревшие запасы пестицидов, содержание железа, цинка, меди, марганца, никеля, кадмия (особенно в селе Бескайнар) явно выше, чем в шерсти овец в контрольном участке.

Наивысшее содержание ТМ в шерсти овец из «загрязненной» точки с.Бескайнар характерно для железа  $1511 \pm 188$  мг/кг, на втором месте цинк  $162 \pm 7,4$  мг/кг, на третьем месте марганец –  $150 \pm 22$  мг/кг. Остальные ТМ (Pb, Cd, Cu, Ni, Co, Cr) **содержатся в концентрациях не превышающих 10 мг/кг.**

В шерсти овец из «грязной» точки с.Кызылкайрат содержание Zn, Cu, Mn, Ni превосходит вполне достоверно шерсть овец из контрольного региона в 1,9-6,8 раза при уровне достоверности выше  $P < 0.003$ . Содержание Fe ( $714 \pm 52$ ) по сравнению с контролем меньше при уровне достоверности менее  $P < 0.05$ .

Коэффициент вариации показывает (таблица 1), насколько неоднородны отдельные животные по включению в шерсть тяжелых металлов. Для обычной индивидуальной изменчивости биологических процессов характерны коэффициенты изменчивости около 20 %. Многократно большие значения коэффициента вариации означают действие крупномасштабных случайных факторов, которым в разной степени подвергаются разные особи. Включение меди в волосы носит закономерный характер (низкие коэффициенты вариации), хотя абсолютное содержание меди относительно не велико, но в загрязненных регионах ее включается больше, чем в контрольном чистом регионе. Зато включение кадмия, абсолютная концентрация которого в шерсти, примерно такая же как меди, носит очень слу-

чайный характер, особенно в Бескайнаре («абсурдно» высокая вариабельность). В относительно чистой зоне диапазон коэффициентов корреляции 23-87% для разных металлов, а в 2 более грязных точках 24-110 и 14-222, т.е. случайности играют большую роль. В чистой зоне коэффициент вариации больше 50 % только для 2 металлов: цинка и железа. В грязных

зонах, где в волосах этих металлов в несколько раз больше, индивидуальная изменчивость ниже, т.е. при загрязнении среды цинком и железом их содержание у разных животных относительно выравнивается. Для других металлов с их, коэффициентами вариации менее 50% в чистой зоне такого выравнивания изменчивости в грязных зонах не отмечено.

**Таблица 1** – Среднее содержание (в мг/кг) тяжелых металлов в образцах шерсти овец из трех исследованных точек и индивидуальная изменчивость (коэффициент вариации) этой величины

ТМ	Pb	Cd	Zn	Cu	Fe	Ni	Co	Mn	Cr
Экологически загрязненный пункт с.Кызылкайрат									
М (N=11)	3,9±0,52	2,3±0,6	191±11	5,1±0,52	714±52	12,5±1,3	2,2±0,33	81±27	8,7±1,4
М в % от контроля	63%	100%	434%	359%	80%	189%	67%	675%	75%
P	(*)		(***)	(***)	(*)	(***)	(*)	(***)	
CV (%)	44,6	89	18,5	34	24	33	50	110	54
Экологически загрязненный пункт с.Бескайнар									
М (N=10).	7,73±1,1	9,9±6,9	162±7,4	6,8±0,6	1511±188	10±2,3	3±0,4	150±22	9,6±1,6
М в % от контроля	124%	430%	368%	479%	169%	152%	91%	1180%	83%
P			(***)	(***)	(***)			(***)	
CV (%)	46,2	222	14,4	28	39	73	42,5	47	52
Относительно чистый пункт с.Таукаратурык (контроль)									
М (N=15)	6,23±0,65	2,3±0,17	44±9,9	1,42±0,08	892±175	6,6±0,67	3,3±0,37	12,7±1,6	11,6±1,0
М в % от контроля	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
CV (%)	40,3	29	87	22	76	39	43	49	33
Примечания: М – средние арифметические содержания тяжелых металлов в шерсти в мг/кг; N – число исследованных животных; CV – коэффициент вариации ( $CV = 100\% \cdot y / M$ ); P (*) и (***) – уровни достоверности отклонения от соответствующих концентраций металлов в волосах из контрольной зоны (Таукаратурык), соответственно, $P < 0.05$ и $P < 0.003$									

*Сопоставление содержания металлов в почве контрольной чистой зоны и в двух загрязненных зонах.* В таблице 2 представлены данные по содержанию ТМ в почвах тех же точек.

Из таблицы 2 видно, что в загрязненных пунктах наиболее очевидно возрастание содержания

в почве цинка (в 3 – 4 раза) и в гораздо меньшей степени кадмия в Бескайнаре и никеля в Кызылкайрате (менее, чем в 2 раза). Что же касается свинца, кобальта и хрома, то их содержание в загрязненных зонах признаков возрастания не обнаруживает.

**Таблица 2** – Содержание тяжелых металлов в образцах почвы из трех исследованных точек (в мг/кг в контрольной более чистой точке и в % от контроля для более загрязненных точек )

ТМ	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Co	Cr
Экологически загрязненный пункт с.Кызылкайрат							
Сп в % от контроля	91%	122%	447%	87%	189%	78%	66%
Экологически загрязненный пункт с.Бескайнар							
Сп в % от контроля	84%	168%	320%	88%	81 %	113%	75%
Относительно чистый пункт с.Таукаратурык (контроль)							
Сп в мг.кг	2.7	0.7	2.5	4.9	2.3	2.0	1.5
Сп в % от контроля	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Примечания: Сп – содержания тяжелых металлов в почве: в мг/кг (только контрольный пункт с.Таукаратурык) и в % от содержания их в контроле (контрольный пункт и 2 загрязненных пункта с.Кызылкайрат и с.Бескайнар).							

В связи с этим представляло интерес выяснить, насколько коррелируют между собой ранговые порядки содержания металлов как в почвах, так и в волосах овец из географических точек с разной степенью загрязнения.

*Сопоставление ранговых порядков содержания разных металлов в контрольной и загрязненных зонах в почвах, а также в волосах овец из этих зон.* Сопоставлены ранговые коэффициенты корреляции между содержаниями металлов в разных географических точках (относительно чистая контрольная зона – с.Таукаратурык и две загрязненные зоны – с.Кызылкайрат и с.Бескайнар) по данным измерений содержания тяжелых металлов в почвах или шерсти овец, соответствующие корреляции представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что ранговые порядки содержания разных элементов как в почвах, так и в волосах в двух загрязненных точках достоверно коррелируют друг с другом. Что касается ранговых порядков содержания металлов в чистой и грязной зонах, то они отличаются сильнее, и коэффициенты корреляции оказываются ниже достоверного уровня. В частности в контрольной точке содержание кадмия в почве на 7-м месте, т.е. ниже всех других изученных металлов, а в обеих загрязненных зонах его содержание гораздо выше и он там на 2-м месте. В волосах овец контрольной зоны медь на последнем седьмом месте, тогда как в волосах овец загрязненных зон содержание меди стоит на 1-2 месте. Эти расхождения резко понижают ранговые коэффициенты корреляции.

**Таблица 3** – Ранговые коэффициенты корреляции между содержаниями металлов в разных географических точках

ТОЧКИ	ВОЛОСЫ ОВЕЦ		ПОЧВЫ	
	R (ранг)	Уровень достоверности	R (ранг)	Уровень достоверности
с.Кызылкайрат x Контроль	0.14	P>0.05	0.25	P>0.05
с.Бескайнар x Контроль	- 0.5	P>0.05	0.18	P>0.05
с.Кызылкайрат x с.Бескайнар	0.68	P>0.05	<b>0.964</b>	<b>P&lt;0.01</b>
Примечания: R (ранг) – ранговый коэффициент корреляции. Жирным шрифтом выделены достоверные уровни коэффициентов корреляции				

Таким образом, в обеих загрязненных зонах нарушился (примерно, одинаково) ранговый порядок содержания металлов, по сравнению с тем, что было в контрольной чистой зоне. Это касается содержания металлов как в почве, так и в волосах овец. В этой связи представлялось интересным выяснить, насколько сдвиги рангового порядка содержания металлов в почвах в загрязненных зонах коррелируют с соответствующими сдвигами в волосах овец.

*Сопоставление концентраций разных металлов, а также их ранговых порядков в почве*

*и волосах овец в контрольной (относительно чистой) зоне.* В таблице 4 представлены соответствующие отношения содержания 7 тяжелых металлов в волосах овец к их содержанию в почве контрольной зоны, а также их ранговые порядки.

Из таблицы 4 видно, что в почве 7 изученных тяжелых металлов содержатся в количестве от 1.4 до 3.8 мг на килограмм веса почвы. В волосах овец металлов в 1.6 – 13.3 раза больше за исключением меди, которой, напротив, в почве в 3 раза больше, чем в волосах.

**Таблица 4** – Сравнение концентрации разных металлов в почве и в волосах овец из контрольного (менее загрязненного) участка с. Таукаратурык

Элемент	Почва		Св / Сп	Волосы	(Рсв – Рсп) <sup>2</sup>
	Сп (мг/кг)	Рсп		Рсв	
Zn	3.3	2	13.3	1	1
Cd	1.4	7	1.6	6	1
Co	2.0	5	1.6	5	0
Pb	2.8	3	2.2	4	1
Ni	2.1	4	3.2	3	1
Cu	3.8	1	0.38	7	36
Cr	1.8	6	6.4	2	16

Примечания: Сп – содержание в почве относительно чистого пункта (данного элемента с. Таукаратурык) данного элемента в мг/кг; Св – аналогично содержанию данного элемента в волосах овец; Рсп – ранговый порядок содержания данного элемента в почве; 1 – наивысшее содержание элемента, 7 – самое низкое содержание; Рсв – аналогичный ранговый порядок содержания элементов в волосах овец.

Был вычислен коэффициент ранговой корреляции по Спирмену [22], по формуле:

$$r_s = 1 - [(6 \cdot \sum d^2) / n(n^2 - 1)],$$

где  $r_s$  – ранговый коэффициент корреляции по Спирмену,  $\sum d^2$  – сумма квадратов разницы рангов для содержания разных металлов в почве и волосах овец, т.е.  $d$  – ранг содержания каждого данного металла в шерсти – ранг содержания этого же металла в почве,  $n$  – число сравниваемых пар, т.е. число пар: содержание данного металла в почве и содержание этого же металла в волосах

Минимальное значения коэффициента корреляции  $r_{сп,св}$  (сп – концентрация металла в почве, св – концентрация металла в волосах, шерсти), при котором достигается уровень его достоверности  $P = 0.05$  составляет по соответствующей таблице для 7 элементов 0.75, а следующая ступень достоверности  $P=0.01$  достигается только при его значении 0.87.

Из формулы коэффициента корреляции видно, что при каждом данном числе элементов его величина определяется только  $\sum d^2$ , а эта сумма, в свою очередь, определяется наличием существенных расхождений ранговых порядков в данном случае в двух столбцах 3-м и 5-м таблицы 4. С ростом  $\sum d^2$  падает коэффициент корреляции. Полученное для 7 металлов значение  $\sum d^2$  составило 56, и, следовательно, коэффициент ранговой корреляции их в почве и волосах овец равен:

$$r_{сп,св} = 1 - (6 \cdot 56) / (7 \cdot 48) = 1 - 1 = 0, \text{ т.е. корреляция отсутствует.}$$

При этом вклад 5 металлов (Zn, Cd, Co, Pb, Ni) из 7 в  $\sum d^2$  составляет 4 единицы из 56, а вклад 2 металлов (Cu и Cr) составляет 52 из 56. Если бы вклад этих двух металлов был того же порядка, что и остальных пяти, то  $\sum d^2$  равнялась бы 6, а коэффициент корреляции составил бы:

$$r_{сп,св} = 1 - (6 \cdot 6) / (7 \cdot 48) = 1 - 0.107 = 0.89, \text{ т.е. корреляция была бы высокой и достоверной.}$$

Таким образом, отсутствие общей корреляции ранговых порядков концентрации изученных металлов в почве и шерсти овец еще не доказывает, что для большинства металлов их содержание в почве не определяет в значительной степени их содержание в волосах или хотя бы, что уровень содержания металлов и в почве, и в волосах не определяются какой-то неизвестной общей причиной. Ясно только, что содержание хрома и особенно меди решающим образом определяется иными факторами, чем содержание других металлов. Такими факторами могут быть содержание металлов в воде, разная способность волос и почвы прочно удерживать однажды включенные металлы.

Что касается меди, то, хотя ее содержание в почве изученного региона достаточно велико, способность волос его удерживать в своем составе ограничена.

Хром демонстрирует, скорее, обратную ситуацию. В почве хрома относительно мало, но, способность волос его удерживать довольно высока. Как видно из таблицы 2, по содержанию в почве Cr занимает шестое место из семи, а по содержанию в волосах 2-е место.

Поскольку содержание металлов в почве и волосах в загрязненных участках отличается от таковых в контрольном чистом участке, пред-

ставляло интерес посмотреть, сохранится ли достоверность ранговой корреляции между измененными концентрациями металлов в почве и волосах в загрязненных участках.

*Сопоставление ранговых порядков содержания металлов в почве и волосах в загрязненных зонах и контрольной зоне.* Ранговые последовательности концентраций металлов для почв и волос овец приведены в таблице 5. Приведены не абсолютные концентрации металлов (в мг/кг), а в %% от соответствующих концентраций в контроле.

Из таблицы 5 видно, что для первой загрязненной точки (с.Кызылкайрат) ранговые порядки для содержания металлов в почве и волосах расходятся на 0-2 единицы. Сумма квадратов расхождений ранговых порядков составляет 16, что по расчетной формуле рангового коэффициента корреляции составляет 0.714. Корреляция лишь немного ниже уровня достоверности при  $P < 0.05$ . Для 2-й загрязненной точки (с.Бескайнар) соответствующие величины также составляют 16; 0.714 и 0,05. Из этого следует, что содержание металлов в волосах овец в значительной мере определяется их содержанием в почве или, как минимум, существует источник загрязнения металлами достаточно сходным образом воздействующий на почву и шерсть овец.

**Таблица 5** – Сопоставление ранговых порядков содержания элементов в почвах и волосах овец из экологически неблагоприятных географических точек

Элемент	Кызылкайрат			Бескайнар			Таукаратурык (контроль)		
	Рсп	D <sup>2</sup>	Рсв	Рсп	D <sup>2</sup>	Рсв	Рсп	D <sup>2</sup>	Рсв
Zn	1>	0	1	1>	4	3<<	2	1	1
Cd	2>>	4	4>>	2>>	0	2>>	7	1	6
Co	6<	0	6<	5	1	6<	5	0	5
Pb	5<<	4	7<<	6<<	1	5<	3	1	4
Ni	3>	0	3	3>	1	4<	4	1	3
Cu	4<<	4	2>>	4<<	9	1>>	1	36	7
Cr	7<	4	5<<	7<	0	7<<	6	16	2

Примечания: Рсп – ранговый порядок данного металла по концентрации в почве; Рсв – аналогично в волосах овец; >> – разница рангового порядка в загрязненном участке от такового в контрольном участке в сторону большей концентрации металла более, чем на 1 порядкового номера; << – аналогично в сторону меньшей концентрации; < и > – аналогично отклонение всего на единицу порядкового номера; D<sup>2</sup> – квадрат разности ранговых порядков данного металла в столбиках левее и правее столбика D<sup>2</sup>

*Сопоставление содержания металлов в волосах и природной воде контрольной точки (с.Таукаратурык).* Содержание тяжелых метал-

лов в природной воде гораздо ниже, чем в почве: для цинка в 57 раз, для свинца в 400 раз, для меди в 211 раз. Данные о содержании тяжелых

металлов в воде и волосах овец в контрольной точке приведены в таблице 6. Для других элементов представленные данные количественного анализа не содержали конкретных величин

содержания металла, а только указывали, что эта концентрация была ниже определенной величины. Ранговый корреляционный анализ всего для трех металлов не имеет смысла.

**Таблица 6** – Сравнение концентрации разных металлов в природной воде и в волосах овец из контрольного (менее загрязненного) участка с.Таукаратурык

Элемент	Вода		Свл / Свд	Волосы	(Рсвл – Рсвд) <sup>2</sup>
	Свд (мг/кг)	Рсвд		Рсв	
Zn	0.058	1	759	1	0
Pb	0.007	3	890	2	1
Cu	0.018	2	79	3	1

Примечания: Свд – содержание в природной воде относительно чистого пункта (с.Таукаратурык) данного элемента в мг/кг; Свл – аналогично содержание данного элемента в волосах овец; Рсвд – ранговый порядок содержания данного элемента в природной воде: 1 – наивысшее содержание элемента, 3 – самое низкое содержание; Рсвл – аналогичный ранговый порядок содержания элементов в волосах овец

*Сопоставление ранговых порядков содержания металлов в волосах овец (контрольная зона) и волосах людей, проживающих в совсем иных местностях (литературные данные)* [23-28]. Можно предположить, что состав кератинов волос должен быть достаточно близок у разных видов млекопитающих. Разница в содержании тяжелых металлов в волосах людей

и овец, по-видимому, должна определяться не разной способностью кератинов разных видов связывать металлы, а различными источниками загрязнения волос разных видов, живущих в разных условиях и питающимися через разные пищевые цепочки. В таблице 7 сопоставлены абсолютные и ранговые содержания металлов у овец и людей.

**Таблица 7** – Разница в содержании (мг/кг) тяжелых металлов в волосах у людей (мужчины и женщины) и овец

Металл	ЧЕЛОВЕК				ОВЦЫ		Со/См
	Мужчины		Женщины		С (мг/кг)	Р	
	С (мг/кг)	Р	С (мг/кг)	Р			
Cu	14.0± 0.76	3	13.4 ± 0.78	3	1.42 ± 0.08	6	0.10
Zn	226± 7.8	1	214 ± 5.7	1	44 ± 9.9	2	0.19
Fe	24.2 ± 1.2	2	20.9± 1.4	2	892 ± 175	1	37
Mn	0.9 ± 0.12	5	0.3 ± 0.02	5	12.7 ± 1.6	3	14
Cd	0.1 ± 0.01	6	0.1 ± 0.02	6	2.3 ± 0.17	5	23
Pb	1.2 ± 0.11	4	0.7 ± 0.09	4	6.2 ± 0.65	4	5.2

Примечания: С-содержание металла; Р – ранг содержания металла от наибольшего (1), по сравнению с другими металлами, до наименьшего (6); Со/См – отношение концентрации ТМ в волосах овец к концентрации ТМ у мужчин

Абсолютное содержание меди и цинка (в мг/кг волос) у овец гораздо меньше, чем у человека (соответственно, в 10 и 5 раз), тогда как железа, марганца, кадмия и свинца у овец гораздо больше, чем у человека. (в 37, 14, 23 и 5 раз, соответственно).

При сравнении ранговых порядков содержания разных металлов у мужчин и женщин различий не найдено. Это значит, что ранговый коэффициент корреляции по содержанию разных металлов в волосах мужчин и женщин достигает максимального абсолютного значения = 1. Что

касается абсолютного содержания металлов, то присутствует тенденция большего их содержания у мужчин.

Коэффициент корреляции между ранговыми порядками содержания металлов мужчин и овец составляет:

$$r_{\text{муж.овц}} = 1 - (6 \cdot 7) / (6 \cdot 25) = 0.72.$$

При всего 6 сопоставляемых металлах коэффициент корреляции остается ниже уровня достоверности. Наивысшие ранги (1-2) содержания изученных 6 металлов в волосах у людей и овец приходятся на цинк и железо, а низшие ранги (5-6) приходятся на кадмий. В абсолютном выражении (мг/кг) эта разница в содержании разных металлов составляет сотни и даже тысячи раз. Наибольшие межвидовые различия отмечены для меди: у овец на медь приходится последний 6-й ранг, а у человека 3-й ранг. В абсолютном выражении это соответствует в 10 раз большему содержанию меди в волосах человека, возможно, из-за особенностей состава средств для мытья волос.

## Выводы

1) В волосах овец из контрольной зоны концентрация Zn в 13 раз, Cr в 6 раз, а Cd, Co, Pb и Ni в 2-3 раза больше, чем в почве. и только содержание Cu в волосах в 3 раза ниже, чем в почве.

2) В почвах загрязненных зон (с.Кызылкайрат и с.Бескайнара) цинка в 3-4 раза больше, а кадмия или никеля в 1.1-1.9 раз больше, чем в контрольной более чистой зоне (с.Таукаратурык).

3) В волосах овец из загрязненных зон содержание Zn и Cu в 3-4 раза выше, чем в волосах овец контрольной зоны. При этом, концентрация Zn выше и в почвах загрязненных участков, а Cu

в почвах загрязненных и чистом участках содержится в одинаковой концентрации, и рост содержания меди в волосах загрязненных участков не может быть объяснен повышенным содержанием меди в почвах.

4) При изучаемых типах загрязнения среды происходит перераспределение относительного содержания разных металлов как в почвах, так и в образцах волос овец, сходное в двух разных загрязненных точках: **Cu и Cd стало относительно больше в волосах и Cu и Pb относительно меньше в почве, Cr относительно меньше в волосах.**

5) В контрольной точке ранговые порядки концентрации разных металлов в почве и ологах овец близки для Cd, Zn, Co, Pb, Ni но резко различаются для Cu и Cr. Cu относительно мало в волосах и много в почве, а Cr мало в почве и много в волосах.

6) Ранговые порядки содержания 6 тяжелых металлов в волосах овец из контрольной (более чистой) зоны и в волосах произвольно выбранной из литературных данных популяции людей различаются, прежде всего, по рангу содержания Cu, высокому у людей и низкому у овец.

7) Из 8 металлов, изученных в почве с.Бескайнара: Zn, Cd, Co, Pb, As, Ni, Cu, Cr ПДК (предельно допустимая концентрация) превышено только по Cu на 70 %.

*Конфликт интересов.* Все авторы прочитали и ознакомлены с содержанием статьи и не имеют конфликта интересов.

*Финансирование предоставлено Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки» и подпрограммы 101 «Программно – целевое финансирование субъектов научной и/или научно-технической деятельности»», договор № 206 от 19 марта 2018 года.*

## Литература

- 1 Нуржанова А., Инелова З.А., Джансугурова Л.Б., Нестерова С.Г. и др. Проблема устаревших пестицидов в Казахстане (обзор) // Известия НАН РК. – 2018. – № 4 (328). – С. 86-96.
- 2 Nurzhanova A., Pidlisnyuk V., Stefanovska T., Kenessov B., Sailaukhanuly Y., Ralugin S., Abit R., Nurzhanov Ch. Problems of organochloride pesticides in Kazakhstan (of the former storehouse pesticides, military and mining sites) // Abstract 70th International Symposium on Crop protection. – 22 May 2018.-Gent, Belgium. – P.88.
- 3 Белый О.А., Писарик М.А. Состояние и мониторинг захоронений непригодных пестицидов, относящихся к стойким органическим загрязнителям // В сб. «Природопользование и окружающая среда». – Минск, Бел НИЦ «Экология». – 2008. – С. 115–122.
- 4 Minh T.B., Iwata H., Takahashi S., Viet P.H., Tuyen B.C., Tanabe S. Persistent organic pollutants in Vietnam: Environmental contamination and human exposure // Rev. Environ. Contam. Toxicol. – 2008. – Vol. 193. – P.213-285.
- 5 Covaci A., Tutudaki M., Tsatsakis A.M., Schepens P. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants // Chemosphere. – 2002 – Jan – Vol. 46, No 3. – P. 413-418.

- 6 Абдурахманов Г.М., Зайцев И.В. Экологические особенности содержания микроэлементов в организме животных и человека // М.: Наука. – 2004. – С. 280.
- 7 Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология // М.: Медицина. – 1991. – С. 496.
- 8 Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека // М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир. – 2004. – С. 216.
- 9 Скальная М.Г., Дубовой Р.М., Скальный А.В. Химические элементы – микронутриенты как резерв восстановления здоровья жителей России: монография // Оренбург: РИК ГОУ ОГУ. – 2004. – С. 239.
- 10 Скальная М.Г., Демидов В.А., Скальный А.В. О пределах физиологического (нормального) содержания Са, Mg, P, Fe, Zn и Cu в волосах человека // Микроэлементы в медицине. – 2003. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 5-10.
- 11 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Beckmann I., Praetzel S., Schweizer J. Hair keratin associated proteins: characterization of a second high sulfur KAP gene domain on human chromosome 21 // Invest Dermatol. – 2004. – P. 122, 147-158.
- 12 Langbein L., Rogers M.A., Praetzel S., Winter H., Schweizer J. K6irs1, K6irs2, K6irs3 and K6irs4 represent the inner-root-sheath-specific type II epithelial keratins of the human hair follicle // Invest Dermatol. – 2003. – Vol. 120. P. 512-522.
- 13 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Ehmann C., Praetzel S., Korn B., Schweizer J. Characterization of a cluster of human high / ultrahigh sulfur keratin – associated protein genes embedded in the Type I keratin gene domain on chromosome 17q12-21 // Biol. Chem. – 2001. – P. 276:19440-19451.
- 14 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Ehmann C. Characterization of a first domain of human high glycine-tyrosine and high sulfur keratin-associated protein (KAP) genes on chromosome 21q22.1 // Biol. Chem. – 2002. – P. 277: 48993-49002.
- 15 Vsevolodov E.B. The Histological Mechanisms of Hair Loss. In: Hair and scalp disorders // INTECH open science I open mind. – 2017. – Chapter 5. – P. 67-79.
- 16 Vsevolodov E.B., Golichenkov V.A., Latypov I.F., Doronin Yu.K., Musaeva A.S.. Estimation of Events of Hair Follicle Layers Differentiation // Moscow University Biological Sciences Bulletin. – 2015. – Vol. 70. – N. 2. – P. 62–66.
- 17 Всеволодов Э.Б., Голиченков В.А., Латыпов И.Ф., Доронин Ю.К., Мусаева А.С. Оценка событий послышной дифференцировки волосяного фолликула // Вестник Московского Университета. Серия 16 Биология. – 2015. – № 2. – С. 13-18.
- 18 Грабеклис А.Р., Нечипоренко С.П., Лакарова Е.В., Скальный А.В. Изменения в элементном составе волос при производственном контакте с токсичными металлами // Акт. пробл. трансп. медицины. – 2010. – № 4. С. 124–131.
- 19 Журба О.М., Рукавишников В.С., Меринов А.В., Алексеенко А.Н. Содержание металлов в волосах детей Ямало-ненецкого автономного округа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4-1. – С. 175-177.
- 20 Le Phuoc Cuong, Евгеньев М.И., Гумеров Ф.М., Мусин Р.З., Евгеньева И.И., Габитов Ф.Р., Яруллин Л.Ю. Сверхкритическая флюидная экстракция пестицидов из волос вьетнамцев с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением состава // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т.6. – № 3. – С. 35-44.
- 21 Le Phuoc Cuong. Определение химических элементов в волосах вьетнамцев методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Вестник Казан. технол. ун-та. – № 10. – С. 71-75.
- 22 Рокицкий П.Ф. Биологическая статистика // Высшейш. Школа. – 1967. – С. 328.
- 23 Скальный А.В., Быков А. Т. Эколого-физиологические аспекты применения макро- и микроэлементов в восстановительной медицине // Оренбург: РИК ГОУ ОГУ. – 2003. – С. 198.
- 24 Скальный А.В., Демидов В.А. Элементный состав волос как отражение сезонных колебаний обеспеченности организма детей макро- и микроэлементами // Микроэлементы в медицине. – 2001. – Т. 2. – Вып. 1. – С. 36–41.
- 25 Семенова И.Н., Рафикова Ю.С. Зависимость содержания металлов в волосах от стажа работы на горнорудном предприятии. Фундаментальные исследования // Раздел биологические науки. – № 8. – 2010, С. 7-9. URL:<http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=11513>
- 26 Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами // Химия окружающей среды. – 1989. – С. 371-414.
- 27 Minh T.B., Iwata H., Takahashi S., Viet P.H., Tuyen B.C., Tanabe S. Persistent organic pollutants in Vietnam: Environmental contamination and human exposure // Rev. Environ. Contam. Toxicol. – 2008. – V. 193. - P. 213-285.
- 28 Covaci, Tutudaki M., Tsatsakis A.M., Schepens P. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants // Chemosphere. – 2002. – V. 46. – P. 413-418.

## References

- 1 Abdurakhmanov G.M., Zaycev I.V. (2004) Ecologicheskie osobennosti soderzhaniya microelementov v organizme zhivotnyh i cheloveka [Ecological features of the content of trace elements in animals and humans]. Nauka, pp. 280.
- 2 Avцын A.P., Zhavoronkov A. A., Rish M.A., Strochkova L.S. (1991) Microelementozy cheloveka; etiologiya, klassifikatsiya, organopatologiya [Human trace elements: etiology, classification, organopathology]. Medicina, pp. 496.
- 3 Belyi O.A., Pizarik M.A. (2008) Sostoyaniye i monitoring zahoronenyi neprigodnyh pesticidov, odnosyashihsya k
- 4 stoykim organicheskim zagryaznitelyam [Status and monitoring of burials of unsuitable pesticides related to persistent organic pollutants] V sb. «Prirodopolzovanie i okruzhayushaya sreda», Minsk, Belarus, NIC «Ecologiya», pp. 115–122.
- 5 Bruks R.R. (1989) Zagryazneniye mikroelementami [Micronutrient contamination]. Khimiya okruzhayushei sredy, pp. 371-414.

- 6 Covaci A., Tutudaki M., Tsatsakis A.M., Schepens P. (2002) Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants. *Chemosphere*, vol. 46, no 3, pp. 413-418.
- 7 Grabeklis A.R., Nechiporenko S.P., Lakarova E.V., Skalniy A. B. (2010) *Izmeneniya v elementnom sostave volos pri proizvodstvennom kontakte s toksichnymi metallami* [Changes in the elemental composition of hair during industrial contact with toxic metals]. *Akt. probl. transp. mediciny*, no. 4, pp. 124–131.
- 8 Langbein L., Rogers M.A., Praetzel S., Winter H., Schweizer J. (2003) K6irs1, K6irs2, K6irs3 and K6irs4 represent the inner-root-sheath-specific type II epithelial keratins of the human hair follicle. *Invest Dermatol*, vol. 120, pp. 512-522.
- 9 Le Phuoc Cuong, Evgenyev M.I., Gumerov F.M., Musin R.Z., Evgenieva I.I., Gabitov F.R., Yarullin L. Yu. (2011) *Sverhkriticheskaya fluidnaya ekstrakciya pesticidov iz volos vietnamecev s posleduyushim khromato-mass-spektrometricheskim opredeleniem sostava* [Supercritical fluid extraction of pesticides from Vietnamese hair, followed by chromatography-mass spectrometry determination of the composition]. *Sverhkriticheskie fluidy: Teoriya i praktika* vol. 6, no. 3, pp. 35-44.
- 10 Le Phuoc Cuong. (2010) *Opredelenie khimicheskikh elementov v volosah vietnamecev metodom atomnoemissionnoy spektroskopii s induktivno-svyazannoy plazmoy* [Determination of chemical elements in the hair of Vietnamese by the method of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma]. *Vestnik Kazan. technol. univ.*, no. 10, pp. 71-75.
- 11 Minh T.B., Iwata H., Takahashi S., Viet P.H., Tuyen B.C., Tanabe S. (2008) Persistent organic pollutants in Vietnam: Environmental contamination and human exposure. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, vol. 193, pp. 213-285.
- 12 Minh T.B., Iwata H., Takahashi S., Viet P.H., Tuyen B.C., Tanabe S. (2008) Persistent organic pollutants in Vietnam: Environmental contamination and human exposure. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, vol. 193, pp. 213-285.
- 13 Nurzhanova, Inelova Z.A., Dzhanugurova L.B., Nesterova S.G. et. al. (2018) *Problema ustarevshykh pesticidov v Kazakhstane (obzor)* [The problem of obsolete pesticides in Kazakhstan (review)]. *Izvestiya NAN RK*, no. 4, vol. 328, pp. 86-96.
- 14 Nurzhanova A., Pidlisnyuk V., Stefanovska T., Kenessov B., Sailaukhanuly Y., Ralugin S., Abit R., Nurzhanov Ch. (2018) *Problems of organochloride pesticides in Kazakhstan (of the former storehouse pesticides, military and mining sites)*. Abstract 70th International Symposium on Crop protection, Gent, Belgium, pp. 88.
- 15 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Beckmann I., Praetzel S., Schweizer J. (2004) Hair keratin associated proteins: characterization of a second high sulfur KAP gene domain on human chromosome 21. *Invest Dermatol*, pp. 122, 147-158.
- 16 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Ehmann C., Praetzel S., Korn B., Schweizer J. (2001) Characterization of a cluster of human high / ultrahigh sulfur keratin – associated protein genes embedded in the Type I keratin gene domain on chromosome 17q12-21. *Biol. Chem.*, pp. 276:19440-19451.
- 17 Rogers M.A., Langbein L., Winter H., Ehmann C. (2002) Characterization of a first domain of human high glycine-tyrosine and high sulfur keratin-associated protein (KAP) genes on chromosome 21q22.1. *Biol Chem.*, pp. 277: 48993-49002.
- 18 Rokickii P.F. (1967) *Biologicheskaya statistika* [Biological statistics]. *Vysheish. Shkola*, pp. 328.
- 19 Semenova I.N., Rafikova Yu.S. (2010) *Zavisimost sodezhaniya metallov v volosakh ot stazha raboty na gornorudnom predpriyatii. Fundamentalnie issledovaniya* [The dependence of the metal content in the hair from experience of work at the mining enterprise. Basic research]. *Razdel biologicheskije nauki*, no. 8, pp. 7-9. URL:<http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=11513>
- 20 Skalniy A.V., Bykov A.T. (2003) *Ecologo-fiziologicheskie aspekty primeneniya makro- i microelementov v vosstanovitel'noy medicine* [Ecological and physiological aspects of the use of macro- and micronutrients in regenerative medicine]. *Orenburg RIK GOU OGU*, pp. 198.
- 21 Skalniy A.V., Demidov V.A. (2001) *Elementni sostav volos kak otrazhenie sezonnykh kolebaniy obespechennosti organizma detey makro- i mikroelementami* [The elemental composition of the hair as a reflection of the seasonal fluctuations in the supply of children with macro- and microelements]. *Mikroelementy v medicine*, vol. 2, no. 1, pp. 36–41.
- 22 Skalniy A.V. (2004) *Khimicheskie elementy v fiziologii i ecologii cheloveka* [Chemical elements in human physiology and ecology]. *Izdatelskiy dom «ONIKS 21 vek»*: Mir, pp. 216.
- 23 Skalnaya M.G., Dubovoy R.M., Skalniy A.V. (2004) *Khimicheskie elementy – micronutrienty kak rezerv vosstanovleniya zdoroviya zhitelei Rossii: monografiya* [Chemical elements – micronutrients as a reserve for restoring the health of the people of Russia: monograph]. *Orenburg: RIK GOU OGU*, pp. 239.
- 24 Skalnaya M.G., Demidov V.A., Skalniy A.V. (2003) *O predelakh fiziologicheskogo (normalnogo) sodержaniya Ca, Mg, P, Fe, Zn i Cu v volosakh cheloveka* [On the limits of the physiological (normal) content of Ca, Mg, P, Fe, Zn and Cu in human hair]. *Mikroelementy v medicine*, vol. 4, – no: 2, pp. 5-10.
- 25 Vsevolodov E.B. (2017) *The Histological Mechanisms of Hair Loss*. In: *Hair and scalp disorders*. INTECH open science I open mind, Chapter 5, pp. 67-79.
- 26 Vsevolodov E.B., Golichenkov V.A., Latypov I.F., Doronin Yu.K., Musaeva A.S. (2015) *Estimation of Events of Hair Follicle Layers Differentiation*. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*, vol. 70, no. 2, pp. 62–66.
- 27 Vsevolodov E.B., Golichenkov V.A., Latypov I.F., Doronin Yu.K., Musaeva A.S. (2015) *Ocenka sobitii posloynnoi differencirovki volosiyannogo follikula* [Evaluation of the events of stratified differentiation of the hair follicle]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 16, Biologiya*, no. 2, pp. 13-18.
- 28 Zhurba O.M., Rukavishnikov V.S., Merinov A.V., Alekseenko A.N. (2015) *Soderzhanie metallov v volosakh detei Yamalo-nenetskogo avtonomnogo okruga* [The metal content in the hair of children of the Yamalo-German Autonomous District]. *Mezdunarodnyy zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovaniy*, no. 4-1, pp. 175-177.