

Изучение распределения элементов в образце стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня (БОк-2) методом РСФА

Т.Н. Гуничева, И.Е. Васильева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
ул. Фаворского, 1А, г. Иркутск, Россия, tng@igc.irk.ru

Поступила: 2 мая 2012 г / Принята к публикации: 22 августа 2012 г

Представлены результаты изучения методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в материале стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО № 9055-2008) и долговременной стабильности излучателей под воздействием рентгеновского излучения. Рекомендованы условия пробоподготовки излучателей тканей рыб для РСФА, изучено влияние совокупности инструментальных процедур и массы аналитической навески на интенсивность спектральных линий и, как следствие, точность результатов. Зафиксирована зависимость относительного стандартного отклонения (СОС), характеризующего погрешность воспроизводимости РСФА, от порядкового номера облучения излучателя. Показано, что на данный момент в стандартных образцах биологических материалов для всех аттестуемых элементов необходимо опираться только на экспериментально полученные оценки неоднородности.

T.N. GUNICHEVA, I.E. VASILEVA. STUDYING DISTRIBUTION of SOME ELEMENTS in CERTIFIED REFERENCE MATERIAL of COMPOSITION of BAIKAL PERCH MUSCLE TISSUES Bok-2 by X-RAY FLUORESCENCE METHOD. The X-ray fluorescence (XRF) study provided distribution of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr and Zr in certified reference material of composition of Baikal perch muscle tissues BOK-2 (CRM № 9055-2008) and long-term stability of emitters under x-ray effect. Conditions of fish muscle tissues preparation for XRF were recommended. The influence of instrument procedure combination as well as action of analytical mass used for analysis upon spectral line intensities and, as a result, the XRF data precision were studied. The relative standard deviation values of intensities (RSD) were reported to vary. They characterize total intra laboratory XRF random error $S_{r,tot}$ depending on ordinal number of emitter x-ray irradiation. It is stated that each element of CRM BOK-2 individually responds to the effect of X-ray stream, vacuum and heightened temperature, set by the constructive features of spectrometer. The given data demonstrated that the use of nondestructive XRF method ideally suits for monitoring aqueous ecosystems, as well as perspectives of its using as the method sensitive to changing hydro chemical background elemental composition. The XRF method has not been so far applied for solving similar problems.

Ключевые слова: рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, стандартный образец состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2, неоднородность распределения элементов

Keywords: XRF, fish muscle tissues, element distribution

Изучение фундаментальных связей между природными объектами водных экосистем и многопрофильные экологические исследования, направленные на оценку состояния окружающей среды и её защиту от антропогенного воздействия, могут стимулировать, прежде всего, целенаправленное развитие аналитических методов и создание типов адекватных стандартных образцов. Следует отметить, что ранее при исследовании гидроэкосистем наибольшее внимание было привлечено к изучению поведения тяжёлых металлов: ртути, кадмия, свинца, меди, цинка, хрома в разных экологических обстановках [1-9].

Перечень других информативных для исследователей элементов был весьма мал. Основная причина – многоэлементные аналитические ме-

тоды, обеспечивающие увеличение объёма информации, стали доступными, преимущественно, в конце прошлого столетия [10-11]. Можно констатировать, что на данный момент арсенал инструментальных методов (атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный, флуоресцентный и нейтронно-активационный анализ – ААА, РСФА и НАА; атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым разрядом и индуктивно связанной плазмой – АЭС-ДР, АЭС-ИСП и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – МС-ИСП) с метрологическими характеристиками, соответствующими требованиям геоэкологических и токсикологических исследований, достаточно велик. Каждый из них занимает свою нишу, прежде всего по пределам обнару-

жения, селективности и экспрессности, а в совокупности при изучении отклика окружающей среды на глобальные или региональные изменения они могут решить любую практическую экоаналитическую задачу.

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод позволяет анализировать образцы порошков сред без их деструкции. При мониторинге окружающей среды эта специфика РСФА становится его уникальным достоинством.

Количество разработанных в мире типов стандартных образцов (СО) состава гидробионтов весьма мало [12-13] и не отражает природное биоразнообразие живого вещества. Это большой минус, особенно если учесть, что на этапе подготовки к анализу проб водных экосистем именно биоразнообразие живого вещества является основным источником погрешностей [13]. Многочисленные исследования [3-6, 15-17] показали, что при оценке загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами в качестве природных индикаторов могут использоваться планктон, водные растения, бентос, ткани и органы рыб. Обоснованно предпочтение отдаётся рыбам: они замыкают трофические цепи большинства пресноводных экосистем и способны накапливать в своих органах и тканях наибольшую концентрацию химических элементов [6].

Возможность выбора речного окуня (*Perca fluviatilis* (L.)) в качестве чувствительного биоиндикатора для мониторинга водных экосистем обсуждалась в работах [18-21]. Этот вид повсеместно распространён в водоёмах Евразии. В озере Байкал окунь населяет прибрежно-соровую зону, обширные мелководья в устьях крупных притоков, бухты Малого моря, Баргузинского и Чивыркуйского заливов. Численность популяции наиболее высока в нижнем течении и пойменных водоёмах рек, впадающих в оз. Байкал, и реке Ангара. Стандартный образец состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО № 9055-2008), созданный в ИГХ СО РАН [22], отчасти закрывает брешь в списке типов биологических СО [23], и позволяет перевести оценку правильности комплексного гидробиологического мониторинга водных экосистем на количественную основу.

В данном сообщении представлены результаты изучения однородности распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в материале образца БОк-2 методом РСФА и оценки долговременной стабильности излучателей из него под воздействием рентгеновского излучения, вакуума и повышенной температуры, заданными конструктивными особенностями спектрометра S4 EXPLORER [24].

Показана пригодность РСФА для мониторинга водных экосистем и перспективность его использования при выборе для этих экосистем элементов-индикаторов техногенеза.

Для решения подобных задач РСФА до сих пор не использовался.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал стандартного образца мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО № 9055-2008) [24] приготовлен из ткани спинных мышц тушек окуня обыкновенного (*Perca fluviatilis* (L.)), выловленного в зимний период с декабря 1997 года по март 1998 года в бассейне оз. Байкал (пролив Малое море и залив Чивыркуйский, дельта р. Селенга и Братское водохранилище район р. Ангара). После вымораживания при температуре ниже -15°C мышцы были высушены в токе сухого воздуха при температуре менее 70°C . При тепловой сушке потеря в весе составила 75-77%. Далее вещество измельчалось в стальной мельнице до получения рыбной муки, которую просеивали через капроновое сито с величиной ячейки 0.14 мм. Гомогенизацию проводили на установке "вращающийся стол" в течение 10 циклов и расфасовывали в полиэтиленовые банки. С момента изготовления материал, состоящий из живого вещества более чем на 90 мас. % ($C_{\text{общ}} 47.6\%$; $N 14.25\%$; $O 30.6\%$; $S 1,03\%$), хранится в морозильной камере при температуре -18°C . После вскрытия полиэтиленовые банки рекомендовано хранить в холодильнике при температуре не выше $+5^{\circ}\text{C}$.

Способом межлабораторной аттестации в материале ГСО БОк-2 установлены массовые доли 17 элементов, содержания 9 компонентов / элементов указаны как рекомендованные [22]. Абсолютные погрешности массовой доли аттестованного и ориентировочного значений рассчитаны с учётом погрешности от неоднородности. Для элементов Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn и Rb погрешности межлабораторной аттестации определены экспериментально при использовании атомно-абсорбционного анализа в пламени (ААА), спектрофотометрической методики (СПФ); метода пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС); для S, Cl и Sr использованы оценки характеристик однородности элементов-индикаторов; для Al, Si, Ni и Zr аттестованные значения не были достигнуты, так как выборки содержали от двух до восьми несогласующихся между собой результатов [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура [24] и методика измерений. Измерения выполняли в вакуумном режиме на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38°C . Измеряли интенсивности излучения аналитических линий элементов и фона. Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции обобщены в таблице 1.

Время измерения одной пробы не превышало 19 мин. Схема измерения соответствовала требованиям изложенным в [25]. Для контроля аппаратного дрейфа после измерений 9 излучателей проб (через ~ 6 час.) измерялся «реперный»

излучатель (из материала ГСО Тр-1 [22]), что позволило оценить метрологические характеристики процедуры измерения по абсолютным и относительным интенсивностям. В перерывах между съёмками (6 дней) излучатели хранились в эксикаторе в холодильнике.

Подготовка излучателей

Излучатели из порошков мышечной ткани рыб массой $M=4.0$ г прессовали под давлением 4 тонны [26]. Пресс-форма нагревалась в ШОЛ-3,5-ИИ, ТУ 16-681. 032-84 до температуры не менее 80°C , которая регулировалась термостатом TRM-101, производитель TERMIK Co, Москва.

Излучающий слой для аналитических линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn – насыщенный, для линий элементов Rb, Sr, Zr and Rh промежуточный. Неопределенность толщины излучающего слоя контролировалась взвешиванием навески 4 г на весах BP 61S Sartorius, Max 61, цена деления 0.1 мг. Использо-

вали 60 излучателей из материала СО БОк-2 (по 3 независимых излучателя из 20 запечатанных полиэтиленовых банок с этикетками). Каждый излучатель последовательно измерялся три раза.

При обработке результатов измерений использовали математический аппарат оценки значений абсолютной (S_H) и относительной (V_H) характеристик однородности, изложенный в нормативном документе ГОСТ 8.532-2002 [25]. Значения S_H^{PCFA} и V_H^{PCFA} , рассчитанные по экспериментальным данным РСФА, в таблице 2 сравниваются с экспериментальными характеристиками однородности распределения, установленными при переведении навески 0.5 г в раствор.

Для S, Cl и Sr вклад погрешности неоднородности в аттестованное содержание был рассчитан с использованием элементов-индикаторов, выбранных среди аттестуемых элементов схожим поведением в биологических процессах (P–S и Cl; Rb –Sr).

Таблица 1. Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в спектрометре S4 Pioneer (сила тока 40 мА)*

Аналит	$2\Theta^{\circ}$		Кристалл	Детектор	Время, с	Напряжение, kV	Коллиматор ($^{\circ}$)	
	$K\alpha_1$ -	Фон						
Na	24.90	$\frac{23.87}{25.89}$	OVO-55	PC	100	$\frac{50}{50}$	30	0.46
Mg	20.58	21.96	OVO-55	PC	30	30	30	0.46
Al	144.61	145.82	PET	PC	60	60	30	0.23
Si	108.99	109.78	PET	PC	30	30	30	0.23
P	89.43	91.40	PET	PC	10	10	30	0.46
S	75.75	74.77	PET	PC	10	10	30	0.46
Cl	65.41	66.87	PET	PC	10	10	30	0.46
K	136.67	139.54	LiF(200)	PC	10	10	30	0.46
Ca	113.11	115.17	LiF(200)	PC	10	10	30	0.46
Mn	62.97	$\frac{62.26}{63.72}$	LiF(200)	PC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Fe	57.52	58.28	LiF(200)	PC	30	30	50	0.23
Ni	48.66	$\frac{48.17}{49.08}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Cu	45.04	$\frac{44.40}{45.71}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Zn	41.75	$\frac{40.98}{42.53}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Rb	26.61	$\frac{26.08}{27.23}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Sr	25.14	$\frac{24.61}{25.62}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Zr	22.51	$\frac{21.74}{23.21}$	LiF(200)	CC	30	$\frac{15}{15}$	50	0.23
Rh	18.47	-	LiF(200)	CC	10	10	50	0.23

Примечание. *Рентгеновская трубка с Rh-анодом, Ве-окном толщиной 0.0075 см и углами падения первичного и отбора вторичного излучения, равными 63° и 45° , соответственно

Таблица 2. Значение характеристик однородности, рассчитанные разными способами

Способ расчёта характеристик при аттестации Бок-2	Элемент (индикатор неоднородности распределения при аттестации СО БОк-2)	Аттестованное значение	Допустимое значение погрешности межлабораторной аттестации	Погрешность межлабораторной аттестации	Другие аналитические методы			РСФА вариант без деструкции		
					V_H о.ед.	S_H	М-д анализа	V_H о. ед	S_H	$S_{г,общ}$
		A	Δ_d	Δ_A						
по экспериментальным данным	P (%)	0.95	0.186	0.05	0.0032	0.0030	СПФ	0.0201	0.019	0.81
	Na (%)	0.28	0.0543	0.01	0.010	0.0028	ПАЭС	0.02	0.0068	9.23
	K (%)	1.55	0.103	0.08	0.0062	0.0096		0.0024	0.0037	2.08
	Ca (%)	0.17	0.0341	0.03	0.0056	0.00098	AAA (пламя)	0.21	0.037	8.55
	Mg (%)	0.103	0.0202	0.012	0.0036	0.00038		0.0023	0.0002	1.19
	Fe (млн ⁻¹)	54	10.66	11	0.028	1.54	ЭТ-AAA	0.104	5.66	5.71
	Zn (млн ⁻¹)	23	4.55	2	0.0022	0.051		0.0177	0.41	1.16
	Mn (млн ⁻¹)	1.7	0.33	0.3	0.016	0.027	ПАЭС	0.124	0.212	10.34
	Cu (млн ⁻¹)	1.9	0.38	0.3	0.0094	0.018		0.022	0.042	1.67
Rb (млн ⁻¹)	22	4.31	1	0.0083	0.18	0.0014	0.03	1.15		
по элементам индикаторам	S (P) (%)	1.1	0.21	0.2	0.0032	0.0034	Не определяли	0.0041	0.0045	1.67
	Cl (P) (%)	0.28	0.055	0.02	0.0032	0.00089		0.0493	0.014	10.34
	Sr(Rb) (млн ⁻¹)	2.8	4.31	0.3	0.0083	0.024		0.094	0.263	7.15
Нет данных	Si (%)							0.013		
	Al (млн ⁻¹)							0.245		
	Ni (млн ⁻¹)	0.5		0.25				0.114	0.051	7.01
	Zr (млн ⁻¹)							0.36	0.1373	20.79

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка неоднородности распределений микроэлементов в материале СО БОк-2 методом РСФА. Из таблицы 2 видно, что:

- $V_H^{PCFA} > V_H$ для P, Na, Ca, Fe, Zn, Mn и Cu;
- $V_H^{PCFA} < V_H$ для K и Rb;
- $V_H^{PCFA} \approx V_H$ для Mg;

при этом, для всех рассматриваемых элементов величины V_H^{PCFA} ниже допустимых значений погрешности межлабораторной аттестации.

Для серы погрешность неоднородности, рассчитанная по фосфору как элементу-индикатору S(P), близка к экспериментально установленной погрешности V_H^{PCFA} (0.004 \approx 0.003), что хорошо согласуется с подобным распределением P и S в белках мышечной ткани рыб [27-28]. Для Cl и Sr величины V_H^{PCFA} примерно на порядок больше V_H . Очевидно, что использование P и Rb в качестве элементов-индикаторов соответственно для Cl и, особенно, для Sr не соответствует их реальному распределению в материале БОк-2.

Следует отметить, что при проведении теста на однородность методом РСФА навеска БОк-2 в восемь раз превышала массу 0.5 г. установленную по результатам аттестации как представи-

тельную для аналитических методов. Тем не менее, для большинства элементов $V_H^{PCFA} > V_H$.

Все неравенства отражают только тот факт, что в растворе элемент находится в единой форме, а в порошке излучателя он представлен несколькими веществами, распределёнными различным образом. Классическим примером справедливости такого утверждения является множественность Zr-содержащих фаз в биологических материалах [27-29]. Результаты для элементов S, Cl и Sr заставляют усомниться в применимости расчётного способа оценки V_H по элементам-индикаторам без экспериментального подтверждения межэлементных корреляционных связей в биологическом материале СО БОк-2. Увеличение погрешности аттестованных значений элементов и уточнение представительных навесок СО БОк-2 для вариантов прямого анализа и методов, требующих переведения проб в раствор, возможно и необходимо при дальнейших исследованиях гидробионтов [23].

Долговременная стабильность излучателей из материала СО БОк-2

Для её оценки все измерения продолжались в течение года. Количество измерений для каждого излучателя $6 < n < 12$. Суммарное число измерений – 480.

Таблица 3. Изменение относительного стандартного отклонения, % с порядковым номером облучения излучателя, интенсивности N , имп и статистика счёта, %

Э-т	относительное			N	$1/\sqrt{N}$
	стандартное отклонение				
	1-ое	7-ое	10-ое		
Na	2.4	14.5	14.5	0.570	0.11
Mg	2.0	14.2	14.2	0.880	1.15
Al	9.9	16.7	16.7	0.0116	1.08
Si	3.6	15.1	15.1	0.0462	2.07
P	1.2	14.3	14.3	15.220	0.82
S	0.9	13.6	13.6	33.356	2.77
Cl	1.4	14.9	14.9	6.014	5.86
K	0.7	13.9	13.9	75.878	0.95
Ca	2.7	13.3	13.3	5.439	8.64
Mn	8.2	7.4	7.4	0.0373	5.63
Fe	4.6	4.7	4.7	1.0180	1.04
Ni	6.7	7.7	7.7	0.1901	2.40
Cu	4.6	5.2	5.2	1.176	0.94
Zn	3.3	3.0	3.0	2.590	0.62
Rb	2.0	2.1	2.1	4.877	0.46
Sr	12.6	15.3	15.3	0.465	1.52
Zr	4.6	7.3	7.3	0.1851	3.24

В таблице 3 показаны изменения относительного стандартного отклонения, характеризующего воспроизводимость РСФА, с номером облучения излучателя, а также приведены интенсивности аналитических линий N , имп и статистика счёта $1/\sqrt{N}$, %.

Что реально происходит с материалом биологического образца вследствие воздействия потока рентгеновских лучей, вакуума и повышенной температуры, заданных конструктивными особенностями спектрометра, можно только предполагать, учитывая множественность возможных органо-минеральных компонентов: белков, витаминов, ферментов, казеинов, фосфолипидов, коферментов, нуклеиновых кислот и т.д. [27- 28].

Добавляется к этому и безусловная связь с состоянием экосистем мест отбора материала СО БОк-2, и совокупность процедур, использованных при переводе материала стандарта в порошкообразное состояние. Согласно приведённым данным можно констатировать, что каж-

дый элемент материала СО БОк-2 откликается на воздействие аналитических процедур РСФА индивидуально. Фактически инертны к этим процессам элементы Fe, Ni, Rb и Zn; слабо отреагировали Mn, Cu, Sr и Zr. Для Al, Si и эссенциальных элементов Na, Mg, P, S, Cl, K и Ca с увеличением числа последующих облучений ОСО возрастает. Максимально – в 20 раз для K. При последующих облучениях отклик элементов выравнивается. При этом изменения интенсивности в импульсах не превышают статистику счёта. Такой отклик на облучение элементов последней группы не позволяет использовать излучатель СО БОк-2 более 2 раз.

В противном случае требования к контролю качества результатов РФА для последней группы элементов не удовлетворяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность анализировать образцы порошков сред водных экосистем без их деструкции является уникальным достоинством рентгеноспектрального флуоресцентного метода при изучении окружающей среды. Внедрение РСФА в мониторинг водных экосистем сдерживалось отсутствием необходимых типов стандартных образцов.

В статье представлены результаты изучения методом РСФА материала созданного в ИГХ СО РАН стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО № 9055-2008).

Получены характеристики распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr и долговременной стабильности излучателей под воздействием рентгеновского излучения.

Приведённые результаты демонстрируют пригодность РСФА для мониторинга водных экосистем, перспективность его использования при выборе элементов-индикаторов техногенеза на водные экосистемы и как метода, чувствительного к изменениям элементного состава гидрогеохимического фона.

Вывод о необходимости в биологических материалах распределения для всех аттестуемых элементов устанавливать экспериментально, а также об изменении материала при первом помещении в спектрометр следует учитывать при аттестации новых стандартных образцов состава гидробионтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопление, токсичность для гидробионтов. *Гидробиол. журн.* 1981, 17, 71-83.
2. Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоёмов. способы его предот-

ращения и ликвидации: Тезисы докладов Международной конференции. 13-16 сентября 2000 г. Иркутск. Издание Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. Иркутск. 2000 г. 115 с.

3. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. *Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГТМ*. 1997, 234с.
4. Kuznetsova A.I., Zarubina O.V., Leonova G.A. Comparison of Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Sn, Mo concentrations in tissues of fish (roach and perch) from Lake Baikal and Bratsk Reservoir. Russia. *Environmental Geochemistry and Health*. 2002, 24, 205-213.
5. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. *М.: Наука*. 2005, 164с.
6. Попов П.А., Андросова Н.В. Индикация экологического состояния водных объектов Сибири по содержанию тяжёлых металлов в рыбах. *География и природные ресурсы*. 2008, (3), 36-41.
7. Кузнецова А.И. Эмиссионный спектральный анализ при изучении металлов в объектах окружающей среды. Геохимия техногенеза. *Новосибирск: Наука*. 1986, С. 130-142.
8. Мур Д.С., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. *М.: Мир*. 1987, 285 с.
9. Марченко Е.Д. Память земного опыта. Санкт-Петербург: авторский центр РАДАСТ. 2003, 376с.
10. Моисеенко Т.И. Водная токсикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009, 400с.
11. Телдеши Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. *М.: Химия*. 1991, 192с.
12. SIGN (Special Issue of Geostandards News letter. 1994)
13. [Электронный ресурс] <http://www.geostandards.com> (Дата обращения 15 мая 2011 г.)
14. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М: Химия. 1984. 432с.
15. Beim A., Grosheva E., Renzoni A. Preliminary results about contaminants in the biota of Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health and Management Society*. 2000, 3, 245-248.
16. Grosheva E.I., Voronskaya G.N., Pastukhova M.V. Trace element bioavailability in Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health and Management Society*. 2000, 2(2), 229-234.
17. Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. *Улан-Удэ: Изд-во Бурятского НЦ СО РАН*, 2001, 135 с.
18. Леонова Г.А., Кузнецова А.И., Андрулайтис Л.Д. Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменений окружающей среды. Тез. докл. Междунар. школы. 2003, Новороссийск, С. 104-110.
19. Леонова Г.А., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л., Андросова Н.В. Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ. *Рыбинск: «Рыбинский дом печати»*. 2005, С.178-189.
20. Ciesielski T., Pastukhov M., Fodor P., Bertenyi Z., Namiesnik J., Szefer P. Relationship and bioaccumulation of chemical elements in the Baikal seal (*Phoca sibirica*). *Environmental Pollution*. 2006, 139(2), 372-384.
21. Пронин Н.М., Матвеев А.Н., Самусёнок В.П. и др. Рыбы озера Байкал и его бассейна. *Улан-Удэ: Изд-во Бурятского НЦ СО РАН*, 2007, 284 с.
22. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН. [Электронный ресурс] <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (Дата обращения 12 марта 2011 г.)
23. Васильева И.Е. Особенности создания стандартных образцов состава биологических материалов для мониторинга окружающей среды. *Сб. труд. III Всерос. конф. Стандартные образцы в измерениях и технологиях*. 2011, Екатеринбург, 45-46.
24. Сборник инструкций «SPECTRAPLUS» для пользователей спектрометра S4 EXPLORER. Karlsruhe: Bruker AXS Center, 2002
25. ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. ИПК Изд-во стандартов. 2004.
26. Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В., Чупарина Е.В. Результаты изучения применимости способа горячего прессования для неdestructивного РФА растительных материалов. *Аналитика и контроль*. 2005, 9(3), 273 – 279.
27. Шредер В., Лаутеншлегер К.Х., Бибрак Х. и др. Химия: Справ. Изд.. М.: Химия, 2000, 648 с
28. Вернадский В.И. Живое вещество. *М.: Наука*, 1978, 358 с.
29. Минералогическая энциклопедия. *Л.: Недра*, 1985, 512 с.