

УДК [543.427.4+ 543.51+543.421+543.423.1+543.522]:633.88

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В РОССИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕДИЦИНСКИХ РАСТЕНИЙ

© 2024 г. Е. В. Чупарина<sup>а,\*</sup>, А. Г. Ревенко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии Сибирского отделения Российской академии наук  
Фаворского ул. 1А, Иркутск, 664033 Россия

<sup>б</sup>Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук  
Лермонтова ул. 128, Иркутск, 664033 Россия

\*E-mail: lchup@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 24.07.2024 г.

Рассмотрены методы рентгеноспектрального анализа (РСА), используемые российскими исследователями для определения элементного состава лекарственных растений. В обзоре представлены работы, опубликованные в российских журналах и сборниках за последние 20 лет. При определении содержаний макро- и микроэлементов в медицинских растениях авторы применяют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с дисперсией по длинам волн (ВДРФА), с дисперсией по энергии (ЭДРФА), с возбуждением спектра синхротронным излучением (РФАСИ), РФА с полным внешним отражением (РФАПВО), а также электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ и сканирующую электронную микроскопию. Одновременное определение макро- и микроэлементов, неdestructивная процедура пробоподготовки и приемлемые затраты по времени и реактивам делают РСА привлекательным при идентификации и контроле химического состава растений, в частности применяемых в медицинской практике. В большинстве опубликованных работ имеется информация об использованных процедурах пробоподготовки и измерений, приводятся метрологические оценки и обсуждаются полученные результаты. Однако в отдельных публикациях методическая информация отсутствует. Встречаются опечатки в представлении аналитических данных.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, лекарственные растения, элементный состав.

DOI: 10.31857/S0044450224120011, EDN: stvylc

На сегодняшний день насчитывается более 350 000 растительных видов, из которых малая часть (5–10%) используется в медицинских целях [1]. В последние десятилетия интерес к природным компонентам растет, особенно в условиях борьбы с заболеваниями, вызванными агрессивными, быстро мутирующими вирусами и нарушениями микроэлементного равновесия, приводящими к различным патологиям. Изучение свойств биоактивных компонентов и создание лекарств растительного происхождения являются задачами фитомедицины [2, 3].

В растительной биомассе установлены содержания более 80 химических элементов [4]. Сухое растительное вещество представлено в основном углеродом, кислородом, азотом и водородом,

на долю которых приходится более 90% массы [5, 6]. Основными минеральными элементами растений являются Са (1–3%), К (1–6%), Р, Mg, S, Cl и Na (0,1–1%) [4, 7]. Эти макроэлементы жизненно необходимы для большинства живых видов [8]. Содержание микроэлементов в растениях природных экосистем обычно ниже и составляет сотые, тысячные и более низкие доли процента [4, 5]. Элементы В, F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn и I относятся к незаменимым микроэлементам живого вещества, выполняющим в основном роль кофакторов при ферментативной деятельности [8]. Однако физиологическая роль многих элементов пока остается неизученной, несмотря на то, что большая их часть обнаружена в живых организмах [9–11].

Растения и препараты из них все чаще используют при профилактике и лечении заболеваний обмена веществ, так называемых “микроэлементозов”. Обычно интерес у медиков вызывают растения, в которых содержание элемента высокое относительно среднего или кларкового содержания [5, 12]. Если не стоит специфическая задача определения в растении необходимых для медицинских целей элементов, то определяют максимально возможное их число, исходя из информативных возможностей аналитического метода. Применяя современные многоэлементные методы анализа, одновременно могут быть определены 20–50 и более элементов как с низкими и со средними атомными номерами  $Z$ , среди которых Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, так и металлы с более высокими  $Z$ : Cd, Pb и Hg, металлы платиновой группы, лантаноиды и актиноиды [13–18]. Список химических элементов, вызывающих интерес медиков, на данный момент может быть ограничен прежде всего тем, что химико-биологическая роль многих из них пока еще не определена. Информация о содержаниях элементов важна, чтобы создать новые лекарства, с одной стороны, и чтобы исключить токсичность препаратов, с другой. Маркерт [19] предлагает интегрировать усилия экологов и медиков с целью создания единой базы “экотоксикологических данных” и “данных по природным медицинским препаратам”. Такой подход позволил бы обозначить предпочтительные места для сбора растений и исключить регионы с риском загрязнения сырья. Сельскохозяйственные растения, употребляемые в пищу, оказывают профилактический или лечебный эффект, они также изучаются в качестве медицинских растений [20].

Методики определения элементного состава растений имеют общий характер и применяются для изучения растительности при решении разноплановых задач: в экологии, геохимии, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, а также при медико-биологических исследованиях. Аналитические работы по определению состава растений для медицинского и пищевого использования должны отвечать требованиям высокой квалификации аналитиков и качества, чтобы обеспечить надежный контроль безопасности и эффективности растительного сырья и изготавливаемых из него препаратов. Степень ответственности исследователей, в том числе аналитиков, выполняющих такие работы, должна быть высокой, соответствующей одному из основных постулатов медицины: “Не навреди”. Однако исследования состава растений, применяемых в отечественной медицине, на сегодняшний день являются неполными, а зачастую и некачественными [21]. Во многих лекарственных растениях действующие

вещества не идентифицированы, элементный состав не установлен [21]. Несмотря на то, что применяются современные методы анализа растений, часто их результаты характеризуются недостаточно высоким уровнем достоверности [6, 21]. В большей части аналитических работ отсутствует контроль результатов, а данные опубликованы в журналах неаналитического профиля (биологической, медицинской, экологической направленности) [21]. В связи с этим требуются научно обоснованные подходы и методики анализа с высокими показателями прецизионности, правильности и информативности определения элементов [6].

Важным вопросом фитомедицины, кроме определения общего содержания элементов и их соотношений, является изучение форм нахождения элементов в лекарственных растениях [22], поскольку живыми организмами усваиваются только родственные соединения элементов. Химические элементы в растениях являются частью белковых молекул, жиров, витаминов, гормонов и других жизненно важных веществ [4]. В организме человека эти соединения оказывают более мягкое и комплексное действие по сравнению с искусственными препаратами [12]. В публикациях [4, 5, 23–25], в основном иностранных авторов, обсуждаются некоторые аспекты нахождения элементов в растениях в разных формах и пригодности их для применения в живых организмах.

При анализе объектов окружающей среды, в том числе медицинских растений, чаще других применяются атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и нейтронно-активационный анализ (НАА) [26, 27]. На долю РФА приходится около 30% всех анализов [28]. При этом РФА является простым и экспрессным методом определения элементного состава, не требующим химической и термической обработки материала, в отличие от других методов [26]. Государственная фармакопея РФ и некоторые зарубежные фармакопеи [29, 30] рекомендуют этот метод для анализа лекарственных растений. Обзорные статьи в российских изданиях по изучению химического состава медицинских растений с помощью РФА отсутствуют, в отличие от зарубежной литературы [31], что побудило авторов провести анализ имеющихся отечественных публикаций.

Цель настоящего обзора — анализ публикаций отечественных авторов по применению рентгеноспектрального анализа для изучения химического состава лекарственных растений, чтобы получить представление о состоянии этого вопроса в отечественной науке. Рассмотрены возможности и ограничения применяемых вариантов РСА,

набор определяемых элементов, показатели чувствительности и точности, вариации содержаний элементов в медицинских растениях, пригодность некоторых вариантов для изучения состава экстрагируемых из растений фракций.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ИХ БИОХИМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Прежде чем рассмотреть применимость РСА для изучения лекарственных растений, необходимо осветить вопросы эссенциальности химических элементов с позиций выполняемых ими в организме химико-биологических функций.

Авторы считают эти вопросы заслуживающими внимания, поскольку задачи поиска растений с определенным набором элементов для применения в медицине тесно связаны с их необходимостью и ролью в метаболизме живых существ.

Существует несколько классификаций химических элементов по отношению к живому веществу (табл. 1). Исходя из среднего содержания, Вернадский [9] выделил органогенные (H, C, N, O, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe) и элементы-регуляторы химических реакций (Al, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Mo...) (табл. 1). Последние распределены неравномерно и концентрируются в разных частях растения. Ковальский [33] рассматривал значимость элементов

**Таблица 1.** Критерии и сущность химических элементов в живом веществе (первые попытки классификации элементов по отношению к живому веществу)

Характеристика элемента	Нахождение в живом веществе	Перечень элементов
Распространение элемента в живом веществе [9]		
Основные (биогенные) элементы живого вещества	Встречаются во всех живых организмах	H, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca и Fe
Элементы, рассеянные в живом веществе	В одних организмах находятся, в других их нет	Остальные элементы
Необходимость элемента для живой системы [32]		
Необходимые макроэлементы		Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca
Незаменимые микроэлементы		V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, I
Возможно необходимые для функционирования		B, Al, Si, Cr, As, Sn
Важность элемента для жизнедеятельности [33]		
Незаменимые элементы	В составе ферментов, гормонов, витаминов	H, C, O, N, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, I
Недостаточно изученные элементы	Постоянно содержатся в живом организме	Li, Be, B, F, Al, Si, Ti, Cr, Ni, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Sn, Cs, Ba, Hg, Pb, Bi, Ra, Th, U
Биологическая роль не выяснена	Обнаружены в организме	Sc, Y, Nb, In, Te, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, W, Re, Tl и др.
Поглощение элемента из неживой природы [34, 35]		
Элементы биологического накопления	Энергичного накопления, коэффициент биологического поглощения (КБП) = 10–100n	P, S, Cl, Br, I
	Сильного накопления КБП = n–10n	B, Na, Mg, K, Ca, Zn, Se, Sr
Элементы биологического захвата	Среднего захвата, КБП = 0–n	F, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Mo, Ag, Sn, Ba, Hg, Pb, Ra
	Слабого и очень слабого захвата, КБП = 0.0–0.00n	Li, Be, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Rb, Y, Zr, Nb, Cd, Sb, Cs, La, W, Th, U

для жизнедеятельности и разделил их на незаменимые, примесные и элементы, чья роль еще не установлена. Исходя из коэффициента биологического поглощения (**КБП**) [34], элементы были охарактеризованы [35] как энергично и активно накапливаемые, так и элементы среднего, слабого и очень слабого захвата растениями (табл. 1). Уровень развития научного инструментария прошлого века не позволил сгруппировать их по-другому.

Рассмотрев корреляционные зависимости между элементами, автор работы [11] систематизировал элементы следующим образом: структурные (H, C, N, O, Si, P, S, Ca, Sr, Ba), электролитические (Na, Mg, Cl, K, Ca), энзимные (B, F, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, I, W) и элементы с неустановленной функцией (рис. 1). В работе [4] некоторые элементы были охарактеризованы как относительно безвредные (Na, Mg, K, Ca, Fe и Ba), токсичные (B, F, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br) и слегка токсичные (Sc, Mn, Co, Mo, W). По этой классификации даже бесспорно эссенциальные элементы проявляли токсичные свойства, будучи в составе некоторых соединений. Например, кислород в форме озона  $O_3$  или пероксида водорода  $H_2O_2$  или углерод в виде угарного газа CO. Следует отметить, что даже “токсичные” элементы в небольших концентрациях необходимы для живых существ, например As, Cd, Sn, Pb и др. [4, 5, 33]. Отсюда вместо понятия “токсичный элемент” возникает понятие “токсичная концентрация или доза”.

Более полная классификация предложена Бгатовым [36] (рис. 2). Автор обобщил исследовательские данные и применил эволюционный подход. Группа основных элементов живого вещества (первозлементов) представлена неметаллами, участвовавшими в образовании органических молекул на ранних этапах эволюции. При этом

деление на макро- и микроэлементы воспринимается как условное, поскольку все зависит от их содержания в изучаемом виде. Бесспорно, к биогенным макроэлементам автору следовало бы отнести также Mg, K и Ca, так как их концентрация в растениях обычно превышает 0.1% [5]. В сообществе биогенных элементов Бгатов [36] выделил условно эссенциальные и брэйи-элементы, роль которых до конца еще не определена. Последние обнаружены в головном мозге, и они, предположительно, участвуют в передаче нервных импульсов. Нейтральные элементы не участвуют в метаболизме из-за низкой реакционной способности. Автор избегает термина “токсичный элемент”, введя понятие “агрессивный”. Конкурентами называет элементы, замещающие другие, например стронций замещает кальций [5], что приводит иногда к отклонению от нормального физиологического состояния.

Предложенные классификации на данный момент неполные, однако они обобщают имеющиеся знания о роли элементов в живом веществе и способствуют обоснованию задач применения разных аналитических методов для определения в растениях целевых элементов. По мере развития аналитической базы и методологии исследования классификации будут совершенствоваться и пересматриваться.

#### ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ

Большая часть результатов по рассматриваемой теме (более 70%) опубликована в журналах из списка ВАК и индексируемых в базах Scopus и Web of Science. К таким журналам относятся (в скобках дано количество статей):

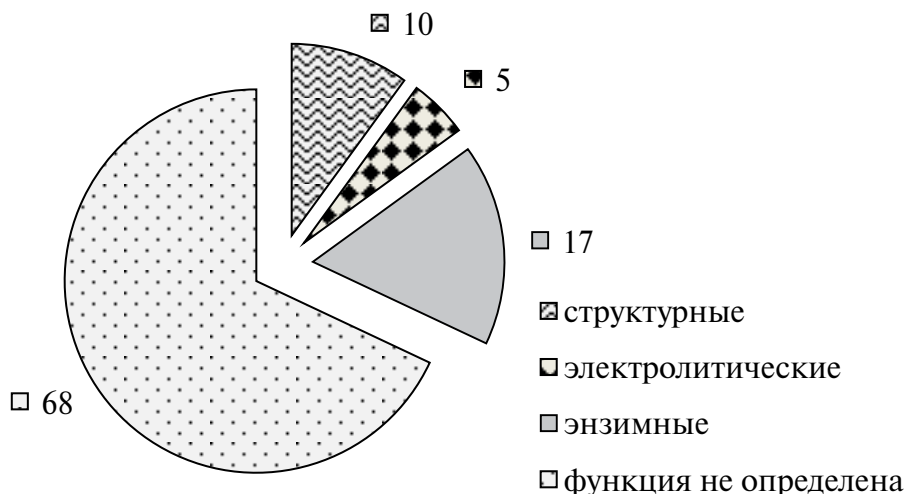


Рис. 1. Процентное соотношение групп элементов по классификации Маркетта и Френцле [11, 24].

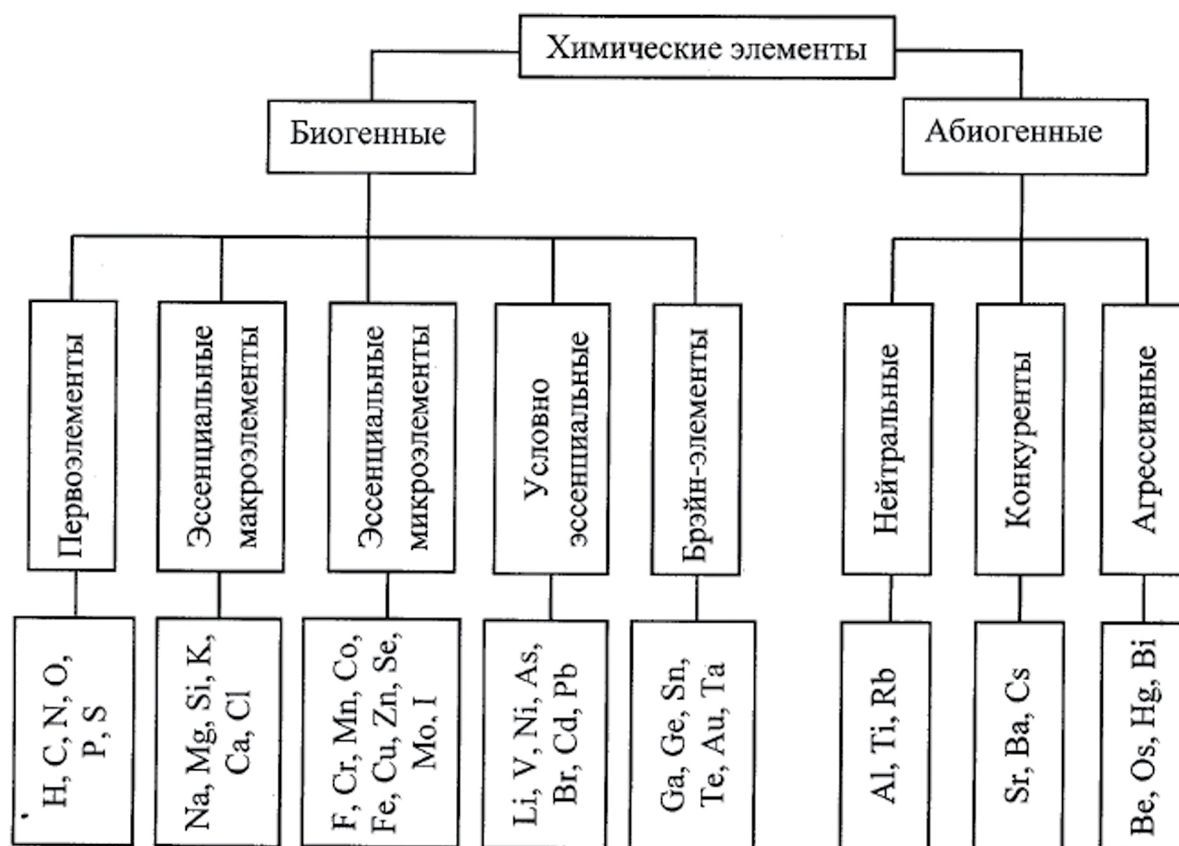


Рис. 2. Деление элементов согласно данным работы [36].

“Химия растительного сырья” (9), “Аналитика и контроль” (6), “Химия в интересах устойчивого развития” (5), “Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии” (5), “Растительные ресурсы” (5), “Сибирский медицинский журнал” (4), “Известия РАН. Серия физическая” (4), “Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология” (3), “Вопросы обеспечения качества лекарственных средств” (3), “Сибирский экологический журнал” (2), “Журнал аналитической химии” (2), “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования” (2), “Сибирский физический журнал” (2), “Заводская лаборатория. Диагностика материалов” (1), “Химико-фармацевтический журнал” (1), “Журнал прикладной химии” (1), “Письма в ЭЧАЯ” (1) и др.

В списке научно-практических журналов и сетевых изданий встречаются “Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация”, “Современные проблемы науки и образования”, “Разработка и регистрация лекарственных средств”, “Традиционная медицина”, “Фармация и фармакология” и др.

Рентгеноспектральный анализ является как инструментом решения задач рутинного характера [37–39], так и техникой нестандартного

элементного анализа [27, 40–42]. Одновременное определение и обнаружение нескольких элементов, неdestructивная процедура пробоподготовки и невысокие затраты времени и реактивов делают РСА привлекательным [31] для идентификации и контроля качества образцов растений. В статьях российских исследователей упоминаются следующие варианты, применяемые для исследования лекарственных растений: РФА с дисперсией по длинам волн (**ВДРФА**, 34 публикации) [43–47 и др.], РФА с дисперсией по энергии (**ЭДРФА**, 23 статьи) [48, 49 и др.], РФА с возбуждением спектра синхротронным излучением (**РФАСИ**, 29 работ) [50–55 и др.], реже РФА с полным внешним отражением (**РФАПВО**, 4 статьи) [56–59] а также электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ и сканирующая электронная микроскопия (3 статьи) [60–62]. В мировой практике набор применяемых техник шире [28]. Кроме перечисленных методов, используют микроРФА, обеспечивающий микронные размеры пучка излучения, выделяемого с помощью поликапиллярной оптики, РФА с протонным возбуждением (англ. **PIXE**) и некоторые модификации упомянутых выше вариантов [63]. Табл. 2 дает примеры использования РСА российскими исследователями.

Таблица 2. Сравнительная характеристика методов РСА, применяемых отечественными исследователями

Вариант РФА					
Характеристика	ВД	ЭД	СИ	ПВО	электронно-зондовые исследования
Набор элементов	Z > 11 (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe), включая микроэлементы Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb и др. [64]	Z > 16 (S) до Ba [65]; от Mg до Pb (35 элементов) [66]; от Na до Sr [67]; Si, S Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Se, Sr [68]	Z > 19 (K) [53, 69]; Z > 16 (S) [52], включая микро- и следовые элементы	От S до Pb [56]; Z > 12 (Mg) [57]	От Na до Zn [60]; Z > 6 (C–Ca) [61, 62]
Аппаратура	СРМ-25 и VRA-30, Carl Zeiss, Германия [43]; S4 Pioneer, Bruker, Германия [44, 46]; Спектроскан 490 [70]; Спектроскан Макс-G, Санкт-Петербург [71]	СЕР-01, Украина [65, 72]; Oxford ED-2000 [66, 73]; Shimadzu EDX-800 HS [49, 67]; EDX-7000 (Shimadzu, Япония) [68]; Thermo Scientific QUANT'X, Швейцария [74–76]; анализатор Thermo NITON FXL-950 [48]; анализатор ARL QUANT'X EDXRF [77]	Станция РФАСИ, накопитель ВЭПП-3, Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск [78–80]	Спектрометр S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия) [56–58]	Jem-2100 (JEOL, Япония) [61]; сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой EDX JED-2201 (JEOL, Япония) [60]; электронный ионно-растровый микроскоп Quanta 200 3D, США [62]
Навеска образца, мг; процедура подготовки материала	0.3–0.4 г [59]; 0.5 г [58, 81]; 1 г [64, 82]; прессование на подложке [64, 59]; насыпка порошка в кюветы [71]; озолнение HNO <sub>3</sub> [83]	Прессование 0.3 г на подложке [67]; 10 г для озолнения [75]; озолнение при 600°C в течение 2 ч, обработка HNO <sub>3</sub> , выпаривание, озолнение при 450°C, закрепление в полимерную матрицу клеом [66]	30 мг [69, 80]; 15–20 мг [84]; 15–40 мг [85]; прессование таблетки [52, 84]	0.01 г для суспензии и 0.25 г для разложения [56]; 20 мг для суспензии, 240 мг для настаивания в воде (90°C) и 10 мг для кислотного разложения [57]	Сырье нагревали до 600°C, измельчали в фарфоровой ступке [61]

Таблица 2. Окончание

Вариант РФА					
Характеристика	ВД	ЭД	СИ	ПВО	электронно-зондовые исследования
Способ учета матричных эффектов	Внешний стандарт, градуировочный график [44, 59, 64]; некогерентно рассеянное излучение анода рентгеновской трубки [44, 64]; $\alpha$ -коррекция [86]; теоретические интенсивности [71]	Фундаментальные параметры [67]; градуировочный график [68]	Внешний стандарт (ГСО СОРМ-1 смесь травы и зерен) [54, 69]; NIST CRMs хвой сосны, листьев капусты и фруктовых деревьев [84]	Внутренний стандарт Ga [56, 57]; градуировочные образцы: GSV-4 листья чая, INCT-MPH2 травосмеси, ЛБ-1 лист березы и др. [57]	Не указан
Контроль правильности, погрешность измерения, предел обнаружения ( $c_{\min}$ )	ГСО и CRMs растений [64, 87] $c_{\min}$ 5–20 мкг/г (Na, Mg и Al); 1.2–4 (Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Ba, Pb) [64] и 0.3–1.7 мкг/г (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr) [87]; воспроизводимость <10–15 отн. % [82]	Контроль правильности, СО травосмеси (Tr-1) [67]; CRM NIST 2976 ткани мидии и сравнение РФА- и ААС-результатов, 10% погрешность для Zn, Mn, Fe [68]	Воспроизводимость 3–20% для большинства элементов, для Cr, Ni, As и Zr – 40–60% [69, 88]; сходимость результатов 1–7 и 15% (Fe); $c_{\min}$ , мкг/г: 0.01–0.08 (Se, Cd, Sb), 0.1–0.8 (Cr, Ni, Zn, As, Sr, Mo, Pb), 1–4 (Mn, Fe, Br, ); 10 и 15 (K и Ca) [84]	Воспроизводимость из суспензии 10–32% для большинства элементов и 53 (Cu) и 87% (Ni). После минерализации 0.4–7% для большинства элементов, 15–35% (Ti, V, Ba) и 71% (I). $c_{\min}$ , мг/кг: 0.3–2.3 для микроэлементов и 3.3 (Ti), 6.0 (Ca) и 8.3 (K) [56]	

**РФА с дисперсией по длинам волн.** Удобство применения ВДРФА при изучении растений заключается прежде всего в его простой, неdestructивной пробоподготовке [28, 41]. Таблетку-излучатель прессовали из 0.5–1 г измельченного порошкового материала на подложке из борной кислоты [44, 64, 82, 89–94]. В работах [83, 95, 96] конкретизируется состояние материала (воздушно-сухой или высушенный). При ВДРФА материал растений обычно не подвергается “мокрому” или “сухому” озолению, имеются лишь редкие исключения [83, 97]. В работе [83] растительное сырье озоляли азотной кислотой и полученные зольные остатки анализировали, при этом другие подробности приготовления образцов не указаны. В ряде работ использовали сухой экстракт растений [70, 98, 99]. В работе [70] не уточняется, какой экстракт из мальвы лесной изучали и как его готовили к измерениям. Описание процедуры приготовления образцов к РФА отсутствует также в работе [100]. Авторы работ [98, 99] прессовали на подложке из борной кислоты 0.5 г высушенного спиртового экстракта из фиалки одноцветковой, представленной фенольными соединениями [98], и растительной композиции, составленной из нескольких видов растений [99]. В работе [71] подробно описана методика определения висмута в фармацевтических препаратах “Де-Нол” и “Викалин”. Образцы сравнения для создания градуировочной зависимости готовили в виде смеси химических соединений, имитирующей препарат “Де-Нол”. Смешанные образцы содержали, кроме других веществ, оксид и нитрат висмута. После тщательного измельчения в агатовой ступке навеску 1 г насыпали в кюветы для последующего измерения.

Обычно определяемыми в ВДРФА являются элементы как с низкими (от Na до Ca) и средними Z (от Ti до Zn и Br), так и с более высокими Z, такие как Rb, Sr, Ba и Pb (табл. 2), исключая элементы, пределы определения которых ниже одной или нескольких единиц ppm (мкг/г). Одновременно можно определять 20 и более элементов [47, 64, 99, 101, 102]. Применение кристалл-дифракционной аппаратуры способствует разделению близко расположенных в спектре линий, что улучшает точность определения элементов по сравнению с вариантом ЭДРФА. Возможности метода расширяются при озолении или экстрагировании материала с последующим концентрированием элементов. Тем самым становится возможным определение следовых элементов As, Cd, Pb и др. [70]. Неоспоримым достоинством ВДРФА в сравнении с другими вариантами РФА является измерение элементов с низкими Z, к которым относятся Na, Mg, Al и Si. Их определение затруднено в ЭДРФА, РФАПВО и РФАСИ (табл. 2). Нередко определение P и S с помощью упомянутых вариантов также вызывает трудности, в отличие от ВДРФА.

В табл. 2 перечисляются модели использованных спектрометров. В основном это отечественные спектрометры Спектроскан 490 и Спектроскан Макс-G (ООО “Спектрон”, Санкт-Петербург) [70, 71, 95] и спектрометры S4 Pioneer и S8 Tiger (Bruker, Германия) [47, 99, 102–105]. Нередко информация об условиях измерения образцов скудная [90, 95, 100]. Внутрिलाбораторную прецизионность характеризовали коэффициентами вариации: 1–1.5 (Ca, Fe, Sr); 2–3 (Mn, Cu, Zn); 7 (Ni и Ba) и 10–30% (Ti, Cr и Pb) [44].

Содержание элементов рассчитывали разными способами, но чаще всего использовали способы внешнего стандарта [64, 82, 95, 98, 100] и стандарта-фона [43, 64, 87, 98]. Моногарова и соавт. [71] сравнили три способа определения висмута в лекарственных препаратах. Кроме двух перечисленных выше способов, они предложили комбинированный расчет, включающий вычисление интенсивности флуоресценции висмута по уравнению Блохина–Шермана для модельных образцов препарата “Де-нол” с переменными содержаниями определяемого элемента и наполнителя и интенсивностью некогерентно рассеянного излучения Мо-анода рентгеновской трубки. С помощью теоретических интенсивностей и модельных концентраций висмута в препаратах был построен градуировочный график. Измеренные интенсивности для модельных образцов отличались от рассчитанных всего на несколько процентов. Содержания висмута (108–180 мг/г), рассчитанные с помощью предложенного подхода, хорошо совпадали со значениями, указанными в инструкции к препарату, и с данными комплексометрического титрования, которое применили для контроля правильности. Использование теоретически рассчитанных интенсивностей [71] при расчете содержаний обеспечило наилучшую правильность определения висмута по сравнению со способами внешнего стандарта и стандарта-фона.

Оригинальные методики ВДРФА разработаны для определения Ca, Cu и Zn в лекарственных препаратах на основе флавоноида дигидрокверцетина [104], для определения Mn и Se в синтезированных элементоорганических соединениях [59], металлов в водных растениях [105]. Для построения градуировочных зависимостей готовили образцы сравнения на основе неорганических солей элементов и органических соединений. Правильность результатов ВДРФА подтверждали данными РФАПВО [59] и сравнением с результатами ААС [105]. Таким образом, попытки применения РФА для изучения состава элементоорганических соединений, извлекаемых из растений или синтезированных как лекарственные препараты, оказались успешными.

В некоторых работах встречаются серьезные опечатки. Так, авторы работ [106, 107] пишут, что

аминокислотный состав сырья определяли рентгенофлуоресцентным методом. В публикации [108] сообщается, что “атомно-эмиссионный спектральный анализ проводили при помощи многоканального анализатора эмиссионных спектров Спектроскан. Вызывают сомнения достаточно низкие содержания (десятые и сотые доли мг/кг), полученные авторами работы [95] при определении V, Ti, Cr, Co, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Ba, La, Cd, Mo, Hg, Bi, Pb, Sn, Ag, поскольку не описаны приемы, которые способствовали бы повышению чувствительности определения элементов. Контроль правильности результатов также отсутствует.

**РФА с дисперсией по энергии** занял свое место в исследовании медицинских растений [65–68, 74, 109–121] благодаря относительной простоте спектрометров, особенно моделей с радиоизотопными источниками возбуждения [110], и небольшой продолжительности анализа. Список элементов, определяемых этим методом, начинается чаще всего с фосфора и калия и далее включает элементы с большими  $Z$  (табл. 2). Возможности метода расширяются в случае применения поляризации и монохроматизации возбуждающего излучения, рутинным стало определение следовых содержаний Co, As, Se, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, I, Hg, Pb и других элементов [48, 66, 74]. В публикации [67] приведены результаты определения элементов с более низкими  $Z$  (Na, Mg, Al и Si), которые согласуются с данными [63] для разных растительных видов.

Авторы работ [49, 66, 74, 75, 111, 112, 121] использовали в качестве процедуры приготовления образцов к анализу озоление материала. Некоторые озоленные образцы далее закрепляли в полимерной матрице клеем [66] или прессовали в виде таблеток [121]. В работах [74, 75] применили совместно два вида озоления – высокотемпературное и кислотное. В работе [75] материал сначала выдерживали на плитке, далее в муфельной печи при 600°C в течение 2 ч. Затем добавляли HNO<sub>3</sub> (50%-ную) и вновь нагревали на плитке и в муфельной печи еще один час. После этого определяли содержания Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ba и Pb в плодах [75]. При высокотемпературном озолении возможны частичные или полные потери некоторых элементов (Cl, Fe, Zn, As, Se, Hg и Pb) [122]. Скорее всего, по этой причине авторы работы [111] констатировали лишь следовые количества Na, Br, Rb и Sr в золе шелухи овса после многостадийного озоления при 600–800°C. Наоборот, без минерализации в растении, высушенном при 60°C, определили P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn и Br, используя спектрометр Shimadzu EDX-7000 (Япония) [113]. Недеструктивную пробоподготовку применяли также в работах [67, 68, 114, 115], где исследуемый материал (0.3 г) прессовали в виде таблетки на подложке из легкого наполнителя.

Лосева с соавт. [72] только перечислили этапы подготовки растений к РФА, не уточняя подробностей их выполнения: измельчение, взвешивание, обработка клеящим раствором, высушивание и прессование. Другие авторы исследовали спиртовой и водно-спиртовой экстракты, высушенные в вакуумном испарителе [116] и в сушильном шкафу до постоянной массы [117], или водные настои с последующей их фильтрацией и высушиванием в печи [113]. Семена тмина (1 г) без обработки насыпали в кювету, уплотняли, накрывали пленкой и регистрировали спектры [118]. В этой же работе [118] измеряли срез мякоти плодов киви (3–5 мм), а также сочный и высушенный фрагменты плодов манго. В некоторых публикациях [65, 73, 110] нет информации об условиях приготовления образцов.

Способ фундаментальных параметров применили при расчете концентраций элементов в работе [67]. Способы внешнего и внутреннего стандарта использовали авторы работ [115, 117, 120]. Градуировочные зависимости строили с помощью образцов сравнения, приготовленных из химических соединений, близких по матричному составу к анализируемым образцам [68, 121]. Особенности элементного состава плодов экзотических фруктов из разных географических районов изучали с помощью элементных профилей и соотношения сигналов рентгеновской флуоресценции, используя метод главных компонент для статистической обработки данных [118]. При такой постановке задачи для выявления различий в составе растений расчет содержаний элементов был необязателен. Качественный РФА в виде записи рентгеновских спектров выполнен в работе [73] как подтверждение фармакологически ценного элементного состава алоэ (пики биогенных элементов Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn и Fe).

Модели применяемых ЭД-спектрометров перечислены в табл. 2. Как видно, по сравнению с ВДРФА они представлены в российских исследовательских организациях исключительно моделями иностранных производителей: Oxford Instruments (Великобритания), Thermo Fisher Scientific (Швейцария), Shimadzu Corporation (Япония), ООО “Элватех” (Украина) и др. Наборы элементов, определяемых ЭДРФА, зависят от инструментальных возможностей. Так, определение Na, Mg, Al, Si в некоторых конфигурациях ЭДРФА ограничено недостаточной чувствительностью определения из-за высокой интенсивности фона [26, 28], измерение начинается с фосфора [113, 117], серы [65] или калия [110]. Однако эти элементы удалось определить в работах [66, 67, 74, 76, 77, 116]. Определение элементов со средними  $Z$  (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb и др.) в растениях обычно не вызывает трудностей, если их содержания составляют несколько единиц мкг/г и выше [66, 67, 75, 77, 113]. Применение радиоактивных

источников возбуждения флуоресценции и поляризация возбуждающего излучения способствует снижению фоновых сигналов и значительному снижению пределов обнаружения элементов [28], однако такой вариант применен только в работе [110]. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали радиоактивные изотопы  $^{109}\text{Cd}$  и  $^{241}\text{Am}$ . Применение специальных процедур приготовления образцов к РФА (озоление, экстрагирование) способствовало концентрированию элементов в веществе [74, 116, 117] и расширению возможностей метода при определении микроэлементов. Таким образом, становится возможным определение элементов с высоким атомным номером, содержание которых в исходных растениях составляет десятые и сотые доли мкг/г (Co, As, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, La, Pb, Th, U) [75, 110].

Для контроля правильности результатов ЭДРФА применяли стандартный образец состава мышц моллюска NIST SRM 2976 [68, 113, 115, 117] и стандартные образцы состава растений [67, 110]. Реже полученные результаты сравнивали с данными других методов анализа: ААС [68] и РФА-СИ [120]. Погрешности определения элементов приведены лишь в отдельных работах. Например, “относительная ошибка эксперимента” не превышала 7% при определении S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Br, Rb, и Ba [65] и 10% для Mn, Fe и Zn [68]. Доверительные интервалы приведены в работах [68, 74, 114]. Скучная информация об используемом методе представлена в работах [76, 77, 119], что не позволяет объективно судить о качестве полученных результатов. Как опечатка воспринимаются нулевые значения концентраций для некоторых элементов и избыточное число знаков после запятой.

**РФА с полным внешним отражением.** Задачи контроля содержаний основных и следовых элементов успешно решаются РФА с полным внешним отражением [56–59]. Каждая из работ представляет собой методические и методологические разработки процедур и приемов РФАПВО, включая статистические оценки методик. Минимизация матричных эффектов поглощения и избирательного возбуждения в условиях полного отражения падающего излучения облегчает задачу расчета малых концентраций [123]; при этом используют простой и удобный способ внутреннего стандарта. Пределы определения элементов методом РФАПВО обычно ниже по сравнению с классическими ВДРФА и ЭДРФА вследствие снижения уровня рентгеновского фона. При изучении микроэлементного состава водорослей Малков с соавт. [56] применили для сравнения две процедуры пробоподготовки: кислотное разложение и приготовление суспензии. Удалось определить содержания элементов из навески 100 мг: K (4.4), Ca (3.6), Ti (1.8), V (1.3), Cr (0.9), Mn (0.8), Fe (0.6),

Co и Pb (0.5), Ni и Cu (0.4), Zn (0.3), Sr (0.2). В скобках указаны пределы обнаружения элементов (мг/кг) после кислотного разложения. Градуировку методики выполняли с помощью ГСО растворов металлов. Погрешности определения элементов после минерализации составили 0.4–5.4%, кроме Ba (15%), Ti, V и I (30–71%). Для суспензированных образцов воспроизводимость хуже: 6.2–13% для большинства элементов и 18, 20, 37% для Fe, Ti и Sr соответственно. Пределы обнаружения также выше при такой процедуре подготовки. Авторы работы [56] делают вывод, что кислотное разложение в микроволновой печи предпочтительнее при РФАПВО водорослей. Определение Cl, Br, I и Hg они считают нецелесообразным из-за летучести соединений.

Мальцев с соавт. [57] изучали состав листьев чая из суспензии, раствора и настоя чая в горячей воде. Кислотное разложение проводили в открытой системе из навески 10 мг. В обеих публикациях использовали спектрометр S2 PICOFOX (Bruker, Германия). Содержания элементов рассчитывали способом внутреннего стандарта (раствор Ga). Используя кислотное разложение, установили пределы обнаружения, мг/кг: Mg (600), P (26), S (12), K (3.6), Ca (2.2), Ti (0.79), Mn (0.42), Fe (0.31), Ni (0.17), Cu и Zn (0.15), Rb (0.09), Sr (0.11), Ba (1.7) и Pb (0.13).

Примеры применения РФАПВО показали, что не всегда при малых навесках (10–20 мг) результаты воспроизводятся в силу неоднородности материала. Положительная особенность этого варианта состоит в том, что нет необходимости в образцах сравнения, поскольку содержания рассчитывают способом внутреннего стандарта. Пределы определения элементов с высокими  $Z$  сопоставимы с таковыми для методов МС-ИСП и ААС. Однако для этих методов возможности определения Na, Mg, Al, Si и легколетучих элементов ограничены по сравнению с ВДРФА.

Возможности **РФА с возбуждением спектра синхротронным излучением** рассмотрены в публикациях [51, 69, 78, 84, 85, 88, 124–138]. Особые свойства синхротронного излучения, а именно: высокая энергия возбуждающего излучения и монохроматичность рентгеновского пучка, способствуют низкой интенсивности фонового сигнала и высокой чувствительности определения следовых элементов [129, 130], обеспечивая содержания элементов на уровне десятых и сотых долей мкг/г [69, 84, 131, 132]. Исследования [50, 53, 55, 69, 79, 80, 84, 85, 88, 124–128, 130–138] выполнены на станции РФАСИ в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера, Новосибирск. Значительная часть опубликованных работ принадлежит сотрудникам Новосибирского научного центра [50, 53, 55, 69, 79, 80, 84, 124, 130, 133–138].

Набор определяемых элементов (табл. 2) нередко начинается с калия ( $Z = 19$ ) [69, 79, 85,

133, 134] и включает микро- и следовые элементы со средними (Ni, Cu, Zn, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo и др.) и высокими атомными номерами (до Hg, Pb, Bi, Th и U) [50, 54, 135]. P, S и Cl могут быть также определены методом РФАСИ [52, 130]. С помощью этого метода установлены содержания K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo и Pb в коре облепихи разных сортов и в почве [134, 136], чтобы выявить видовые особенности накопления разных элементов. Высушенную при 105°C кору размалывали в мельнице пропеллерного типа, просеивали через сито и отсеивали, анализируя, используя способ внешнего стандарта при расчете концентраций (СО состава злаковой травосмеси СОПМ-1 ГСО 8242-2003). Способ внешнего стандарта применяется практически во всех публикациях по РФАСИ. Авторы используют для расчета концентраций близкие по составу отечественные [135, 137] и импортные стандартные образцы [84].

Содержания следовых элементов установлены в растениях в работе [84]: пределы обнаружения Cr, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo и Pb составили 0.1–0.9 мкг/г, Se и Cd – 0.001 и 0.003 мкг/г соответственно. Пределы обнаружения элементов с более низкими *Z* имеют более высокие значения, например пределы обнаружения K и Ca составили 60 и 25 мкг/г. Выше эти показатели и для Fe и Br (2 и 4 мкг/г) [84]. Образцы для измерения прессовали в виде таблеток [52, 79, 84]. Навеска растительного материала составляла 10–40 мг, диаметр излучателя 0.8–1 см [52, 53, 80, 84, 85, 133]. Воспроизводимость результатов определения большинства элементов не превышала 3–20% [88, 138], кроме Ni (40%) и Zr (60%) [131, 138].

Авторы работы [120] наблюдали хорошую сходимость результатов РФАСИ при определении K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr и Pb в образцах лесных растений с данными, полученными на энергодисперсионном анализаторе с поляризацией излучения РеСПЕКТ (Москва, Россия) [139]. Различия между результатами двух методов для K, Ca, Fe и Zn не превышали 30%. В то же время содержания Br и Rb различались существенно. Таким образом, метод РФАСИ информативен при анализе следовых концентраций элементов в растениях без их деструкции. Однако анализ малых навесок обуславливает недостаточную представительность и однородность материала, что увеличивает погрешности определения некоторых элементов.

В табл. 3 представлены содержания элементов в медицинских растениях, полученные в результате применения разных вариантов РФА. Эти данные отобраны из рассмотренных в обзоре публикаций. Некоторые сомнительные значения не учитывали. Таблица наглядно

отображает возможности и ограничения каждого варианта. Видно, что наборы определяемых элементов и диапазоны определяемых содержаний существенно различаются. Так, применение ЭДРФА и РФАСИ предпочтительно при определении микро- и следовых элементов. Общее число элементов, определяемых этими вариантами, составляет 30–37, а микро- и следовых – 23–25. Нижние границы определяемых содержаний для последних составляют несколько мкг/г и ниже, в том числе десятые и сотые доли мкг/г. Однако возможности определения элементов от Na до S в растениях, как уже отмечено выше, ограничены по сравнению с ВДРФА. Перечень элементов, определяемых ВДРФА, включает макро-, микро- и некоторые следовые элементы, всего около 30. В публикациях по РФАПВО представлены данные для 20 элементов (табл. 3).

С целью получения изображений поверхности и определения химического состава растений авторы работ [60–62] применили электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (ЭЗ РСМА) и сканирующую электронную микроскопию. В частности, при изучении состава древесины, тканей перидермы и почек ореха *Juglans* применили электронный ионно-растровый микроскоп с энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором Quanta 200 3D [62]. Анализ поверхности показал, что основными элементами почек являются, кроме C и O, эссенциальные элементы Mg, P, S, K, Ca и Si. Другие микроэлементы авторами не представлены, вероятно, из-за недостаточной чувствительности. Ограниченное применение метода ЭЗ РСМА для анализа биологических и растительных образцов связано с разрушением и потерей органического материала при облучении пучком электронов [140] и, как следствие, потерей аналитических данных. В публикации [60] эта проблема решена путем озоления растительного материала, после чего удалось определить содержание Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cu и Zn в листьях воробейника лекарственного в разные фенологические фазы (бутонизации, цветения и плодоношения). В работе [61] ЭЗ РСМА использовали при изучении состава листьев, корней и стебля *Anthemis trotzkiana* Claus (семейство Астровые). Авторы определили только содержания элементов от C до Ca. Кроме того, в исследованиях использовали небольшую массу растений, поэтому имеют место погрешности, вызванные неоднородностью распределения элементов в материале.

Разработка и совершенствование методик РФА приводит к тому, что становится возможным определение содержаний элементов в растениях со специфичным составом, например в растениях-концентраторах или в водных растениях [85, 105, 122]. Комплексное исследование объектов при применении нескольких аналитических

**Таблица 3.** Диапазоны содержания элементов в лекарственных растениях, установленные методами РФА (обобщенные данные из рассмотренных в обзоре публикаций)

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, мкг/г (ppm)	Элемент	Содержание, мкг/г (ppm)
ВДФФА [46, 47, 64, 71, 81, 82, 87, 89–94, 98, 101]					
Na	0.0011–0.314	Ti	<3–226		
Mg	0.057–0.780	Cr	<1–16.2		
Al	<0.002–0.477	Ni	1.2–12		
Si	0.010–0.936	Cu	4.5–31.6		
P	0.047–0.595	Zn	8.9–152		
S	0.071–0.473	Br	<1–26.6		
Cl	0.009–1.54	Rb	<3–163		
K	0.339–5.37	Sr	17–227		
Ca	0.23–2.63	Zr	<1–4.4		
Mn	0.0010–0.107	I	0.08–0.21		
Fe	0.004–0.233	Ba	<3–154		
		Pb	0.12–11		
		Bi*	102–193*		
ЭДРФА [48, 65, 67, 72, 75–77, 110, 117, 120]					
Na	0.132–1.121	B	23.2–27.5	Cs	<0.1
Mg	<0.025–0.553	Cr	0.18–123.8	Ba	0.9–130
Al	0.0032–0.104	V	<10–40	La	0.3–34
Si	0.0019–0.145	Co	<1–7.58	Ce	1.2–110
P	0.0483–0.352	Ni	1.0–15.0	Cd	<1.0
S	0.0365–0.268	Cu	0.46–79	Ag	<0.05–0.07
Cl	0.067–0.70	Zn	3.6–700	Sn	<0.2–6.3
K	0.040–7.2428	Br	1.5–3.6	I	0.13–0.45
Ca	0.01–2.958	Se	0.16–1.09	Hg	<0.1–0.8
Ti	<0.0010–0.0182	Rb	3.3–63	Pb	0.34–15.1
Mn	0.0005–0.450	Sr	0.7–130	Th	<0.1–0.3
Fe	0.0036–0.900	Zr	2–20	U	<0.5–3.3
		Mo	0.6–3.7		
РФАСИ [39, 50, 52–55, 79, 80, 84, 88, 124, 126, 128, 133–137]					
Cl	0.1–0.6	Sc	0.005–0.01	Sr	3.5–400
S	0.1–0.3	V	0.02–22	Y	0.04–44
K	0.2676–4.3147	Cr	0.2–99	Zr	0.1–620
Ca	0.0298–2.6	Co	0.01–49	Nb	0.06–14
Ti	0.0001–0.1288	Ni	0.18–77	Mo	0.01–21.4
Mn	0.00038–0.0623	Cu	1.7–44	I	0.3–1.8
Fe	0.0048–0.5148	Zn	5.6–257	Hg	0.07–1.6
		Ga	0.07–0.9	Pb	0.1–44
		As	0.02–2.6	Bi	0.07–2.6
		Se	0.04–1.0	Th	0.16–2.4
		Br	0.1–89	U	0.15–2.2
		Rb	1.0–39		
РФАПВО [56–58]					
Mg	0.1487–0.4711	V	0.8–2.2	Pb	2.1–40
P	0.2497–0.5083	Ti	4.4–14	Cu	3.9–33.8
S	0.3057–1.84	Cr	1.0–2.4	Zn	20–62
Cl	0.0448–0.2396	Co	1.4–4.2	Rb	2.8–166
K	1.022–8.29	Ni	2.5–12.6	Sr	10.6–730
Ca	0.353–0.84	Br	1.8–6.2	Ba	8.9–63.2
Mn	0.0008–0.200				
Fe	0.0096–0.0327				

\*Содержание дано авторами в мг/г [71].

методов, включая МС-ИСП, НАА и РФАСИ, способствует накоплению более полной информации по сравнению с результатами, полученными единичными методами [83, 110, 114, 120].

Важную роль в обеспечении точности измерений и достоверности результатов при анализе растений играют стандартные образцы (СО) соответствующего состава с аттестованными содержаниями элементов. В обзорной статье Васильевой и соавт. [6] детально рассмотрен вопрос обеспечения исследователей такими образцами, обсуждены коллекции образцов разных стран, рассмотрены типы имеющихся СО на основе растений, определяемые с их помощью содержания и сферы знания, где образцы применяются. Статья [141] этих авторов характеризует коллекцию растительных стандартных образцов, созданных в Институте геохимии СО РАН, Иркутск, рекомендованных к применению в разных сферах исследовательской деятельности, в том числе в фармакологических исследованиях. Коллекция включает СО растительных материалов: листа березы (ЛБ-1) ГСО 8923–2007, травосмеси (Тр-1) ГСО 8922–2007, элодеи канадской (ЭК-1) ГСО 8921–2007 и хвои сосны сибирской (ХСС-1) ГСО 11961–2022. Имеются данные о более чем 60 элементах (для ХСС-1 – 38 элементов) в составе указанных образцов. Содержания 29–41 химического элемента аттестованы. Данные стандартные образцы предназначены прежде всего для определения содержания широкого круга элементов в растениях разными аналитическими методами. Их также можно применять при методических разработках и прослеживании результатов измерений [6, 141].

\*\*\*

Подводя итог рассмотрению публикаций по применению РСА при исследовании лекарственных растений, можно отметить, что он достаточно широко применяется при изучении их макро- и микроэлементного состава. Чаще всего используют варианты ВДРФА, ЭДРФА и РФАСИ. Единичные исследования выполнены с помощью РФАПВО и ЭЗ РСМА. Использование разных методов обеспечивает более полную и надежную информацию о химическом составе растительного сырья и фитопрепаратов, получаемых из растений. Небольшая доля публикаций посвящена изучению состава фракций, извлеченных из растений, или синтезированных элементоорганических соединений, что демонстрирует возможности РФА при изучении форм нахождения элементов в растениях. Однако не все аналитические работы отвечают требованиям высокой квалификации при оценке безопасности и эффективности растений. Отдельные публикации малоинформативны, в них отсутствуют описания процедур приготовления

образцов к измерениям, процедур расчета концентраций элементов и метрологические показатели, что не позволяет гарантировать надежность и достоверность представляемых данных. Авторы выражают надежду, что представленный обзор будет полезен специалистам в области аналитической химии, медицины, фармакогнозии и других отраслей знания. Затронутые проблемы вызовут научный интерес к разработке надежных аналитических подходов для обеспечения достоверных данных при изучении элементного состава лекарственных растений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор работ выполнен в рамках проекта 0284–2021–0005. Представленный в обзоре материал был получен и обработан с использованием возможностей центра коллективного пользования Институт геохимии Сибирского отделения Российской академии наук “Изотопные и геохимические исследования”

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niero R., Filho V.C., Yunes R.A. Medicinal plants and phytomedicines / Natural products as source of molecules with therapeutic potential / Ed. Filho V.C. Switzerland: Springer Nature, 2018. P. 1.
2. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1987. 398 с.
3. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. Саратов: Приволжское кн. изд-во, 1967. 560 с.
4. Markert B. Presence and significance of naturally occurring chemical elements of periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems // Vegetatio. 1992. V. 103. №. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BF00033413>
5. Kabata-Pendias A. and Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, USA: CRS Press, 1989. 439 с.
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталон. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 33. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47>
7. Hoenig M., Baeten H., Vanhentenrijs S., Vassileva E., Quevauviller Ph. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis

- of plant material by atomic spectrometric methods // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 358. № 1. P. 85.
8. Ленинджер А.Л. Основы биохимии. Т. 1. М.: Мир, 1985. 365 с.
  9. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. 376 с.
  10. Алексеев В.А. Экологическая геохимия. Учебник. М.: Логос, 2000. 627 с.
  11. Markert B. The biological system of the elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes) // *Sci. Total Environ.* 1994. V. 155. № 3. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90501-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90501-0)
  12. Ловкова М.Я., Бузук Г.Н., Соколова С.М., Деряго Л.Н. О возможности использования лекарственных растений для лечения и профилактики использования микроэлементозов и патологических состояний // *Микроэлементы в медицине*. 2005. Т. 6. № 4. С. 3.
  13. Мечикова Г.Я., Бердников Н.В., Степанова Т.А., Будо А.Е. Элементный состав листьев земляники восточной // *Дальневост. мед. журн.* 2008. № 1. С. 103.
  14. Мурашкина И.А., Минович В.М., Гордеева В.В., Чебыкин Е.П. Элементный состав надземных органов рододендрона золотистого (*Rhododendron aureum* Georgi.) флоры Восточного Саяна // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биол. Фармация*. 2019. № 4. С. 53.
  15. Барановская Н.В., Черненькая Е.В. Особенности накопления химических элементов в чернике обыкновенной (*Vaccinium myrtillus*) на территории Западной Сибири // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 2—2. С. 299.
  16. Минович В.М., Соколова Я.В., Чебыкин Е.П. Исследование элементного состава надземных органов пустыльника уменьшенного (*Leonurus deminutus* V. Kresz.), произрастающего в центральной Сибири // *Человек и его здоровье*. 2021. Т. 24. № 4. С. 74.
  17. Полежаева И.В., Полежаева Н.И., Меняйло Л.Н. Исследование минерального комплекса вегетативной части *Chamerion Angustifolium* (L.) Holub // *Химия растит. сырья*. 2005. № 4. С. 67.
  18. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. № 3. С. 298.
  19. Markert B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2007 V. 21. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2007.09.015>
  20. Salmerón-Manzano E., Garrido-Cardenas J.A., Manzano-Agugliaro F. Worldwide research trends on medicinal plants // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. V. 17. № 10. P. 3376. <https://doi.org/10.3390/ijerph17103376>
  21. Морозов С.В., Ткачева Н.И., Ткачев А.В. Проблемы комплексного химического профилирования лекарственных растений // *Химия растит. сырья*. 2018. Т. 4. С. 5. <https://doi.org/10.14258/jcpr.m.2018044003>
  22. Konieczynski P., Wesolowski M., Radecka I., Rafalski P. Bioavailable inorganic forms of essential elements in medicinal plants from Northern Poland // *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2014. V. 23. № 2. P. 61. <https://doi.org/10.3184/095422911X13026925862779>
  23. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Пиш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.
  24. Fränze S. and Markert B. The biological system of the elements (BSE). Part II: A theoretical model for establishing the essentiality of chemical elements. The application of stoichiometric network analysis to the biological system of the elements // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 249. № 1—3. P. 223.
  25. Fränze S., Markert B. Metals in biomass // *Env. Sci. Pollut. Res.* 2007. V. 14. № 6. P. 404. <https://doi.org/10.1065/espr2006.12.372>
  26. Marguí E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material // *Trends Anal. Chem.* 2009. V. 28. № 3. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.11.011>
  27. Yuan X., Chapman R.L., Wu Z. Analytical methods for heavy metals in herbal medicines // *Phytochem. Anal.* 2011. V. 22. P. 189. <https://doi.org/10.1002/pca.1287>
  28. Marguí E., Queralt I., de Almeida E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends // *Chemosphere*. 2022. V. 303. Article 135006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>
  29. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М: Министерство здравоохранения РФ, 2018. <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>
  30. United States Pharmacopeia, General Chapter 735 “X-Ray Fluorescence Spectrometry”. Rockville, Maryland: USP-NF, 2015.
  31. Singh V.K., Kawai J., Tripathi D.K. (eds) X-ray Fluorescence in Biological Sciences: Principles, Instrumentation, and Applications. London: John Wiley & Sons Ltd, 2022. 688 p. <https://doi.org/10.1002/9781119645719>
  32. Андервуд Э. Микроэлементы у животных / Микроэлементы / Под ред. Каталимова М.В. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. С. 51.
  33. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 300 с.
  34. Полюнов Б.Б. Избранные труды. М.: Наука, 1956. 751 с.
  35. Перельман А.И. Геохимия. М.: Наука, 1989.
  36. Бгатов А.В. Биогенная классификация химических элементов // *Философия науки*. 1999. Т. 6. № 2. С. 80.

37. Ревенко А.Г., Зузаан П., Батраева А.А., Далх-сурэн Б. Рентгеноспектральное определение содержания элементов в растениях / Тез. докл. междунар. конф. "Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР". Улан-Батор, 1978. С. 34.
38. Ревенко А.Г., Шарыкина Д.С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6.  
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.015>
39. Храмова Е.П., Лях Е.М., Чанкина О.В. Особенности элементного состава сортов *Syringa vulgaris* в урбоэкосистеме г. Новосибирска // Химия устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 1. С. 109. (Khramova E.P., Lyakh E.M., Chankina O.V. Features of the elemental composition of *Syringa vulgaris* varieties in the Novosibirsk urban ecosystem // Chem. Sustain. Dev. 2021. V. 29. P. 107.)  
<https://doi.org/10.15372/CSD2021283>
40. Волков А.В., Литвинова И.А., Подгорная Е.Б. О возможности использования рентгенофлуоресцентного спектрального анализа в комплексном исследовании наркотических средств, изготавливаемых из растений рода конопля // Альманах судебной медицины. 2004. № 7. С. 74.
41. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрально-флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. 2000. № 4. С. 316.
42. Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 236.  
<https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.4.005>
43. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н., Белоголова Г.А., Матяшенко Г.В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере топинамбура) // Аналитика и контроль. 2005. № 4. С. 405.
44. Чупарина Е.В., Айсуева Т.С., Жапова О.И., Анцупова Т.П. Определение металлов Са, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1-2. С. 2.
45. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Фиалка песчаная новый источник макро- и микроэлементов // Сиб. мед. журн. (Иркутск). 2008. № 3. С. 98.
46. Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Биологически активные соединения травы фиалки короткошпорцевой // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 7. С. 31. (Martynov A.M., Dargava T.D., Chuparina E.V. Biologically active compounds from *Viola brachyceras* herb // Pharm. Chem. J. 2012. V. 46. № 7. P. 435.)
47. Дашиева Ж.Д., Анцупова Т.П., Чупарина Е.В., Айсуева Т.С. Минеральный состав *Polygonatum odoratum*, *Maianthemum bifolium*, *Smilacina trifolia* из Забайкалья // Вопросы биологической медицинской и фармацевтической химии. 2014. №12. С. 39.
48. Кондрашев С.В., Нестеров Г.В., Бобкова Н.В. Изучение микроэлементного состава почек сосны методом рентгенофлуоресцентного анализа // Здоровье и образование в XXI веке. 2019. Т. 21. № 1. С. 56.  
<https://doi.org/10.26787/nydha-2226-7425-2019-21-1-56-59>
49. Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Диденко Н.А., Земнухова Л.А. Состав неорганических компонентов стеблей топинамбура // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол. 2021. Т. 11. № 2. С. 299.  
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-299-309>
50. Гранкина В.П., Савченко Т.И., Чанкина О.В., Ковальская Г.А., Куценогий К.П. Характеристика микроэлементного состава солодки уральской *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. (сем. *Fabaceae*) // Сиб. экол. журн. 2009. Т. 16. № 4. С. 635. (Grankina V.P., Savchenko T.I., Chankina O.V., Kovalskaya G.A., Kutsenogiy K.P. Trace element composition of Ural licorice *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. (*Fabaceae* Family) // Contemp. Probl. Ecol. 2009. V. 2. № 4. P. 396.)
51. Стальная В.В. Микроэлементный состав растений лапчатки кустарниковой т перспективы ее использования в медицинской практике // Современные научные исследования и разработки. 2016. № 7. С. 497.
52. Шалдаева Т.М., Чанкина О.В. Сравнительное изучение элементного состава листьев и цветков некоторых видов рода *Artemisia* L. // Садоводство. 2011. С. 37.
53. Лобанова И.Е., Чанкина О.В. Элементный состав *Astragalus glycyphyllos* // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С. 93.
54. Киров Е.И., Тараканов В.В., Кукушкина Т.А., Чанкина О.В., Кальченко Л.И. Биохимический и элементный состав пыльцы разных клонов сосны обыкновенной // Хвойные бореальной зоны. 2007. Т. 214. № 2-3. С. 197.
55. Седельникова Л.Л., Чанкина О.В. Элементный состав листьев и корневищ лилейника гибридного (*Heimerocallis hybrida* Hort.) // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 5. С. 530. (Sedelnikova L.L., Chankina O.V. Elemental composition of the leaves and rhizomes of *Heimerocallis Hybrida* hort // Chem. Sustain. Dev. 2019. № 5. P. 486.)  
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019170>
56. Малков А.В., Кожевников А.Ю., Константинова Т.М., Косяков Д.С., Паршина А.Э. Совершенствование пробоподготовки при определении микроэлементного состава бурых водорослей методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 12. С. 12.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2017-83-12-12-20>

57. Мальцев А.С., Шарыкина Д.С., Чупарина Е.В., Пашикова Г.В., Ревенко А.Г. Многоэлементный анализ чая методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 2. С. 247. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.2.009>
58. Maltsev A.S., Chuparina E.V., Pashkova G.V., Sokol'nikova Ju. V., Zarubina O.V., Shuliumova A.N. Features of sample preparation techniques in the total-reflection X-ray fluorescence analysis of tea leaves // Food Chem. 2021. V. 343. Article 128502. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128502>
59. Chuparina E.V., Maltsev A.S., Stolpovskaya E.V., Neverova N.A. Analytical control of Mn and Se in synthesized compounds, promising plant-derived medicines, by WDXRF and TXRF methods // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2022. V. 197. Article 106542. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106542>
60. Адамцевич Н.Ю., Феськова Е.В., Тутков В.В., Болтовский В.С. Динамика накопления флавоноидов, макро- и микроэлементов в листьях воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) в различные фенологические фазы // Изв. нац. АН Беларуси. Сер. биол. наук. 2021. Т. 66. № 3. С. 263.
61. Избастина К.С., Айдарханова Г.С., Досанова Б.Б., Арыстанбай А.Ә., Успанова Н.С. Оценка элементного состава *Anthemis troztkiana* Claus в регионах Западного Казахстана // Chronos. 2022. Т. 7. № 2 (64). С. 4.
62. Сорокопудов В.Н., Шлапакова С.Н., Нгуен Т.Т. Особенности элементного состава вегетативных органов некоторых видов рода *Juglans* L. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2016. Т. 19. № 1. С. 45.
63. Chuparina E. V., Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of medicinal plants / X-Ray Fluorescence in Biological Sciences: Principles, Instrumentation, and Applications / Eds. Singh V.K., Kawai J., Tripathi D.K. London: John Wiley & Sons Ltd, 2022. P. 341. <https://doi.org/10.1002/9781119645719.ch23>
64. Чупарина Е.В., Мартынов А.М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений // Журн. аналит. химии. 2011. Т.66. №4. С. 399. (Chuparina E.V., Martynov A.M. Application of nondestructive X-ray fluorescence analysis to determine the element composition of medicinal plants // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. № 4. P. 389.) <https://doi.org/10.1134/S106193481104006X>
65. Агабалаева Е.Д., Жильцова Ю.В., Спиридович Е.В., Решетников В.Н. Изучение элементного состава представителей рода *Trigonella* // Труды БГУ. 2011. Т. 6. С. 93.
66. Бубенчикова В.Н., Кондратова Ю.А. Изучение полисахаридного и минерального состава травы шалфея мутовчатого (*Salvia verticillata* L.) // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 185.
67. Бурундукова О.Л., Полякова Н.В., Шихова Н.С., Музарок Т.И. Элементный состав листьев дикорастущего женьшеня (*Panax ginseng* С.А. Мей.) // Вестник КрасГА У. 2016. № 4 (115). С. 107.
68. Макарова М.П., Сыроешкин А.В., Максимова Т.В., Матвеева И.С., Плетенева Т.В. Особенности экспресс-определения микроэлементов в лекарственных и неофициальных растениях // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2019. Т. 8. № 2. С. 93. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2019-8-2-93-97>
69. Храмова Е.П., Боярских И.Г., Чанкина О.В., Куценкогий К.П. РФАСИ для исследования растений в зоне геологической неоднородности // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 5. С. 86. (Khramova E.P., Boyarskikh I.G., Chankina O.V., Kutsenogii K.P. SRXRF analysis for studying plants in an area of geological heterogeneity // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. № 3. P. 454.) <https://doi.org/10.1134/S1027451012050096>
70. Астраханова М.М., Зрелова Л.В., Охотникова В.Ф., Поляков Н.А. Исследование микроэлементного состава растительного сырья мальвы лесной в процессе получения сухого экстракта и гранул на его основе // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2015. № 10. С. 14.
71. Моногарова О.В., Поликарпова П.Д. Рентгенофлуоресцентное определение висмута в лекарственных препаратах “Де-Нол” и “Викалин” // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 2. С. 70.
72. Лосева Л.П., Жильцова Ю.В., Ануфрик С.С., Рудик В.Ф., Чепой Л.Е. Новые пищевые источники эссенциальных макро-микроэлементов и антиоксидантов // Здоровье и окружающая среда. 2011. № 17. С. 189.
73. Рюшина В.А., Габрук Н.Г., Шутеева Т.А. Идентификация биологически активных компонентов алое *Arborescens* Miller // Науч. ведомости. Сер. естеств. науки. 2010. Т. 3 (74). № 10. С. 93.
74. Аффуд А., Карпенко Ю.Н., Гуляев Д.К., Белоногова В.Д., Молохова Е.И., Блинова О.Л., Гилева А.А. Фитохимическое исследование травы якорцев стелющихся // Фармация и фармакология. 2019. Т. 7. № 6. С. 346. <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2019-7-6-346>
75. Секинаева М.А. Сравнительное изучение микроэлементного состава плодов дерезы обыкновенной и дерезы русской / Сб. науч. трудов ГНБС “Ароматические и лекарственные растения: интродукция, селекция, агротехника, биологически активные вещества, влияние на человека” Т. 146 / Под ред. Яроша А.М. Ялта, 2018. С. 210. [https://doi.org/10.25684/NB\\_G.scbook.146.2018.34](https://doi.org/10.25684/NB_G.scbook.146.2018.34)
76. Бояришинов В.Д., Зорина Е.В. Изучение элементного состава надземной части манжетки обыкновенной (*Alchemilla vulgaris* L.s. L.) и манжетки мягкой (*Alchemilla mollis* (BUSE R.) ROTH M.) //

- Химия растительного сырья. 2023. № 4. С. 299.  
<https://doi.org/10.14258/jcprn.20230412069>
77. Каликина И.Ю., Турьшев А.Ю., Белоногова В.Д., Курицын А.В., Пучнина С.В., Бузмакова Н.А. Применение рентгенофлуоресцентного и радиационного методов для анализа лекарственного растительного сырья на примере *Achilleae millefolii herba* // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2023. Т. 12. № 4. С. 104.  
[https://doi.org/10.33380/2305-2066-2023-12-4\(1\)-1597](https://doi.org/10.33380/2305-2066-2023-12-4(1)-1597)
78. Chankina O.V., Khramova E.P., Koutsenogii K.P. et al. SRXRF for investigation of plants in conditions of radioactive contamination // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 575. № 1. P. 210.
79. Андышева Е.В., Чанкина О.В., Храмова Е.П., Крестов П.В., Ракшун Я.В., Сороколетов Д.С. Сравнительный анализ элементного состава представителей рода *Dasiphora* из Приморского края и республики Бурятия // Сиб. физ. журн. 2019. Т. 14. № 4. С. 103.  
<https://doi.org/10.25205/2541-9447-2019-14-4-103-117>
80. Скуридин Г.М., Чанкина О.В., Багинская Н.В. Накопление эссенциальных элементов и свинца в плодах и вегетативных частях облепихи // Химия растительного сырья. 2017. Т. № 1. С. 113.  
<https://doi.org/10.14258/jcprn.2017011498>
81. Зеленков В.Н., Иванова М.И., Лапин А.А., Лапушкин В.В. Элементный состав семян семейства *Ariaceae* // Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 235.  
<https://doi.org/10.14258/jcprn.2022018478>
82. Белых О.А., Чупарина Е.В. Исследование химического состава надземных органов брусники // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол. 2019. Т. 9. № 1 (28). С. 118.  
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-118-124>
83. Коломиец Н.Э., Туева И.А., Мальцева О.А., Дмитриук С.Е., Калинкина Г.И. Оценка перспективности некоторых видов лекарственного растительного сырья с точки зрения их экологической чистоты // Химия растительного сырья. 2004. № 4. С. 25.
84. Сидорина А.В., Трунова В.А., Алексеева А.Н. Определение микроэлементного состава шиповника собачьего (*Rosa canina*) из различных мест произрастания методом РФА-СИ // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. С. 181. (Sidorina A.V., Trunova V.A., Alekseeva A.N. Determination of the microelement composition of dog rose (*Rosa canina*) from various growing locations by the SRXRF method // Chem. Sustain. Dev. 2014. № 2. P. 179.)
85. Горбунова И.А., Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Чанкина О.В., Савченко Т.И. Особенности элементного состава шляпочных грибов горного Алтая // Сиб. экол. журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 63. (Gorbunova I.A., Kutsenogiy K.P., Kovalskaya G.A., Chankina O.V., Savchenko T.I. Elemental composition of mushrooms from Gorny Altai // Contemp. Probl. Ecol. 2009. V. 2. № 1. P. 46.)
86. Е. В. Чупарина, Т. Н. Гуничева. Оценка эффективности учета матричных эффектов способами, используемыми при прямом РФА растений // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 152.
87. Chuparina E.V., Aisueva T.S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by X-ray fluorescence spectrometry // Environ. Chem. Lett. 2011. V. 9. № 1. P. 19.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-009-0240-z>
88. Скуридин Г.М., Чанкина О.В., Легкодымов А.А., Креймер В.К., Багинская Н.В., Куценогий К.П. Микроэлементный состав тканей облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) // Изв. РАН. Сер. физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 229. (Skuridin, G. M., Chankina, O. V., Legkodymov, A. A., Krimer, V. K., Baginskaya N.V., Koutsenogii K.P. Trace element composition of common sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) tissues // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. P. 207.)  
<https://doi.org/10.3103/S1062873813020342>
89. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Содержание и состав полисахаридных комплексов, макро- и микроэлементов *Viola uniflora* (Violaceae) // Растительные ресурсы. 2009. № 4. С. 67.
90. Ильина Л.П., Анцупова Т.П., Жамсуева Т.Ц., Батомункуева Ц.Д. Содержание макро- и микроэлементов растений рода *Erodium* L'her / Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологий и образования / Под ред. Танганова Б.Б. Улан-Удэ, 2017. С. 57.
91. Крутов П.В., Цицилин А.Н., Чупарина Е.В., Мартынов А.М., Пупыкина К.А., Файзуллина Р.Р. Изучение элементного состава плодов пастернака посевного (*Pastinaca sativa* L.) // Мед. вестник Башкортостана. 2017. Т. 12. № 6 (72). С. 67.
92. Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Исследование химического состава подземных органов фиалки Лангсдорфа // Сиб. мед. журн. (Иркутск). 2010. Т. 97. № 6. С. 218.
93. Ендонова Г.Б., Анцупова Т.П., Чупарина Е.В., Айсуева Т.С. Элементный состав некоторых лекарственных растений Дархаткой котловины (Северная Монголия) // Изв. ИГ У. Сер. Биол. Экол. 2016. Т. 16. С. 37.
94. Мартынов А.М., Дул В.Н., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Изучение химического состава травы калужницы болотной (*Calitha palustris* L.) // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. 2017. Т. 18. № 4. С. 66.
95. Остапко И.Н. Сравнительный анализ содержания элементов полезных растений из коллекций Донецкого ботанического сада НАН Украины // Промышленная ботаника. 2003. № 3. С. 87.
96. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Исследование фенольных соединений и элементного состава коры *Populus tremula* L. // Сиб. мед. журн. 2015. № 2. С. 118.
97. Ондар У.В., Молчанова Е.И., Гомульская Г.В., Карпукова О.М., Смагунова А.Н., Павлинский Г.В.

- Разработка унифицированной рентгенофлуоресцентной методики определения тяжелых металлов в биоматериалах // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 8. С. 803. (Ondar U.V., Molchanova E.I., Gomul'skaya G.V., Karpukova O.M., Smagunova A.N., Pavlinsky G.V. Development of an unified x-ray fluorescence procedure for determining heavy metals in biological materials // J. Anal. Chem. 2004. V. 59. № 8. P. 715.)  
<https://doi.org/10.1023/B:JAN C.0000037274.85643.4b>
98. Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Состав и стандартизация спиртового экстракта *Viola uniflora* // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. 2013. № 1. С. 19.
  99. Токарева М.Г., Борисенко Е.В., Джавахян М.А., Чупарина Е.В., Вандышев В.В. Элементный состав растительной композиции экстракта сухого, полученного на ее основе, обладающего седативной активностью // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 62. № 4. С. 135.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-135>
  100. Остапко И.Н., Купенко Н.П. Элементный состав *Trifolium pratense* L. 'SKIF 1' // Промышленная ботаника. 2002. № 2. С. 66.
  101. Мартынов А.М., Чупарина Е.В., Даргаева Т.Д., Сайбель О.Л. Изучение фенольных соединений и элементного состава травы фиалки двуцветковой (*Viola biflora* L.) произрастающей в Восточной Сибири // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2009. № 4. С. 58.
  102. Бабыкина А.М., Анцупова Т.П., Чупарина Е.В., Айсуева Т.С. Элементный состав мака голостебельного (*Papaver nudicaule* L.) // Вестн. Вост.-Сиб. гос. технол. ун-та. 2011. № 2. С. 20.
  103. Мартынов А.М., Токарева М.Н., Чупарина Е.В. Фенольные соединения и элементный состав почек осины обыкновенной (*Populus tremula* L.) // Сиб. мед. журн. (Иркутск). 2011. Т. 105. № 6. С. 235.
  104. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // Химия растительного сырья. 2012. Т. 16. № 2. С. 51.
  105. Chuparina E.V., Azovsky M.G. Elemental analysis of aquatic plants by X-ray fluorescence // Anal. Lett. 2016. V. 49. № 12. P. 1963.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1126838>
  106. Казеева А.Р., Пупыкина К.А., Денисова С.Г., Реут А.А., Шуганов З.Х. Сравнительное фитохимическое исследование травы, корневищ и корней *Sanguisorba officinalis* L. в Республике Башкортостан // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Биол. 2019. № 4. С. 376.
  107. Хасанова С.Р., Кудашкина Н.В., Трофимова С.В., Файзуллина Р.Р., Булгаков Т.В., Грицаенко Д.И., Шакирова Ф.А. Исследование аминокислотно-го состава некоторых дикорастущих растений из флоры Республики Башкортостан // Баш. хим. журн. 2013. Т. 20. № 1. С. 108.
  108. Игнатова Е.В., Алмазова М.С. Оценка экологической чистоты сырья каштана посевного / Сборник статей по материалам Всероссийской науч.-практ. конф "Лесной и химический комплексы – проблемы и решения". Т. I. Красноярск. 09 декабря 2016. С. 220.
  109. Сулейманова Ф.Ш., Нестерова О.В., Аверцева И.Н., Решетняк В.Ю. Определение элементного состава золотарника канадского (*Solidago canadensis* L.) и золотарника карликового (*Solidago pana* Nitt.) с использованием РФА-ЭД // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 2. С. 82.
  110. Лыу В.Х., Маслов О.Д., Густова М.В., Чинь Т.Т.М., Фунг К.Н.Х. Определение распределения микроэлементов по компонентам растительных экосистем // Письма в журнал "Физика элементарных частиц и атомного ядра". 2011. Т. 8. № 4. С. 690. (Hung L.V., Maslov O.D., Gustova M.V., Trinh T.T.M., Phung K.N.H. Determination of microelement distribution in different components of soil-plant systems // Phys. Part. Nucl. Lett. 2011. V. 8. P. 412.)  
<https://doi.org/10.1134/S154747711104011X>
  111. Земнухова Л.А., Скиба Е.А., Будаева В.В., Панасенко А.Е., Полякова Н.В. Состав неорганических компонентов шелухи овса и продуктов ее химической и ферментативной трансформации // Журн. прикл. хим. 2018. Т. 91. № 2. С. 217. (Zemnukhova L.A., Skiba E.A., Budaeva V.V., Panasenکو A.E., Polyakova N.V. Composition of inorganic components of oat husks and products of their chemical and enzymatic transformation // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 230.)  
<https://doi.org/10.1134/S1070427218020106>
  112. Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Самохина Д.А. Неорганические компоненты стеблей подсолнечника // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол. 2023. Т. 13. № 2. С. 220.  
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-220-227>
  113. Туна Б., Успенская Е.В. Особенности определения дисперсности извлечений и микроэлементного состава в растительном сырье дерезы обыкновенной // Медико-фармацевтический журнал "Пульс". 2022. Т. 24. № 6. С. 84.  
<https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2022-24-6-84-88>
  114. Шихова Н.С., Бурундукова О.Л., Бутовец Г.Н., Зарубина Н.В., Полякова Н.В. Особенности элементного состава листьев *Panax ginseng* (Araliaceae) в природных популяциях Приморского края // Растительные ресурсы. 2020. Т. 56. № 3. С. 257.  
<https://doi.org/10.31857/S0033994620030073>
  115. Костыгина М.Н., Сыроешкин А.В., Максимова Т.В., Плетнева Т.В. Определение содержания

- цинка в биологически активной добавке методом рентгенофлуоресцентного анализа // Здоровье и образование в XXI веке. 2017. Т. 19. № 7. С. 156.
116. Хадарцев А.А., Сухих Г.Т., Платонов В.В., Дунаева И.В., Волочаева М.В. Химический состав золотарника лекарственного (золотая розга — *Solidato virgaurea (canadensis)*, семейство розоцветных) // Вестник новых медицинских технологий. 2019. Т. 26. № 3. С. 43.  
<https://doi.org/10.24411/1609-2163-2019-16358>
117. Огобоева Д.Д., Нагорнов И.А., Левицкая О.В., Максимова Т.В., Успенская Е. В., Плетенева Т.В., Сыроешкин А.В. Эссенциальные элементы в лекарственном растительном сырье и настояках — сравнительный анализ // Вестн. ВГ У. Сер. Химия, Биол., Фармация. 2023. № 3. С. 77.
118. Морозова М.А., Марухленко А.В., Максимова Т.В., Ньямбосе Дж. Многомерный анализ спектров рентгеновской флуоресценции как возможный подход для сравнительного изучения элементного состава плодов и семян *Mangifera indica*, *Actinidia deliciosa*, *Nigella* sp. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2022. Т. 25. № 4. С. 10.  
<https://doi.org/10.29296/25877313-2022-04-02>
119. Нестерова Н.В., Самылина И.А., Кондрашев С.В. Сравнительный анализ микроэлементного состава яблони лесной и домашней методом рентгенофлуоресцентного анализа // Здоровье и образование в XXI веке. 2019. Т. 21. № 1. С. 80.  
<https://doi.org/10.26787/nydha-2226-7425-2019-21-1-80-85160>
120. Левунин С.Л., Галузин Д.Д., Ромадова С.И., Чанкина О.В., Куценогий К.П. Определение тяжелых металлов в биоматериалах методом рентгенофлуоресцентного анализа // Вопросы радиационной безопасности. 2012. № 3 (67). С. 24.
121. Висков И.А. О возможностях применения метода рентгенофлуоресцентного анализа в биоэкологических исследованиях // Вестн. молодых ученых и специалистов Самарского ун-та. 2022. № 1 (20). С. 6.
122. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. Состояние и проблемы рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 3. С. 211.
123. Klockenkämper R., von Bohlen A. Total- Reflection X- Ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 519 p.
124. Павлов В.Е., Храмова Е.П., Хвостов И.В., Ковальская Г.А., Куценогий К.П., Чайкина О.В., Ковалевская Г.А. Обобщенная модель распространенности ряда химических элементов в *Pentaphylloides fruticosa* // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 162.
125. Загурская Ю.В., Чанкина О.В. Макро- и микроэлементный состав листьев некоторых видов семейства *Boraginaceae* // Растительные ресурсы. 2010. Т. 46. № 4. С. 134.
126. Храмова Е.П., Чанкина О.В., Андышева Е.В., Ракшун Я.В., Сороколетов Д.С. Элементный состав видов рода *Pentaphylloides (Rosaceae)* Дальнего Востока // Изв. РА Н. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 1. С. 77. (Khramova E.P., Chankina O.V., Andysheva E.V., Rakshun Ya. V., Sorokoletov D.S. Elemental composition of species of the genus *Pentaphylloides (Rosaceae)* in the Russian Far East // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. P. 68.)  
<https://doi.org/10.7868/S0367676515010172>
127. Боярских И.Г., Сысо А.И., Чанкина О.В. Применение метода РФАСИ для изучения зависимости между содержаниями химических элементов и биологически активными фенольными соединениями жимолости синей // Сиб. физ. журн. 2019. Т. 14. № 3. С. 76.  
<https://doi.org/10.25205/2541-9447-2019-14-3-76-85>
128. Лобанова И.Е., Чанкина О.В. Элементный состав *Lathyrus vernus (Fabaceae)* // Растительный мир Азиатской России. 2012. № 2(10). С. 56.
129. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // Spectrochim. Acta B. 2007. V. 62. № 7. P. 567.  
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.04.019>
130. Трунова В.А., Зверева В.В. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения: объекты исследования // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57. № 7. С. 1401. (Trunova V.A., Zvereva V.V. X-ray fluorescent analysis using synchrotron radiation: subjects of research // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1327.)  
<https://doi.org/10.15372/JSC20160705>
131. Кузьмин О.В., Чайкина Э.В., Гранкина В.П. Макро-и микроэлементный состав некоторых видов *Aconitum (Ranunculaceae)* Юго-восточного Казахстана // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42. № 2. С. 78.
132. Храмова Е.П., Куценогий К.П., Чанкина О.В. Макро-и микроэлементный состав *Pentaphylloides fruticosa (Rosaceae)* в условиях техногенного загрязнения в г. Новосибирске // Растительные ресурсы. 2007. Т. 43. № 1. С. 102.
133. Храмова Е.П., Чанкина О.В., Куценогий К.П. Использование метода РФАСИ в хемотаксономических исследованиях сибирских видов *Pentaphylloides* HIL L. // Изв. РА Н. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 198. (Khramova E.P., Chankina O.V., Koutzenogii K.P. Using synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis in a chemotaxonomic study of some Siberian species of the genus *Pentaphylloides* hill // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. P. 176.)  
<https://doi.org/10.7868/S0367676513020142>
134. Скуридин Г.М., Чанкина О.В., Легкодымов А.А., Багинская Н.В., Куценогий К.П. Поглощение химических элементов корой сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi) //

- Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 1. С. 71. (*Skuridin G.M., Chankina O.V., Legkodymov A.A., Baginskaya N.V., Koutsenogii K.P.* Accumulation of biogenic chemical microelements in the bark of Siberian buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi) // Chem. Sustain. Dev. 2015. V. 23. № 1. P. 71.)
135. Седельникова Л.Л., Чанкина О.В. Элементный состав вегетативных органов сортов Regal Air и Speak to me *Heimerocallis hybrida* // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 245. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014612>
136. Скуридин Г.М., Чанкина О.В., Легкодымов А.А., Багинская Н.В., Куценогий К.П. Поглощение химических элементов корнями сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi) // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. С. 653. (*Skuridin G.M., Chankina O.V., Legkodymov A.A., Baginskaya N.V., Koutsenogii K.P.* Absorption of chemical elements by the Siberian sea-buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi) roots // Chem. Sustain. Dev. 2016. № 5. P. 653.) <https://doi.org/10.15372/KhUR20160509>
137. Боярских И.Г., Чанкина О.В., Сысо А.И., Васильев В.Г. Тренды содержания химических элементов в листьях *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) в связи с их вторичным метаболизмом в природных популяциях горного Алтая // Изв. РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79. №1. С. 106. (*Boyarskikh I.G., Chankina O.V., Syso A.I., Vasiliev V.G.* Trends in the content of chemical elements in leaves of *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) in connection with their secondary metabolism in the natural populations of the Altai mountains // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 1. P. 94.) <https://doi.org/10.7868/S0367676515010081>
138. Храмова Е.П., Чанкина О.В., Куценогий К.П. Использование РФАСИ в ботанических исследованиях // Поверхность. Рентген. синхротрон. исслед. 2010. № 8. С. 75. (*Khramova E.P., Chankina O.V., Kutsenogii K.P.* Application of X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation in botanic studies // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. P. 687.) <https://doi.org/10.1134/S1027451010040282>
139. Толоконников И.А. Высокочувствительный энергодисперсионный анализатор элементного состава вещества “РеСПЕКТ-100” // Атомная энергия. 1998. Т. 85. № 3. С. 247.
140. Гоулдстейн Дж., Ньюберри Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 348 с. (*Goldstein J., Newbury D.E., Echlin P., Joy D., Fiori Ch., Lifshin E.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: Springer NY, 1981. 673 p.)
141. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера “растения” в коллекции ИГХ СО РАН // Эталон. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 3. С. 45. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>

## APPLICATION OF X-RAY SPECTRAL ANALYSIS IN RUSSIA TO STUDY THE CHEMICAL COMPOSITION OF MEDICAL PLANTS

E. V. Chuparina<sup>a, \*</sup>, A. G. Revenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*

<sup>b</sup>*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*

\*E-mail: [ichup@igc.irk.ru](mailto:ichup@igc.irk.ru)

**Abstract.** The use of X-ray spectral analysis in determining the elemental composition of medicinal plants have been considered. The review mainly presents works by Russian authors published in Russian journals and collections over the past 20 years. When determining the contents of macro- and microelements in medical plants, the authors utilize X-ray fluorescence spectrometry (XRF) with wavelength dispersion (WDXRF), with energy dispersion (EDXRF), synchrotron radiation XRF (SRXRF), total reflection XRF (TXRF), electron probe microanalysis and scanning electron microscopy. The simultaneous determination of macro- and microelements, a non-destructive sample preparation procedure and acceptable time and reagent expenses make XRF attractive in the identification and control of the chemical composition of plants, in particular, those used in medical practice. Most of the published works contain information on the sample preparation and measurement procedures, metrological estimates are given and the results obtained are discussed. However, there is no methodological information in some publications. There are typos in the presentation of analytical data.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, medicinal plants, elemental composition.