

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ



Е.В. Чупарина¹, А.М. Мартынов², Жапова А.И.³

¹ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1-А; Ichup@igc.irk.ru*

² *Иркутский Институт усовершенствования врачей;*

³ *Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Удэ*

ДОСТОИНСТВА РФА:

- **НЕДЕСТРУКТИВНОСТЬ** (ОТСУТСТВИЕ СТАДИИ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦА ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ ИЛИ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ)
- **МНОГОЭЛЕМЕНТНОСТЬ** (ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ);
- **ЭКСПРЕССНОСТЬ;**
- **ХОРОШАЯ ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА;**



Фиалка одноцветковая *Viola uniflora* L.



Красоднев малый *Hemerocallis minor* Miller

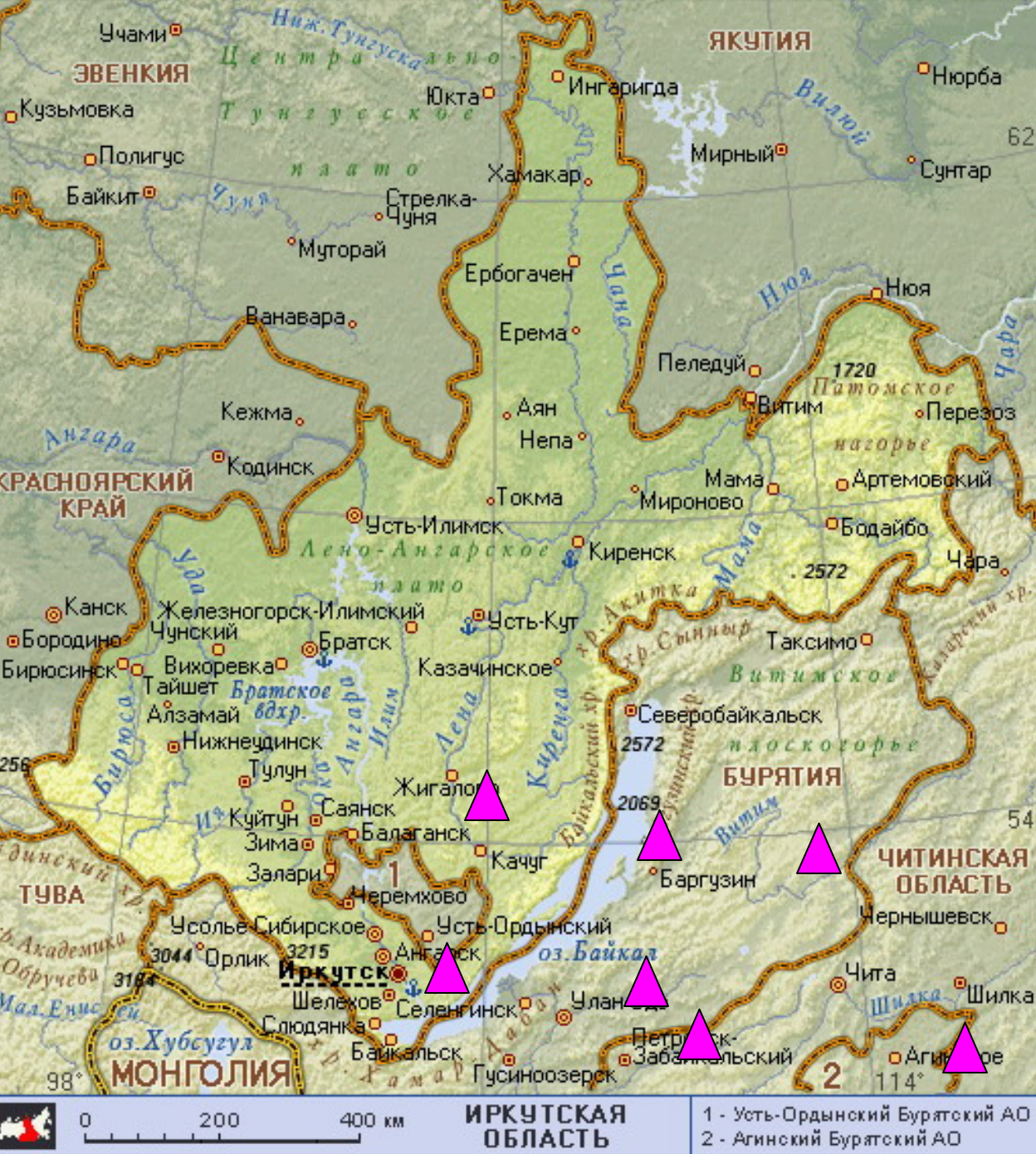


Фиалка Лангсдорфа
Viola langsdorffii Fischer ex Ging.



Фиалка сахалинская
Viola sacchalinensis Boiss.

Фиалка короткошпорцевая
Viola brachyceras Turcz.
Фиалка двухцветковая
Viola biflora L.
Фиалка песчаная *Viola*
arenaria DC.
Фиалка собачья *Viola*
canina L.
Фиалка Патрэна
Viola patrinii Ging



МЕСТА ОТБОРА ПРОБ:

Viola uniflora L. Иркутская обл.,
с. Манзурка Качугского р-на

Viola langsdorffii Fischer ex Ging. Сахалинская обл.,
Макаровский район

Viola biflora L. Восточный Саян,
верховье р. Кынгарги

Viola sachalinensis Boiss. Иркутская обл.,
С. Листвянка

Viola patrinii Ging.

Viola arenaria DC.

Viola brachyceras Turcz

Viola selkirkii Pursh ex Goldie. Иркутский сельский район

Nemerocallis minor Miller

Читинская обл.,
Республика Бурятия

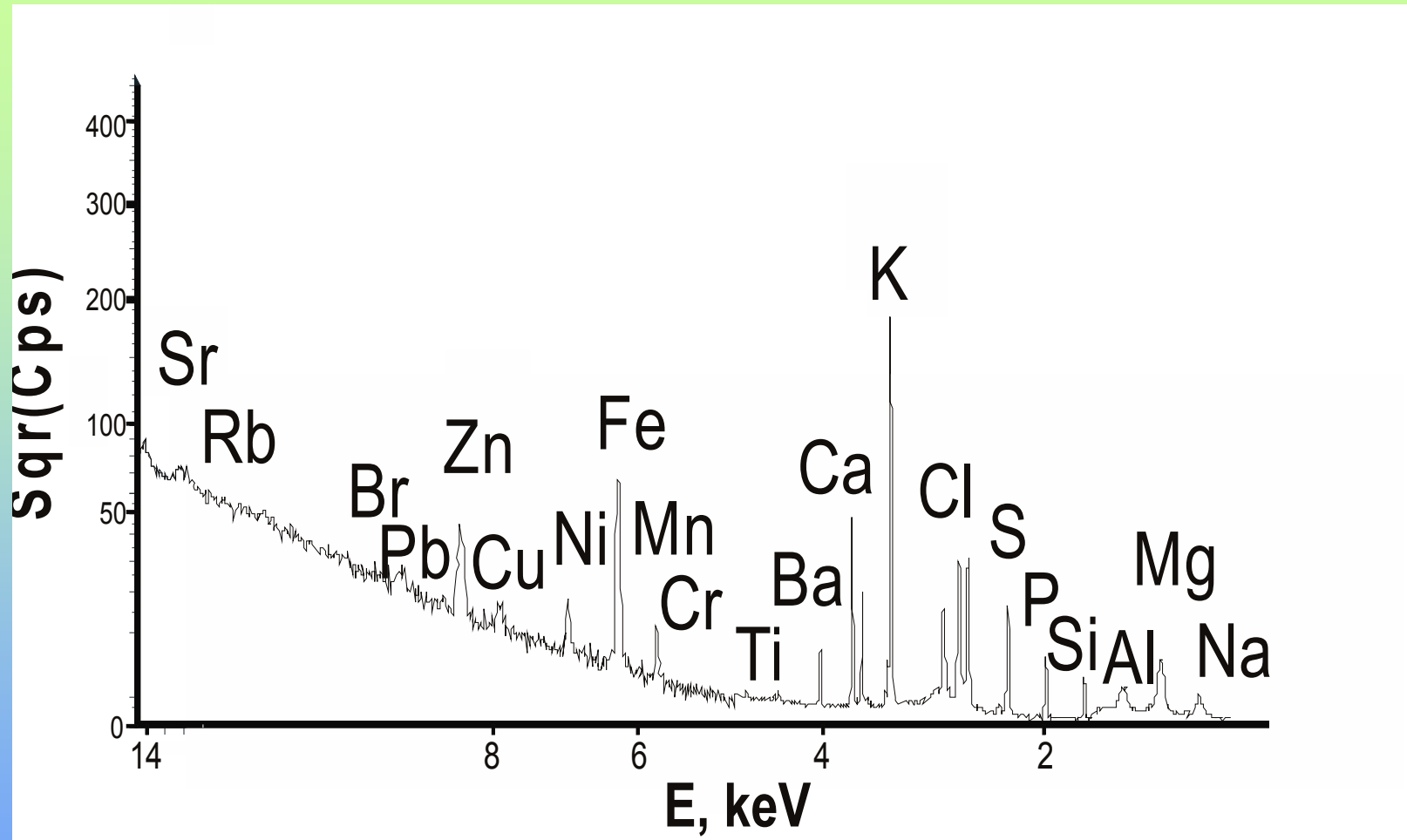
СТАДИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ К РФА:

- РАЗДЕЛЕНИЕ СОБРАННЫХ РАСТЕНИЙ НА ЧАСТИ (КОРЕНЬ, СТЕБЕЛЬ, ЛИСТЬЯ, ЦВЕТКИ);**
- ВЫСУШИВАНИЕ НА ВОЗДУХЕ В ТЕЧЕНИЕ 3-6 ДНЕЙ;**
- ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ В РУЧНОЙ КОФЕМОЛКЕ**
- ДОИЗМЕЛЬЧЕНИЕ В АГАТОВОЙ СТУПКЕ**
- ВЗЯТИЕ НАВЕСКИ 1 Г**
- ПРЕССОВАНИЕ ТАБЛЕТКИ-ИЗЛУЧАТЕЛЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ БОРНОЙ КИСЛОТЫ**



S4 Pioneer (Bruker, Germany)





СПЕКТР ОБРАЗЦА КОРНЯ ФИАЛКИ

Na Mg Al Si P S

Cl K Ca Ti Cr

Mn Fe Ni Cu Zn

Br Rb Sr Ba Pb

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ:

СМК-02 клубни картофеля

СМП-02 зерна пшеницы

СМТ-02 злаковая травосмесь

GBW 07602 - 07605 (Китай) ветки и листья кустарника,
тополя и чая

INST-MPH-2 (Польша) травосмесь

ЛБ-1 лист березы

Тр-1 травосмесь

луговая

ЭК-1 элодея

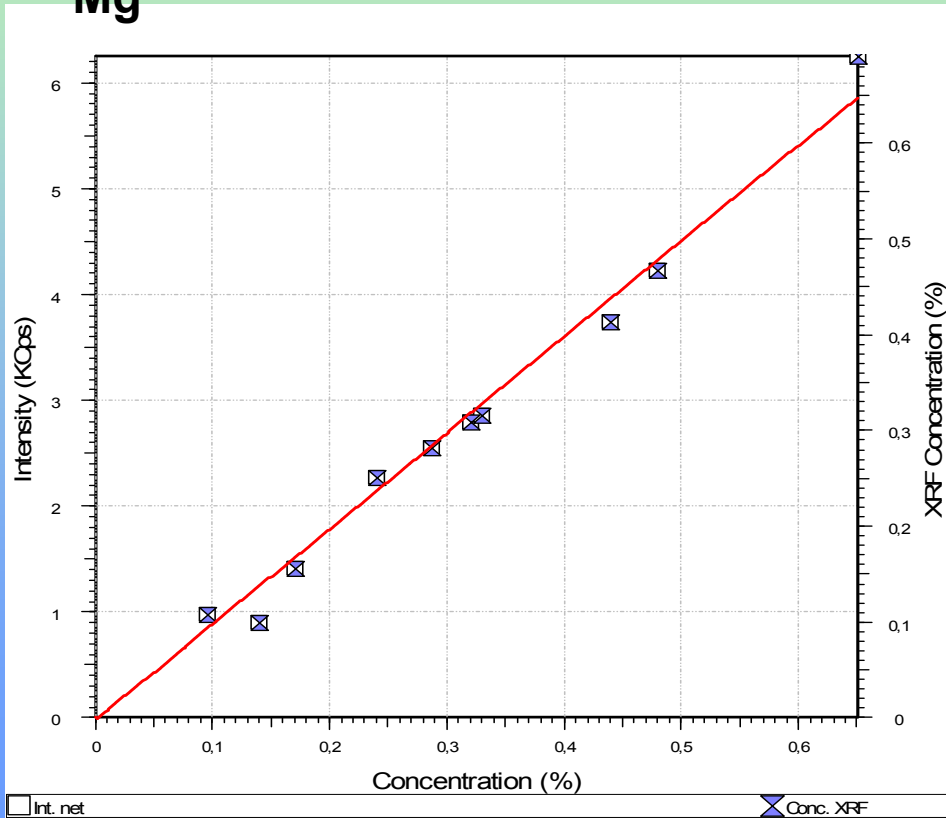
канадская

(разработанные в
Институте геохимии
СО РАН, г. Иркутск)

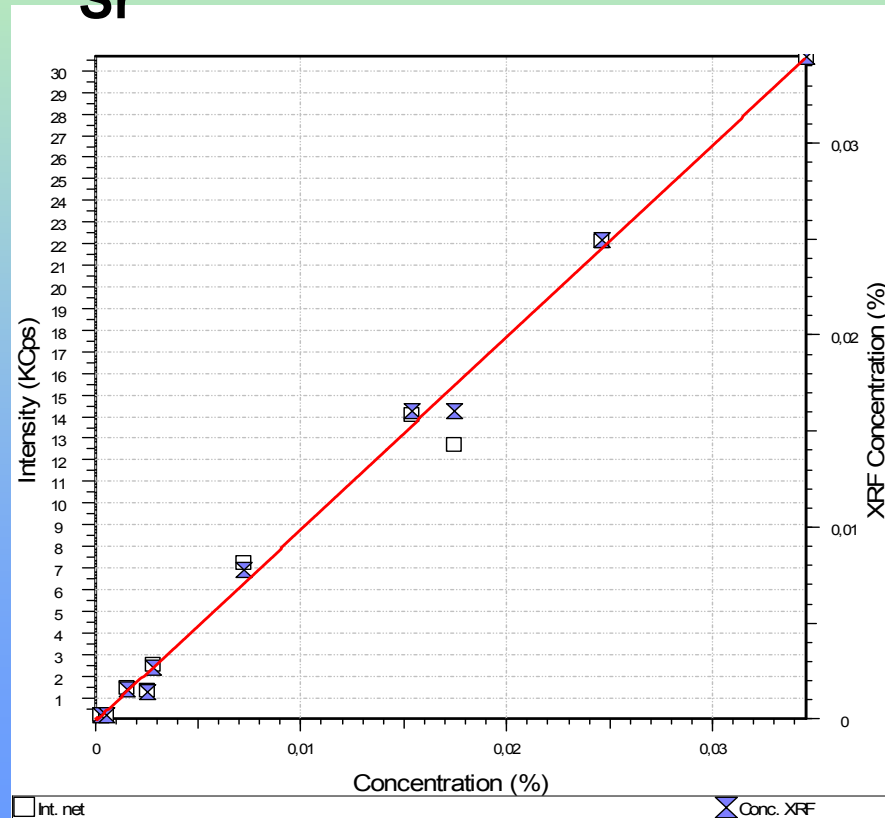


ПРИМЕРЫ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ ($C_1 = F(I_1)$)

Mg



Sr



MPH2

СБМТ-02

| | $C_{ATT}, \%$ | $C_{PFA}, \%$ | $C_{ATT}, \%$ | $C_{PFA}, \%$ |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Na | (0.0350) | 0.034±0.005 | 0.108±0.004 | 0.0099±0.006 |
| Mg | 0.292±0.018 | 0.278±0.043 | 0.33±0.01 | 0.312±0.019 |
| Al | 0.0670±0.0111 | 0.0563±0.0166 | 0.015±0.0002 | 0.012±0.002 |
| Si | - | 0.400±0.024 | 0.16±0.01 | 0.183±0.012 |
| P | (0.25) | 0.304±0.019 | 0.344±0.002 | 0.347±0.027 |
| S | 0.241±0.014 | 0.219±0.007 | 0.29±0.04 | 0.33±0.01 |
| Cl | 0.284±0.020 | 0.288±0.007 | 0.84±0.12 | 0.92±0.13 |
| K | 1.91±0.12 | 1.94±0.04 | 2.39±0.04 | 2.36±0.08 |
| Ca | 1.08±0.07 | 1.13±0.10 | 0.88±0.02 | 0.84±0.05 |
| Ti | (0.0034) | 0.0046 ± 0.0011 | 0.0010±0.0002 | 0.0009±0.0003 |
| Mn | 0.0191±0.0012 | 0.0186±0.0016 | 0.0108±0.0002 | 0.0104±0.0010 |
| Fe | (0.0460) | 0.0506±0.0035 | 0.0200±0.0004 | 0.0215±0.0045 |
| Ni | 0.00012±0.00002 | 0.00016±0.00003 | 0.00007±0.00001 | < DL |
| Cu | 0.00078±0.00005 | 0.00077±0.00004 | 0.0002±0.0001 | 0.0003±0.0001 |
| Zn | 0.00335±0.00021 | 0.00347±0.00016 | 0.0034±0.0001 | 0.0033±0.0002 |
| Br | 0.00077±0.00006 | 0.00078±0.00025 | 0.0008±0.0001 | 0.0008±0.0002 |
| Rb | 0.00107±0.00007 | 0.00117±0.00005 | 0.00065±0.00005 | 0.0007±0.0001 |
| Sr | 0.00376±0.00027 | 0.00404±0.00015 | 0.0025±0.0002 | 0.0020±0.0002 |
| Ba | 0.00325±0.00025 | 0.0028±0.0004 | 0.0048±0.0002 | 0.0045±0.0012 |
| Pb | 0.00022±0.00002 | < DL | 0.00013±0.00002 | < DL |

Диапазоны содержания элементов в образцах фиалок; относительная погрешность определения

| элемент | содержание, % | | Отн. станд. откл, % |
|---------|---------------|------------|---------------------|
| | C_{\min} | C_{\max} | |
| Na | 0,005 | 0,290 | 2,3 - 13,5 |
| Mg | 0,19 | 0,61 | 1,2 - 2,5 |
| Al | 0,006 | 0,121 | 2,5 - 12 |
| Si | 0,036 | 0,326 | 0,5 - 2,4 |
| P | 0,16 | 0,547 | 1,2 - 2,2 |
| S | 0,134 | 0,400 | 0,6 - 1,7 |
| Cl | 0,098 | 0,893 | 1,4 - 2,1 |
| K | 1,29 | 6,79 | 0,9 - 1,3 |
| Ca | 0,28 | 0,96 | 0,9 - 1,5 |
| Fe | 0,005 | 0,137 | 0,8 - 11 |

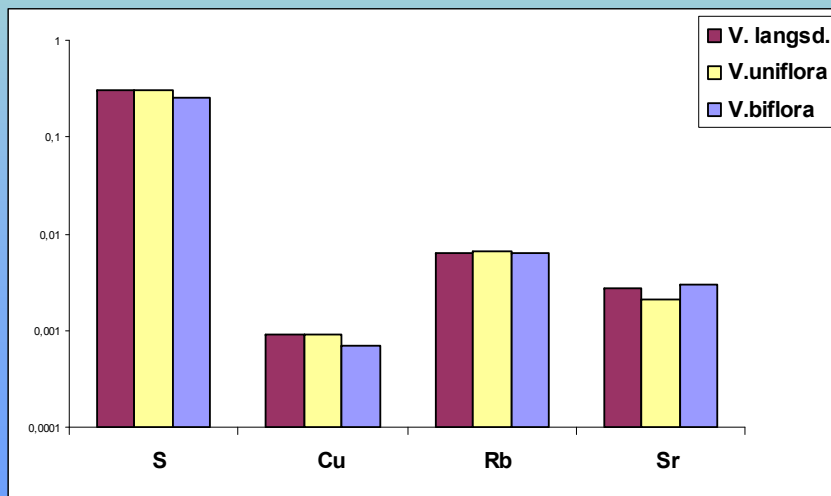
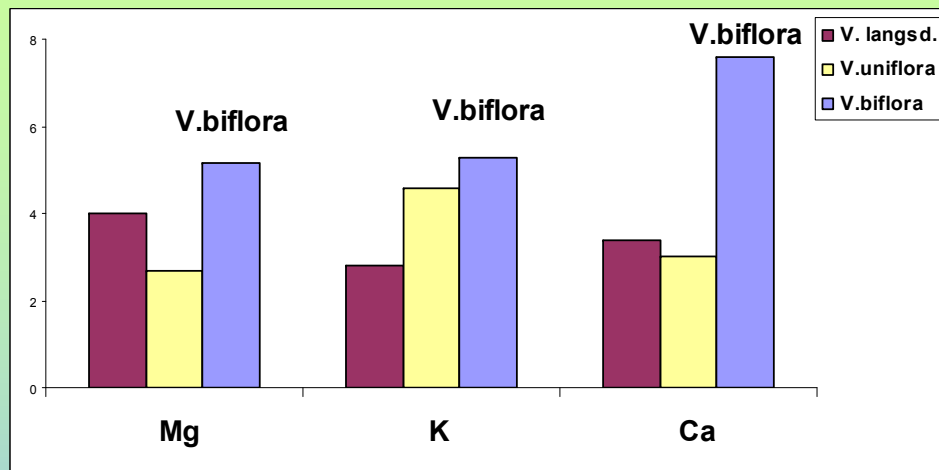
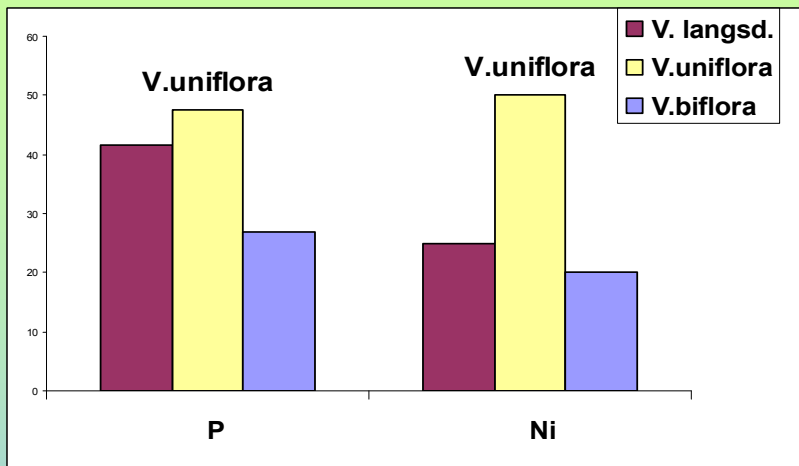
Диапазоны содержания элементов в образцах фиалок; относительная погрешность определения

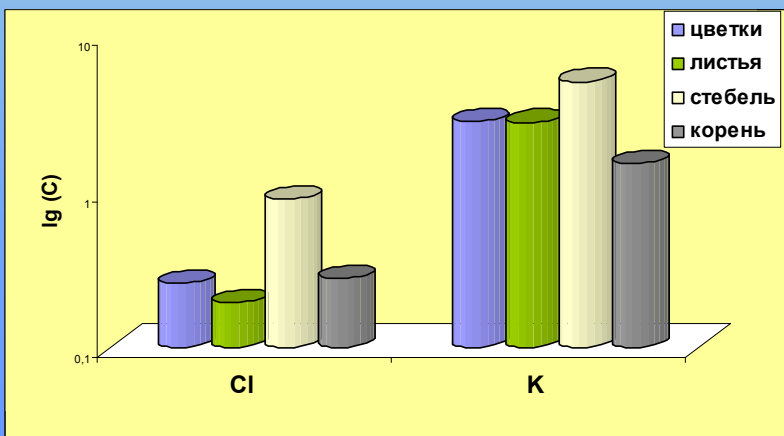
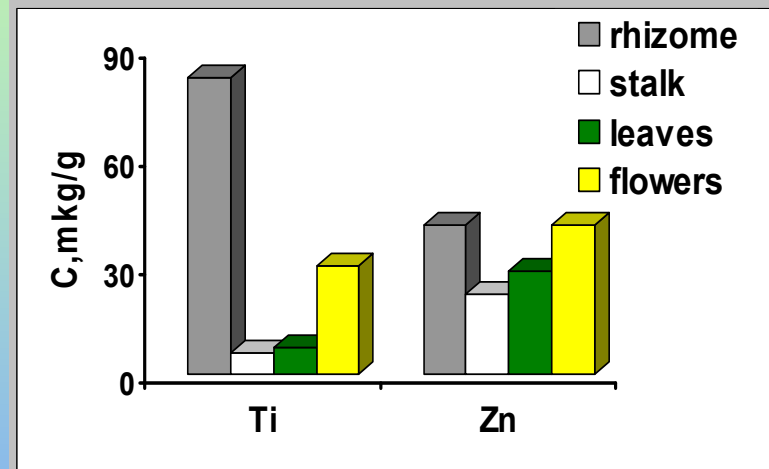
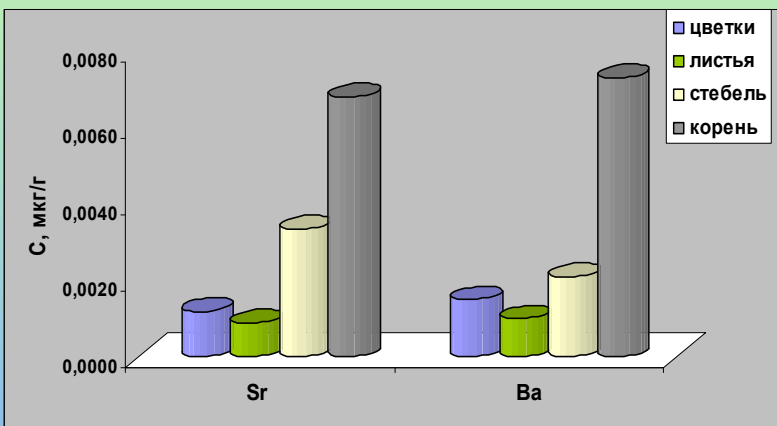
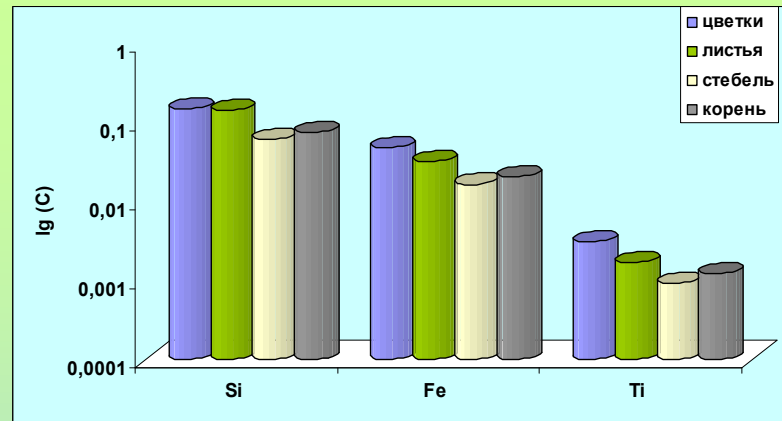
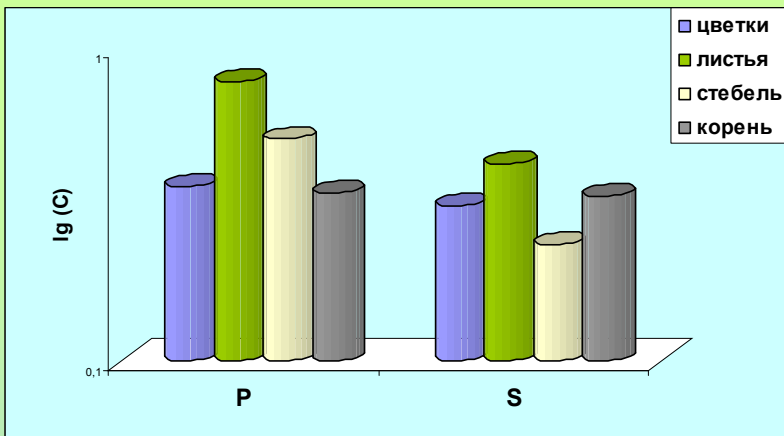
| элемент | содержание, мкг/г | | Отн. станд. откл, % |
|---------|-------------------|------------|---------------------|
| | C_{\min} | C_{\max} | |
| Ti | 3 | 70 | 4 - 22 |
| Mn | 30 | 195 | 1 - 5,5 |
| Ni | 1 | 12 | 2 - 11 |
| Cu | 5 | 44 | 1 - 3 |
| Zn | 27 | 169 | 0,8-1,4 |
| Br | <1 | 19 | 2 - >20 |
| Rb | 21 | 93 | 1,6 - 3,5 |
| Sr | 10 | 59 | 1,7 - 4 |
| Ba | 10 | 155 | 1,5 - 12 |
| Pb | <3 | 24 | 10 - >30 |

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОРГАНОВ ФИАЛКИ ПЕСЧАНОЙ VIOLA ARENARIA DC.

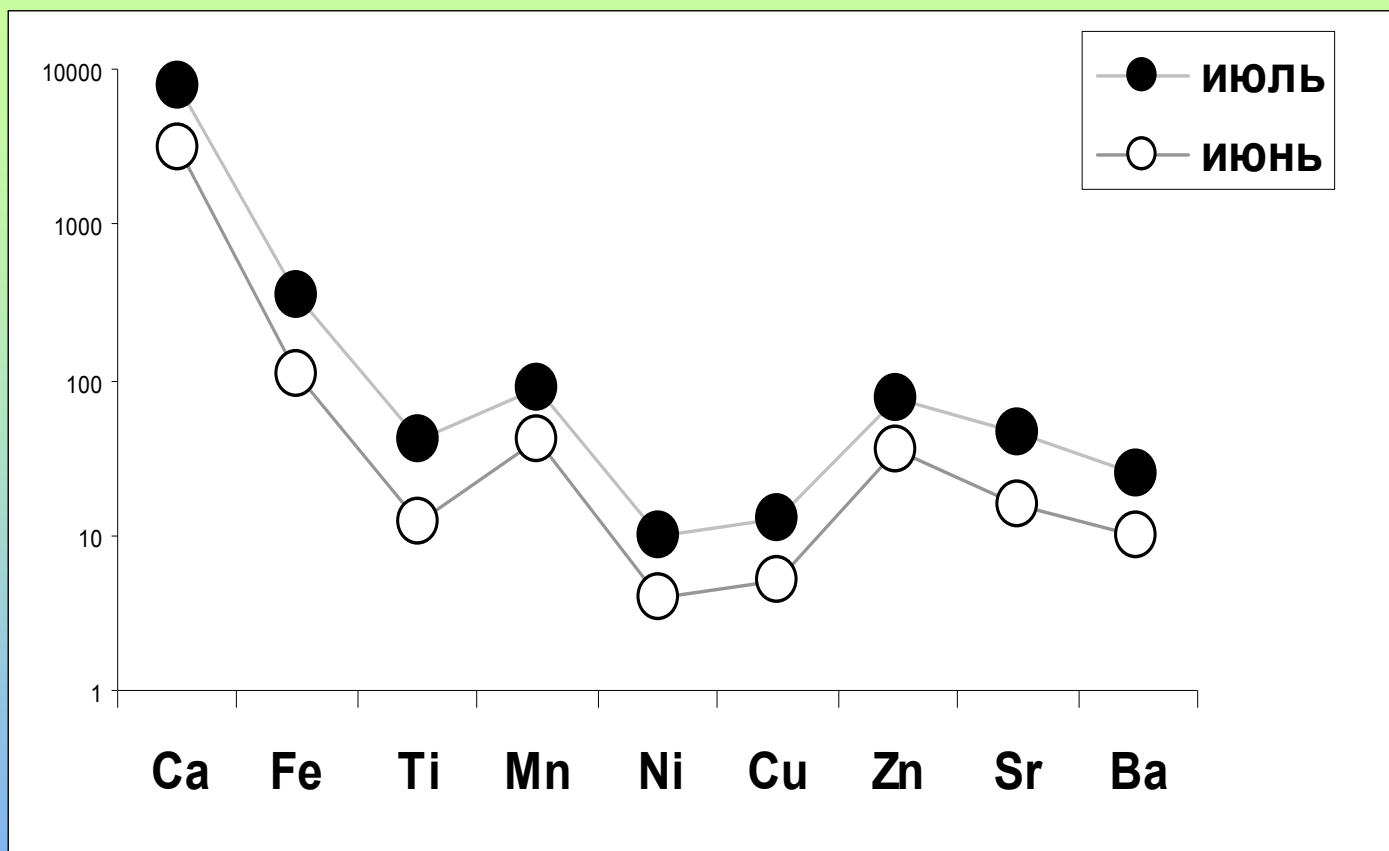
| элемент | стебель | листья | цветки |
|-------------------|---------------|---------------|----------------------|
| Содержание, % | | | |
| K | 4,02 | 3,35 | 3,72 |
| Fe | 0,02 | 0,02 | 0,023 |
| Ca | 0,608 | 0,77 | 0,48 |
| Si | 0,19 | 0,133 | 0,121 |
| Mg | 0,195 | 0,394 | 0,395 |
| Na | 0,053 | 0,032 | 0,29 |
| S | 0,134 | 0,243 | 0,232 |
| P | 0,18 | 0,242 | 0,261 |
| Cl | 0,28 | 0,309 | 0,135 |
| Содержание, мкг/г | | | |
| Al | 1020 | 620 | 1200 |
| Ba | 155 | 57 | 25 500 |
| Br | 1 | 2 | < 1 |
| Mn | 81 | 147 | 152 300-500 |
| Cu | 6 | 10 | 11 20-100 |
| Ni | 2 | 4 | 5 10-100 |
| Rb | 21 | 28 | 30 |
| Pb | < 3 | < 3 | < 3 30-300 |
| Sr | 57 | 44 | 21 |
| Ti | 24 | 20 | 36 50-200 |
| Zn | 46 | 76 | 91 100-400 |

Примеры распределений элементов между фиалками разных видов

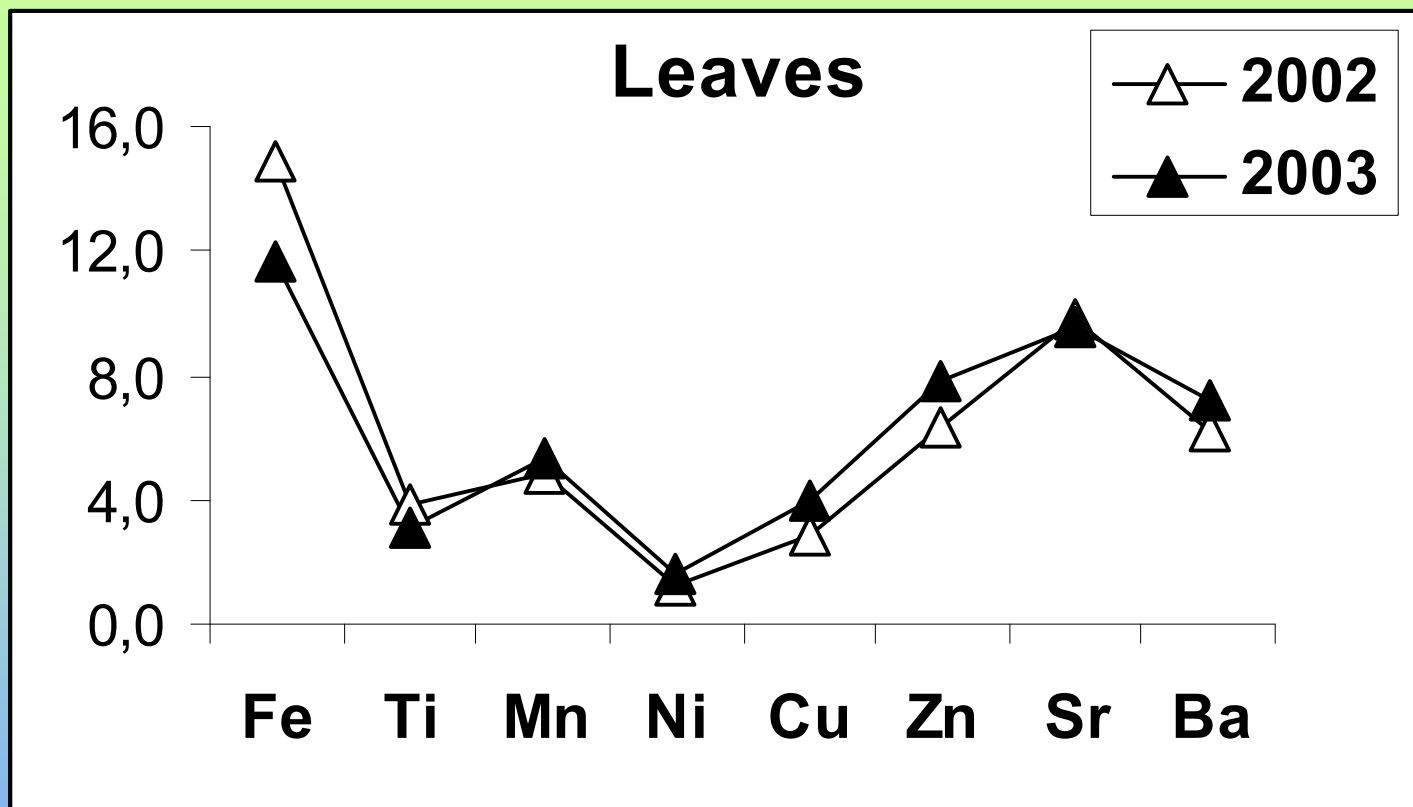




Особенности распределения элементов между органами растений



Содержания металлов в цветках *Nemero callis minor* Miller в зависимости от времени отбора проб



Распределение элементов в листьях *Hemerocallis minor Miller* по годам (Chuparina E.V., Aisueva T.S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor Miller* by x-ray fluorescence spectrometry // Environ. Chem. Letters. 2011. Vol. 9, I. 1. P. 19-23)

ВЫВОДЫ: Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) был применен, чтобы измерить содержание элементов в лекарственных растениях: фиалках семейства *Violaceae* и Красодневе малом. Установлены содержания жизненно важных и условно токсичных элементов (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba and Pb).

Показано, что для фиалок характерно высокое содержание макроэлементов калия, фосфора, магния, кальция, кремния, относящихся к эссенциальным элементам. Содержания микроэлементов ниже избыточных или токсичных уровней.

Показана зависимость состава растения от его вида, времени отбора проб, также приведены распределения элементов для разных органов.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДОКЛАДА:

1. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Фиалка песчаная новый источник макро- и микроэлементов Сибирский медицинский журнал. 2008 г., № 3. с. 98-99.
2. Чупарина Е.В., Айсуева Т.С., Жапова О.И., Анцупова Т.П. Определение металлов Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа" // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 1-2. С. 2-10.
3. Мартынов А.М., Чупарина Е.В., Даргаева Т.Д., Сайбель О.Л. Изучение фенольных соединений и элементного состава травы фиалки двухцветковой (*Viola biflora* L.) произрастающей в Восточной Сибири // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2009. №4. 58-60.
4. Chuparina E.V., Martynov A.M. Assessment of essential element and heavy metal levels in medicinal herbs from Eastern Siberia by x-ray fluorescence spectrometry // Proceedings of the 2-nd International conference on x-ray analysis. 23-26 Sept. 2009, Ulaanbaatar, Mongolia. P. 215-216.
5. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Содержание и состав полисахаридных комплексов, макро- и микроэлементов *Viola uniflora* (Violaceae) // Раст. ресурсы. 2009. в. 4. С. 67-73.
6. Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Химический состав и применение растений рода Фиалка // Сибирский медицинский журнал. 2010. Т. 96, № 5 . С. 121-125.
7. Чупарина Е.В., Мартынов А.М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений // ЖАХ. 2011. Т.66, №4. С. 399-405.
8. Chuparina E.V., Aisueva T.S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Heimerocallis minor* Miller by x-ray fluorescence spectrometry // Environ. Chem. Letters. 2011. Vol. 9, I. 1. P. 19-23.

A vibrant field of yellow and purple flowers, likely rapeseed and clover, stretches across the foreground. In the background, a dense forest of green trees is visible under a cloudy sky. The text "СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ" is overlaid in the center of the image.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Результаты РФА почв и максимально допускаемые концентрации элементов (МДК)

| элемент | Среднее содержание | Относит. станд. отклон., % | МДК [Kabata-Pendias et al. 1989; Polyakov 1996; Shraga et al. 2002; Orlov et al. 1991] |
|-----------|--------------------|----------------------------|--|
| Fe, % | 1.98 | 0.2 | 2.0-4.0 |
| Ti, мкг/г | 3400 | 0.3 | 4000-5000 |
| Mn, мкг/г | 650 | 0.6 | 850-1500 |
| Cr, мкг/г | 45 | 3.6 | 100-200 |
| Ni, мкг/г | 25 | 8.6 | 20-80 |
| Cu, мкг/г | 21 | 7.7 | 20-132 |
| Zn, мкг/г | 53 | 5.7 | 50-220 |
| Sr, мкг/г | 194 | 6.2 | 300 |
| Ba, мкг/г | 607 | 0.9 | 450-530 |

