

УДК 546.422.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и Pb в ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Е.В. Чупарина¹, Т.С. Айсуева¹, О.И. Жапова², Т.П. Анцупова²

¹Институт геохимии СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
lchup@igc.irk.ru

²Восточно-Сибирский государственный технологический университет,
670041, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В,
juliaju@mail.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2006 г.

Для определения содержания элементов Ca, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Br, Sr, Ba и Pb в лекарственном растении красоднев малый (*Hemerocallis minor Miller*) и в почвах, на которых оно произрастало, применен метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В работе описаны методики определения выше указанных элементов в почвах и растениях, которые позволяют анализировать образцы без разрушения их основы химическим и термическим воздействием. Приведены метрологические характеристики методик. С помощью полученных результатов показаны особенности распределения элементов в разных частях растения (корневище, стебле, листьях, цветках), изучено влияние времени и места отбора проб на изменение их содержаний. Установлено, что концентрации элементов в почвенных образцах, а также в листьях и цветках красоднева, которые используются непосредственно для приготовления настоек и отваров, ниже токсичного уровня.

Чупарина Елена Владимировна – научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа, кандидат химических наук.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, растительные и биологические материалы.

Автор 50 публикаций.

Айсуева Татьяна Санжаевна - научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа, кандидат химических наук.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, почвы.

Автор 40 публикаций.

Жапова Оксана Ивановна – учитель биологии Цаган-Челутайской средней школы Могойтуйского района Читинской области, кандидат биологических наук.

Область научных интересов: экология растений, фитохимия.

Автор 10 публикаций.

Анцупова Татьяна Петровна – профессор кафедры неорганической и аналитической химии Восточно-Сибирского

государственного технологического университета, доктор биологических наук.

Область научных интересов: лекарственные и перспективные для медицины растения Забайкалья: экология, фитохимия.

Автор более 100 публикаций.

Введение

При изучении лекарственных растений внимание исследователей чаще всего привлекают органические соединения, которые вызывают необходимый терапевтический эффект. Однако, перед тем как использовать любое растение в лечебных целях, необходима как можно более полная информация об элементном составе исходного сырья. Химические элементы, участвуя в физиологических процессах, являются эссенциальными при определенных уровнях концентраций [1]. Дефицит их содержания также пагубен для нормальной жизнедеятельности, как и избыток, приводящий к интоксикации. Поэтому аналитические данные о содержании элементов важны как для отбраковки растений с токсичными концентрациями при изготовлении лекарств, так и для создания препаратов-корректоров элемент дефицитных состояний человека. Особое внимание уделяется контролю металлов, представляющих опасность загрязнения окружающей среды с точки зрения ярко выраженных токсичных свойств: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb и других [2-4].

Надежным аналитическим инструментарием определения вышеупомянутых элементов в растительных материалах является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [5-9]. РФА - многоэлементный, экспрессный метод, один из немногих, которые позволяют анализировать образец без его деструкции химическим или термическим воздействием. Достоинствами метода являются также хорошая воспроизводимость и достаточная чувствительность определений.

Растение красоднев малый (*Hemerocallis minor Miller*), именуемый чаще желтая лилия или лилейник применяют в практической медицине. Отвары и настои цветков и листьев красоднева используют в качестве тонизирующих, сердечных и ранозаживляющих средств, а также при заболеваниях печени и пищеварительной системы [10, 11]. Авторы показали, что, именно препараты из органических составляющих *Hemerocallis minor Miller* – флавоноидов кверцетина и рутина, следует использовать в медицинской практике. Каковы при этом уровни содержания элементов в лекарственном сырье и не являются ли они токсичными? – ответы на данные вопросы получены не были.

Цель исследования – использовать рентгенофлуоресцентный метод анализа для определения содержаний металлов Са, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и Pb в разных частях красоднева (цветках, листьях, стебле, корневище), а также в почвах, на которых растение произрастало. Изучение распределения химических элементов в системе почва-растение представляется важным моментом, поскольку концентрации элементов в растениях часто проявляют положительную корреляцию с концентрациями их в почвах [3].

Материалы

Части красоднева отбирали в 2002-2003 гг. с середины июня до конца июля. На анализ растение поступало в виде высушенного на воздухе, крупно измельченного материала, рассортированного по отдельным частям: корневище, стебель, листья, цветки. Почвенные пробы представляли собой усредненные образцы для каждого участка площадью 100х100 м².

Сбор растительных и почвенных образцов проводился на четырех площадках (пл. 1-4): в местности Цаган-Челутай Могойтуйского района Агинского Бурятского автономного округа (пл. 1-3) и на территории Бурятии в Курумканском районе (пл. 4). Пробная площадка 1 располагалась в межгорной долине пади Зун-Аса, образованной двумя склоновыми поверхностями северной и южной экспозиции. Площадка 2 - на склоне северной экспозиции и площадка 3 - на склоне западной экспозиции, где несколько лет назад произошел пожар. В 10-15 км от этих площадок находится железная дорога, а в непосредственной близости от пл. 1 - известковый завод (7 км). Сбор растительного сырья с пл. 4 проводили в пойме реки Баргузин на осоковых болотах. Участок относится к сельскохозяйственной зоне, он расположен вдали от источников промышленного производства, в окружении заповедных территорий.

Методика РФА растительных образцов

Измерение интенсивностей аналитических линий элементов Ca, Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb проводили на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS). Рентгеновская трубка с Rh-анодом, угол падения первичного излучения – 63 °, отбора флуоресцентного – 45 °. Ускоряющее напряжение – 50 кВ, время набора импульсов – от 10 до 100 с в зависимости от элемента. В качестве кристалла-анализатора использован LiF 200, для регистрации интенсивности излучения при определении элементов от Ca до Fe и Ba – проточный пропорциональный счетчик, для элементов от Ni до Pb – сцинтилляционный детектор. Внутривлабораторная прецизионность результатов анализа характеризовалась коэффициентами вариации, % отн.: для Fe-1,0; Ca, Sr -1,5; для Mn и Zn – 2,3; Cu – 3; Ni и Ba – 7 и для Cr, Ti, Pb – 10-30.

Масса отдельных частей растения, поступающих на анализ, была ограниченной (немногим более 1 г). По предварительным расчетам величина навески должна составлять 1,5-10 г, чтобы обеспечить насыщенные слои при определении элементов от Fe до Sr в растениях. В случае меньшей массы для K α -линий элементов с атомным номером выше 25 (Mn) излучающие слои будут являться “промежуточными” или “ненасыщенными” [12], а в суммарной погрешности их определения будет присутствовать составляющая, обусловленная неопределенностью толщины излучающего слоя. Для того чтобы исключить влияние данного фактора на результаты, необходимо соблюдать постоянство поверхностной плотности, контролируя массу материала при приготовлении излучателей.

С этой целью, из измельченного порошка брали навеску 1 г, и при усилии 16 тонн прессовали таблетку-излучатель на подложке из борной кислоты. Используемые для контроля правильности и градуировки методики стандартные образцы (СО) готовили таким же способом.

Для построения калибровочной зависимости использовали Государственные СО [13] состава клубней картофеля СБМК-02, злаковой травосмеси СБМТ-02, зерен пшеницы СБМП-02 и китайские СО [14] состава веток кустарника GSV-2, веток и листьев тополя GSV-3, листья чая GSV-4. Значения пределов обнаружения рассчитывали по 3- σ критерию с помощью стандартных образцов с малым содержанием элемента [15]. При оценке стандартного отклонения, характеризующего воспроизводимость измерения интенсивности фонового сигнала, использовали измеренную рядом с аналитическим пиком интенсивность. В табл. 1 приведены величины пределов обнаружения. Значения варьируют, мкг/г, от десятых долей (Ni, Cu, Zn, Mn) до 1,5 - 4 (Ca, Cr, Fe, Sr, Cr, Ti, Ba, Pb).

Таблица 1

Значения метрологических характеристик методики рентгенофлуоресцентного определения элементов в растениях на спектрометре S4 Pioneer

Элемент	Предел обнаружения, C _{0,997} , мкг/г	Оценка правильности			
		INCT-MPH2		GSV-1	
		C атт., мкг/г	C РФА, мкг/г	C атт., мкг/г	C РФА, мкг/г
Ca	2	10800 ± 700	11100 ± 100	22200 ± 200	22300 ± 300
Ti	3,4	(34)	39	95 ± 13	89 ± 3
Cr	2,6	1,69 ± 0,13	< C _{0,997}	-	-
Mn	0,8	191 ± 12	186 ± 4,5	58 ± 3	51 ± 6
Fe	1,5	(460)	493	1020 ± 40	970 ± 20
Ni	0,3	1,57 ± 0,16	1,6 ± 0,2	1,7	1,5 ± 0,2
Cu	0,4	7,77 ± 0,53	7,8 ± 0,2	5,2 ± 0,3	4,8 ± 0,3
Zn	0,4	33,5 ± 2,1	34,7 ± 0,6	20,6 ± 1,0	21,9 ± 0,8
Sr	1,7	37,6 ± 2,7	40,4 ± 1,5	345 ± 7	344 ± 3
Ba	4,0	32,5 ± 2,5	28,0 ± 4,2	19 ± 2	15,3 ± 1,8
Pb	3,0	2, 2 ± 0,2	<3,0	7,1 ± 0,7	6,4 ± 1,1

В качестве контрольных образцов при оценке правильности методики выбрали польский СО состава травосмеси INCT-MPH-2 [16] и китайский СО состава листьев кустарника GSV-1. В табл. 1 даны результаты РФА стандартных образцов и аттестованные содержания элементов в них. Из таблицы видно, что данные РФА не содержат систематических погрешностей.

Методика РФА почвенных образцов

Подготовка почвенных образцов заключалась в прессовании таблеток диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты при усилии 12 т. Перед прессованием материал просушивали при 105 °С и измельчали до размера частиц менее 100 мкм. На спектрометрах VRA-30 (Ag-анод, 50 кВ, 20 mA) и S4 Pioneer фирмы Bruker (Rh-анод, 50 кВ, 40 mA) измеряли интенсивности K α -линий Sr, Ca, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn и FeK β -, BaL α - и PbL β -линий. Построение градуировочных графиков и оценку правильности выполняли с привлечением ГСО почв: СП-1, 2 и 3, СКР-1, СЧТ-1, ССК-1, СДПС-1; донных осадков СДО-1, 2 и 3, БИЛ-1 и2; илов СГХ-1,3 и 5; рыхлых отложений СГХМ-1,2,3 и 4, а также СО почв серии GSS (Китай) [17] и СО осадков серии GSJ (Япония) [18].

При определении концентрации Sr использовали сочетание способов стандарта-фона и линейной множественной регрессии (VRA-30), учитывающее влияние элементов матрицы [12]. Содержание Ca, Ti, Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb и Ba рассчитывали с помощью процедуры α -коррекции, имеющейся в программном обеспечении спектрометра S4 Pioneer (Bruker, AXS). Величины относительного стандартного отклонения, характеризующего внутрилабораторную прецизионность определения элементов, составили, % отн.: Ca – 0,1; Fe – 0,2; Ti – 0,3; Mn – 0,6; Cr – 3,6; Ni – 8,6; Cu – 7,7; Zn – 5,7; Sr – 6,2; Ba – 0,9; Pb – 8,2. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3 σ критерию, при заданной статистике счета составили, мкг/г: для Ni, Cu, Zn, Sr – 1, Cr – 2, Pb – 1,6, Ba – 5, Ca, Fe, Mn и Ti – 30. В табл. 2 сравниваются результаты рентгенофлуоресцентного определения элементов и аттестованные значения концентраций в СО состава почв, использованных для контроля правильности методики, СЧТ-1 и GSS-1. Из таблицы видно, что в результатах РФА систематические погрешности отсутствуют.

Таблица 2

Оценка правильности методики РФА почв

Элемент	Концентрация элемента в СО состава, %			
	СЧТ-1		GSS-1	
	C _{атт}	C _{рФА}	C _{атт}	C _{рФА}
CaO	1,60 ± 0,05	1,64 ± 0,04	1,72 ± 0,08	1,76 ± 0,09
Fe ₂ O ₃ общ	3,48 ± 0,006	3,54 ± 0,02	5,19 ± 0,04	5,20 ± 0,04
TiO ₂	0,740 ± 0,030	0,72 1 ± 0,024	0,805 ± 0,011	0,807 ± 0,020
MnO	0,079 ± 0,002	0,081 ± 0,002	0,227 ± 0,003	0,227 ± 0,005
Cr	0,0083 ± 0,0006	0,0079 ± 0,0007	0,0062 ± 0,00016	0,0066 ± 0,0004
Ni	0,0032 ± 0,0004	0,0033 ± 0,0004	0,00204 ± 0,00006	0,0024 ± 0,0003
Cu	0,0025 ± 0,0002	0,0026 ± 0,0003	0,0021 ± 0,00006	0,0020 ± 0,0002
Zn	0,0056 ± 0,0005	0,0060 ± 0,0007	0,0680 ± 0,0011	0,0649 ± 0,0023
Sr	0,0110 ± 0,0030	0,0107 ± 0,0002	0,0155 ± 0,0003	0,0159 ± 0,0003
Ba	0,050 ± 0,008	0,0445 ± 0,0011	0,0590 ± 0,0015	0,0591 ± 0,0021
Pb	0,0018 ± 0,0001	0,0019 ± 0,0002	0,0098 ± 0,0003	0,0100 ± 0,0002

Обсуждение результатов РФА

В табл. 3 приведены средние концентрации элементов в почвах для исследуемых мест отбора проб, а также значения предельно допустимых концентраций элементов (ПДК) в почвах и их кларковые содержания. Последние даны как ориентировочная оценка нижнего уровня содержания элементов в почвах. Внимание исследователей уделяется выявлению отклонений не только от верхнего (ПДК), но и от нижнего (порогового) уровня, поскольку как избыточная, так и недостаточная концентрация тех или иных элементов в природных средах приводит к нарушению их нормального состояния [3, 19].

При сравнении данных табл. 3 видно, что содержания определяемых элементов в почвах не превосходят значений ПДК, и могут быть отнесены к фоновым. Сопоставление же с кларками показывает, что для всех исследуемых площадок концентрации Ba, Zn и Pb выше; Ca, Fe и Cu – на уровне, а Ti, Mn, Cr, Ni и Sr – ниже кларковых содержаний. Поскольку наблюдаемые тенденции получены для всех площадок, то мы предполагаем, что это является характерной особенностью почв рассматриваемого региона, тем более что при сравнении площадок между собой, они незначительно различаются уровнями концентраций. Содержание Ca, при этом, в образцах почв, отобранных вблизи известкового завода (пл. 1-3) выше, чем в образцах из сельскохозяйственной зоны (пл. 4).

В табл. 4 представлена информация по содержанию элементов в разных органах Красоднева, собранного на площадках 3 и 4 в июле 2002 г. Как видно из таблицы, по сравнению с другими органами более высокие концентрации элементов, наблюдаются в корневище красоднева. Корень останавливает избыточное поступление в верхние органы таких элементов, как Ti, Cr, Cu и Sr, являющихся опасными для растения при высоких концентрациях. Следует отметить, что наименьшие значения концентраций в корне отмечаются для сельскохозяйственной зоны (пл. 4).

Таблица 3

Средние содержания элементов в почвах исследуемых участков

Характеристика		Ca, %	Ti, %	Mn, %	Fe, %	Cr, мкг/ г	Ni, мкг/г	Cu, мкг/г	Zn, мкг/г	Sr, мкг/г	Ba, мкг/г	Pb, мкг/г
Место отбора	пл. 1	1,46	0,36	0,070	2,29	56	31	19	64	216	609	22
	пл. 2	1,27	0,36	0,078	2,12	51	29	15	53	192	600	23
	пл. 3	1,28	0,34	0,065	1,98	45	25	18	53	194	580	20
	пл. 4	1,11	0,32	0,069	2,25	45	23	19	73	198	650	26
ПДК [2,19-21]		-	-	0,15- 0,3	-	100	20- 80*	33-132	65- 220	-	-	32-130*
Кларк [19]		0,58-2,0	0,4- 0,5	0,085	2,0- 4,0	200	40	20	50	300	430-530	10

Примечание: * - приведены значения ОДК – ориентировочно допустимых концентраций химических элементов в почве [21]; прочерк “-” означает, что данные в указанных литературных источниках отсутствуют.

Таблица 4

Распределение химических элементов между органами красоднева малого

Элемент	Место отбора	Концентрация элемента				С _{твб.}
		Корневище	Стебель	Листья	Цветки	
Ca, %	пл.3	3,6	0,24	0,89	0,44	-
	пл.4	1,96	0,33	0,87	0,45	
	пл.3	0,108	0,011	0,009	0,023	
Fe, %	пл.4	0,094	0,004	0,013	0,019	50-200
	пл.3	82	6	7	30	
Ti, мкг/г	пл.4	48	3,1	5	16	5-30
	пл.3	5,5	<2,6	3,4	3	
Cr, мкг/г	пл.4	3,8	<2,6	4	<2,6	300-500
	пл.3	48	18	56	46	
Mn, мкг/г	пл.4	38	10	29	22	> 5
	пл.3	6	6	2	6	
Ni, мкг/г	пл.4	12	2	1	3	20-100
	пл.3	32	6	6	8	
Cu, мкг/г	пл.4	17	26	8	48	100-400
	пл.3	41	22	28	41	
Zn, мкг/г	пл.4	24	28	39	59	-
	пл.3	215	26	75	29	
Sr, мкг/г	пл.4	130	31	92	42	> 500
	пл.3	61,5	36	74	15	
Ba, мкг/г	пл.4	37	22	55	9	30-300
	пл.3	< 3	< 3	< 3	< 3	

Pb, мкг/г пл.4 < 3 < 3 < 3 < 3

Примечание: $C_{изб}$ - избыточная или токсичная концентрация в тканях листьев для “недифференцированного по ботаническим таксонам материала растительного вещества” [2-4, 20, 22, 23]; прочерк “-” означает, что данные в указанных литературных источниках отсутствуют.

Стебель является “проводящим каналом”, по которому элементы поступают в листья и цветки, в стебле выявились наиболее низкие концентрации Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Sr и Ba по сравнению с другими органами. В листьях и цветках красоднева элементы распределены следующим образом. В листьях - более высокие концентрации Ca, Mn, Sr и Ba по сравнению с цветками и стеблем. В цветках преобладают Fe, Ti, Ni, Cu и Zn, которые, вероятно, являются жизненно необходимыми для изучаемого растения. Данные для Pb не обсуждаются, так как содержание его во всех растительных образцах ниже предела обнаружения. В таблице также приведены избыточные или токсичные концентрации для разных видов растительности [2-4, 20, 22, 23]. Как видно, для всех рассматриваемых элементов полученные значения ниже избыточных и относятся к нормальному уровню.

На рис. 1 в качестве примера даны распределения концентраций Ti и Zn, Sr и Ba между органами красоднева.

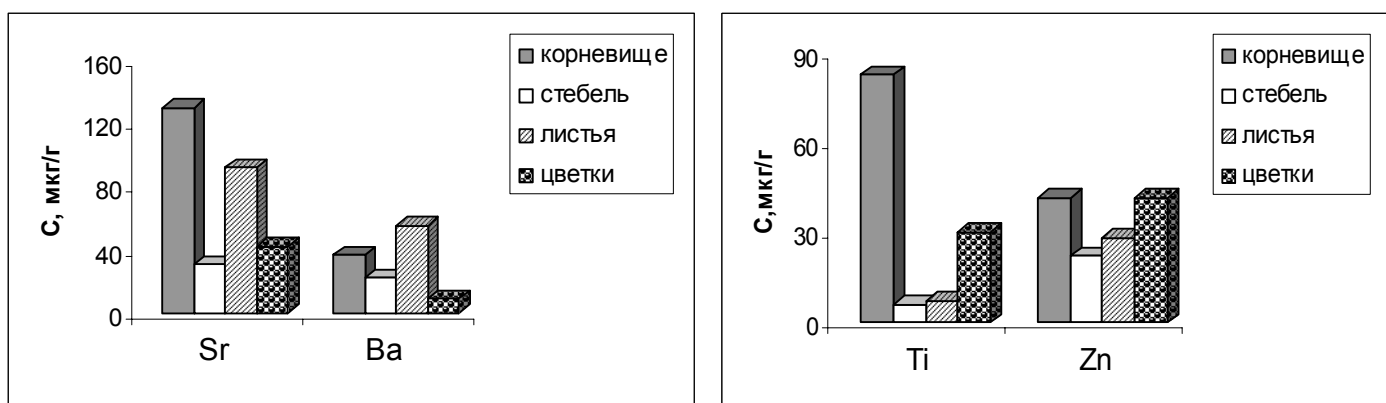


Рис. 1. Примеры распределения химических элементов между органами красоднева малого

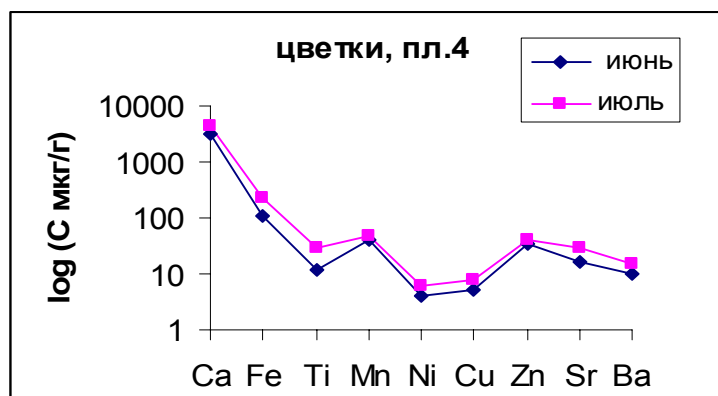


Рис. 2. Распределение элементов в цветках красоднева в зависимости от фазы вегетации

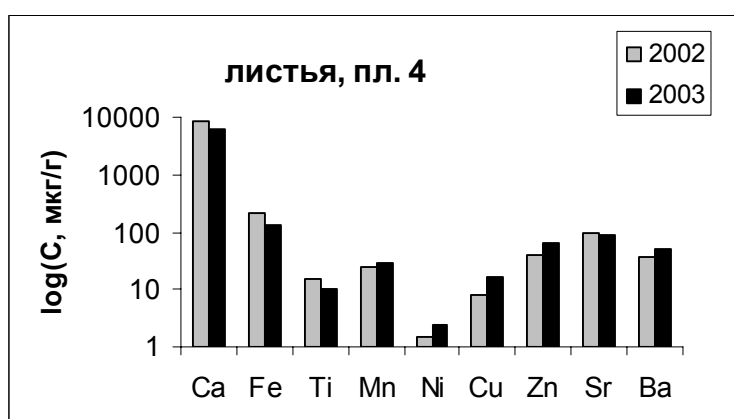


Рис. 3. Распределение элементов в листьях по годам

Рис. 2-4 демонстрируют влияние времени и места отбора проб на содержания элементов в разных органах растения. В цветках (рис.2) со временем при переходе от одной фазы вегетации (июнь 2002 г) к другой (июль 2002 г) происходит накопление всех рассматриваемых элементов, вероятно, для того, чтобы обеспечить запас минеральных веществ на репродуктивный период. Некоторые элементы (Fe, Ti, Sr) накапливаются более интенсивно, они увеличивают свои концентрации в 2-3 раза в течение этого периода. Содержания остальных элементов возрастают в 1,1-1,5 раза.

Если проследить изменения содержания элементов в листьях по годам (рис.3), можно отметить, что по сравнению с 2002 годом в 2003 году содержания Mn, Ni, Cu, Zn, Ba увеличились, а Ca, Fe, Ti, Sr уменьшились. Такие вариации концентраций, по-нашему мнению, связаны с изменениями суммарного количества осадков и температуры воздуха. Так в июне-июле 2003 года было более жарко и менее влажно, чем в этот период 2002 года. Вышеперечисленные металлы способны удерживать молекулы воды в виде гидратированных соединений, сохраняя, таким образом, запасы влаги в организме, и потребность растения в этих элементах возрастает в жаркий период. Рисунок 4 отражает распределение элементов в листьях и корневище, собранных с исследуемых площадок. В листьях их содержания варьируют незначительно в зависимости от места произрастания, поскольку основным источником поступления элементов в листья является воздушная среда [3]. В корневище растения, собранного с пл. 3, содержания всех элементов выше, по сравнению с пл. 4, что согласуется с ранее сделанными выводами для почв.

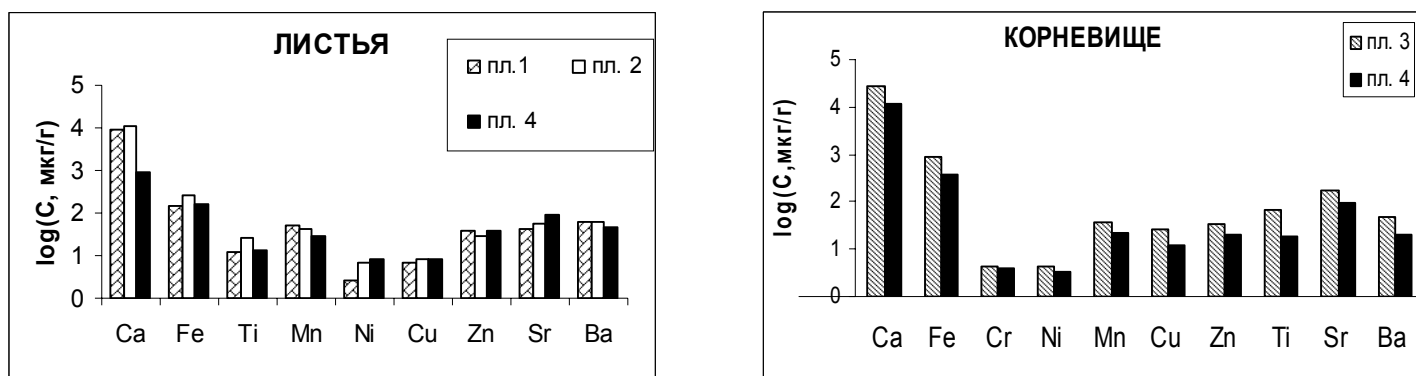


Рис. 4. Распределение элементов в листьях и корневище красоднева в зависимости от места пробоотбора

Заключение

Перед тем как использовать какое-либо растение в лечебных целях, необходим аналитический контроль элементного состава растительного сырья. В качестве инструментария такого контроля вполне пригоден метод рентгенофлуоресцентного анализа. В нашей работе описана методика определения элементов Ca, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Sr, Ba и Pb в образцах растений и почв без разрушения их основы химическим и термическим воздействием и сохранением исходного состояния вещества. Оценены метрологические характеристики методики (внутрилабораторная прецизионность, правильность и чувствительность определений). С помощью данной методики были проанализированы образцы лекарственного растения красоднева малого (*Hemerocallis minor Miller*) и почв, на которых оно произрастало.

По результатам РФА было установлено распределение химических элементов в разных частях красоднева (корневище, стебле, листьях, цветках), изучено влияние времени отбора проб и места произрастания на изменение содержания элементов. Показано, что приведенные концентрации элементов в почвенных образцах, а также в листьях и цветках красоднева, которые используются непосредственно для приготовления настоев и отваров, ниже токсичного уровня.

Авторы выражают благодарность профессору Иркутского госуниверситета, засл. деятелю науки РФ, доктору технических наук Смагуновой А.Н. и зав. лабораторией рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН доктору технических наук Финкельштейну А.Л. за полезные советы при обсуждении и рецензировании статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Markert В. The biological system of the elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes) // The science of the total environment. 1994. V. 155. P. 221-228.
2. Ильин В.Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В.Б. Ильин, А.И. Сысо. Новосибирск: из-во СО РАН, 2001. 229 с.
3. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Кабата-Пендиас. М.: Мир, 1989. 439 с.
4. Церлинг В.В. Агрохимические основы диагностики питания сельскохозяйственных культур. М.: Наука. 1978. 216 с.
5. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
6. Чупарина Е.В. Состояние и проблемы рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов / Е.В. Чупарина, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, №3. С. 211-226.
7. Queralt I. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques / I. Queralt, M. Ovejero, M.L. Carvalho, A.F. Marques, J.M. Labrés // X-ray Spectrometry. 2005. V. 34, № 3. P. 213-217.
8. Salvador Marcos J. Quality control of commercial tea by x-ray fluorescence / Marcos J. Salvador, Guido N. Lopes, Virgílio F. Nascimento Filho, Orghêda L. A. D. Zucchi // X-ray Spectrometry. 2002. V. 31, № 2. P. 141-144.
9. López de Ruiz Rosa E. Different analytical methodologies for the preconcentration and determination of trace chromium by XRF in medicinal herbs with effects on metabolism / Rosa E. López de Ruiz, Roberto A. Olsina, Adriana N. Masi // X-ray Spectrometry. 2002. V. 31, № 2. P. 150-153.
10. Жапова О.И. К проблеме исследования флавоноидосодержащих растений на территории Восточного Забайкалья / О.И. Жапова, Т.П. Анцупова, А.В. Кулырова // Материалы науч.-практ. Конференции, посвящ. 70-летию БГСХА, г. Улан-Удэ, 2001. С. 113-116.
11. Жапова О.И. Красоднев малый как перспективное лекарственное растение // Материалы междунар. Конференции “Научное обеспечение устойчивого развития АПК Восточного Забайкалья”, Чита, 2002, Т. 1. С. 105-107.
12. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: “Наука”. 1969. 336 с.
13. Н.В. Арнаутов, Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Методические рекомендации, Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987, 204.
14. Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1, 2, 3, 4 and GSH - 1), Langfang China: Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, 1990.
15. Смагунова А.Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе / А.Н. Смагунова, В.А. Козлов Иркутск: изд. ИГУ, 1990. 230 с.
16. Dybczynski R. Book of Abstracts of 7-th international conference on nuclear analytical methods in the life sciences / R. Dybczynski, B. Danko, K. Kulisa, E. Maleszewska, H. Polkowska-Motrenko, Z. Sameczynski, Z. Szopa. Antalya, Turkey, 16-21 June 2002, 57.
17. Xie X. Geochemical Standard Reference Samples GSD 9-12, GSS 1-8 and GSR 1-6 / X. Xie, M. Van, C. Wang, L. Li, H. Shen // Geostandards Newsletter. 1989. V. 13, Is.1. P. 83-179.
18. Govindaraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards // Geostandards Newsletter. 1994. V.18, Special Issue. P. 158.
19. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды, под редакцией Г.В. Полякова, Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 1996, 248.
20. Из книги: Проблемы экологии Архангельской области на рубеже веков: приоритеты, направления, стратегии. Монография / Под ред. проф. М.Шрага, член-корр. АЕН С.Сафина – Архангельск: Изд-во СМГУ, 2002. – Глава 8.

21. Орлов Д.С. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Могузова, Л.К. Садовникова, Т.А. Соколова М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
22. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 2.3.2.560-96. Госкомсанэпиднадзор России. М., 1997.
23. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Серия справочных изданий, под. Ред. Л.К. Исаева Санкт-Петербург, 1998, 857.

DETERMINATION OF METALLS Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb in MEDICINAL PLANTS USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

E.V. Chuparina, T.S. Aisueva, O.I. Zhapova, T.P. Antsupova

The X-ray fluorescence spectrometry (XRF) was applied to determine Ca, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb in day-lily minor (*Hemerocallis minor Miller*), a medicinal plant, and in soils on which it grows. The XRF was used owing for its high sensitivity and good reproducibility when macro and micro elements are determined in plants and soils. The article describes the techniques to determine the above-named elements in vegetation and soil. They allow analysis of samples without destruction their matrices by chemical reagents and temperature. The metrological performances of techniques are reported. The pattern of distribution of elements in different plant parts (rhizome, stalk, leaves and flowers) was determined. The effect of time and place of sampling on element concentration variations and the chemical composition of soils were investigated. The results obtained show that the element contents in leaves and flowers of *Hemerocallis minor Miller*, which are applied to produce the infusions and decoctions, as well as in soil samples are lower than toxic concentrations.