

УДК 006.9:(543+53.089.6+581.192)

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ИНСТРУМЕНТ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2021 г. И. Е. Васильева^а, *, Е. В. Шабанова^а

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: vasira@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

В обзоре обсуждается роль стандартных образцов состава растительных материалов как инструмента, обеспечивающего единство измерений и достоверность результатов при выполнении экологических исследований, производстве пищевых продуктов и лекарственных средств. Особенности состава растений как объектов химического анализа и требования к методам его определения рассмотрены с точки зрения обеспеченности стандартными образцами традиционных сельскохозяйственных задач, геохимических, экологических и медико-биологических проектов. Представлены международные и российские нормативные документы по разработке стандартных образцов с учетом нормируемых содержаний токсичных элементов в растительных материалах. Отмечено различное наполнение классов существующих сертифицированных, референтных и для контроля качества стандартных образцов растительных материалов разных производителей. Показана необходимость расширения списка матричных стандартных образцов для обеспечения надежности выполнения аналитических процедур при использовании методов химического анализа растительных материалов и сопоставимости их результатов.

Ключевые слова: стандартные образцы, растительные материалы, элементный состав, методы химического анализа, обеспечение единства измерений.

DOI: 10.31857/S0044450221020146

Растения содержат практически все химические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева, отражают взаимосвязь живой и неживой природы и участвуют в биогеохимическом круговороте веществ на Земле [1–3]. Для изучения закономерностей изменения природной среды актуально получение достоверной химической информации о растительном мире. Традиционно растения рассматривают с двух позиций: потребление человеком (использование растений для питания, обеспечения одеждой и техническими тканями; строительство; энергетика; медицина и химия) и влияние жизнедеятельности человека на окружающую среду (экологический аспект). С точки зрения аналитической химии образцы растительных материалов следует рассматривать как объекты постоянного (*регулярного*) аналитического контроля и как некоторые природные и искусственные артефакты – стандартные образцы (СО) состава [4, 5]. Сертифицированные СО являются материальными моделями однородного растительного вещества [6], поэтому их химический состав должен быть исследован подходящи-

ми аналитическими методами по определенным алгоритмам и описан в соответствующем документе (сертификате) опорными значениями содержаний элементов (изотопов) и соединений с указанием их неопределенности (погрешности) и метрологической прослеживаемости [7–16]. Желательно, чтобы каждый СО как достоверная модель обладал свойствами устойчивости (неизменяемость вещества в конкретном интервале времени – стабильность) и полноты (максимальная характеристика основного и примесного состава). Таким образом, выполняется условие состоятельности информации о характеристиках СО конкретного вида растения и способности существующих аналитических методов (в их генеральной совокупности) адекватно отражать действительность. Большинство современных методов химического анализа являются относительными, поэтому для установления связи между измеряемым свойством и количеством аналита используют особый тип математического моделирования – градуировку – с целью учета специфических особенностей объекта анализа (в данном случае раститель-

ного материала), конкретного метода анализа и применяемого аналитического оборудования, способа пробоподготовки и требований заказчика к точности результата. Последнее зависит от того, для каких целей и задач выполняется аналитическое исследование, например, для изучения биологических особенностей конкретного вида растений, описания экологического состояния территории, оценки безопасности лекарственного растительного сырья (ЛРС) или продуктов питания (овощей и фруктов, чая и кофе и т.д.). В этом случае СО растительных материалов являются необходимым инструментом при градуировании (валидации) и контроле качества измерений (quality assurance and quality control, QA/QC) для обеспечения единства измерений состава веществ, синтезируемых растениями и/или получаемых в процессе переработки растительного сырья [17–19]. Применение СО регламентируется международными и национальными нормативными документами в сфере охраны окружающей среды [20] и в производстве продуктов, безопасных для здоровья человека [21].

Согласно определению ISO/REMCO (комитет Международной Организации по стандартизации и эталонным материалам), сертифицированный референтный материал (CRM) — это “эталонный материал, характеризующийся метрологически обоснованной процедурой для одного или нескольких указанных свойств, сопровождаемый сертификатом эталонного материала, который обеспечивает ценность указанного свойства, связанную с ним неопределенность и заявление о метрологической прослеживаемости” [10], что отличается от определения “стандартный образец” в российской законодательной метрологии [22]. После принятия в Российской Федерации ряда нормативных документов [9, 23 и т.д.] происходит сближение международной и российской терминологий. В настоящее время согласно ISO Guide 30 стандартные образцы разделены по уровню надежности установления метрологических характеристик и метрологической прослеживаемости на сертифицированные и справочные (референтные) СО (англ. CRM и RM). В Российской Федерации ССО — это государственные СО (ГСО) утвержденного типа и справочные образцы (референтные материалы, RM), т.е. стандартные образцы предприятия, отраслевые стандартные образцы и контрольные пробы. Некоторые производители отмечают образцы, используемые для контроля качества, аббревиатурой КК (англ. QC). Национальный институт стандартов и технологий США (NIST) обозначает ССО как SRM® и присваивает три категории сертифицируемым значениям: сертифицированные, справочные и информационные [24]. Сертифицированные значения гарантируют наивысший уровень уверенности в том, что известные или предполагаемые

источники систематической погрешности были исследованы или учтены. Наиболее распространенным подходом к сертификации химического состава является измерение двумя или более независимыми аналитическими методами. Если результаты, полученные с использованием независимых методов, включая, но не ограничиваясь выполнением перед количественными измерениями процедур концентрирования, очистки, разделения и обнаружения, согласуются, то существует большая уверенность в точности присвоенного значения; так как систематические сдвиги привели бы к разногласиям между результатами разных методов. Значения, которые не соответствуют критериям, необходимым для сертификации, указываются как справочные или информационные значения. Некоторые производители ССО используют термин “справочные” для всех средних значений, которые не соответствуют требованиям категории “сертифицированные”.

В веществе стандартных образцов состава растений в качестве аналита, для которого устанавливают метрологические характеристики, может выступать массовая доля химического элемента (изотопа), индивидуального органического соединения или группы органических соединений, относящихся к определенному классу. Предлагаемый обзор сосредоточен на обсуждении матричных стандартных образцов растительного происхождения, в которых охарактеризованы содержания индивидуальных химических элементов.

РАСТЕНИЯ КАК ОБЪЕКТ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Усвоение растениями элементов минерального питания является сложным физиологическим процессом, зависящим от биологических особенностей самого растения, природных факторов (свойств почв, обеспеченности водой, экспозиции и высоты древостоев, инсоляции, микроклимата) и их взаимодействия, которые до сих пор недостаточно изучены, поскольку большинство исследований проводится в очень ограниченных районах и не охватывает полностью разнообразие экосистем [2, 25]. В процессе жизнедеятельности растения синтезируют белки (в том числе ферменты) и иные азотсодержащие соединения (аминокислоты, пептиды), жиры (липиды, масла), углеводы (крахмал, сахара, целлюлоза, лигнин, клетчатка, пектиновые вещества) и т.д. Содержание воды в большинстве вегетативных органов растений составляет 70–95%, в семенах — от 5 до 15%. Сухое вещество растений содержит 90–95% органических соединений и 5–10% минеральных солей. Органические соединения также представлены биологически активными веществами (БАВ); растения содержат до 92 химических элементов (ХЭ), кото-

рые в высоких концентрациях могут быть опасны для здоровья человека и животных.

В 2001 г. Международная организация “Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group” [26, 27] отнесла 20 элементов (С, Н, О, N, P, K, Ca, Mg, S, Mo, Zn, Cu, B, Mn, Co, Cl, I, Na, V и Fe) к эссенциальным (биофильным или биогенным), т.е. незаменимым для роста, развития и размножения растений. Каждый эссенциальный элемент при наличии его биологически доступной формы в достаточной концентрации выполняет или активизирует в организме растения специфические функции. Например, установлено положительное влияние на рост и развитие некоторых растений кремния, содержание которого может достигать нескольких процентов [28–32]. В некоторых публикациях условно токсичные элементы оценены как условно биофильные, например Li, Rb и Sr [1, 30, 33]; Zn, Pb [34], Zn, Cd [35]; Br, F [36, 37] и Al, Ag, Au, Cd, Se, Ti, Cr, Ni, U и Th [1, 30, 33, 38, 39]. Данные о высокой токсичности алюминия приведены в публикациях [40, 41 и др.]. При огромном разнообразии растений граница между эссенциальными и условно эссенциальными элементами не столь отчетлива, как считалось ранее в традиционной физиологии растений [1, 42–44 и т.д.], и отнесение каждого химического микроэлемента к жизненно необходимым или токсичным для конкретных групп или видов требует подтверждения [1, 2, 32]. Считается, что потребность растения в том или ином элементе вырабатывалась в длительном эволюционном развитии, но физиологическое значение в жизни растений ультрамикроэлементов, содержание которых менее 0.0001 мас. %, до сих пор изучено мало. Это замечание справедливо для благородных металлов Pt, Pd, Rh и Au [45–51], редкоземельных элементов (РЗЭ) [52, 53], используемых в полупроводниковой промышленности индия [41], германия [1] и других редких и рассеянных элементов. Биологическая избирательность в отношении микроэлементов позволяет растениям индивидуально контролировать свой химический состав, но возможности подобного контроля все же ограничены [1]. Метаболические нарушения в растениях могут быть вызваны не только повышенным содержанием токсичных микроэлементов, но также недостатком или избытком биофильных элементов [1, 54–56]. Таким образом, изучение растений предполагает определение валовых и локальных содержаний и форм присутствия большого числа химических элементов и использование практически всего разнообразия существующих аналитических методов.

ТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ

Традиционный подход к изучению химического состава растений связан с агрохимическими задачами по повышению продуктивности сельскохозяйственных культур, сосредоточен на влиянии минерального питания и оценке токсичности некоторых элементов. Разные сельскохозяйственные культуры выращивают для получения продукции с определенным содержанием органических и минеральных веществ. Для оценивания качества продуктов растениеводства определяют белки, жиры, углеводы, зольные (минеральные) элементы и воду [42–44, 57]. Химический состав растений определяют также для контроля правильности использования удобрений и пестицидов, оценки обеспеченности микроэлементами земель сельскохозяйственного назначения [25, 58] в целях достижения баланса белков, углеводов, жиров, витаминов, БАВ и микроэлементов в рационах питания человека, домашних животных и птицы [30, 39]. Растения являются важным источником питания, но загрязнение окружающей среды негативно меняет продуктивность сельскохозяйственных растений и питательную ценность продуктов пищевой цепочки. Обзоры [56, 59] указывают на ограниченность научной информации о воздействии содержаний токсичных элементов на синтез в растениях белков, аминокислот, углеводов, жиров и витаминов в разных видах растений. Анализ естественно возникающих изотопных вариаций биофильных элементов является перспективным инструментом для исследования их переноса и круговорота в растениях [60–62].

В начале 1990-х под эгидой Международной ассоциации официальных сельскохозяйственных химиков (AOAC INTERNATIONAL) была разработана организационная система пищевых составов, которая позволяет на единой основе сопоставлять различные продукты питания и применимость для их исследования разных аналитических методов (методик) [63]. Вершины треугольника пищевых композиций соответствуют 100%-ному содержанию белков, углеводов и жиров, а вершины девяти треугольников-секторов – долям содержаний этих пищевых основ. С начала 2000-х NIST принял эту стратегию для разработки любых стандартных материалов, представляющих пищевую ценность: продуктов растительного и животного происхождения, детского и диетического питания, биологически активных добавок (БАД) и т.д. В обзоре [64] подробно рассмотрена эволюция стандартных образцов и аналитических методов для определения содержания *органических* питательных веществ в пищевых продуктах и пищевых добавках. Рассмотрены процедуры отбора, приготовления, аттестации и хранения вещества

и методы определения проксиматов (влажности, зольности и др.), содержания групп и индивидуальных органических питательных веществ, витаминов и витаминных метаболитов, каротиноидов, жирных кислот, БАДов, пестицидов, лекарств и т.д. К сожалению, применить плоскую модель пищевой органической матрицы, чтобы отразить такую особенность этих СО как число аттестованных, рекомендованных и информационных содержаний химических элементов (так называемых “минералов”), которое варьирует от одного до 80 и даже более, не представляется возможным. Вероятно, это является одной из причин, почему огромное количество публикаций, посвященных накоплению и перераспределению химических элементов в растениях и их органах в разные периоды развития, еще не систематизировано.

Например, установлено, что продуктивные органы некоторых овощей являются хорошими аккумуляторами токсичных ХЭ (данные для Cd, As, Pb, Cu, Zn и Cr получены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП), и при регулярном потреблении таких овощей риск для здоровья населения увеличивается [65]. Модельное исследование показало, что распределение Zn и Pb в продуктивных и вегетативных органах разных культур (лен долгунец – стебли и листья, цикорий и картофель – корнеплоды), выращенных в одних и тех же почвенных и погодно-климатических условиях при увеличении концентрации биодоступных форм этих элементов в почве, зависит от биологических особенностей растений [34]. В этом эксперименте были использованы результаты атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) были определены содержания K, Ca, Na, P, Mg, Fe, Mn, Zn, Sr и Mo в 55 образцах белой и красной капусты (*Brassica oleracea*), выращенной в разных регионах Бразилии, и установлено, что их существенные вариации не связаны с цветом листьев и местом произрастания [66]. Определение Cu, Mn и Se методом электротермической ААС легло в основу сопоставления питательной ценности в период сбора урожая тыквы (*Cucurbita moschata*), свеклы “Beet Crosby Egyptian” (*Beta vulgaris esculenta*), моркови “Нант” (*Daucus carota*) и капусты “Капуста Южная Грузия” (*Brassica oleracea* var. *acephala*) [67]. По данным атомно-эмиссионной спектрометрии с лазерно-индуцированной плазмой (LIBS) изучено содержание Fe, Mg, Cu, Ca, Al, Mn, Ba, P, K и Sr в мятом чае [68]; в коммерческом продукте чае мате Йерба оценено методом МС-ИСП содержание токсичных элементов As, Cd и Pb [69]. Сравнение пяти сортов перца выполнено по содержаниям элементов-биофилов Ca, Fe, K, Mg, Mn, P и Zn, которые определены методом АЭС-

ИСП [70]. Установлены источники поступления и накопление As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Sr в листьях винограда в разные фазы роста виноградной лозы по данным АЭС-ИСП-методик [71, 72]. В обзоре [73] рассмотрены современные представления о физиологических и молекулярных механизмах транслокации токсичных элементов (Hg, As, Pb, Cd и Cr) в ряде сельскохозяйственных пищевых культур при использовании разных аналитических методов, что позволило рекомендовать подходы к управлению рекультивацией загрязненных почв. Если содержания элементов определены надежно, то соотношения между элементами свидетельствуют об условиях произрастания и питания сельскохозяйственных и дикорастущих видов растений [1, 33, 74–76]. Достоверность аналитических данных в большинстве статей подтверждена применением ССО, метода добавок или сравнением результатов, полученных несколькими методами анализа. Характерной особенностью исследования растений, т.е. традиционного подхода к изучению их химического состава при использовании разных аналитических методов, является обсуждение и интерпретация результатов определения только небольшого числа биофильных и/или токсичных химических элементов.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЕКТЫ И ПРОГРАММЫ

Изучение изменений состояния окружающей среды не теряет своей актуальности в связи с увеличением техногенной нагрузки на биосферу и наблюдаемую ее металлизацию [45, 48, 50, 51, 65, 77–80].

В зонах природного, техногенного и антропогенного загрязнения водные и наземные растения подвергаются воздействию вредных составляющих окружающей среды и являются своего рода индикаторами, которые указывают на особенности и степень загрязненности ареала их распространения [2, 3, 81, 82]. Элементный состав растений-гипераккумуляторов металлов успешно используют при поисках месторождений полезных ископаемых [81, 83], экологическом мониторинге [65, 84, 85] и биоремедиации почв загрязненных территорий [86–88].

С 1960-х гг. исследования закономерностей накопления ХЭ в одном или разных видах (органах) растений проводят в рамках региональных и глобальных геохимических, экологических и медико-биологических проектов и программ.

Геохимические проекты, обычно включающие разработку стандартных образцов состава со-

пряженных сред (порода–почва–растение), сосредоточены на картировании распределений химических элементов в пространстве и времени [89–95].

Экологические проекты рассматривают проблемы влияния загрязняющих веществ на условия жизни и здоровье человека, обеспечения безопасности окружающей среды. Это касается последствий регионального и глобального аэрозольного переноса вредных производственных выбросов, сохранения естественных природных территорий и поддержания плодородия почв [2, 65, 85, 96, 97]. Экологический мониторинг предусматривает определение 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 минимизации систематических и временных трендов в результатах желательно, чтобы во всех образцах за короткий промежуток времени было выполнено определение широкого круга элементов и соединений в одной лаборатории. Только такие наборы данных позволяют оценить влияние региональных факторов на растения и установить достоверные фоновые концентрации ХЭ в различных видах растений при проведении экологических исследований, если гарантирована надежность аналитических результатов. Для оценки качества (надежности) результатов химического анализа предполагается включение зашифрованных СО растений в партии анализируемых проб.

Медико-биологические проекты посвящены изучению влияния питания и условий жизни растений, установлению медико-гигиенических нормативов как предельно допустимых (ПДК) и/или ориентировочно допустимых концентраций токсичных элементов и соединений в воде, пищевых, лекарственных, косметических продуктах и средствах гигиены. Несмотря на широкое использование в медицине и косметологии лекарственных растений, механизмы их фитотерапевтического действия на человека и животных изучены недостаточно [3, 98–101]. Поскольку направленность фотосинтеза, постфотосинтетические реакции, транспорт БАВ и распределение их между органами и тканями растений обусловлены генетически, поступление и накопление отдельных элементов и их соотношение имеют видовую специфику, хотя под воздействием внешних условий могут меняться. В целях безопасности необходима постоянная оценка качества ЛРС и лекарственных препаратов на их основе (отваров, на-

стоек, порошков и таблеток, БАД), так как они широко используются для лечения распространенных заболеваний органов желудочно-кишечного тракта [102–106], опорно-двигательного аппарата [31, 107], нервной системы [36, 108], вирусных заболеваний [109] и т.д. Несмотря на то, что растительные лекарственные и косметические препараты используются в лечебной практике давно, данных о содержаниях химических элементов в различных растениях и их органах очень немного. Кроме того, авторы работ [104, 105, 107, 110] указывают, что нередко сравнить данные о содержаниях одних и тех же элементов в конкретном виде растений из разных регионов мира не представляется возможным, так как эти данные отличаются в сотни раз, а в публикациях не сообщается об оценке надежности полученных результатов или верификации использованных методик анализа.

НОРМАТИВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЯМ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРЕПАРАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Каждая страна мира 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. Безопасность их применения зависит от накопленного в них количества органических соединений и микроэлементов, вредных для здоровья человека. Уровни безопасных содержаний токсичных элементов законодательно регулируются международными и национальными нормативными документами. Всемирная организация здравоохранения [111] установила ПДК некоторых токсичных элементов в лекарственном растительном сырье: Cd – 0.3, As – 1.0 и Pb – 10 мг/кг. В соответствии с требованиями безопасности, принятыми в Российской Федерации, Государственные фармакопеи XIII и XIV изданий [112, 113] и “Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов” [114] в ЛРС и препаратах на его основе указывают, что ПДК четырех химических элементов, так называемых “тяжелых металлов” и мышьяка, составляют (мг/кг): Pb – 6.0, Cd – 1.0, Hg – 0.1 и As – 0.5.

Популярность лекарственных растений в мире увеличивается. Однако экологические проблемы в отдельных регионах, где они выращиваются, вызывают серьезную озабоченность международных организаций качеством и безопасностью лекарственного сырья [111], так как при регулярном использовании лекарств традиционной тибет-

Таблица 1. Допустимые суточные экспозиции (ПДЭ) для примесей элементов [117] (permitted daily exposures (PDE) for elemental impurities [117])

Элемент (element)	Класс опасности (class)	Пероральный прием (oral PDE, µg/day)	Инъекции и ингаляции (parenteral PDE, µg/day)	Ингаляция, дыхание (inhalation PDE, µg/day)
Cd	1	5	2	2
Pb	1	5	5	5
As	1	15	15	2
Hg	1	30	3	1
Co	2A	50	5	3
V	2A	100	10	1
Ni	2A	200	20	5
Tl	2B	8	8	8
Au	2B	100	100	1
Pd	2B	100	10	1
Ir	2B	100	10	1
Os	2B	100	10	1
Rh	2B	100	10	1
Ru	2B	100	10	1
Se	2B	150	80	130
Ag	2B	150	10	7
Pt	2B	100	10	1
Li	3	550	250	25
Sb	3	1200	90	20
Ba	3	1400	700	300
Mo	3	3000	1500	10
Cu	3	3000	300	30
Sn	3	6000	600	60
Cr	3	11000	1100	3

ской и индийской медицины известны случаи отравления из-за присутствия в них высоких содержаний токсичных элементов [106, 115, 116]. В связи с этим современные требования к содержанию примесей элементов ужесточаются, и фармакопей разных стран регулярно пересматривают и вносят новые статьи/главы. Например, с 2018 г. Фармакопейная Конвенция США (USP) ввела три новые общие главы по примесям элементов в ЛРС с рекомендациями по аналитическим процедурам для определения в сырье, фармацевтических продуктах и пищевых добавках 24 элементов (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) [117, 118]. Установленные предельно допустимые суточные экспозиции (ПДЭ) этих элементов связаны с их токсичностью, определяемой как максимально допустимое ежедневное воздействие (maximum permitted daily exposure, PDE) в мкг/сутки для четырех основных категорий лекарств (табл. 1). Эти норма-

тивы обязательны при санитарном надзоре за качеством пищевых продуктов и медикаментов.

В настоящее время некоторые из перечисленных выше геохимических проектов функционируют как постоянно действующие с акцентом на экологические и медико-биологические проблемы. Следовательно, проведение экологического мониторинга и оценка качества продуктов питания, лекарственных и косметических препаратов предполагают определение химических элементов (в том числе токсичных) в широких диапазонах концентраций для большого числа разнообразных по составу проб растительного происхождения. Для контроля содержаний аналитов желательно использовать простые и экспрессные методы (методики) анализа с пределами обнаружения элементов в 2–10 раз ниже ПДК и учитывать особенности растительных объектов при отборе пробы, пробоподготовке, выборе метода и верификации методики анализа.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основными требованиями, предъявляемыми к определению химического состава растений и продуктов из них, являются полнота и надежность информации о макро-, микро- и ультрамикро- (следовых) содержаниях ХЭ и их соединений (от $n \times 10^{-7}$ – 10^{-4} до $n \times 10\%$) при обеспечении метрологической прослеживаемости. Выполнение этих требований затруднительно из-за огромного разнообразия видов растений и методов исследования их химического состава. По состоянию на начало 2010 г. данные Международного союза охраны природы (IUCN) включали около 320 тысяч видов низших (водоросли) и высших растений, из них около 280 тысяч видов цветковых, 1 тысяча видов голосеменных, около 16 тысяч мохообразных, около 12 тысяч видов высших споровых растений (плауновидные и папоротникообразные) [119]. Однако число описанных растений постоянно меняется вследствие исчезновения одних видов и открытия новых [120]. Кроме того, ни один из аналитических методов не позволяет собрать полную информацию даже о валовых содержаниях всех элементов в растении. Поэтому для изучения состава, закономерностей накопления токсичных и полезных ХЭ и соединений в органах растений обычно используют сочетания разных аналитических методов (методик), которые существенно отличаются для каждой отрасли знаний (агрохимия, ботаника, биохимия, биогеохимия, экология, фармакология и др.). Перманентное совершенствование методов осуществляется за счет выбора оптимального способа полного или частичного (группового) переведения растительных проб в раствор; групповых (индивидуальных) способов концентрирования и разделения ХЭ с применением сорбции/экстракции ХЭ органическими реагентами или их смесями. Развитие инструментальных методов, благодаря компьютеризации и автоматизации измерительных процедур, обеспечивает возможность унификации анализа при повышении экспрессности и точности. Типичным примером унификации аналитических методов является изменение содержания и числа статей (методик) в Фармакопеях США и Европейского союза [19]. К сожалению, в Российской фармакопее до сих пор не проведены такие обобщения для используемых в современной аналитике более 20 лет методов АЭС-ИСП, МС-ИСП, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), а предлагаемые способы переведения растительных проб в раствор нередко неэффективны и трудозатратны [113].

Образцы дикорастущих и сельскохозяйственных растений отбирают и передают в лабораторию на анализ в естественном (живом) виде или после высушивания на воздухе, сублимации или

лиофилизации [1, 87, 121–123]. Растительные образцы в живом виде характеризуются высоким содержанием органического вещества и воды. Определение содержания воды (влаги), золы и групп органических соединений (проксиматов) – обязательная процедура оценки условий выращивания и качества продуктов растениеводства [64, 124, 125]. Высушенные растения обычно измельчают до порошка с размером частиц 0.15 мм или меньше. Порошки обезвоженных растений являются сложными многокомпонентными смесями органических, элементоорганических и минеральных веществ, разделение которых связано с существенными трудностями, так как одни соединения плохо растворяются в минеральных кислотах, другие – в органических растворителях. В агрохимии и пищевой промышленности зольность является суммарным показателем количества неорганических веществ в растительных материалах [125].

Современному аппаратному и методическому развитию аналитических методов или отдельных стадий анализа посвящены учебники, оригинальные статьи и регулярно публикуемые обзоры, в которых представлены моно- и многоэлементные методы определения валовых содержаний элементов и их соединений, использующие предварительное разложение (минерализацию) растительной пробы, и прямые методы анализа для изучения переноса элементов непосредственно в органах и клетках растений, не предусматривающие деструкцию проб растительного происхождения. Однако практический интерес представляют методы (методики) анализа одновременного определения в растениях химических элементов в широком диапазоне содержаний без использования кислотного разложения и озоления.

Аналитические методы, такие как титриметрия, спектрофотометрия, электрохимические методы, ААС и атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС), пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия (ПАЭС), АЭС-ИСП, атомно-эмиссионная спектрометрия с микроплазмой (АЭС-МП) и МС-ИСП, перед измерением требуют переведения проб растений в раствор [121, 126]. Пробоподготовку проводят в открытых системах при атмосферном давлении [127], под давлением нейтрального газа [128], газа-окислителя [69] или с наложением ультразвукового поля [67, 129–132]. Для интенсификации пробоподготовки используют закрытые системы (автоклавы) с термическим нагревом [133] или с наложением микроволнового поля [58, 134–141]. Во всех случаях подбирают состав и соотношение смесей минеральных кислот и аналитической навески для конкретных перечней определяемых элементов. Эти технические приемы снижают потери легколетучих элементоорганических соединений, уменьшают объемы имеющих высокую стоимость необходи-

мых для деструкции или экстракции высококислотных кислот, обеспечивают интенсификацию процедур получения растворов и селективность выделения одного или группы аналитов. Экстракцию аналитов смесями кислот при наложении ультразвука используют при подготовке суспензий для анализа методом электротермической ААС [142, 143].

Применение сорбционного и экстракционно-концентрирования позволяет получать концентраты на единой основе из разных по составу растворов минеральных кислот, щелочей, спиртов и других органических растворителей и обойтись без большого числа образцов сравнения, в том числе матричных стандартных образцов. При переходе от водных элюентов к органическим отмечено снижение пределов определения и улучшение метрологических характеристик результатов за счет унификации состава концентрата независимо от исходного разнообразия составов проб. Концентрирование проводят в статическом и динамическом режимах, аналиты определяют методами пламенной и электротермической ААС и АФС, АЭС-ИСП и МС-ИСП, другими методами. Системы с генерацией гидридов As, Cd, Bi, Sb, Se, Sn, Te, Pb и системы определения ртути методом "холодного пара" при детектировании методами пламенной и электротермической ААС и АФС в сочетании с проточными системами сорбционного и экстракционно-концентрирования обеспечивают снижение пределов обнаружения и высокую производительность анализа, необходимые в пищевой промышленности, при производстве лекарственных препаратов и БАДов [144–165].

Для группового концентрирования аналитов часто используют медленное озоление растений без/в присутствии окислителей при температурах ниже 450°C, чтобы избежать потерь легколетучих соединений [122, 126]. В некоторых методиках выполняют предварительное сухое озоление, а затем золу переводят в раствор [1, 121, 133]. Если пробы растений перед озолением и после него не взвешивают, то невозможно оценить концентрацию элементов в живых растениях [36, 81, 105, 107, 166, 167]. Вероятность внесения загрязнений или потерь определяемых элементов при использовании перечисленных способов пробоподготовки и концентрирования достаточно велика [121, 122, 126].

Определение валовых содержаний элементов в растениях методом инструментального нейтронно-активационного анализ (ИНАА) рассматривается в работах [86, 168–174]. Достижения РФА в анализе растительных материалов обсуждаются в работах [87, 132, 175–178]. В работе [179] продемонстрированы возможности синхротронной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

(S-XRF) и высокоразрешающей вторичной ионной масс-спектрометрии (NanoSIMS) для исследования питания растений и визуализации распределения элементов в различных масштабах от тканевого, клеточного до субклеточных уровней на примере распределения As, Fe, Zn, Mn и Cu в узлах, междоузлиях и листовой оболочке риса.

Аналитические возможности многоэлементной МС-ИСП успешно используются в анализе растительных материалов и разработке стандартных образцов [2, 102, 103, 180–185]. Разработанные методики, дополненные приемами концентрирования аналитов при отгонке основы, экстракции, сорбции, разделения на ионообменных смолах и др., обеспечивают определение микро- и следовых уровней РЗЭ, Th и U, радионуклидов, элементов платиновой группы и других элементов [72, 85, 136, 138, 159, 186–194]. Использование метода тандемной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для безынтегрированного количественного определения ультраследовых содержаний металлов и металлоидов и их изотопных соотношений в различных типах проб рассмотрено в учебном пособии [195]. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (МС-ИСП-ЛА) [196] применяется для исследования локализации неорганических элементов в молодых корнях растений в целях определения функциональных возможностей корней и транспорта питательных веществ в растениях. Разработанный метод пробоподготовки гидратированных образцов очень маленьких и хрупких корней использован для отображения радиального переноса корнями основных питательных веществ, что является необходимым условием для повышения эффективности поглощения питательных веществ в сельскохозяйственных культурах и оптимизации использования природных ресурсов в сельском хозяйстве. Кроме того, более глубокие знания о транспортировке потенциально токсичных микроэлементов, таких как кадмий и мышьяк, повышают безопасность пищевых продуктов. Метод МС-ИСП-ЛА имеет ряд преимуществ, таких как низкие пределы обнаружения, высокая чувствительность для многих элементов и доступность, по сравнению с SIMS и синхротронными рентгеновскими методами.

В обзоре [197] представлены оригинальные исследования по определению 37 элементов в лекарственных растениях и травах, их экстрактах, отварах и настойках методами атомной спектроскопии, такими как пламенная и электротермическая ААС; АЭС-МП и АЭС-ИСП; МС-ИСП.

Атомно-эмиссионная спектроскопия благодаря использованию разных источников возбуждения атомов является одним из наиболее распространенных методов анализа растительных материалов при экологическом мониторинге, оценке качества

растительного сырья для пищевой и фармацевтической отраслей. Методы ПАЭС, АЭС-ИСП и АЭС-МП применяют для анализа растворов растений после разложения и/или экстракции, анализ порошков и непосредственно органов растений проводят АЭС-методиками с дуговым разрядом или лазером. Последние достижения в прямом методе атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным возбуждением (ЛИЭС, англ. LIBS) представлены в обзорах [68, 198–203]. В этих публикациях детально рассмотрены способы подготовки образца к измерению, приемы получения и обработки спектров, особенности градуирования и границы применения ЛИЭС для характеристики и идентификации материалов в пространственно-разрешенных изображениях микробиологических, растительных и животных проб. В работе [32] предложена методика одновременного определения 23 элементов в порошках растений без озоления и кислотного разложения за счет специальных приемов получения и обработки спектров с пределами обнаружения (10^{-6} – 10^{-4} мас. %) и повышенной точностью результатов. Однако многие многоэлементные АЭС-методики с дуговой плазмой предусматривают полное [122, 204, 205] или частичное [206] озоление органического вещества растительной матрицы.

Основная проблема применения прямых методов анализа (РФА, ИНАА, АЭС и др.) заключается в необходимости при градуировании использовать достаточно большое число разнообразных референтных образцов (материалов), адекватных по составу анализируемым объектам. При анализе растворов нередко градуирование выполняют по водным моно- и/или мультиэлементным стандартным растворам, также используют водные растворы минеральных кислот или их смеси с гидрофильными органическими растворителями [161, 207]. Однако составы градуировочных растворов и реальных растительных проб нередко существенно отличаются, что снижает достоверность результатов из-за влияния, в первую очередь, матричных эффектов. Поэтому с целью подтверждения качества отдельных этапов анализа (пробоподготовка, измерение и обработка аналитических сигналов) и достоверности результатов в целом одновременно с каждой партией проб анализируют близкие по составу стандартные образцы растительных материалов [32, 159, 172, 208–212], применяют метод стандартных добавок [68, 142, 144, 148] или сравнивают с результатами анализа сертифицированным методом (методикой), основанном на других физико-химических принципах [58, 68, 86, 87, 181, 213–216]. Иногда матрицы ССО, используемые для контроля качества, не являются образцами растений. Например, с этой целью в работе [217] анализировали морской осадок (MESS-3), морские отложения (PACS-2) и сварочную пыль на фильтре

(BCR-545). К сожалению, в многочисленных работах по ЛРС, например [104, 106, 107, 109], вообще не приводится информация о результатах валидации методик анализа растений и продуктов из них. Это означает, что авторы работ предполагают отсутствие матричных эффектов при измерениях, хотя экспериментально это не подтверждают.

ПРОИЗВОДИТЕЛИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство из перечисленных выше геохимических и экологических проектов разных стран включали программы разработки сертифицированных стандартных образцов или референтных растительных материалов, обеспечивающих сопоставимость и прослеживаемость (коммутативность) аналитических данных, если количество отобранного и приготовленного растительного материала было достаточным для постоянного использования в течение 20 и более лет [38, 218]. В это же время национальные метрологические институты и организации – координаторы международных научных проектов начали осуществлять разработку матричных стандартных образцов и референтных растительных материалов для обеспечения сопоставимости и согласованности результатов химических измерений.

Первый широко распространенный стандартный образец растительного материала – СО состава листьев капусты – в 1964 г. приготовил Г. Боуэн (H.J.M. Bowen, сельскохозяйственный институт, Англия) для согласования определений микроэлементов в растениях, хотя капуста, безусловно, является пищевой матрицей [38]. Профессор Боуэн обосновал выбор листьев капусты *Magrow Stem Kale (Brassica oleracea)* как стандартного образца, потому что листовые растения обладают способностью почти безбарьерно накапливать микроэлементы. Он описал процедуры приготовления и характеристики этого материала, указал на необходимость соблюдения трех требований при разработке биологического стандарта: (1) количество материала СО должно быть достаточным и доступным для длительного использования (сто и более килограммов); (2) приготовленный материал должен быть однородной смесью; (3) материал должен быть приготовлен таким образом, чтобы обеспечить длительное хранение без разложения. За 20 лет была собрана информация о содержании более 60 элементов в материале капусты Боуэна [219]. Эти рекомендации вошли в современные нормативные документы и используются производителями референтных материалов растительного происхождения.

С 1970-х гг. Институт стандартных образцов и технологии США, ранее Национальное бюро стандартов (National Bureau of Standards, NBS),

начал разрабатывать СО растений и пищевых матриц. Первыми ССО с сертифицированными содержаниями 25 элементов, включая Pb, Cd, As, Hg, Se, Cr, Ni, Be, Th и U, стали листья фруктового сада, листья шпината, пшеничная и рисовая мука [220]. К 1988 г. материал садовых листьев закончился, и в 1991 г. были выпущены широко известные и в настоящее время ССО листьев яблоки SRM-1515 и листьев персика SRM-1547, в которых аттестованы содержания 24 элементов. В соответствие с требованиями закона США "О пищевых добавках в области здравоохранения и образования" NIST разработал и сертифицировал содержания Cd, Hg, Pb, As и трех специфических флаваноидов в пищевых ботанических добавках, содержащих *G. biloba*: SRM-3246 (листья), SRM-3247 (экстракт) и SRM-3248 (таблетки) [221]. В SRM-4359 морских водорослей сертифицированы низкие уровни активности радионуклидов ^{40}K , ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am и указаны информационные значения для 15 изотопов от антропогенных и природных источников.

В 1981 г. Национальным Исследовательским Советом Канады (National Research Council, NRC Canada) был начат канадский сельскохозяйственный проект по разработке стандартных сельскохозяйственных материалов [222]. Совместно с NIST были разработаны первые референтные образцы (РМ): стебли и зерно кукурузы, кукурузный крахмал, кукурузные отруби, микросталлическая целлюлоза (хлопок), пшеничная клейковина, мука твердых сортов пшеницы, зерно твердой красной яровой пшеницы и мука мягкого сорта озимой пшеницы [223].

В Европе производство СО биологических и экологических материалов под руководством Европейского Союза (BCR/JRC-IRRM/JRC-Geel) началось с реализации Программы международного изучения и сертификации референтных материалов для анализа окружающей среды (ныне Программа стандартов, измерений и испытаний), организованной Бюро Европейской комиссии в 1972 г. в лабораториях Объединенного исследовательского центра (JRC) в Испре (Италия) и с 1984 г. в Институте стандартных образцов и измерений (IRMM) в Гееле (Бельгия) [224, 225]. Хорошо известны и широко используются в химическом анализа сертифицированные образцы, разработанные Европейским Союзом, такие ССО как: BCR-060 состава водного растения (*Lagarosiphon major*), в котором аттестованы содержания Cd, Cu, Mn, Hg, Pb и Zn и указаны информационные данные для 36 элементов [226]; ССО состава микроэлементов в листьях березы (BCR-100) и еловых иглах [227], в порошке сена и рисовой соломе как кормах для животных (BCR-129) [228], белом клевере (BCR-402) [229],

лишайнике (BCR-482) [230], новом образце капусты [231]. Уникальными являются сертифицированные образцы для измерения размеров наночастиц, которыми представлены элементы в растительных материалах [232], и установления изотопного состава цинка в растениях методом термоионизационной масс-спектрометрии (TIMS) [233].

Международное агентство по атомной энергии МАГАТЭ (International Atomic Energy Agency, IAEA) также производит ССО растительных материалов [234, 235]. В ССО клевера (IAIE CRM-156) и травы (IAIE CRM-372) аттестованы активности радионуклидов. В референтном материале для экологического мониторинга IAIE-336 (лишайник) рекомендованы содержания 19 микроэлементов и для 19 даны информационные значения. Водные мхи, в частности лишайник, являются уникальными индикаторами загрязнения окружающей среды, так как поглощение элементов в сосудистых растениях в основном проходит через корни [2, 96, 230]. База образцов МАГАТЭ пополняется также пищевыми матричными образцами [236].

В ходе реализации проектов по созданию СО получили научное обоснование, методическое и теоретическое развитие все этапы работ: отбор, приготовление и гомогенизация материала, исследование однородности распределения элементов и соединений [237, 238]; оценка наименьшей представительной массы; изучение стабильности, условий хранения и установление срока годности вещества [239, 240]; выбор методов анализа, способов обработки и представления аналитических результатов; алгоритмы оценивания метрологических характеристик при аттестации СО (средних значений и их неопределенности), оценивания метрологической прослеживаемости и согласованности новых и ранее разработанных СО [14, 15, 16, 241 и др.]; актуальность аттестации в растениях как органических, так и неорганических загрязнителей [242], а также в целом роль РМ в химической метрологии [17].

Одним из производителей референтных материалов почти 30 лет является Межинститутский Комитет (Comité Inter-Instituts, CII). Это объединение 30 европейских лабораторий, которые на регулярной основе готовят вещество различных растений и поставляют его на Международную биржу анализа растений (IPE) как референтный материал (QC WEPAL-IPE) для реализации Программы непрерывного тестирования квалификации лабораторий. В постоянно действующей Программе, организованной Университетом г. Вагенингена (Wageningen, Нидерланды), участвуют более 230 лабораторий по всему миру [243]. Организаторы изучают влияние гомогенности и стабильности приготовленного растительного

материала на результаты химического анализа [244, 245]. Лаборатории могут предлагать для совместных исследований вещество растений, произрастающих в их странах и представляющих интерес для национальной сельскохозяйственной и пищевой индустрии [246, 247]. Так, совместно с IPE Австралийская национальная аналитическая лаборатория (Australian National Analytical Reference Laboratory, ANARL) разработала СО для контроля содержаний органических загрязнителей и микроэлементов в сельскохозяйственных растениях (рис, пшеница, шпинат) и пищевых продуктах [248]. В небольшом перечне СО, разработанных в этой лаборатории, представлен уникальный образец состава листьев эвкалипта SLE1604RM, содержащий информацию о 61 микроэлементе. В настоящее время широко известны более 100 референтных материалов WEPAL-IPE, такие как банан (семена и мякоть плода), роза, крапива жгучая, картофель (клубень), зерно кукурузы, трава, акация (листья), киви (листья и стебель), масло пальмы, цветы и листья гладиолуса, баклажан (листья и плод), амариллис, подсолнук и др. Состав этих образцов представлен большим числом химических элементов и некоторых токсичных органических соединений.

Среди европейских производителей СО следует указать Институт ядерной химии и технологии (ИНСТ) в Варшаве (Польша) [249], деятельность которого направлена на разработку ССО и РМ состава растений для неорганического анализа. Среди широко известных польских ССО – листья капусты [250], листья чая и смесь польских трав [251], листья табака сортов *Basma* и *Virginia* [252]. Возникающие при разработке СО аналитические и методические проблемы изучены и освещены в работах [190, 210, 253].

Белорусский государственный институт метрологии (БелГИМ, Беларусь) известен разработанными ССО удельной активности радионуклидов ^{137}Cs , ^{40}K и ^{90}Sr в зерне пшеницы [254], сои и рапса.

В СССР в 1978 г. первые сертифицированные стандартные образцы растительных веществ – зерно пшеницы, злаковая травяная смесь и клубни картофеля – были разработаны Марийским государственным университетом совместно с Центральным институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО) [255]. После доаттестации этих ГСО в 1985 г., проведенной совместно Сибирским НИИ земледелия и химизации Сибирского отделения ВАСХНИЛ, ЦИНАО и Свердловским филиалом Всесоюзного НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, в сертификатах для органической матрицы были указаны аттестованные содержания 22 химических элементов, изотопов ^{90}Sr и ^{137}Cs , а также 5 агрохимических показателей и 17 биохимических соеди-

нений [256]. В России многоэлементные стандартные образцы для экологических исследований были приготовлены и аттестованы в 2007 г. в Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН, Иркутск). В сертификатах трех ГСО состава водного растения элодеи канадской (*Elodea Canadensis Michaux*), травосмеси луговой (*Herbae pratenses*) и листа березы (*Betulinus folium*) число аттестованных/рекомендованных элементов составляет 34/30, 38/25 и 41/22 соответственно [257]. Для оценки согласованности их составов между собой использован подход Тьюки, метрологическая прослеживаемость установлена относительно четырех ССО растительных материалов Китая GVS-1–4 [258]. В РФ большое число СО растительных материалов представлено отраслевыми стандартными образцами (например, Научно-производственного и аналитического центра “Эколан”), применение которых обеспечивает контроль качества и безопасности сельскохозяйственной продукции и кормов для животных по содержанию проксиматов и 10–12 элементов, в том числе питательных К, Са, Р, N, Mn, Zn, Cu, Fe и токсичных Cd, Hg, Pb, As. В настоящее время в российских ССО растительных материалов (зерновые культуры, овощи и пищевые продукты) преимущественно аттестованы содержания от 1 до 7–12 элементов.

В Индии в 1955–1960-х гг. были начаты исследования по разработке стандартных образцов для контроля качества производства и использования лекарственных средств и фармацевтических препаратов. В 1996 г. проведено Национальное рабочее совещание и организована целевая группа для формирования и реализации Общей национальной программы, направленной на разработку и использование стандартных образцов этой отрасли [259]. В настоящее время изучение лекарственных растений, в первую очередь органических биологически активных соединений и их фармацевтического действия на организм человека, продолжается с использованием современных аналитических методов [212, 260]. Тем не менее данных о содержании ХЭ в органах дикорастущих и культивируемых для фармацевтической индустрии растений очень мало, так как основная доля исследований ЛРС в Индии сосредоточена на определении органических соединений [261].

К крупным производителям ССО растений в Азии относятся указанный выше Институт геофизических и геохимических исследований Китая (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, IGGE) и Национальный метрологический институт (NIM). В ССО (IGGE) состава веток и листьев кустарников NIM-GBW07602 и NIM-GBW07603, листьев черного тополя и чая NIM-GBW07604 и NIM-GBW07605 по данным межлабораторного эксперимента с использова-

нием преимущественно многоэлементных методов анализа (МС-ИСП, АЭС-ИСП, ИНАА и др.) аттестованы содержания 43 элементов и для 6 элементов оценены информационно. Перечень китайских растительных материалов, необходимых для контроля качества и безопасности овощей и фруктов, включает ССО (рис и рисовая мука, чай, табак, листья персика, капуста, кукуруза, пшеница, помидоры и т.д.) и РМ (рис, соя, яблоки, шпинат, лук, морковь и др.) [218, 262].

В Японии матричные СО и ССО разрабатывают Национальный институт по изучению окружающей среды (National Institute for Environmental Studies, NIES) и Национальный метрологический институт Японии (National Metrology Institute of Japan, NMIJ). Задачей первых СО (почва, водоросли, листья перца и др.), разработанных в NIES, было обеспечение сопоставимости данных в экологических исследованиях, позже в перечень образцов были добавлены пищевые продукты растительного происхождения (рис, соя и др.) [263–265].

Корейский институт стандартов и науки (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISST), организованный в 1975 г. как национальный метрологический институт, выпускает сертифицированные СО [266], ориентированные на использование для оценки качества традиционных в Корее продуктов питания (рисовая мука, соя, китайская и кимчи капуста, томатная паста, листья чая, порошок женьшеня и др.).

В Бразилии вопросами разработки СО занимается National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality (INMETRO) в рамках кооперации с NIST (США) по проектам-прогнозам ООН о продовольственной и сельскохозяйственной перспективе (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO). Аналитические методы в аккредитованных лабораториях разных секторов экономики используют международные ССО и РМ. Для пищевой промышленности разрабатываются национальные РМ состава риса и кофе [267], производство чая *Yerba mate* обеспечивается контролем за безопасностью продукта при экспрессном определении токсичных элементов [69]; для сахаро-энергетического сектора создан инновационный матричный РМ, приготовленный из листьев сахарного тростника [268].

Кроме перечисленных учреждений и организаций, в разных странах над созданием СО работают научные группы и лаборатории национальных метрологических или научно-исследовательских институтов, которые занимаются изучением и охраной окружающей среды, производством сельскохозяйственной продукции, лекарственных и косметических средств.

ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДАНЫМИ О СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Информация о разработанных СО обычно представлена на сайтах производителей стандартных образцов и/или доступна через национальные и международные базы данных. Для составления общего представления о существовавших и ныне используемых СО состава растительных материалов использованы базы “Аршин”, “СО-MAR” и “GeoRem”. Кроме того, дополнительно использовали информацию с сайтов производителей СО разных стран (BCR, NIST, IPE-WEPAL, национальных метрологических и научно-исследовательских институтов Китая, Японии, Кореи, Австралии и т.д.). Варианты наполнения каждой из упомянутых выше электронных баз данных напрямую зависят от целей их создания, но не всегда обеспечивают согласованность данных между базами и полноту информации от производителей СО. Способы пополнения каждой из рассмотренных электронных баз определяются ее создателями. Это может быть: (1) государственный орган регистрации и учета СО; (2) независимая организация по заявкам производителей СО; (3) независимые пользователи по данным международных публикаций. (1) Например, национальная база Российской Федерации “Аршин”, которая содержит информацию только о ГСО, находится в ведении Научно-методического центра Государственной службы стандартных образцов (ГССО) УНИИМ – филиала ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”. Информацию об ОСО и контрольных пробах (референтных материалах) нужно искать самостоятельно в отраслевых реестрах и каталогах российских производителей СО. (2) Международной базой стандартных образцов “СО-MAR” управляет секретариат при Федеральном институте по исследованию и тестированию материалов (ВМ, Германия) [269]. Деятельность “СО-MAR” осуществляется через назначенные координирующие центры партнеров (обычно это национальные метрологические институты или производители СО), которые взаимодействуют на добровольной основе. Если производитель СО по причине “забывчивости” или незаинтересованности не позаботится о внесении или актуализации СО, то информация не будет доведена до пользователей, что крайне неудобно при поиске международных СО, адекватных по составу исследуемым пробам. (3) В базу “GeoRem” включаются СО, которые фигурируют в англоязычных публикациях. Информация о международных и российских СО из статей на русском языке, в том числе из переводных журналов, не используется. Характерной особенностью базы “GeoRem” является присутствие дублирующих названий одного и того же образца из-за не-

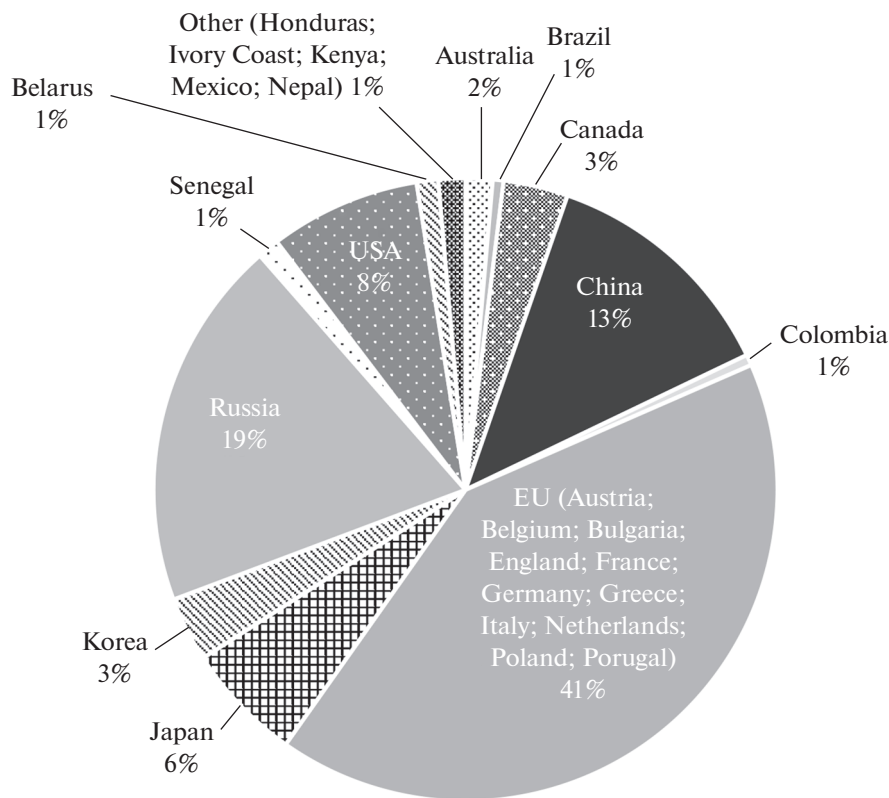


Рис. 1. Количество разработанных стандартных образцов растительных материалов производителями разных стран по данным открытых источников на 01.03.2020 г.

которых “вольностей” авторов англоязычных статей, которые редко считают нужным использовать в текстах полное утвержденное название СО и называют их по своему усмотрению. Однако в случае указания корректных имен стандартных образцов плюс этой базы очевиден для производителей СО и аналитиков. По ссылкам в списке научных публикаций можно найти информацию о результатах валидации и верификации какого-либо метода (методики) при использовании того и иного СО, а также оценить степень успешности его применения.

Количество и доля СО растительных материалов, разработанных организациями-производителями СО из разных стран, представлены по данным на 01.03.2020 г. (рис. 1). Следует отметить, что, несмотря на огромное разнообразие видов растений, общее число СО растений составляет около восьми сотен, что значительно меньше, чем количество СО сырья и продуктов в металлургической промышленности. Распределение образцов на сертифицированные образцы, референтные материалы и образцы для контроля качества по числу в каждой группе указывает, что наибольшее количество разработанных СО представлено в группе референтных материалов при минимальном числе образцов КК (рис. 2). Оче-

видно, СО (РМ) пользуются максимальным спросом. В этой группе доля СО с истекшим сроком годности существенно меньше, чем в группе сертифицированных СО, хотя общие количества ССО и РМ отличаются незначительно. Классификация СО по видам растений и потребительским качествам (рис. 3) свидетельствует о высокой пищевой значимости сельскохозяйственных зерновых культур во всех странах мира.

* * *

До 70-х годов прошлого века аналитические лаборатории для поверки и калибровки приборов готовили и использовали собственные моно- и мультиэлементные растворы, задавая концентрации расчетным путем и уточняя их экспериментально. Появление первого ССО (капуста Боуэна) показало, что многие лаборатории способны самостоятельно приготовить в достаточном количестве растительные материалы, определить содержания большого числа элементов и оценить бюджет их неопределенности. Однако эти процедуры трудоемкие, и экономически более выгодно использовать сертифицированные стандартные образцы, изготовленные аккредитованными производителями согласно международным требова-

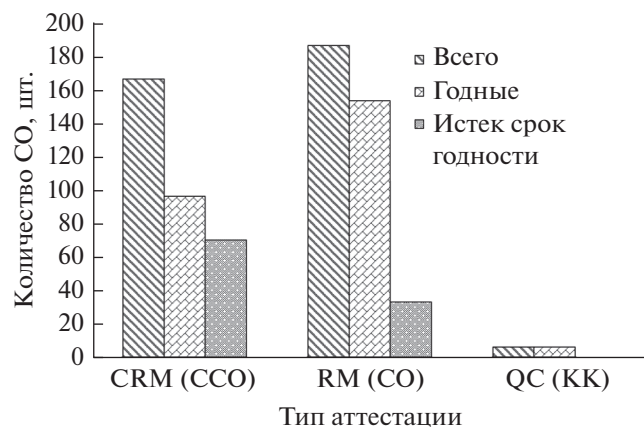


Рис. 2. Количество стандартных образцов растительных материалов по типу аттестации (информация по открытым данным на 01.03.2020 г.).

ниям. Тем более, что в настоящее время международный характер регулирования качества аналитических работ с целью обеспечения единства выполняемых измерений в соответствии с ISO 17025 предусматривает обязательное применение ССО и РМ растений и продуктов из них [17, 18, 64, 242, 262], и для химических элементов и групп химических веществ существует большой список матричных СО разных производителей. По этой причине большинство лабораторий использует общепризнанные коммерческие ССО и РМ, для которых метрологические характеристики (уста-

новленные содержания и их неопределенности) прописаны в сертификатах. Тем не менее, проблема получения прослеживаемых и надежных аналитических результатов продолжает оставаться актуальной. Так, в обзоре за 1990–1996 гг. [110] были рассмотрены 82 научные работы, посвященные микроэлементам в пищевых продуктах, и показано, что авторы менее половины статей применяли ССО для оценки достоверности аналитических данных. В обзоре [197] рассмотрены 55 статей, опубликованных после 2000 г., ~30% из которых не содержит информацию по оценке сопоставимости (правильности, точности) результатов анализа лекарственных растений, экстрактов, отваров и настоек из них. Отсутствие таких данных наиболее характерно для российских публикаций по элементному и компонентному составу конкретных видов растений [31, 104 и др.] и для статей, посвященных обработке аналитических результатов с помощью многомерного статистического анализа данных [72, 88]. В настоящее время большинство коммерческих лабораторий аккредитовано, т.е. процедуры обеспечения и контроля качества с использованием СО регулярно выполняются. Однако на примерах проектов Геологической службы Норвегии [270] показано, что существует ряд проблем качества, таких как временные тренды, заражение проб, несопоставимость концентраций между различными партиями из-за использования разных инструментальных методов и чрезмерного округления результатов анализа. Кроме этого, приходится

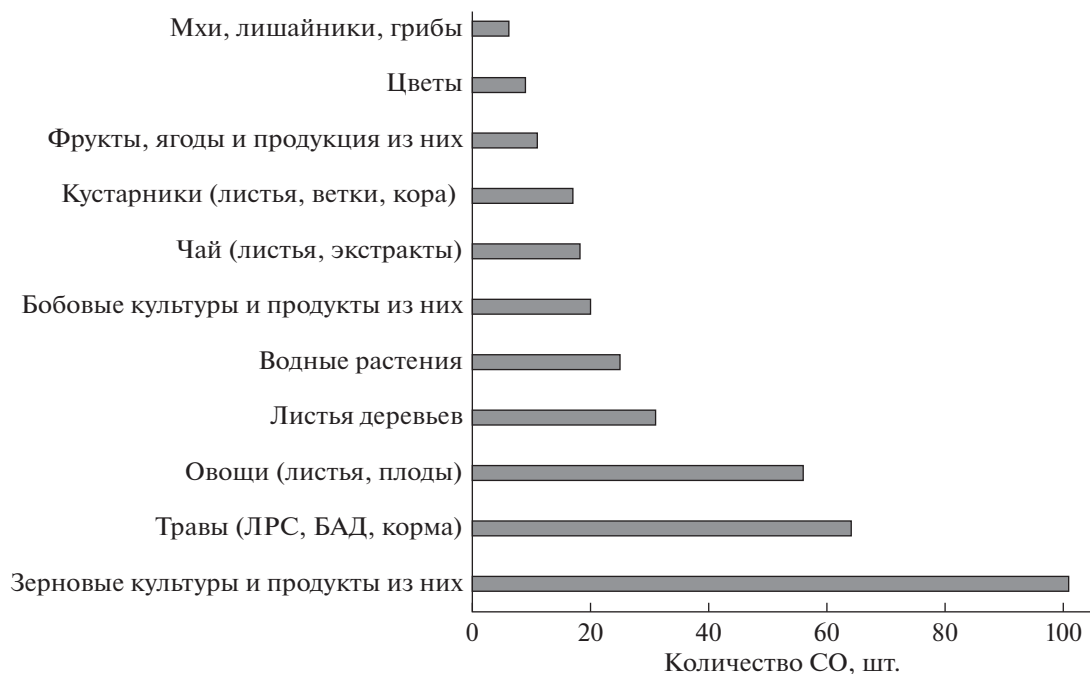


Рис. 3. Классификация стандартных образцов по типу растительного материала (информация по открытым данным на 01.03.2020 г.).

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 не соответствия анализируемым пробам. В связи с этим для изучения соотношений элементов в природных средах, пищевых и лекарственных продуктах необходима разработка новых матричных СО растительных материалов. Это позволит проверить достоверность (осуществить валидацию) и оценить неопределенность существующих и новых методов анализа, обеспечить их успешное применение для системного контроля качества результатов, проводить сертификационные исследования и квалификационные тесты.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту IX.127.1.4. № 0350-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plants. 4th Ed. Taylor and Francis Group, LLC, N.Y., 2011. 505 p.
2. *Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niska-vaara H., Englmaier P.* Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km² area in Northern Europe // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 278. № 1–3. P. 87.
3. *Buck B.J., London S.C., McLaurin B.T., Metcalf R., Mouri H., Selinus O., Shelembe R.* The emerging field of medical geology in brief: Some examples // *Environ. Earth Sci.* 2016. V. 75. № 6. Article 449.
4. *Markert B.* Establishing of “Reference Plant” for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // *Water, Air, Soil Pollut.* 1992. V. 64. № 3–4. P. 533.
5. *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 // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2016. V. 125. № 5. P. 15.
6. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 2. С. 99. (*Vasil’eva I.E., Shabanova E.V.* Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 2. P. 129.)
7. ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2010. 16 с.
8. ISO/IEC Guide 99:2007. International vocabulary of metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). Geneva: ISO, 2007. 108 p.
9. ГОСТ 32934-2014 (ISO Guide 30:1992). Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 19 с.
10. ISO Guide 30:2015. Reference materials. Selected terms and definitions. Geneva: BSI, 2015. 18 p.
11. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 2003. 16 с.
12. ГОСТ 8.532-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок работ. М.: Изд-во стандартов, 2002. 10 с.
13. ISO GUIDE 31:2015. Reference materials. Contents of certificates, labels and accompanying documentation. Geneva: BSI, 2015. 20 p.
14. ISO GUIDE 33:2015. Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva: BSI, 2015. 42 p.
15. ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva: ISO, 2008. 130 p.
16. ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2017. 65 с.
17. *Linsinger T.P.J., Emons H.* The role of reference materials in chemical metrology // *Chimia.* 2009. V. 63. № 10. P. 629.
18. *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 // *Trends Anal Chem.* 2018. V. 100. P. 53.
19. *Hulme N., Hammond J.* Is your spectrophotometer still “pharma compliant”? A review of the new European pharmacopoeia 10th edition // *Spectrosc. Eur.* 2020. V. 32. № 1. P. 14.
20. Об охране окружающей среды: Федер. закон Рос. Федерации 10 января 2002 г. № 7-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 20 декабря 2001 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 26 декабря 2001 г.
21. Указ Президента РФ от 21 января 2020 г. № 20 “Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации”.
22. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г.
23. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019. 32 с.
24. *May W., Parris R. II, Beck C., Fassett J., Greenberg R., Guinther F., Kramer G., Wise S., Gills T., Colbert J., Gettings R., MacDonald B.* Definition of terms and models used at NIST for value-assignment of reference materials for chemical measurements. NIST Spec. Publ. 260-136. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology (NIST), 2000. 16 p.
25. *Mengel K., Kirkby E.A., Kosegarten H., Appel T.* Principles of Plant Nutrition. Dordrecht, Springer Science + Business Media, 2001. 849 p.

26. ITRC. Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document. ITRC, 2001. 124 p.
27. Maurice P.A. Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale. N.Y.: Wiley & Sons, 2009. 464 p.
28. Epstein E. The anomaly of silicon in plant biology // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. № 1. P. 11.
29. Hodson M.J., White P.J., Mead A., Broadley M.R. Phylogenetic variation in the silicon composition of plants // Ann. Bot. 2005. V. 96. № 6. P. 1027.
30. Кашин В.К. Условно необходимые микроэлементы в лекарственных растениях Забайкалья // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 3. С. 259. (Kashin V.K. Conditionally essential microelements in the medicinal herbs of Transbaikalia // Chemistry for Sustainable Development. 2011. V. 19. № 3. P. 237.)
31. Решетов Я.Е., Белоусов М.В., Авдеева Е.Ю., Шурупова М.Н. Сравнительное исследование элементного состава и биологически активных веществ растений рода *Saussurea* // Химия растительного сырья. 2018. № 4. С. 205.
32. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298.
33. Храмова Е.П., Боярских И.Г., Чанкина О.В., Куценогий К.П. Исследование элементного состава растений в зоне геологической неоднородности // Растительный мир Азиатской России. 2011. Т. 8. № 2. С. 104.
34. Зубков Н.В., Зубкова В.М. Накопление сухой массы и распределение в растениях тяжелых металлов при различной концентрации их в почве // Вестник Московского городского педагогического университета. Серия: Естественные науки. 2010. № 2. С. 43.
35. Wiggerhauser M., Bigalke M., Imseng M., Keller A., Archer C., Wilcke W., Frossard E. Zinc isotope fractionation during grain filling of wheat and a comparison of zinc and cadmium isotope ratios in identical soil-plant systems // New Phytol. 2018. V. 219. № 1. P. 195.
36. Шилова И.В., Барановская Н.В., Мустафин Р.Н., Сулов Н.И. Особенности элементного состава экстракта *Alfredia Cernua*, обладающего психотропным действием // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 191.
37. de Mello J.E., Novo D.L.R., Coelho Junior G.S., Scaglioni P.T., Mesko M.F. A green analytical method for the multielemental determination of halogens and sulfur in pet food // Food Anal. Methods. 2020. V. 13. № 1. P. 131.
38. Bowen H.J.M. Comparative elemental analyses of a standard plant material // Analyst. 1967. V. 92 (1091). P. 124.
39. Selina M., Drolc A., Selina L., Levei E. Validation and measurement uncertainty evaluation of ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medical plants and their aqueous extracts // J. Anal. Sci. Technol. 2014. V. 5. Article 37.
40. Walton J.R. Bioavailable Aluminum: Its metabolism and effects on the environment / Encyclopedia of Environmental Health / Ed. Nriagu J.O. 2nd ed. Elsevier. 2019. P. 328.
41. Chang H.F., Wang S.L., Lee D.C., Hsiao S.S.Y., Hashimoto Y., Yeh K.C. Assessment of indium toxicity to the model plant *Arabidopsis* // J. Hazard Mater. 2020. V. 387. Article 121983.
42. Cassidy N.G. A rational method for recording and comparing concentrations of plant constituents that are water soluble, with particular reference to chloride and potassium // Plant Soil. 1966. V. 25. № 3. P. 372.
43. Jeyakumar P., Balamohan T.N. Diagnosis of nutritional disorders. <http://www.agritech.tnau.ac.in/agriculture/PDF/Diagnosis%20of%20nutritional%20disorders.pdf> (01.04.2020).
44. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия / Под ред. Ягодина Б.А. М.: Колос, 2002. 584 с.
45. Kovalevskii A.L. Biogeochemical prospecting for platinum group metals in eastern Siberia // Geochemistry: Explor. Environ. Anal. 2001. V. 1. № 2. P. 143.
46. Zimmermann S., Messerschmidt J., Von Bohlen A., Sures B. Determination of Pt, Pd and Rh in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry as compared with adsorptive cathodic stripping voltammetry and total-reflection X-ray fluorescence analysis // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 498. № 1–2. P. 93.
47. Dongarrá G., Varrica D., Sabatino G. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy) // Appl. Geochem. 2003. V. 18. № 1. P. 109.
48. Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk // Sci. Total Environ. 2004. V. 318. № 1–3. P. 1.
49. Reimann C., Niskavaara H. Regional distribution of Pd, Pt and Au-emissions from the nickel industry on the Kola Peninsula, NW-Russia, as seen in moss and humus samples / Palladium Emissions in the Environment / Eds. Zereini F., Alt F. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 53.
50. Пшеничкина Ю.А., Пшеничкин А.Я. Биогеохимические особенности накопления платины в *Scutellaria baicalensis* Georgi (*Lamiaceae*) // Сибирский экологический журн. 2018. Т. 25. № 2. С. 256. (Pshenichkina Y.A., Pshenichkin A.Y. Biogeochemical features of platinum accumulation in *Scutellaria Baicalensis* Georgi (*Lamiaceae*) // Contemporary Problems of Ecology. 2018. V. 11. № 2. P. 221.)
51. Jurkin D., Zgorelec Z., Rinkovec J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review // J. Cent. Eur. Agric. 2019. V. 20. № 2. P. 686.
52. Kramer K.J.M., De Haan E.P.M., Groenewoud H.V.H., Dorten W., Kramer G.N., Muntau H., Quevauviller P. Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment // Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. № 11. P. 762.
53. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // Plant Soil. 2004. V. 267. № 1–2. P. 191.
54. Kovalsky V.V. Geochemical ecology and problems of health // Philos. Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci. 1979. V. 288. № 1026. P. 185.

55. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 294 с.
56. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review // Environ. Chem. Lett., 2010. № 8. P. 199.
57. Шафигуллин Д.Р. Изучение изменений некоторых биохимических показателей сои овощной (*Glycine max* L.) // Теоретические и прикладные проблемы агропромышленного комплекса. 2019. Т. 41. № 3. С. 30.
58. García-Delgado C., Cala V., Eymar E. Influence of chemical and mineralogical properties of organic amendments on the selection of an adequate analytical procedure for trace elements determination // Talanta. 2012. V. 88. P. 375.
59. 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 // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. № 18. P. 13772.
60. Cloquet C., Carignan J., Lehmann M.F., Vanhaecke F. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. № 2. P. 451.
61. Bolou-Bi E.B., Vigier N., Brenot A., Poszwa A. Magnesium isotope compositions of natural reference materials // Geostand. Geoanal. Res. 2009. V. 33. № 1. P. 95.
62. Xiao J., Vogl J., Rosner M., Deng L., Jin Z. A validated analytical procedure for boron isotope analysis in plants by MC-ICP-MS // Talanta. 2019. V. 196. P. 389.
63. Wolf W.R., Andrews K.W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices // Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V. 352. № 1. P. 73.
64. Wise S.A., Phillips M.M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements – A critical review // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. № 1. P. 97.
65. Li Y., Wang Y., Gou X., Su Y., Wang G. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China // J. Environ. Sci. 2006. V. 18. № 6. P. 1124.
66. Anunciação D.S., Leao D.J., de Jesus R.M., Ferreira S.L.C. Use of multivariate analysis techniques for evaluation of analytical data – Determination of the mineral composition of cabbage (*Brassica oleracea*) // Food Anal. Methods. 2011. V. 4. P. 286.
67. do Carmo Federici Padilha C., de Martin Moraes P., de Arruda Garcia L., Mariane Costa Pozzi C., Pace Pereira Lima, G. Serra Valente J.P., Alves Jorge S.M., de Magalhães Padilha, P. Evaluation of Cu, Mn, and Se in vegetables using ultrasonic extraction and GFAAS quantification // Food Anal. Methods. 2011. V. 4. № 3. P. 319.
68. Zivkovic S., Savovic J., Kuzmanovic M., Petrovic J., Momcilovic M. Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy // Microchem. J. 2018. V. 137. P. 410.
69. Pardinho R.B., Dalla Vecchia P., Mendes A.L.G., Bizzi C.A., Mello P.A., Duarte F.A., Flores E.M.M. Determination of toxic elements in *Yerba Mate* by ICP-MS after diluted acid digestion under O₂ pressure // Food Chem. 2018. V. 263. P. 37.
70. Gamela R.R., Costa V.C., Pereira-Filho E.R. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction procedure for the determination of Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, and Zn in pepper samples by ICP OES // Food Anal. Methods. 2020. V. 13. № 1. P. 69.
71. Титаренко В.О., Каунова А.А., Темердашев З.А., Попандонуло В.Г. Исследование взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 2. С. 138.
72. Miličević T., Relić D., Urošević M.A., Vuković G., Škrivanj S., Samson R., Popović A. Integrated approach to environmental pollution investigation – Spatial and temporal patterns of potentially toxic elements and magnetic particles in vineyard through the entire grapevine season // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2018. V. 163. № 15. P. 245.
73. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.H. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management // Environ. Int. 2019. V. 125. P. 365.
74. Barbosa R.M., Batista B.L., Varrigue R.M., Coelho V.A., Campiglia A.D., Barbosa F., Jr. The use of advanced chemometric techniques and trace element levels for controlling the authenticity of organic coffee // Food Res. Int. 2014. V. 61. № 7. P. 246.
75. Сысо А.И., Сиромля Т.И., Мяделец М.А., Черевко А.С. Эколого-биогеохимическая оценка элементного и биохимического состава растительности антропогенно нарушенных экосистем (на примере *Achillea Millefolium* L.) // Сибирский экологический журн. 2016. Т. 23. № 5. С. 782. (Syso A.I., Syromlya T.I., Myadelets M.A., Cherevko A.S. Ecological and biogeochemical assessment of elemental and biochemical composition of the vegetation of anthropogenically disturbed ecosystems (based on the example of *Achillea Millefolium* L.) // Contemporary Problems of Ecology. 2016. V. 9. № 5. P. 643.)
76. Habte G., Hwang I.M., Kim J.S., Hong J.H., Hong Y.S., Choi J.Y., Nho E.Y., Jamila N., Khan N., Kim K.S. 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 Chem. 2016. V. 212. P. 512.
77. Allan M., Le Roux G., De Vleeschouwer F., Bindler R., Blaauw M., Piotrowska N., Sikorski J., Fagel N. High-resolution reconstruction of atmospheric deposition of trace metals and metalloids since AD 1400 recorded by ombrotrophic peat cores in Hautes-Fagnes, Belgium // Environ. Pollut. 2013. V. 178. P. 381.
78. Malea P., Kevrekidis T. Trace element (Al, As, B, Ba, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, U and V) distribution and seasonality in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa* // Sci. Total Environ. 2013. V. 463–464. P. 611.
79. Wu Q., Wang S., Wang L., Liu F., Lin C. J., Zhang L., Wang F. Spatial distribution and accumulation of Hg in soil surrounding a Zn/Pb smelter // Sci. Total Environ. 2014. V. 496. P. 668.

80. *Shahid M., Dumat C., Khalid S., Schreck E., Xiong T., Niazi N.K.* Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 325. P. 36.
81. *Brooks R.R.* Biological Methods of Prospecting for Minerals. N.Y.: Wiley & Sons, 1983. 322 p.
82. *Krämer U.* Metal hyperaccumulation in plants // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2010. V. 61. № 1. P. 517.
83. *Reeves R.D., Baker A.J.M.* Metal-accumulating plants / Phytoremediation of Toxic Metals. Using Plants to Clean up the Environment / Eds. Raskin I., Ensley B.D. Wiley, New York. 2000. P. 193.
84. *Álvarez E., Fernández M.L., Vaamonde C., Fernández M.J.* Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation // *Sci. Total Environ.* 2003. V. 313. № 1–3. P. 185.
85. *Bettinelli M., Perotti M., Spezia S., Baffi C., Maria Beone G., Alberici F., Bergonzi S., Bettinelli C., Cantarini P., Mascetti, L.* The role of analytical methods for the determination of trace elements in environmental biomonitors // *Microchem. J.* 2002. V. 73. № 1–2. P. 131.
86. *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 // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2008. V. 63. № 11. P. 1240.
87. *Kroukamp E.M., Wondimu T., Forbes P.B.C.* Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 77. P. 87.
88. *Elshamy M.M., Heikal Y.M., Bonanomi G.* Phytoremediation efficiency of *Portulaca oleracea* L. naturally growing in some industrial sites, Dakahlia District, Egypt // *Chemosphere.* 2019. V. 225. P. 678.
89. *Thompson M.* Data quality in applied geochemistry: the requirements, and how to achieve them // *J. Geochem. Explor.* 1992. V. 44. № 1–3. P. 3.
90. *Koval P.V., Burenkov E.K., Golovin A.A.* Introduction to the program “Multipurpose Geochemical Mapping of Russia” // *J. Geochem. Explor.* 1995. V. 55. № 1–3. P. 115.
91. *Xie X.* Analytical requirements in international geochemical mapping // *Analyst.* 1995. V. 120. № 5. P. 1497.
92. *Blaser P., Zimmermann S., Luster J., Shotyk W.* Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 249. № 1–3. P. 257.
93. *Wang X., Zhang Q., Zhou G.* National-scale geochemical mapping projects in China // *Geostand. Geoanal. Res.* 2007. V. 31. № 4. P. 311.
94. *Inácio M., Pereira V., Pinto M.* The soil geochemical atlas of Portugal: Overview and applications // *J. Geochem. Explor.* 2008. V. 98. № 1. P. 22.
95. *Korobova E., Romanov S., Silenok A.* Endemic diseases of geochemical origin and methodological approaches toward their prevention and elimination // *Environ. Geochem. Health.* 2019. Article № 0123456789.
96. *Szczepaniak K., Bizziuk M.* Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution // *Environ. Res.* 2003. V. 93. № 3. P. 221.
97. *Aubert D., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A., Kober B., Shotyk W., Stille P.* Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 11. P. 2815.
98. *Lubbe A., Verpoorte R.* Cultivation of medicinal and aromatic plants for specialty industrial materials // *Ind. Crops Prod.* 2011. V. 34. № 1. P. 785.
99. *Баяндина И.И., Загурская Ю.В.* Взаимосвязь вторичного метаболизма и химических элементов в лекарственных растениях // *Сибирский медицинский журн. (Иркутск),* 2014. № 8. С. 107.
100. *Гусев Н.Ф., Петрова Г.В., Филиппова А.А., Немерешина О.Н.* Перспективы использования лекарственных растений в современной России // *Известия Оренбургского государственного аграрного университета.* 2014. № 2(46). С. 167.
101. *Tinkov A.A., Ajsuvakova O.P., Skalnaya M.G., Popova E.V., Sinitskii A.I., Nemereshina O.N., Skalny A.V.* Mercury and metabolic syndrome: A review of experimental and clinical observations // *Bio-Metals.* 2015. V. 28. № 2. P. 231.
102. *Rodushkin I., Ödman F., Holmström, H.* Multi-element analysis of wild berries from northern Sweden by ICP techniques // *Sci. Total Environ.* 1999. V. 231. № 1. P. 53.
103. *Rodushkin I., Engström E., Sörlin D., Baxter D.* Levels of inorganic constituents in raw nuts and seeds on the Swedish market // *Sci. Total Environ.* 2008. V. 392. № 2–3. P. 290.
104. *Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Шахбанов К.Ш.* Химический состав плодов и масла расторопши пятнистой, произрастающей на территории республики Дагестан // *Химия растительного сырья.* 2019. № 2. С. 113.
105. *Сиромля Т.И., Загурская Ю.В.* Элементный химический состав *Hypercom perforatum* – ненормируемые элементы // *Химия растительного сырья.* 2019. № 2. С. 179.
106. *Бакова Е.Ю., Плугатарь Ю.В., Бакова Н.Н., Коновалов Д.А.* Минеральный и аминокислотный состав листьев *Myrtus communis* L. // *Химия растительного сырья.* 2019. № 3. С. 217.
107. *Дыленова Е.П., Жигжитжапова С.В., Рандалова Т.Э., Раднаева Л.Д., Ширеторова В.Г., Павлов И.А.* Микроэлементы-биофилы и тяжелые металлы в *Artemisia Frigida* Willd. и *Artemisia Jacutica* Drob. // *Химия растительного сырья.* 2019. № 4. С. 199.
108. *World Health Organization Drug Information.* Herbal Medicines. Geneva, 2002. V. 16. № 2. P. 115.
109. *Антимова Е.А., Лейтес Е.А.* Определение содержания ксантонов и элементного состава надземной части и экстракта *Iris Lactea Pall* // *Химия растительного сырья.* 2019. № 2. С. 189.
110. *Jorhem L.* Non-use and misinterpretation of CRMs. Can the situation be improved? // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 360. № 3–4. P. 370.

111. World Health Organization. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey. Geneva, 2005. 168 p.
112. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд. М., 2016. <https://www.rosminzdrav.ru/poleznye-resursy/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoy-federatsii-xiii-izdaniya> (18.11.2018).
113. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018. <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php> (02.07.2020).
114. СанПин 2.3.2. 1078-01 от 14.1. 2009. “Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов” (с изменениями и дополнениями 1–14). Разделы “Общие положения”, “1.10. Биологически активные добавки к пище”, “1.10.7 БАД на растительной основе, в ч. цветочная пыльца”. <https://doi.org/1.2001/22.03.02>
115. Ernst E., Thompson Coon J. Heavy metals in traditional Chinese medicines: A systematic review // Clin. Pharmacol. Ther. 2001. V. 70. № 6. P. 497.
116. Ernst E. Heavy metals in traditional Indian remedies // Eur. J. Clin. Pharmacol. 2002. V. 57. № 12. P. 891.
117. United States Pharmacopeia. General Chapter <232> Elemental Impurities – Limits: First Supplement of USP 40-NF35, Official December 1, 2017. <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/232-40-35-1s.pdf> (02.07.2020)
118. United States Pharmacopeia. General Chapter ?233? Elemental Impurities – Procedures / Chemical Tests: Second Supplement to USP 38–NF 33. <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/c233.pdf> (02.07.2020).
119. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, 2010.1. IUCN Red List of Threatened Species: Summary Statistics. <https://www.iucnredlist.org> (02.07.2020).
120. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources. IUCN 2020. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2020-1. <https://www.iucnredlist.org> (02.07.2020).
121. Plant Analysis Procedures. 2nd Ed. / Eds. Temminghoff E.E.J.M., Houba V.J.G. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004. 179 p.
122. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 208 с.
123. Korhammer S., Herzig R., Schramel P., Kumpulainen J., Markert B., Muntau H., Quevauviller P. The preparation of a cabbage reference material for environmental monitoring and food analysis // Accred. Qual. Assur. 2000. V. 5. № 6. P. 238.
124. Hussain J., Bahader A., Ullah F., Rehman N.U., Khan A.L., Ullah W., Shinwari Z.K. Proximate and nutrient analysis of the locally manufactured herbal medicines and its raw material // J. Am. Sci. 2009. V. 6. № 5. P. 91.
125. Медведевских М.Ю., Сергеева А.С., Крашенинина М.П., Шохина О.С. Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 70.
126. Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis – Facts and traps // Talanta. 2001. V. 54. P. 1021.
127. Momen A.A., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Stratis J.A. Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // Microchim. Acta. 2008. V. 160. № 4. P. 397
128. Maichin B., Zischka M., Knapp G. Pressurized wet digestion in open vessels // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. № 5. P. 715.
129. Nascentes C.C., Korn M., Arruda M.A. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables // Microchem. J. 2001. V. 69. № 1. P. 37.
130. Domínguez-González R., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. Application of ultrasound-assisted acid leaching procedures for major and trace elements determination in edible seaweed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Talanta. 2005. V. 66. № 4. P. 937.
131. Santos W.P.C., Castro J.T., Bezerra M.A., Fernandes A.P., Ferreira S.L.C., Korn M.G.A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES // Microchem. J. 2009. V. 91. № 2. P. 153.
132. De La Calle I., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I., Bendicho, C. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Food Chem. 2013. V. 138. № 1. P. 234.
133. Орлов С.В., Орлова В.А., Сычев В.Г. Комбинированные методики анализа с автоклавной пробоподготовкой сельхозпродукции и их метрологическая оценка // Плодородие. 2002. № 5(8). С. 25.
134. Borkowska-Burnecka J. Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. № 6. P. 633.
135. Baffi C., Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S. Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens // Chemosphere. 2002. V. 48. № 3. P. 299.
136. Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2002. V. 57. № 8. P. 1277.
137. Silva M.M., Vale M.G.R., Damin I.C.F., Welz B., Mandaji M., Fett J.P. Method development for the determination of iron in milligram amounts of rice plants (*Oryza Sativa L.*) from cultivation experiments using graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 377. № 1. P. 165.
138. Sucharová J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry:

- Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 576. № 2. P. 163.
139. *Konieczynski P., Wesolowski M.* Total phosphorus and its extractable form in plant drugs. Interrelation with selected micro- and macroelements // *Food Chem.* 2007. V. 103. № 1. P. 210.
 140. *Chen L., Song D., Tian Y., Ding L., Yu A., Zhang H.* Application of on-line microwave sample-preparation techniques // *Trends Anal. Chem.* 2008. V. 27. № 2. P. 151.
 141. *Mesko M.F., Picoloto R.S., Ferreira L.R., Costa V.C., Pereira C.M.P.P., Colepicolo P., Muller E.I., Flores E.M.M.M.* Ultraviolet radiation combined with microwave-assisted wet digestion of antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. № 1. P. 260.
 142. *Engelsen C., Wibetoe G.* Determination of Al, Cu, Li and Mn in spruce seeds and plant reference materials by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Fresenius' J. Anal. Chem.* V. 366. № 5. P. 494.
 143. *Sánchez-Moreno R.A., Gismera M.J., Sevilla M.T., Procopio J.R.* Direct and rapid determination of ultra-trace heavy metals in solid plant materials by ET-AAS ultrasonic-assisted slurry sampling // *Phytochem. Anal.* 2010. V. 21 № 4. P. 340.
 144. *De Gregori I., Pinochet H., Fuentes E., Potin-Gautier M.* Determination of antimony in soils and vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. Optimization and comparison of both analytical techniques // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. № 2. P. 172.
 145. *Wang J., Hansen E.H.* Coupling sequential injection on-line preconcentration using a PTFE beads packed column to direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. № 10. P. 1278.
 146. *Wang J., Hansen E.H.* FI/SI on-line solvent extraction/back extraction preconcentration coupled to direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of copper and lead // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. № 10. P. 1284.
 147. *Semenova N.V., Leal L.O., Forteza R., Cerdà V.* Multi-syringe flow injection system for total inorganic selenium determination by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 486. P. 217.
 148. *Matusiewicz H., Koprás M.* Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se) and Hg in biological and environmental reference materials by electrothermal vaporization-microwave induced plasma-optical emission spectrometry with their in situ trapping in a graphite furnace // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. № 12. P. 1415.
 149. *Long X., Chomchoei R., Gała P., Hansen E.H.* Evaluation of a novel PTFE material for use as a means for separation and preconcentration of trace levels of metal ions in sequential injection (SI) and sequential injection lab-on-valve (SI-LOV) systems: Determination of cadmium(II) with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 523. № 2. P. 279.
 150. *Jačimović R., Horvat M.* Determination of total mercury in environmental and biological samples using k0-INAA, RNAA and CVAAS/AFS techniques: Advantages and disadvantages // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 259. № 3. P. 385.
 151. *Sun H.-W., Suo R.* Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 509. № 1. P. 71.
 152. *Chen B., Krachler M., Gonzalez Z.I., Shotyck W.* Improved determination of arsenic in environmental and geological specimens using HG-AFS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. № 2. P. 95.
 153. *Long X., Hansen E.H., Miró M.* Determination of trace metal ions via on-line separation and preconcentration by means of chelating Sepharose beads in a sequential injection lab-on-valve (SI-LOV) system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric detection // *Talanta.* 2005. V. 66. № 5. P. 1326.
 154. *Yin J., Jiang Z., Chang G., Hu B.* Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 540. № 2. P. 333.
 155. *Chojnacka K.* The application of multielemental analysis in the elaboration of technology of mineral feed additives based on *Lemna minor* biomass // *Talanta.* 2006. V. 70. № 5. P. 966.
 156. *Grobecker K. H., Detcheva A.* Validation of mercury determination by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry and a specially designed furnace // *Talanta.* 2006. V. 70. № 5. P. 962.
 157. *Leal L.O., Forteza R., Cerdà V.* Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection // *Talanta.* 2006. V. 69. № 2 (spec. iss.). P. 500.
 158. *Wang Y., Chen M.-L., Wang J.-H.* Sequential/bead injection lab-on-valve incorporating a renewable micro-column for co-precipitate preconcentration of cadmium coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. № 5. P. 535.
 159. *Frentiu T., Ponta M., Senila M., Mihaltan A. I., Darvasi E., Frentiu M., Cordos E.* Evaluation of figures of merit for Zn determination in environmental and biological samples using EDL excited AFS in a new radiofrequency capacitively coupled plasma // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. № 5. P. 739.
 160. *Guo W., Hu S., Wang Y., Zhang L., Hu Z., Zhang J.* Trace determination of selenium in biological samples by CH₄-Ar mixed gas plasma DRC-ICP-MS // *Micromol. Chem.* 2013. V. 108. P. 106.
 161. *Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.* Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 11. С. 1123. (*Tsizin G.I., Statkus M.A., Zolotov Yu.A.* Adsorption

- and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. № 11. P. 1289.)
162. Zhang J., Li T., Yang Y.L., Liu H.G., Wang Y.Z. Arsenic concentrations and associated health risks in *Laccaria mushrooms* from Yunnan (SW China) // *Biol. Trace Elem. Res.* 2015. V. 164. № 2. P. 261.
163. Lu X.P., Yang X.A., Liu L., Hu H.H., Zhang W.B. Selective and sensitive determination of As(III) and tAs in Chinese herbal medicine samples using L-cysteine modified carbon paste electrode-based electrolytic hydride generation and AFS analysis // *Talanta.* 2017. V. 165. P. 258.
164. Liu X., Zhu Z., Bao Z., Zheng H., Hu S. Determination of trace cadmium in rice by liquid spray dielectric barrier discharge induced plasma – chemical vapor generation coupled with atomic fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2018. V. 141. P. 15.
165. Smichowski P., Londonio A. The role of analytical techniques in the determination of metals and metalloids in dietary supplements: A review // *Microchem. J.* 2018. V. 136. P. 113.
166. Барановская Н.В., Черненькая Е.В. Особенности накопления химических элементов в чернике обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea*) на территории Западной Сибири // *Фундаментальные исследования.* 2015. № 2-2. С. 299.
167. Черевко А.С., Сысо А.И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях // *Агрохимия.* 2010. № 11. С. 70.
168. Yangmei Z. Intercomparison and certification of some Chinese and international food and biological matrix CRMs for several uncertified ultratrace elements by NAA // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. V. 249. № 1. P. 25.
169. Рихванов Л.П., Арбузов С.И., Барановская Н.В., Волостнов А.В., Архангельская Т.А., Межибор А.М., Берчук В.В., Жорняк Л.В., Замятина Ю.Л., Иванов А.Ю., Таловская А.В., Шатилова С.С., Язиков Е.Г. Радиоактивные элементы в окружающей среде // *Известия Томского политехнического университета.* 2007. Т. 311. № 1. С. 128. (Rikhvanov L.P., Arbuzov S.I., Baranovskaya N.V., Volostnov A.V., Arkhangel'skaya T.A., Mezhibor A.I., Berchuk V.V., Zhorniyak L.V., Zamyatina Yu.L., Ivanov A.Yu., Talovskaya A.V., Shatilova S.S., Yazikov E.G. Radioactive elements in the environment // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* 2007. V. 311. № 1. P. 126.)
170. Kučera J., Byrne A.R., Mizera J., Řanda, Z. Development of a radiochemical neutron activation analysis procedure for determination of rhenium in biological and environmental samples at ultratrace level // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 269. № 2. P. 251.
171. Maihara V.A., Moura P.L., Catharino M.G., Castro L.P., Figueira R.C.L. Arsenic and cadmium content in edible mushrooms from São Paulo, Brazil determined by INAA and GF AAS // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. V. 278. № 2. P. 395.
172. Mizera J., Řanda Z., Kučera J. Determination of silver in biological reference materials by neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. V. 278. № 3. P. 599.
173. Greenberg R.R., Bode P., Fernandes E.A.N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement / *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2011. V. 66. № 3–4. P. 193.
174. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Ситникова В.А., Савенко К.С., Большунова Т.С. Элементный состав лишайника на шифере как биоиндикатор загрязнения атмосферы агломерации г. Горно-Алтайска // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2018. Т. 329. № 4. С. 70.
175. Scheloske S., Schneider T. BIOPIXE: A new PIXE-data software package to analyse quantitative elemental distributions of inhomogeneous samples // *Nucl. Instr. Methods Part B.* 2002. V. 189. № 1–4. P. 148.
176. 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.
177. Nikolova E.L., Valcheva R.D., Angelov Ch.V. Essential and toxic element concentrations in medical herbs from Rila and Pirin (Bulgaria) measured using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Analysis // *Acta Zool. Bulg.* 2018. V. 11. P. 163.
178. 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 // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. № 9. P. 1750.
179. Moor K.L., Chen Y., van de Meene A.M.L., Hughes L., Liu W., Geraki T., Mosselmans F., McGrath S.P., Grovener C., Zhao F.-J. Combined NanoSIMS and synchrotron X-ray fluorescence reveal distinct cellular and subcellular distribution patterns of trace elements in rice tissues // *New Phytologist.* 2014. V. 201. № 1. P. 104.
180. Reimann C., Fabian K., Flem B., Andersson M., Filzmoser P., Englmaier P. Geosphere-biosphere circulation of chemical elements in soil and plant systems from a 100 km transect from southern central Norway // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 639. P. 129.
181. Sapkota A., Krachler M., Scholz C., Cheburkin A.K., Shotyuk W. Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 540. № 2. P. 247.
182. Michalska-Kacymirow M., Kurek E., Smolis A., Wierzbicka M., Bulska E. Biological and chemical investigation of *Allium cepa* L. response to selenium inorganic compounds // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 15. P. 3717.
183. Šerá L., Loula M., Matějková S., Mestek O. Determination of key elements in plant samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with electrothermal vaporization // *Chem. Pap.* 2019. V. 73. № 12. P. 3005.
184. Мурашкина И.А., Минович В.М., Гордеева В.В., Чебыкин Е.П. Элементный состав надземных орга-

- нов рододендрона золотистого (*Rhododendron Aureum Georgi.*) флоры восточного Саяна // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2019. № 4. С. 53.
185. *Shotyk W.* Trace elements in wild berries from reclaimed lands: Biomonitoring of contamination by atmospheric dust // *Ecol. Indic.* 2020. V. 110. P. 105960.
 186. *Dombovári J., Becker J.S., Dietze H.-J.* Multielemental analysis in small amounts of environmental reference materials with inductively coupled plasma mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V. 367. № 5. P. 407.
 187. *Mattusch J., Wennrich R., Schmidt A.C., Reisser W.* Determination of arsenic species in water, soils and plants // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V. 366. № 2. P. 200.
 188. *Ivanova J., Korhammer S., Djingova R., Heidenreich H., Markert B.* Determination of lanthanoids and some heavy and toxic elements in plant certified reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2001. V. 56. № 1. P. 3.
 189. *Larivière D., Epov V.N., Evans R.D., Cornett R.J.* Determination of radium-226 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sequential selective extraction // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 338
 190. *Bulska E., Danko B., Dybczyński R.S., Krata A., Kulisa K., Samczyński Z., Wójcickowski M.* Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials // *Talanta.* 2012. V. 97. P. 303.
 191. *Ramos J.C., Borges D.L.G.* Evaluation of electrothermal vaporization as a sample introduction technique for the determination of trace elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, following dispersive liquid-liquid microextraction // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. № 2. P. 304.
 192. *Roux P., Lemarchand D., Hughes H.J., Turpault M.P.* A rapid method for determining boron concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in vegetation samples after microwave digestion and cation exchange chemical purification // *Geostand. Geoanal. Res.* 2015. V. 39. № 4. P. 453.
 193. *Ni Z., Ren C., Cheng J., Tang F.* Determination of rare elements in some flower herb teas and their infusions // *J. Braz. Chem. Soc.* 2017. V. 28. P. 1960.
 194. *Begu E., Snell B., Arslan Z.* Simultaneous separation of arsenic and cadmium from interfering salt matrix of multivitamin/mineral supplements by sequential coprecipitation and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 412.
 195. *Balcaen L., Bolea-Fernandez E., Resano M., Vanhaecke F.* Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 894. № 24. P. 7.
 196. *Persson D.P., Chen A., Aarts M.G.M., Salt D.E., Schjoerring J.K., Husted S.* Multi-element bioimaging of *Arabidopsis thaliana* roots // *Plant Physiol.* 2016. V. 172. № 2. P. 835.
 197. *Pohl P., Bielawska-Pohl A., Dzimitrowicz A., Greda K., Jamroz P., Lesniewicz A., Szymczycha-Madeja A., Welna M.* Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – A case study by analytical atomic spectrometry // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 159. September 10. P. 262.
 198. *Martin M.Z., Labbé N., André N., Harris R., Ebinger M., Wullschleger S.D., Vass A.A.* High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2007. V. 62. № 12. P. 1426.
 199. *Braga J.W.B., Trevizan L.C., Nunes L.C., Rufini I.A., Santos D., Krug F.J.* Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2010. V. 65. № 1. P. 66.
 200. *Kaiser J., Novotný K., Martin M.Z., Hrdlička A., Malina R., Hartl M., Adam V., Kizek R.* Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy – Biological applications // *Surf. Sci. Rep.* 2012. V. 67. № 11–12. P. 233.
 201. *Santos D., Nunes L. C., de Carvalho G.G.A., Gomes M. da S., de Souza P.F., Leme F. de O., dos Santos L.G., Krug F.J.* Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2012. V. 71–72. P. 3.
 202. *Markiewicz-Keszycska M., Cama-Moncunill X., Casado-Gavaldà M.P., Dixit Y., Cama-Moncunill R., Cullen P.J., Sullivan C.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review // *Trends Food Sci. Technol.* 2017. V. 65. P. 80.
 203. *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 Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 453.
 204. *Черевко А.С., Сысо А.И.* Атомно-эмиссионное спектрографическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 8. С. 828. (*Cherevko A.S., Syso A.I.* Atomic emission spectrographic determination of trace elements in environmental objects using a two-jet argon arc plasmatron // *J. Analyt. Chem.* 2009. V. 64. № 8. P. 806.)
 205. *Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шулова И.В., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е.* Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 60.
 206. *Заксас Н.П., Султангазиева Т.Т., Корда Т.М.* Использование двухструйного дугового плазматрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 6. С. 632. (*Zaksas N.P., Sultan-gazieva T.T., Korda T.M.* Using a two-jet arc plasmatron for determining the trace element composition of

- powdered biological samples // *J. Analyt. Chem.* 2006. V. 61. № 6. P. 582.)
207. *Перекотий В.В., Каунова А.А., Петров В.И., Цюкко Т.Г., Темердашев З.А.* Особенности подготовки вин для целей мультиэлементного анализа методом ИСП-АЭС // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология.* 2012. № 5–6(329–330). С. 101.
208. *Masson P., Prunet T., Orignac D.* Arsenic determination in plant samples by hydride generation and axial view inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Microchim. Acta.* 2006. V. 154. № 3. P. 229.
209. *Lee Y.N., Choi H.-S.* Determination of copper(II) in various samples by flame atomic absorption spectrophotometry after column preconcentration onto pulverized Amberlite XAD-4 loaded with N-benzoylphenylhydroxylamine // *J. Analyt. Chem.* 2007. V. 62. № 9. P. 845.
210. *Chajduk E., Dybczyński R.S.* Highly accurate radiochemical neutron activation analysis of arsenic in biological materials involving selective isolation of arsenic by hybrid and conventional ion exchange // *Microchim. Acta.* 2010. V. 168. № 1–2. P. 37.
211. *Arnold T., Schönbacher M., Rehkämper M., Dong S., Zhao F.-J., Kirk G.J.D., Coles B.J., Weiss D.J.* Measurement of zinc stable isotope ratios in biogeochemical matrices by double-spike MC-ICPMS and determination of the isotope ratio pool available for plants from soil // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 398. № 7. P. 3115.
212. *Singh S., Oswal M., Behera B.R., Kumar A., Santra S., Acharya R., Singh K.P.* Investigation on major, minor and trace elements in some medicinal plants using Particle Induced X-ray Emission // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 323. № 3. P. 1443.
213. *Maher W.A., Eggins S., Krikowa F., Jagtap R., Foster S.* Measurement of As species in rice by HPLC-ICPMS after extraction with sub-critical water and hydrogen peroxide // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. № 6. P. 1129.
214. *Trevizan L.C., Santos D., Samad R.E., Vieira N.D., Nunes L.C., Rufini I.A., Krug F.J.* Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2009. V. 64. № 5. P. 369.
215. *Weiss D.J., Rausch N., Mason T.F.D., Coles B.J., Wilkinson J.J., Ukonmaanaho L., Arnold T., Nieminen T.M.* Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. № 14. P. 3498.
216. *Navarrete J.M., Longoria L.C., Martínez M.T., Cabrera L.* Determination of cobalt, selenium and iodine by NAA in foodstuff by preconcentration of traces // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 271. № 3. P. 599.
217. *Owolabi I. A., Mandiwana K.L., Panichev N.* Speciation of chromium and vanadium in medicinal plants // *South African J. Chem.* 2016. V. 69. P. 67.
218. *Shi C., Gu T., Bu W., Yan W., Liu M., Yan M.* Preparation and certification of biogeochemical reference materials // *Geostand. Geoanal. Res.* 2008. V. 32. № 3. P. 337.
219. *Katz S.A.* Bowen's Kale: A brief review dedicated to the late Professor Humphry John Moule Bowen, 1929–2001 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 251. № 1. P. 3.
220. *Lindstrom R.M., Byrne A.R., Becker D.A., Smodiš B., Garrity K.M.* Characterization of the mineral fraction in botanical reference materials and its influence on homogeneity and analytical results // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1990. V. 338. № 4. P. 569.
221. *Rimmer C.A., Howerton S.B., Sharpless K.E., Sander L.C., Long S.E., Murphy K.E., Porter B.J., Putzbach K., Rearick M.S., Wise S.A., Wood L.J., Zeisler R., Hancock D.K., Yen J.H., Betz J.M., Nguyenpho A., Yang L., Scriver C., Willie S., Sturgeon R., Schaneberg B., Nelson C., Skamarack J., Pan M., Levanseler K., Gray D., Waysek E.H., Blatter A., Reich E.* Characterization of a suite of ginkgo-containing standard reference materials // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389. № 1. P. 179.
222. *Steger H.F.* The new certification procedure of the Canadian certified reference materials project // *Geostand. Newslett.* 1981. V. 5. № 2. P. 189.
223. *Ihnat M.* Twenty five years of reference material activity at agriculture and agri-food Canada // *Anal. Bioanal. Chem.* 2001. V. 370. № 2–3. P. 279.
224. *Kramer G.N., Muntau H., Maier E., Pauwels J.* The production of powdered candidate biological and environmental reference materials in the laboratories of the Joint Research Centre // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 360. № 3–4. P. 299.
225. *Quevauviller P.* The BCR framework: 25 Years of quality measurements within the European Union // *Trends Anal. Chem.* 1999. V. 18. № 5. P. 302.
226. *Griepink B., Muntau H., Colinet E.* Certification of the contents of cadmium, copper, manganese, mercury, lead and zinc in two plant materials of aquatic origin and in olive leaves // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1983. V. 315. № 3. P. 193.
227. *Maier E.A., Muntau H., Griepink B.* Certified reference materials – beech leaves and spruce needles – for the quality control in monitoring damage in forests by acid deposition // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1989. V. 335. № 7. P. 833.
228. *Maier E.A., Griepink B., Quevauviller P., De Angelis L., Muntau H.* Certified reference materials – hay powder (CRM 129) and rye grass (CRM 281) – for the quality control of analysis of animal feed // *Mikrochim. Acta.* 1990. V. 102. № 1–3. P. 87.
229. *Quevauviller P., Vercoutere K., Griepink B.* Certified reference materials for the quality control of trace elements in plants: white clover (CRM 402) // *Anal. Chim. Acta.* 1992. V. 259. № 2. P. 281.
230. *Quevauviller P., Herzig R., Muntau H.* Certified reference material of lichen (CRM 482) for the quality control of trace element biomonitoring // *Sci. Total Environ.* 1996. V. 187. № 2. P. 143.
231. *Herzig R., Rehnert A., Korhammer S., Kumpulainen J., Schramel P., Muntau H., Linsinger T., Quevauviller P.* Certification of a new cabbage reference material for the quality control of trace-element determinations

- with some considerations on moisture // Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. № 11. P. 746.
232. *Linsinger T.P.J., Roebben G., Solans C., Ramsch R.* Reference materials for measuring the size of nanoparticles // Trends Anal. Chem. 2011. V. 30. № 1. P. 18.
 233. *Ghidan O.Y., Loss R.D.* Accurate and precise elemental abundance of zinc in reference materials by an isotope dilution mass spectrometry TIMS technique // Geostand. Geoanal. Res. 2010. V. 34. № 2. P. 185.
 234. *Parr R.M., Schelenz R., Ballestra S.* IAEA biological reference materials // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1988. V. 332. № 6. P. 518.
 235. *Parr R.M., Fajgelj A., Dekner R., Vera Ruiz H., Carvalho F.P., Povinec P.P.* IAEA analytical quality assurance programmes to meet the present and future needs of developing countries // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 360. № 3–4. P. 287.
 236. *Arunachalam J., Bleise A., Mahwar R.S., Ramadevi P., Iyengar G.V.* The natural matrix reference material database of the International Atomic Energy Agency: Reference materials in support of dietary investigations // J. Food Compos. Anal. 2006. V. 19. № 2–3. P. 241.
 237. *Ihnat M.* Criteria for the development of biological reference materials // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1988. V. 332. № 6. P. 568.
 238. *Kramer G.N., Pauwels J., Belliardo J.J.* Preparation of biological and environmental reference materials at CBNM // Fresenius J. Anal. Chem. 1993. V. 345. № 2–4. P. 133.
 239. *Ihnat M., Dabeka R.W., Wolynetz M.S.* Summary of preparation and homogeneity characterization of ten agricultural food reference materials for elemental composition // Fresenius J. Anal. Chem. 1993. V. 345. № 2–4. P. 221.
 240. *Lamberty A., Schimmel H., Pauwels J.* The study of the stability of reference materials by isochronous measurements // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 360. № 3–4. P. 359.
 241. *Linsinger T.P.J., Bernreuther A., Corbisier P., Dabrio M., Emteborg H., Held A., Lamberty A., Lapitajs G., Ricci M., Roebben G., Trappmann S., Ulberth F., Emons H.* Accreditation of reference material producers: the example of IRMM's reference materials unit // Accred. Qual. Assur. 2007. V. 12. № 3–4. P. 167.
 242. *Ulberth F.* Certified reference materials for inorganic and organic contaminants in environmental matrices // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 386. № 4. P. 1121.
 243. *Van Dijk D.* Wageningen Evaluating programs for Analytical Laboratories (WEPAL): A world of experiences // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2002. V. 33. № 15–18. P. 2457.
 244. *Houba V.J.G., Novozamsky I., van der Lee J.J.* Influence of storage of plant samples on their chemical composition // Sci. Total Environ. 1995. V. 176. № 1–3. P. 73.
 245. *Van Dijk D., Houba, V.J.G.* Homogeneity and stability of materials distributed within the Wageningen evaluating programmes for analytical laboratories // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2000. V. 31. № 11–14. P. 1745.
 246. *Novozamsky I., Houba V.J.G., Daniel R.C.* Certification of cabbage and carnation samples and their use in an international proficiency study // Fresenius J. Anal. Chem. 1993. V. 345. № 2–4. P. 198.
 247. *Houba V.J.G., Uittenbogaard J., Pellen P.* Wageningen Evaluating programs for Analytical Laboratories (WEPAL), organization and purpose // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1996. V. 27. № 3–4. P. 421.
 248. *Armishaw P., Millar R.* A natural matrix (pureed tomato) candidate reference material containing residue concentrations of pesticide chemicals // Anal. Bioanal. Chem. 2001. V. 370. № 2–3. P. 291.
 249. *Polkowska-Motrenko H., Dybczyński R.* Activities of the INCT, Warsaw, in the domain of quality assurance for inorganic analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2006. V. 269. № 2. P. 339.
 250. *Hołyńska B., Jasion J., Lankosz M., Ostrowski A.* Cabbage leaves CL-1 certified reference material for the trace analysis of plant materials // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1987. V. 328. № 7. P. 588.
 251. *Dybczyński R., Danko B., Polkowska-Motrenko H.* Some difficult problems still existing in the preparation and certification of CRMs // Anal. Bioanal. Chem. 2001. V. 370. № 2–3. P. 126.
 252. *Sameczyński Z., Dybczyński R.S., Polkowska-Motrenko H., Chajduk E., Pyszynska M., Danko B., Czarska E., Kulisa K., Doner K., Kalbarczyk P.* Two new reference materials based on tobacco leaves: certification for over a dozen of toxic and essential elements // Sci. World J. 2012. V. 2012. Article ID 216380. P. 1.
 253. *Dybczyński R., Danko B., Kulisa K., Chajduk-Maleszewska E., Polkowska-Motrenko H., Sameczyński Z., Szopa Z.* Preparation and preliminary certification of two new Polish CRMs for inorganic trace analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 259. № 3. P. 409.
 254. *Макаревич В.И., Плеснецова О.А.* Разработка двух типов стандартных образцов удельной активности радионуклидов цезия-137, калия-40 и стронция-90 в пшенице // Стандартные образцы. 2008. № 1. С. 45.
 255. *Шафринский Ю.С.* К созданию стандартных образцов растительных материалов // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 7. С. 1429.
 256. *Лонцих С.В., Петров Л.Л.* Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1988. 277 с.
 257. *Каталог СО ИГХ СО РАН.* <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standardnyye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (02.06.2020).
 258. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Суслонорова В.Е., Манохина С.Н.* Оценивание согласованности китайских и российских стандартных образцов растений по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 24.
 259. *Mahwar R.S., Verma N.K., Chakrabarti S.P., Biswas D.K.* Development and use of reference materials in India – Status and plans // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 360. № 3–4. P. 291.

260. *Alam Z., Kaur S. Porwal P.K.* Understanding the problems in pharmaceutical procurement with special reference to active pharmaceutical ingredients and excipients // *Accred. Qual. Assur.* 2018. V. 23. № 6. P. 319.
261. *Bahl J.R., Bansal R.P., Goel R., Kumar S.* Properties of the seed oil of a dwarf cultivar of the pharmaceutical silymarin producing plant *Silybum marianum* (L.) Gaertn. developed in India // *Indian J. Nat. Prod. Resour.* 2015. V. 6. № 2. P. 127.
262. *Yan M., Cheng Z.* Study and application of geochemical reference materials in the Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China // *Geo-stand. Geoanal. Res.* 2007. V. 31. № 4. P. 301.
263. *Okamoto K.* Biological reference materials from the National Institute for Environmental Studies (Japan) // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.* 1988. V. 332. № 6. P. 524.
264. *Okamoto K.* Preparation and certification of sargasso seaweed reference material // *Mar. Environ. Res.* 1988. V. 26. № 3. P. 199.
265. *Okamoto K., Yoshinaga J., Morita M.* Biological and environmental reference materials from the National Institute for Environmental Studies (Japan) // *Mikrochim. Acta.* 1996. V. 123. № 1–4. P. 15.
266. *Certified Reference Materials Catalogue of Korea.* Research Institute of Standards and Science. <https://www.kriss.re.kr/eng/file/20141215crm.pdf> (02.07.2020).
267. *Tagliaferro F.S., De Nadai Fernandes E.A., Bacchi M.A.* Quality assessment of organic coffee beans for the preparation of a candidate reference material // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 269. № 2. P. 371.
268. *Martínez M.I.V., Zeisler R., De Nadai Fernandes E.A., Bacchi M.A.* Innovative reference material for improving the quality control in the sucroenergetic sector // *Accred. Qual. Assur.* 2018. V. 23. № 6. P. 329.
269. *Steiger Th., Pradel R.* Update on COMAR: The internet database for certified reference materials // *Accred. Qual. Assur.* 2007. V. 12. № 5. P. 265.
270. *Eggen O.A., Reimann C., Flem B.* Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 670. P. 138.