

## ■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47  
УДК 006.9:(543+53.089.6+581.192)

# СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ИНСТРУМЕНТ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ГЕОХИМИИ, ЭКОЛОГИИ, СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ФАРМАКОЛОГИИ

© И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова

ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИГХ СО РАН), г. Иркутск, Россия

ORCID: 0000-0001-6315-083X, e-mail: vasira@igc.irk.ru

ORCID: 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

Поступила в редакцию – 13 апреля 2021 г., после доработки – 12 мая 2021 г.

Принята к публикации – 30 мая 2021 г.

*В целях сохранения окружающей среды и её безопасности для населения нужна достоверная информация о химическом составе растений и разнообразной продукции из них. В связи с увеличением объемов трансграничной торговли растёт спрос на прослеживаемые результаты определения содержаний химических элементов в растениях, а не только белков, жиров, углеводов, пестицидов, влаги, витаминов и т. п., которые могут повлиять на качество жизни человека. Получение надежных измерений элементного состава сельскохозяйственных и дикорастущих растений, разнообразной продукции на их основе является актуальной, но сложной аналитической задачей. Стандартные образцы (СО) – общепризнанный инструмент обеспечения единства химических измерений – предназначены для аттестации (валидации) существующих и новых методов (методик) химического анализа, сертификационных исследований при разработке стандартных образцов и квалификационного тестирования лабораторий. В статье перечислены авторитетные производители референтных растительных материалов, в которых аттестованы содержания химических элементов. Оценено соотношение сертифицированных, референтных образцов растительной матрицы и образцов для контроля качества. Приведена классификация сертифицированных стандартных образцов на основании типа растительного материала, применяемого по их пищевому назначению. Показан вклад разных стран в разработку растительных СО. Возможность выбора растений для разработки новых СО обсуждается с двух точек зрения, а именно: системы пищевых составов (АОАС INTERNATIONAL) и парадигмы создания отпечатка пальца «Референтных растений» (B. Markert). На основании обобщения исследований, посвященных разработке и применению матричных стандартных образцов растительных материалов, составлен список наиболее важных требований к референтным материалам, обеспечивающим надежность и сопоставимость результатов химического анализа в сферах биологии, геохимии, экологии, сельского хозяйства, медицины, а также в междисциплинарных исследованиях.*

### Ссылка при цитировании:

Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 33–47. DOI:10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47

### For citation:

Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2): 33–47. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47 (In Russ.).

**Ключевые слова:** обеспечение единства измерений, стандартные образцы растительных материалов, элементный состав растений, список требований к матричным растительным СО

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47

## PLANT-MATRIX REFERENCE MATERIALS AS A TOOL FOR ENSURING THE UNIFORMITY OF CHEMICAL MEASUREMENTS IN GEOCHEMISTRY, ECOLOGY, AGRICULTURE AND PHARMACOLOGY

© Irina E. Vasil'eva, Elena V. Shabanova

A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
(IGC SB RAS), Irkutsk, Russia

ORCID: 0000-0001-6315-083X, e-mail: vasira@igc.irk.ru

ORCID: 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

Received – 13 April, 2021. Revised – 12 May, 2021.

Accepted for publication – 30 May, 2021.

*The population needs reliable information on the chemical composition of plants and products made from them in order to preserve the environment and its safety. With the increase in cross-border trade, there is a growing demand for traceable results of determining the content of chemical elements in plants and not only proteins, fats, carbohydrates, pesticides, moisture, vitamins, etc., which can affect the quality of human life. An urgent but difficult analytical task is to obtain reliable measurements of the elemental composition of agricultural and wild plants and various products made from them. Reference materials (RMs) are a widely recognized tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. They are designed for certification (validation) of existing and new methods (techniques) of chemical analysis, certification studies in the development of reference materials, and professional testing of laboratories. The article lists the reputable manufacturers of plant RMs in which the content of chemical elements is certified. The ratio of certified, reference, and quality control samples of plant-matrix has been assessed. The classification of certified reference materials according to the type of plant material used for their food application is provided. The contribution of different countries to the development of plant CRMs is shown. The selection of plants for the development of new RMs is discussed from two points of view, namely food composition databases (AOAC INTERNATIONAL) and the 'Reference Plant' chemical fingerprinting (B. Markert). Based on the consolidation of studies devoted to the development and appliance of plant-matrix reference materials, a list of the most important requirements has been compiled for reference materials that ensure the reliability and comparability of the results of chemical analysis in the fields of biology, geochemistry, ecology, agriculture, medicine, and interdisciplinary research.*

**Key words:** ensuring the uniformity of measurements, plant-matrix certified reference materials, elemental plant composition, requirements for plant-matrix CRMs

### Принятые сокращения

КК – образцы для контроля качества  
ЛРС – лекарственное растительное сырье  
СО – стандартный образец  
ССО – сертифицированный стандартный образец  
ПДК – предельно допустимые концентрации  
РМ – референтный материал  
ХЭ – химические элементы

### Abbreviations used in the article

QC – samples for quality control  
MPRM – medicinal plant raw materials  
RM – reference material  
CRM – certified reference material  
MPC – maximum permissible concentration  
RM – reference material  
CE – chemical elements

## Введение

Растительный мир – часть биосферы Земли, одна из основных групп многоклеточных организмов, которые появились на Земле более 3 млрд лет назад. Растения содержат практически все химические элементы Периодической системы Д. И. Менделеева. В настоящее время насчитывается около 320 тыс. видов растений [1]. Живое вещество растений (более 90%) состоит в основном из органических соединений (белки, углеводы и жиры) и воды. Вода составляет 70–95% в большинстве вегетативных органов растений и 5–15% в семенах. Органоминеральные и минеральные компоненты составляют малую долю живого вещества. Органические соединения во времени нестабильны, т. к. могут разлагаться под действием влаги, света, микроорганизмов (брожение, гниение). Сухое вещество растений содержит 90–95% органических соединений и 5–10% минеральных солей и элементоорганических соединений, включающих до 92 химических элементов (ХЭ). Растения способны контролировать свой химический состав благодаря биологической избирательности в отношении химических элементов. Для оценки роли каждого химического элемента в жизни растений необходимо определять его валовое содержание и локальные формы присутствия, участвующие в процессах переноса, метаболизма и накопления.

Человек традиционно использует растения для питания, лечения болезней, обеспечения одеждой и техническими тканями; в строительстве жилья; с целью получения энергии и т. д. Хозяйственная деятельность человека меняет растительный мир Земли. Результаты химического анализа растений используют для изучения биологического разнообразия растений, описания экологического состояния территорий, оценки качества продуктов питания, лекарственного растительного сырья (ЛРС), а также безопасных для здоровья человека, животных и птицы препаратов на его основе. Получение надежных и сопоставимых измерений элементного состава сельскохозяйственных и дикорастущих растений, продуктов питания, лекарственных, косметических и гигиенических препаратов на растительной основе не только оказывается актуальной аналитической задачей, но также становится важнейшим фактором сохранения безопасной для жизни человека окружающей среды.

В зависимости от задач исследовательских проектов или исходя из производственных требований для анализа растений используют разные одно- и многоэлементные аналитические методы (методики) определения валовых и локальных концентраций ХЭ в отдельных органах и даже клетках растений без изменения

агрегатного состояния проб или перевода пробы растений в раствор. До 1970-х гг. аналитические лаборатории готовили и использовали собственные моно- и мультиэлементные растворы для калибровки и поверки широко используемых в химическом анализе титриметрических, колориметрических и спектрофотометрических методик и приборов. С увеличением объема аналитических работ было обнаружено значительное влияние вариаций макросостава многокомпонентных растворов на результаты определения микроэлементов. В 1964 г. для согласования определений микроэлементов в растениях профессор Г. Боуэн (Н. J. M. Bowen) из Сельскохозяйственного института (Англия) вырастил капусту Marrow Stem Kale (*Brassica oleracea*) и из её листьев приготовил первый матричный растительный стандартный образец [2]. Образец стал популярным в аналитических лабораториях, и по результатам межлабораторных сравнений в нём были аттестованы содержания 60 химических элементов. Появилась возможность использовать стандартный образец (СО) для контроля вариантов разложения проб растительной матрицы, градуировки методик, учета матричных эффектов и спектральных наложений. В настоящее время матричные растительные сертифицированные стандартные образцы (ССО), референтные материалы (РМ) и образцы для контроля качества (КК) анализа, согласно ФЗ-102 [3] и ISO 17025–2019 [4], являются общепризнанным инструментом обеспечения единства химических измерений. Они предназначены для аттестации (валидации) существующих и новых методов (методик) химического анализа, сертификационных исследований при разработке стандартных образцов (т. е. при оценке средних содержаний аналитов и их неопределенности) и квалификационного (профессионального) тестирования лабораторий [5, 6, 7, 8].

Настоящее обсуждение сосредоточено только на матричных растительных СО, в сертификатах которых указаны аттестованные содержания индивидуальных ХЭ. Число (количество), качество и информационная доступность матричных стандартных образцов растительных материалов разных производителей обсуждаются с точки зрения единства химических измерений в геохимических, экологических, сельскохозяйственных и медико-биологических проектах [9]. Целью данной статьи явились демонстрация обзорных материалов по разработке и применению растительных СО [9] и попытка обобщить требования и критерии, предъявляемые к стандартным образцам растительного происхождения, используемым в геоэкологических исследованиях, сельском хозяйстве и фармацевтике.

## Материалы и методы

Авторы собрали 270 публикаций, включая международные и российские нормативные документы, в которых рассматриваются проблемы разработки и применения матричных стандартных образцов растительных материалов за период с 1960-х годов по настоящее время [9]. Информация о разработанных СО позаимствована с сайтов производителей стандартных образцов, национальных и международных каталогов и электронных баз, таких как ФГИС «Аршин», COMAR, «GeoRem»<sup>1</sup>. Кроме этого, поиск СО растительных материалов для [9] был выполнен на сайтах ведущих производителей СО<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> ФГИС «Аршин» – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений РОССТАНДАРТа (Россия). Режим доступа: <http://fundmetrology.ru>

COMAR – международная база данных по аттестованным стандартным образцам (BAM, Германия). Режим доступа: <http://www.comar.bam.de>

GeoRem – Geological and environmental reference materials (Max Planck Institute for Chemistry, Германия). Режим доступа: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>

<sup>2</sup> NIST – National Institute of Standards and Technology, ранее NBS – National Bureau of Standards, USA. Режим доступа: <https://www.nist.gov>

NRC – National Research Council, Canada. Режим доступа: <https://nrc.canada.ca/en>

JRC – Joint Research Centre, Directorate-General of the European Commission (EC)

IAEA – International Atomic Energy Agency. Режим доступа: <https://www.iaea.org>

BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany. Режим доступа: <https://www.bam.de/Navigation/DE/Home/home.html>

WEPAL-IPE – CII – Comité Inter-Instituts of the University of Wageningen (Netherlands) for the International Plant-Analytical Exchange (IPE). Режим доступа: <https://www.wepal.nl>

INCT – Nuclear Chemistry and Technology Institute, Poland. Режим доступа: [https://www.euronuclear.org/dt\\_team/poland](https://www.euronuclear.org/dt_team/poland)

БелГИМ – Белорусский государственный институт метрологии – Национальный метрологический институт Республики Беларусь. Режим доступа: <http://belgim.by>

ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» – Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д. Н. Прянишникова, ранее ЦИНАО – Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства, г. Москва, Россия. Режим доступа: <https://www.vniia-pr.ru>

ФГУП «ВНИИМ им Д. И. Менделеева» – «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. С. Петербург, Россия. Режим доступа: <https://www.vniim.ru/index.html>

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», Екатеринбург, Россия. Режим доступа: <https://uniim.ru>

ИГХ СО РАН – Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия. Режим доступа: <http://www.igc.irk.ru/ru>

Эколан – ООО Научно-производственный и аналитический центр «Эколан», г. Москва, Россия. Режим доступа: <http://www.ecolan.com.ru>

Сертификаты растительных образцов перечисленных производителей содержат аттестованные, рекомендуемые и информационные содержания химических элементов и/или их изотопов. Содержания до 35–80 аттестованных и рекомендованных элементов представлены в сертификатах некоторых ССО (NIST, NRC, BCR, INCT, БелГИМ, УНИИМ, ИГХ СО РАН и др.) и РМ для контроля качества (WEPAL-IPE).

В публикациях об анализе разнообразных аналитических объектов: растения и их органы (корнеплоды, стебли, кора, листья, цветы, плоды, сок), пищевые и медицинские продукты на их основе (зерно, крупа, мука, чай, кофе, какао, кулинарные приправы, соки, растительные и эфирные масла, настойки, экстракты, витамины, биологически активные добавки – БАДы – и т. д.) рассмотрены практически все существующие аналитические методы [9]. Хотя для каждой отрасли знаний (агрохимия, ботаника, биохимия, биогеохимия, экология, фармакология и др.) традиционные наборы (комплексы) используемых методов анализа отличаются друг от друга существенно. Это объясняется тем, что, во-первых, списки определяемых элементов варьируют и, во-вторых, ни один из существующих аналитических методов не позволяет одновременно собрать полную информацию даже о валовых содержаниях как макро-, так и микроэлементов.

В зависимости от задач исследовательских проектов или производственных требований для анализа растений используют все существующие в настоящее время аналитические методы: химические, физико-химические и физические; прямые и косвенные; с/без изменения агрегатного состояния проб; одно- и многоэлементные; валовые и локальные и т. д. Эволюция методов анализа растений осуществляется за счет оптимизации и совершенствования: способов полного или частичного (группового) переведения растительных проб в раствор; групповых (индивидуальных) способов концентрирования и разделения ХЭ; применения

IGGE and NIM – Institute of Geophysical and Geochemical Exploration and National Metrology Institute, China. Режим доступа: <https://en.nim.ac.cn>

NIES and NMIJ – National Institute for Environmental Studies and National Metrology Institute, Japan. Режим доступа: <https://www.nies.go.jp/index-e.html>

KRISS – Korea Research Institute of Standards and Science. Режим доступа: <https://www.kriss.re.kr/eng/main/main.html>

INMETRO National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality, Brasilia. Режим доступа: <http://www.inmetro.gov.br>

ANARL – Australian National Analytical Reference Laboratory. Режим доступа: <https://www.nata.com.au/about-nata>

и другие производители сертифицированных стандартных образцов.

сорбции / экстракции ХЭ новыми органическими реагентами, соединениями или их смесями; разработки нового аналитического оборудования; автоматизации, компьютеризации получения и математизации обработки измеренных данных. В сочетании с совершенствованием метрологического обеспечения аналитических исследований это приводит к унификации и экспрессности анализа при улучшении пределов обнаружения и повышении точности результатов.

Для рутинного производственного контроля желательно, чтобы методики анализа были простыми и экспрессными, имели пределы обнаружения ниже контролируемого уровня аналита. При определении токсичных элементов особенно важно, чтобы методика анализа имела предел обнаружения или нижнюю границу определяемого содержания в 2–10 раз ниже ПДК или допустимых суточных экспозиций.

Верификация методик анализа предусматривает анализ соответствующих матричных СО, чтобы оценить влияние особенностей растительных объектов на отбор и приготовление однородного вещества, химическую подготовку и измерение.

### Результаты и обсуждения

Несмотря на широкое видовое разнообразие растений [1], общий список многоэлементных стандартных образцов для обеспечения правильности и прослеживаемости результатов определения широкого круга элементов разными аналитическими методами оказался весьма скромным и составил около 1000 образцов [9]. В список обсуждаемых СО (рис. 1) вошли сертифицированные СО (ССО), референтные материалы (СО или РМ) и образцы для контроля качества (КК). Список включил также первые разработанные СО растений, вещество которых в настоящее время практически закончилось, и СО, срок годности которых истек (рис. 1). Наибольшее количество разработанных стандартных образцов находится в группе референтных материалов при минимальном числе образцов для контроля качества. Очевидно, РМ пользуются максимальным спросом. В этой группе доля СО с истекшим сроком годности существенно меньше, чем в группе сертифицированных СО, хотя группы ССО и РМ по количеству отличаются незначительно. Основной причиной ограниченного срока годности СО является нестабильность органической матрицы во времени.

Обычно вещество референтных материалов приготовлено в виде порошков, таблеток или гранул, а также водных или спиртовых экстрактов и масел. Обсуждаемые СО были разделены на группы

по типу растительного материала и их пищевому назначению (рис. 2). Стандартные образцы из перечисленных групп используют при аналитическом контроле в лабораториях сельскохозяйственного, агрохимического, пищевого и фармацевтического профиля и при выполнении исследовательских проектов (геоэкологический мониторинг, сохранение ботанического разнообразия, изучение питания растений и др.). Разделение СО по видам растений и потребительским качествам (рис. 2) свидетельствует о высокой пищевой значимости сельскохозяйственных зерновых культур для населения всех стран мира. Четыре СО растительных материалов (отмечены звездочками в соответствующих группах на рис. 2) разработаны в ИГХ СО РАН: ССО состава листа берёзы ЛБ-1<sup>3</sup>, ССО состава травосмеси Тр-1<sup>4</sup>, ССО состава элодеи канадской ЭК-1<sup>5</sup>, РМ состава хвои сосны ХСС-1 (*Pinus Sylvestris*) [10]. Применение этих многоэлементных СО нацелено на повышение достоверности аналитических данных при проведении геоэкологического мониторинга. Каждый СО является индикатором загрязнения природных наземных и водных экосистем. Выбор материала СО основан на таких видовых особенностях растений, как способность быстрого изменения элементного состава при загрязнении окружающей среды; широкий ареал произрастания; возможность отбора биомассы для приготовления достаточного количества СО. В четырёх образцах СО аттестованы (рекомендованы) содержания 41(22), 38(25), 34(30) и 28(12) ХЭ соответственно. Метрологические характеристики (средние значения и их погрешности) установлены способом межлабораторной аттестации по результатам более 25 аналитических лабораторий.

<sup>3</sup> ГСО 8923–2007 Стандартный образец состава листа берёзы (ЛБ-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391262>

COOMET CRM 0067–2008-RU CRM for composition of birch *Birch leaf* (LB-1) // COOMET [сайт]. URL: [http://www.coomet.org/en/doc/i2\\_2008.pdf](http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf)

<sup>4</sup> ГСО 8922–2007 Стандартный образец состава травосмеси (Тр-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391263>

COOMET CRM 0066–2008-RU CRM for composition of mixture *Mixture of meadow herbs* (TR-1) // COOMET [сайт]. URL: [http://www.coomet.org/en/doc/i2\\_2008.pdf](http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf)

<sup>5</sup> ГСО 8921–2007 Стандартный образец состава элодеи канадской (ЭК-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391264>

COOMET CRM 0065–2009-RU CRM for composition of *Canadian pond weed* (EK-1) // COOMET [сайт]. URL: [http://www.coomet.org/en/doc/i2\\_2008.pdf](http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf)

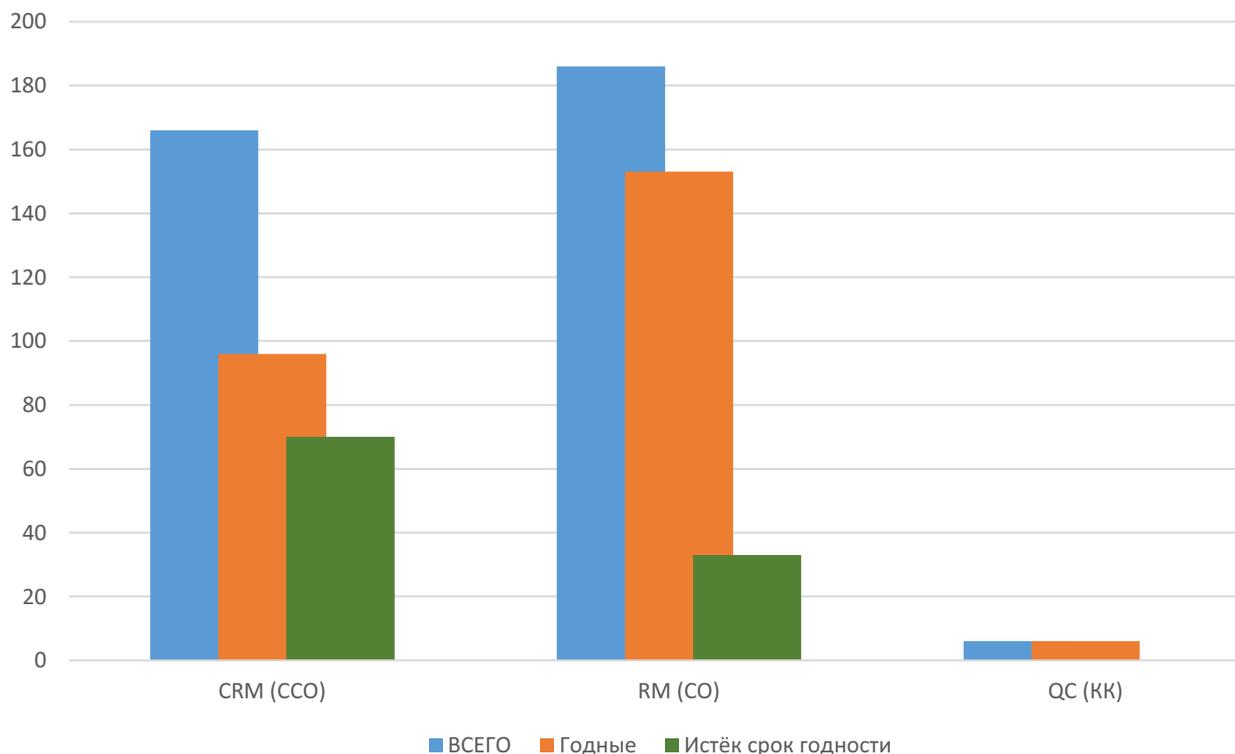


Рис. 1. Число стандартных образцов растительных материалов по типу аттестации (информация по открытым данным на 01.03.2020) [9]

Fig. 1. The number of standard plant reference materials by type of certification (according to open source data, as of 01.03.2020) [9]



Рис. 2. Классификация стандартных образцов по типу растительного материала (информация по открытым данным на 01.03.2020). Принадлежность четырёх матричных СО растений из коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН к указанному типу отмечена звездочками

Fig. 2. Classification of reference materials by the type of plant material (according to open source data, as of 03.01.2020). The belonging of four plant-matrix RMs from the CRM collection of the IGC SB RAS to the indicated types is marked with asterisks).

10–13 методов, основанных на разных физических и химических принципах, были применены на практике. Сертифицированные стандартные образцы, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость, использовались для контроля точности результатов.

Диаграмма на рис. 3 из [9] демонстрирует долю СО растений, разработанных в разных странах, и указывает на высокую важность проблемы продовольственной безопасности пищевых и лекарственных продуктов практически во всем мире. Каждая страна в соответствии с географическим положением, климатическими и национально-культурными особенностями имеет свой список приоритетных традиционно возделываемых сельскохозяйственных культур и пищевых продуктов из них, ЛРС и препаратов на его основе. Трансграничная

торговля способствует распространению продуктов питания и специй из дикорастущих или культивируемых растений-эндемиков, таких как разные сорта чая, кофе, какао-бобов (Колумбия, Кения, Сенегал, Бразилия), риса и сои (Япония, Корея, Китай), фруктов – бананы, яблоки, мандарины (Эквадор, Аргентина, Марокко и др.), ЛРС, лекарств, БАДов (Индия, Тибет, Китай) и т. д. Качество и безопасность пищевых продуктов и лекарственных препаратов зависят от накопленного в них количества микроэлементов и соединений, вредных для здоровья человека, и обеспечиваются прослеживаемостью результатов к одним и тем же СО при выполнении аналитического контроля.

Международная ассоциация официальных сельскохозяйственных химиков (AOAC INTERNATIONAL)

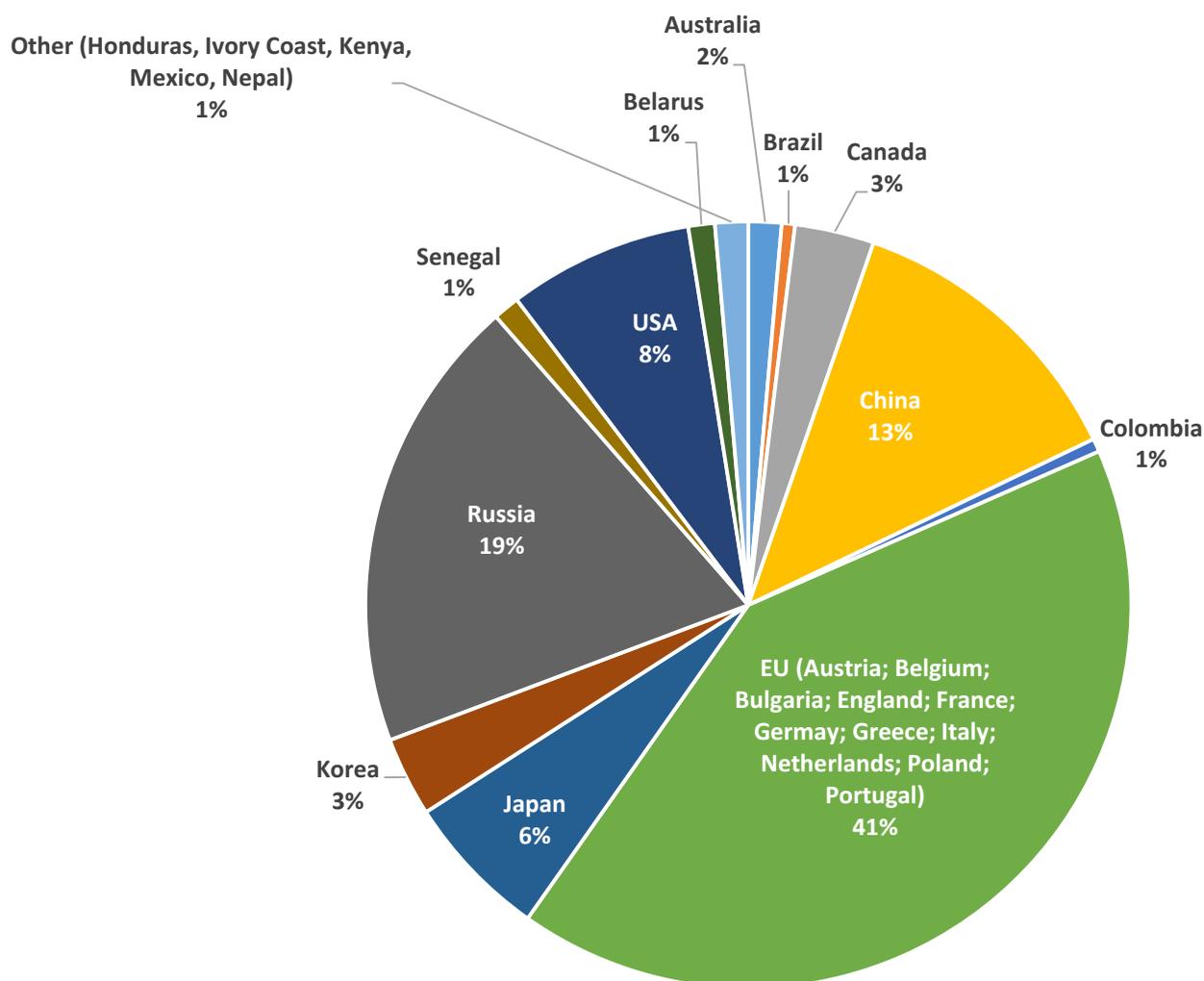


Рис. 3. Число стандартных образцов растительных материалов, разработанных производителями разных стран, по данным открытых источников на 01.03.2020 [9].

Fig. 3. The number of plant reference materials developed by manufacturers from different countries, according to open sources, as of 01.03.2020 [9].

использует организационную систему пищевых составов, которая позволяет на единой основе сопоставить различные продукты питания, исследуя их состав разными аналитическими методами (методиками) [11]. Система представляет треугольник пищевых композиций, соответствующих 100%-ному содержанию белков, углеводов и жиров, а вершины девяти треугольников-секторов – долям содержаний этих пищевых основ. С начала 2000-х эта стратегия используется для разработки любых референтных материалов, представляющих пищевую ценность: продукты растительного и животного происхождения, детское и диетическое питание, биологические активные добавки (БАД) и т. д. В обзоре [12] подробно рассмотрена эволюция стандартных образцов и аналитических методов для определения содержания органических питательных веществ в пищевых продуктах и добавках. К сожалению, применить плоскую модель пищевой органической матрицы, чтобы отразить такую особенность СО, как число аттестованных, рекомендованных и информационных содержаний для 10–50 химических элементов (так называемых «минералов»), не представляется возможным.

В. Markert [13] предложил оригинальный подход к характеристике растений на основе элементного состава – создание отпечатка пальца «Референтного растения». Его последователи развивают это направление, используя хемометрику для описания связей элементного и компонентного составов биологических видов растений [14, 15, 16]. Несмотря на огромное число публикаций, посвященных составам химическим элементов и элементоорганических соединений в разных видах растений и их органах, хемометрические способы обработки, обеспечивающие значительный прогресс в систематизации такой информации, пока не найдены.

Из этого следует, что в настоящее время теоретически невозможно указать виды растений (или их органов), которые следует рекомендовать для приготовления в качестве матричных растительных стандартных образцов, и список химических элементов, которые необходимо аттестовать в них. Тем не менее, изучение изменений состояния окружающей среды не теряет своей актуальности, т. к. наблюдается металлизация биосферы [17, 18]. Водные и наземные растения являются индикаторами, которые указывают на элементы-загрязнители и степень загрязненности ареала распространения при экологическом мониторинге и биоремедиации почв загрязненных территорий [19, 20, 21].

Геохимические и экологические проекты и программы фокусируются на картировании распределений химических элементов в пространстве и времени. Для

таких проектов выполняют определение от 30 до 90 биофильных и токсичных элементов в широких диапазонах концентраций в большом числе образцов растений разных видов. Чтобы сравнительное исследование характеризовало экосистему достаточно полно и надежно, необходимо собрать много видов разных растений, характерных для изучаемых территорий, следуя одному и тому же протоколу отбора и аналитического исследования проб, используя одно и то же (схожее или близкое по аналитическим возможностям) оборудование. Для оценки качества результатов химического анализа в партии анализируемых проб включают зашифрованные СО растений. Если перечисленные условия не выполняются, нельзя гарантировать надежность аналитических данных, установить достоверно фоновые концентрации ХЭ в разных растениях, правильно оценить уровень загрязнений и риски для населения [22].

Несмотря на широкое использование в медицине и косметологии лекарственных растений, механизмы их фитотерапевтического действия на человека и животных изучены недостаточно [23, 24]. Медико-биологические проекты посвящены установлению медико-гигиенических нормативов как предельно допустимых концентраций (ПДК) токсичных элементов в воде, пищевых, лекарственных, косметических продуктах и средствах гигиены, так и их допустимого безопасного количества при суточном приеме с лекарственными препаратами. Хотя растительные лекарственные и косметические препараты давно используются в лечебной практике, данных о содержании химических элементов в различных растениях и их органах немного. В целях безопасности их применения также необходима постоянная оценка качества ЛРС и лекарственных препаратов на их основе (отваров, настоек, порошков и таблеток, БАД).

Традиционный подход к изучению химического состава растений связан с такими агрохимическими задачами [25, 26], как повышение продуктивности сельскохозяйственных культур; влияние минерального питания на рост и развитие растений эссенциальных и токсичных элементов; получение продукции с определенным содержанием органических и минеральных веществ. Поэтому определение химического состава растений осуществляют в целях оценки безопасности продуктов питания, дикорастущего и культивируемого растительного лекарственного сырья и продуктов из него; оценивания качества продуктов растениеводства (премиксы – белки, жиры, углеводы, зольные (минеральные) элементы и вода); достижения баланса белков, углеводов,



жиров, витаминов, БАВ и микроэлементов в рационах питания человека, домашних животных и птицы, контроля правильности использования удобрений и пестицидов, оценки обеспеченности микроэлементами земель сельскохозяйственного назначения. Загрязнение окружающей среды отрицательно влияет на продуктивность дикорастущих и сельскохозяйственных растений, а также на питательную ценность продуктов пищевой цепочки.

Характерной особенностью традиционного подхода к изучению химического состава растений при использовании разных аналитических методов является обсуждение и интерпретация результатов определения только небольшого числа биофильных и/или токсичных химических элементов. Достоверность аналитических данных подтверждают применением ССО и РМ, метода добавок или сравнением результатов, полученных несколькими методами анализа.

Для определения содержаний ХЭ используют одно- и многоэлементные аналитические методики, учитывающие особенности растительных объектов при их отборе и пробоподготовке, например, диапазон определяемого элемента в исследуемой органической матрице. Для характеристики, оценивания однородности и стабильности вещества растительных СО применяют прямые методы (РФА, ИНАА, АЭС с возбуждением в дуговом и/или лазерном разряде и т. д.) [27, 28, 29] и методы, для которых необходимо переведение растительных проб в раствор (гравиметрия, титриметрия, потенциометрия, флуориметрия, спектрофотометрия, ААС с пламенным или электротермическим атомизатором, пламенная АЭС и АЭС-ИСП, МС-ИСП и т. д.) [21, 24].

Трудности прямых многоэлементных методик анализа связаны с тем, что для градуировки необходимо большое число матричных СО, в которых аттестован широкий список аналитов. Не всегда удаётся подобрать такие наборы СО и РМ. Приготовление растворов проб растительной матрицы тоже имеет ряд трудностей: разная растворимость органических и элементоорганических соединений в минеральных и органических кислотах; необходимость разделения макро- и микроэлементов; группового или индивидуального концентрирования аналитов [30]. При этом, с одной стороны, список одновременно определяемых элементов сокращается, что упрощает аналитическую задачу и не требует использования растительных матричных СО разнообразного состава, т. к. нередко стандартные растворы достаточно использовать для градуировки. С другой стороны, время выполнения анализа растёт из-за увеличения числа применяемых аналитических процедур

и числа методов (методик) измерения для характеристики продукта.

Отдельные части растений анализируют при решении агрохимических проблем, в пищевой промышленности, при производстве фармацевтических и косметических препаратов. Качество и безопасность оценивают для корнеплодов (картофель, морковь, цикорий, корневище женьшеня и т. д.), листьев (капуста, салат, шпинат, чай, эвкалипт, лавровый лист и т. д.), стеблей, стеблей с листьями, коры деревьев (лён, кукуруза, рапс, корица и т. д.), цветов (розы, тюльпаны и др.), семян (зерновые культуры, подсолнечник, бобовые, кофе и т. д.) и плодов (яблоки, персики, финики, клубника и др.). Кормовые культуры для животных и птицы, лекарственное и кулинарное растительное сырьё нередко используют без разделения на корни, стебли, листья, цветы и плоды. На химический анализ растительное вещество поступает в живом и высушенном твердом состоянии разной влажности (корнеплоды, фрукты, ягоды, зерно, листья, жмых или сухие порошки, таблетки, гранулы), а также в виде жидкости (сок, вино, растительные и эфирные масла, водные вытяжки и спиртовые экстракты). Образцы растений поступают на анализ в естественном (живом) виде, после высушивания на воздухе, сублимации или лиофилизации. Обезвоженные растения обычно измельчают до порошка с размером частиц 0,15 мм или меньше. Поэтому материал кандидатов в СО отбирают и готовят аналогичным образом.

Многие лаборатории способны самостоятельно выполнить трудоемкие процедуры подготовки вещества матричных растительных СО, а также определить содержания большого числа элементов и оценить бюджет их неопределенности. Однако для большинства лабораторий экономически более выгодно использовать общепризнанные коммерческие ССО и РМ для обеспечения единства выполняемых измерений в соответствии с ISO 17025–2019 [5, 6, 7, 12]. В настоящее время производители накопили большой опыт для каждого из этапов разработки матричных растительных СО и выработали целый ряд методических рекомендаций: отбор, приготовление и гомогенизация материала, исследование однородности распределения элементов и соединений; оценка наименьшей представительной массы; изучение стабильности, условий хранения и установление срока годности вещества; выбор методов анализа, способов обработки и представления аналитических результатов; алгоритмы оценивания аттестуемых характеристик, метрологической прослеживаемости и согласованности новых и ранее разработанных СО. Эти рекомендации

вошли в современные нормативные документы [31, 32, 33] и используются при производстве референтных материалов растительного происхождения.

Тем не менее, приходится признать, что в существующих ССО и РМ разнообразие комбинаций свойств и уровня содержания аналита, состава и свойств вещества матрицы не всегда позволяет аналитикам использовать их в полной мере из-за несоответствия анализируемым пробам. В условиях роста спроса на прослеживаемые и надежные результаты, которые могут повлиять на качество жизни и трансграничную торговлю, не снижается актуальность аттестации в растениях органических и неорганических загрязнителей. Международные и национальные нормативные документы законодательно регулируют уровни безопасного содержания токсичных элементов. Всемирная организация здравоохранения [34] установила ПДК трёх токсичных элементов в лекарственном растительном сырье: Cd – 0,3, As – 1,0 и Pb – 10 мг/кг. Требования к безопасности ЛРС и препаратов на его основе, принятые в Российской Федерации [35, 36, 37], указывают, что ПДК четырех химических элементов, так называемых «тяжелых металлов» и мышьяка, не должны превышать (мг/кг): Pb – 6,0, Cd – 1,0, Hg – 0,1 и As – 0,5. С 2018 года Фармакопейная Конвенция США (USP) и с мая 2019 года Европейский союз ввели новые требования к 24 элементам-примесям в ЛРС и рекомендовали аналитические методики их определения в сырье, фармацевтических продуктах и пищевых добавках: Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Tl, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag, Pt, Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn и Cr [38, 39, 40]. В связи с этим требуются разработка новых и доаттестация существующих матричных растительных СО материалов, которые необходимы для валидации и оценки неопределенности существующих и новых методов анализа. Успешное применение СО обеспечивает контроль качества результатов, проведение сертификационных исследований и квалификационных тестов.

На основании обобщения международных и российских нормативных документов, публикаций, а также собственных экспериментальных исследований по разработке и применению СО составлен список наиболее важных требований к процедурам приготовления, характеристики и аттестации материала новых матричных растительных СО:

- 1) вещество должно быть приготовлено таким образом, чтобы длительное его хранение не приводило к деградации (разложению) органических соединений;
- 2) приготовленный материал должен быть однородной смесью;

3) аттестация должна проводиться по результатам как минимум двух аналитических методов с учетом их прослеживаемости к единицам системы СИ;

4) аттестация должна проводиться в с учетом согласованности национальных коллекций разных стран;

5) количество материала СО должно быть достаточным и доступным для длительного использования различными аналитическими методами;

6) список аттестуемых элементов должен формироваться с учетом степени их токсичности, если СО будут применены для оценки безопасности сельскохозяйственных продуктов, лекарственного растительного сырья, фармацевтических и косметических препаратов.

Последнее требование находит отражение в фармакопеях разных стран и перманентно эволюционирует в связи с развитием инструментальных методов химического анализа.

### Заключение

За последние несколько десятилетий значение референтных материалов в химической метрологии увеличилось, так как качество стало критическим вопросом в различных областях жизни. Во всём мире спрос на прослеживаемые и надежные результаты растёт, и проблема получения прослеживаемых и надёжных аналитических результатов продолжает оставаться актуальной.

Стандартные образцы растительных материалов в соответствии с требованиями с ISO 17025–2019 являются инструментом обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии.

Существует большой список общепризнанных коммерческих матричных ССО и РМ, для которых метрологические характеристики ХЭ прописаны в сертификатах. Производственные лаборатории используют их в повседневной аналитической работе. Тем не менее, существующее разнообразие матричных растительных РМ недостаточно по числу типов и числу аттестованных химических элементов для контроля качества аналитических процедур и результатов методов химического анализа, применяемых в производственных сферах и научных исследованиях.

Примерно 30–40% публикаций об элементных составах растений не содержат информацию по оценке достоверности аналитических данных. Это наиболее характерно для российских статей по элементному и компонентному составу конкретных видов растений, хотя в настоящее время аккредитовано большинство выполняющих анализы коммерческих и исследовательских

лабораторий, и в них регулярно выполняются процедуры обеспечения и контроля качества с использованием СО выполняют. Кроме этого, приходится признать, что разнообразие комбинаций «ХЭ / уровень содержания / состав и свойства растительной матрицы» существующих ССО и РМ не всегда позволяет аналитикам использовать стандартные образцы, которые в полной мере соответствуют составу и свойствам анализируемых проб.

Авторы сделали попытку обобщить требования и критерии к стандартным образцам растительного происхождения. На основании литературных данных и собственных экспериментальных исследований составлен список наиболее важных требований к разрабатываемым матричным растительным СО, нацеленных на получение надежных результатов разными методами химического анализа для обеспечения безопасности продуктов питания, лекарственных препаратов и окружающей среды в целом.

### Благодарности

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проектам IX.127.1.4. «Эколого-геохимические преобразования экосистем Восточной

Сибири под воздействием природных и техногенных факторов» № 0350-2019-0005 и № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле».

### Вклад соавторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С. Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Материал статьи допущен к публикации после доработки материалов тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

### ЛИТЕРАТУРА

1. 2010.1. IUCN red list of threatened species: summary statistics // International union for conservation of nature and natural resources. URL: <https://www.iucnredlist.org>
2. Katz S. A. Bowen's Kale: A brief review dedicated to the late Professor Humphry John Moule Bowen, 1929–2001. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 2002. Vol. 251. № 1. Pp. 3–5. <https://doi.org/10.1023/A:1015021823497>
3. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
4. ГОСТ ISO/IEC17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий (Переиздание). Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2020. 25 с.
5. Linsinger T. P. J., Emons H. The role of reference materials in chemical metrology. *CHIMIA International journal for chemistry*. 2009. Vol. 63. № 10. Pp. 629–631. <https://doi.org/10.2533/chimia.2009.629>
6. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 2. С. 129–146. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141>
7. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices / I. R. V. Olivares [et al.] // *TrAC Trends in analytical chemistry*. 2018. № 100. Pp. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
8. Hulme N., Hammond J. Is your spectrophotometer still «pharma compliant»? A review of the new European pharmacopoeia 10th edition // *SPECTROSCOPY EUROPE*. 2020. Vol. 32. № 1. Pp. 14–20. URL: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/your-spectrophotometer-still-pharma-compliant-review-new-european-pharmacopoeia-10th>
9. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146>
10. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: [http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE\\_OF\\_CRMs\\_IGC\\_SB\\_RAS\\_-2017.pdf](http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS_-2017.pdf)
11. Wolf W. R., Andrews K. W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices // *Fresenius journal of analytical chemistry*. 1995. Vol. 352. № 1–2. Pp. 73–76. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>
12. Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements – a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2019. Vol. 411. № 1. Pp. 97–127. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1473-0>
13. Markert B. Establishing of «Reference Plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // *Water, air, soil pollut.* 1992. Vol. 64. № 3–4. Pp. 533–538. <https://doi.org/10.1007/BF00483363>

14. Owen J. D., Kirton S. B., Evans S. J., Stair J. L. Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016. Vol. 125. № 5. Pp. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.054>.
15. A chemometrics as a powerful tool in the elucidation of the role of metals in the biosynthesis of volatile organic compounds in Hungarian thyme samples / J. Arsenijević [et al.] // *Plant physiology and biochemistry*. 2013. Vol. 71. № 10. Pp. 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.08.002>
16. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA) / G. Habte [et al.] // *Food chemistry*. 2016. Vol. 212(Dec 1). Pp. 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.178>
17. Jurkin D., Zgorelec Z., Rinkovec J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review. // *Journal of central European agriculture*. 2019. Vol. 20. № 2. Pp. 686–699. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/20.2.2199>
18. Nagajyoti P. C., Lee K. D., Sreekanth T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review // *Environmental chemistry letters*. 2010. Vol. 8. № 3. Pp. 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
19. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km<sup>2</sup> area in Northern Europe / C. Reimann [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2001. Vol. 278. № 1–3. Pp. 87–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00890-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00890-1)
20. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / M. Nečemer [et al.] // *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2008. Vol. 63. № 11. Pp. 1240–1247. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.006>
21. Kroukamp E. M., Wondimu T., Forbes P. B. C. Metals and metalloids speciation in plants: overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements // *Trends in analytical chemistry*. 2016. Vol. 77. Pp. 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.007>
22. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: deja vu all over again // *Science of the total environment*. 2019. Vol. 670. Pp.138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
23. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review / A. Khan [et al.] // *Environmental science and pollution research*. 2015. Vol. 22. № 18. Pp. 13772–13799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
24. Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – a case study by analytical atomic spectrometry / P. Pohl [et al.] // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2018. Vol. 159. Pp. 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.06.017>
25. Principles of plant nutrition. 5th ed. / Eds. K. Mengel [et al.]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2001. 849 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>
26. Plant analysis procedures. 2nd ed. / Eds. E. E. J. M. Temminghoff [et al.]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2004. 179 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2976-9>
27. Greenberg R. R., Bode P., Fernandes E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement // *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2011. Vol. 66. № 3–4. Pp. 193–241. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>
28. Vanhoof C., Bacon J. R., Ellis A. T., Fittschen U. E. A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update – A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2019. Vol. 34. № 9. Pp. 1750–1767. <https://doi.org/10.1039/C9JA90042J>
29. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives / G. S. Senesi // *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 118. Pp. 453–469. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052>
30. Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123. <https://doi.org/10.7868/S0044450215110171>
31. ISO Guide 33:2015 Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva: BSI. 2015. URL: <https://www.iso.org/standard/46212.html>
32. ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Geneva: BSI. 2008. URL: <https://www.iso.org/standard/50461.html>.
33. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ. 2016. 6 с.
34. World Health Organization. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey. Geneva, 2005. URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43229/9241593237.pdf?sequence=1>
35. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание: Материал опубликован 06 ноября 2015. Обновлён 24 ноября 2015 // Министерство здравоохранения РФ [сайт]. URL: <https://www.rosminzdrav.ru/poleznye-resursy/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoj-federatsii-xiii-izdaniya>
36. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М: 2018 // Министерство здравоохранения РФ [сайт]. URL: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>
37. О введении в действие санитарных правил: пост. Главного государственного санитарного врача РФ от 14 ноября 2001 г. № 36 (в ред. от 6 июля 2011 г.) // Портал ГАРАНТ.РУ [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/4178234/>

38. Elemental Impurities – Limits: First Supplement of USP 40-NF35, Official December 1, 2017 // United States Pharmacopeia. General Chapter. URL: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/232-40-35-1s.pdf>
39. Elemental Impurities – Procedures. Chemical Tests: Second Supplement to USP 38-NF 33 // United States Pharmacopeia. General Chapter. URL: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/c233.pdf>
40. ICH International Council for Harmonisation of Technical Requirement for Pharmaceuticals for Human Use, Harmonised Guideline, Guideline for Elemental Impurities Q3D (R1) (Final version Adopted on 22 March 2019). URL: [https://www.ema.europa.eu/e/documents/scintific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use\\_en-32.pdf^m](https://www.ema.europa.eu/e/documents/scintific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use_en-32.pdf^m)

## REFERENCES

1. 2010.1. IUCN red list of threatened species: summary statistics. In: International union for conservation of nature and natural resources. Available at <https://www.iucnredlist.org>.
2. Katz S. A. Bowen's Kale: A brief review dedicated to the late Professor Humphry John Moule Bowen, 1929–2001. *Journal of radio-analytical and nuclear chemistry*. 2002;251(1):3–5. <https://doi.org/10.1023/A:1015021823497>.
3. Federal law «On ensuring the uniformity of measurements» No. FZ-102 of 26.06.2008. (In Russ.). Available at [http://fundmetrology.ru/depository/01\\_npa/102-fz\\_2015.pdf](http://fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz_2015.pdf).
4. GOST ISO/IEC17025–2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Moscow: Standartinform Publ.; 2020. 13 p. (In Russ.).
5. Linsinger T. P. J., Emons H. The role of reference materials in chemical metrology. *CHIMIA International journal for chemistry*. 2009;63(10):629–631. <https://doi.org/10.2533/chimia.2009.629>
6. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of analytical chemistry*. 2017;72(2):99–118. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
7. Olivares I. R. B., Souza G. B., Nogueira A. R. A., Toledo G. T. K., Marcki D. C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – Focus on food, water, soil, and sediment matrices. *TrAC Trends in analytical chemistry*. 2018;100:53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
8. Hulme N., Hammond J. Is your spectrophotometer still «pharma compliant»? A review of the new European pharmacopoeia 10th edition. *SPECTROSCOPYEUROPE*. 2020;32(1):14–20. Available from: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/your-spectrophotometer-still-»pharma-compliant»-review-new-european-pharmacopoeia-10th>
9. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of analytical chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>
10. Catalogue of certified reference materials of natural and man-made media compositions from A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: [http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE\\_OF\\_CRMs\\_IGC\\_SB\\_RAS\\_-2017.pdf](http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS_-2017.pdf)
11. Wolf W. R., Andrews K. W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices Fresenius. *Journal of analytical chemistry*. 1995;352(1–2):73–6. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>
12. Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements – a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2019;411(1):97–127. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1473-0>
13. Markert B. Establishing of «Reference Plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting. *Water, Air, Soil Pollut*. 1992;64(3–4):533–538. <https://doi.org/10.1007/BF00483363>
14. Owen J. D., Kirton S. B., Evans S. J., Stair J. L. Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016;125(5):15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.054>
15. Arsenijević J., Marković J., Šoštarić I., Ražić S. A chemometrics as a powerful tool in the elucidation of the role of metals in the biosynthesis of volatile organic compounds in Hungarian thyme samples. *Plant physiology and biochemistry*. 2013;71(10):298–306. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.08.002>.
16. Habte G., Hwang I. M., Kim J. S., Hong J. H., Hong Y. S., Choi J. Y. et al. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA). *Food chemistry*. 2016;212(Dec 1):512–520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.178>
17. Jurkin D., Zgorelec Z., Rinkovec J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review. *Journal of central European agriculture*. 2019;20(2):686–699. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/20.2.2199>
18. Nagajyoti P. C., Lee K. D., Sreekanth T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*. 2010;8(3):199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
19. Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km2 area in Northern Europe. *Science of the Total Environment*. 2001;278(1–3):87–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00890-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00890-1)
20. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., Jačimović R., Simčič J., Pelicon P., Budnar M., Jeran Z., Pongrac P., Regvar M., Vogel-Mikuš K. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2008;63(11):1240–1247. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.006>
21. Kroukamp E. M., Wondimu T., Forbes P. B. C. Metals and metalloids speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements. *Trends in analytical chemistry*. 2016;77:87–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.007>.

22. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: deja vu all over again. *Science of the total environment*. 2019;670:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
23. Khan A., Khan S., Khan M. A., Qamar Z., Waqas M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental science and pollution research*. 2015;22(18):13772–13799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
24. Pohl P., Bielawska-Pohl A., Dzimitrowicz A., Greda K., Jamroz P., Lesniewicz A. et al. Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – A case study by analytical atomic spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2018;159:262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.06.017>
25. Mengel K., Kirkby E. A., Kosegarten H., Appel T. *Principles of Plant Nutrition*. 5th ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2001. 849 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>.
26. Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G. *Plant Analysis Procedures*. 2nd Ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2004. 179 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2976-9>
27. Greenberg R. R., Bode P., Fernandes E. A. N. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2011;66(3–4):193–241. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>
28. Vanhoof C., Bacon J. R., Ellis A. T., Fittschen U. E. A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2019;34(9):1750–1767. <https://doi.org/10.1039/C9JA90042J>
29. Senesi G. S., Cabral J., Menegatti C. R., Marangoni B., Nicolodelli G. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives. *Trends in Analytical Chemistry*. 2019;118:453–469. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052>
30. Tsizin G. I., Statkus M. A., Zolotov Yu. A. Adsorption and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems. *Journal of analytical chemistry*. 2015;70(11):1289–1306. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110167>
31. ISO Guide 33:2015. Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva; BSI: 2015. Available at <https://www.iso.org/standard/46212.html>
32. ISO/IEC Guide 98–3:2008. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Geneva; ISO: 2008. Available at: <https://www.iso.org/standard/50461.html>
33. ISO Guide 35–2015 Reference materials – General and statistical principles of certification. Moscow; Standartinform: 2016. (In Russ.).
34. World Health Organization. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey. Geneva, 2005.
35. State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIII edn. Moscow, 2016. Available at: <https://www.rosminzdrav.ru/poleznye-resursy/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoy-federatsii-xiii-izdaniya>.
36. State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIV edn. Moscow, 2018. Available at: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>.
37. Resolution of the chief state sanitary doctor of the Russian Federation «On the introduction of sanitary rules» dated November 14, 2001 No 36 (as amended on July 6, 2011). SanPiN 2.3.2.1078–01. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. Available at: <https://base.garant.ru/4178234/>
38. United States Pharmacopeia. General Chapter <232> Elemental Impurities – Limits: First Supplement of USP 40-NF35, Official December 1, 2017. Available at: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/232-40-35-1s.pdf>.
39. United States Pharmacopeia. General Chapter <233> Elemental Impurities – Procedures / Chemical Tests: Second Supplement to USP 38–NF 33. Available at: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/c233.pdf>.
40. ICH International Council for Harmonisation of Technical Requirement for Pharmaceuticals for Human Use, Harmonised Guideline, Guideline for Elemental Impurities Q3D (R1) (Final version Adopted on 22 March 2019). Available at: [https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use\\_en-32.pdf^m](https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use_en-32.pdf^m)

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Васильева Ирина Евгеньевна** – д-р техн. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).  
 Российская Федерация, 664033,  
 г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А  
 e-mail: [vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)  
 Researcher ID: E-7873–2013  
 ORCID: [orcid.org/0000-0001-6315-083X](https://orcid.org/0000-0001-6315-083X)

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Irina E. Vasil'eva** – D. Sc. (Eng.), Chief researcher, group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS).  
 1A Favorsky str., Irkutsk,  
 664033, Russian Federation  
 e-mail: [vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)  
 Researcher ID: E-7873–2013  
 ORCID: [orcid.org/0000-0001-6315-083X](https://orcid.org/0000-0001-6315-083X)



**Шабанова Елена Владимировна** – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).  
Российская Федерация, 664033,  
г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А  
Researcher ID: E-4333–2013  
ORCID: [orcid.org/0000-0002-6444-612X](https://orcid.org/0000-0002-6444-612X)  
E-mail: [shev@igc.irk.ru](mailto:shev@igc.irk.ru)

**Elena V. Shabanova** – D. Sc. (Phys. and Mat.), Senior researcher, Head of the group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS).  
1A Favorsky str., Irkutsk,  
664033, Russian Federation  
Researcher ID: E-4333–2013  
ORCID: [orcid.org/0000-0002-6444-612X](https://orcid.org/0000-0002-6444-612X)  
E-mail: [shev@igc.irk.ru](mailto:shev@igc.irk.ru)