

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *CENTAUREA CYANUS* L.**

М.А. Ханина^{1*}, Е.А. Подолкина^{1,2}, А.П. Родин¹, М.Г. Лежнина¹

¹ Государственный гуманитарно-технологический университет, г. Орехово-Зуево, Россия

² Электростальский институт (филиал Московского политехнического университета), г. Электросталь, Россия

РЕЗЮМЕ. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой изучен состав элементов *Centaurea cyanus* L. во всей надземной части растения, а также по морфологическим группам: лист, стебель, краевые воронковидные цветки, соцветия. Обнаружено 66 элементов (макро-, микро- и ультрамикро-элементы). Показано, что морфологические части растения по составу элементов не различаются, отличия наблюдаются в содержании элементов. Морфологические части *Centaurea cyanus* L. (листья и краевые воронковидные цветки) лидируют по содержанию жизненно важных элементов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *Centaurea cyanus* L., морфологические части растения, элементы, состав, количественное содержание, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время примерно 40% лекарственных средств, обращающихся на отечественном фармацевтическом рынке, имеют природное происхождение, их получают в основном из лекарственного растительного сырья. Фитопрепараты выгодно отличаются от синтетических аналогов низкой токсичностью, отсутствием побочных эффектов и синергетическим воздействием на весь организм человека. (Скальный, 2008; Келимханов и др., 2010; Дроговоз и др., 2010). Это прежде всего связано с тем, что лекарственные растения содержат не только комплекс биологически активных веществ, обеспечивающих фармакологический эффект, но и набор макро-, микро- и ультрамикроэлементов, участвующих в проявлении данного эффекта (Кабатта-Пендакс, Педакс, 1989; Стальная, 2007; Панченко и др., 2007). Известно, что на содержание элементов в различных морфологических частях лекарственных растений влияют многие факторы, в том числе и эколого-географические (Ковда и др., 1959; Орлов, 1998; Ермаков и др., 2011; Сосорова и др., 2016). Выявлена взаимосвязь компонентного состава и содержания элементов в растительном лекарственном сырье с

накоплением биологически активных веществ (флавоноидов и дубильных веществ) (Ноздрюхина, Тринкевич, 1980).

Широкий спектр биологической активности *Centaurea cyanus* (василька синего) обусловлен комплексом биологически активных веществ (БАВ) и химических элементов. Основными группами БАВ надземной части *C. cyanus* являются фенольные соединения (флавоноиды, кумарины, гидроксикоричные кислоты, полифенольные соединения), полисахариды. Сведения о составе элементов *C. cyanus* ограничены (Селиверстова, 2006). Исследование элементов, сырьевой части перспективных для внедрения в медицинскую практику, лекарственных растений является востребованным, так как известно, что макро- и микроэлементы, входящие в состав растения, оказывают немаловажное влияние на проявление биологической активности суммарных извлечений, получаемых из них (Скальный, 2008). В связи с этим исследование элементов *C. cyanus* представляет практический и теоретический интерес и является актуальным.

Для анализа элементов растительного сырья применяют различные методы анализа, например, метод атомно-абсорбционной спектроско-

* Адрес для переписки:

Ханина Миниса Абдуллаевна
khanina06@mail.ru

пии (Селиверстова, 2006) и масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (Rambousková et al., 2013; D’Plio et al., 2013).

Цель исследования – разработать методику и провести анализ элементов в надземной части *C. cyanus* масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – надземная часть *C. cyanus*, собранная на опытных участках лаборатории по выращиванию лекарственных растений ГГТУ (г. Орехово-Зуево, 2016 г). Растения выращивали при агротехническом уходе (полив, прополка), без использования удобрений. Сбор сырья проводили в фазе начала и полного цветения. Свежесобранная трава была разделена на морфологические части (листья, стебли, соцветия, краевые воронковидные цветки). Сырье сушили воздушно-теневым способом до воздушно-сухого состояния.

Отбор проб сырья для химического анализа проводили с применением органолептических методов: на исследование отбирали пробы, не изме-

нившие естественную окраску, обращали внимание на отсутствие каких-либо повреждений микробного, грибного и животного происхождения – изменений размеров, формы вегетативных и генеративных органов. Высушенные образцы надземной части василька синего измельчали до частиц, проходящих сквозь сито с размером отверстий 1 мм (Кузнецов, Хусаенов, 2012).

Анализ микроэлементов в надземной части *C. cyanus*, проводили методом масс-спектрокопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «ELAN-DRC».

Исследуемые образцы надземной части василька синего готовили так, как описано в (Методические указания ..., 2003)

Определение количественного содержания элементов в анализируемых образцах морфологических частей *C. cyanus*, осуществляли методом добавок (Гигиенические требования..., 2002).

Статистическую обработку химического анализа проводили в соответствии с (ОФС 42-01111-09).

Схема проведения анализа представлена на рисунке.

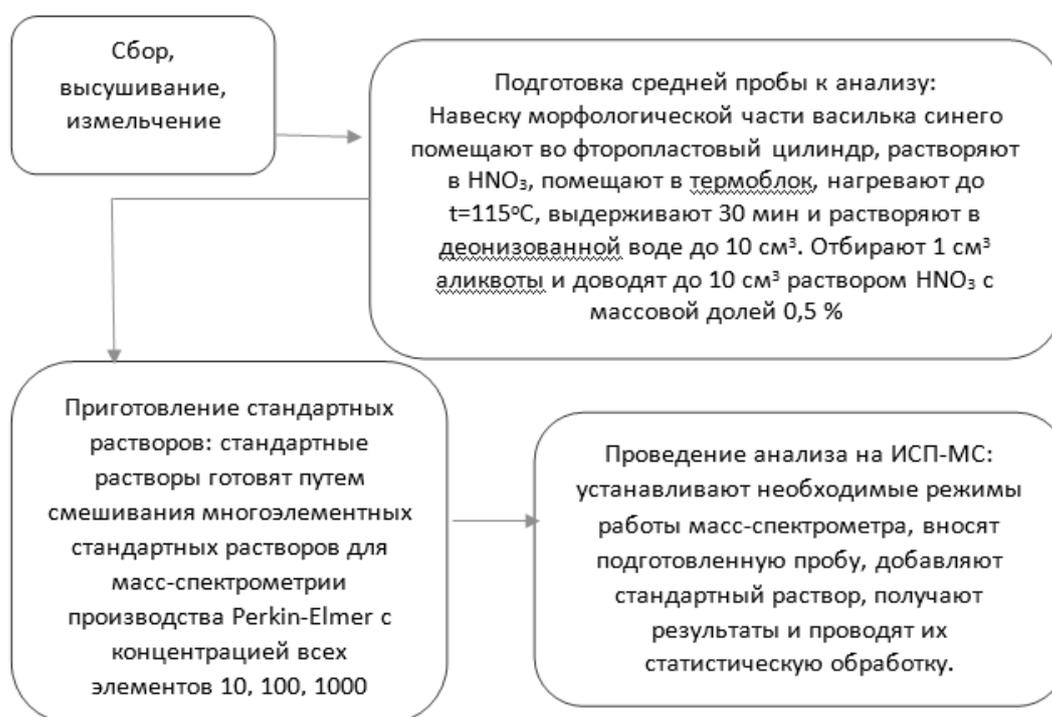


Рис. 1. Схема проведения масс-спектрометрического определения микроэлементов в морфологических частях *Centaurea cyanus L.*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все морфологические части лекарственного растения василька синего содержат 66 элементов. Макроэлементы (Ca, Mg, Na, K и др.) по количеству компонентов составляют менее 8,0% от общего числа компонентов элементного состава *C. suavis*, микроэлементы (Br, Zn, Mn, Al, Fe и др.) и ультрамикроэлементы (Ni, Cr, Mo, Se, и др.) – не менее 21,0 и 70,0% соответственно. Макро- и микроэлементы, обнаруженные в *C. suavis*, можно условно разделить на «жизненно необходимые», «условно жизненно необходимые» и «брейн-элементы».

Сравнительный анализ исследуемых объектов по содержанию элементов показал, что все морфологические части *C. suavis* характеризуются высоким содержанием жизненно необходимых элементов (табл. 1). Однако надо отметить, что в листьях (в которых активно протекают процессы фотосинтеза и биосинтеза) и краевых воронковидных цветках (являющихся официальным лекарственным сырьем) содержание данной группы элементов максимально.

Например, содержание элементов в листьях, стеблях, краевых цветках и соцветиях соответ-

ственно составляет, мкг/г: железа – 303,3, 78,3, 260,0 и 91,3; марганца – 36,1, 18,4, 24,4 и 24,2; меди – 26,8, 14,9, 16,8 и 8,6; кобальта – 0,27, 0,11, 0,20 и 0,20.

Содержание железа в листьях значительно превышает нормативный показатель для биологически активных добавок на растительной основе (Гигиенические требования..., 1996; Гигиенические требования..., 2002).

В корзинках наблюдается наибольшее содержание йода (0,143 мкг/г), бария (51,3 мкг/г) и кадмия (0,46 мкг/г) по сравнению с другими морфологическими частями *C. suavis*. Для стеблей отмечено высокое содержание (по сравнению с другими морфологическими частями растения) цинка – 94,6 мкг/г, в листьях, краевых воронковидных цветках и соцветиях – 89,8, 74,4, 65,1 мкг/г соответственно.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), во всех морфологических частях *C. suavis* содержится группа микроэлементов, которую называют условно жизненно необходимыми, так как они входят в состав некоторых коферментов. Например, содержание брома равноценно во всех морфологических частях *C. suavis*.

Таблица 1. Среднее содержание жизненно необходимых микроэлементов в морфологических частях надземной части *C. suavis*, мкг/г сухого вещества (n = 5, p = 0,95)

Элемент	Нормативный показатель, мкг/г	Трава	Краевые цветки	Листья	Стебли	Корзинки
Fe	50–250	78,8	260,0	303,3	78,3	91,3
Cu	6–15	9,8	16,8	26,8	14,9	8,6
Mn	25–250	19,0	24,4	36,1	18,4	24,2
Cr	0–0,5	1,41	1,54	1,41	1,52	1,49
Se	–	0,20	0,087	0,13	0,2	0,2
Mo	–	0,35	0,57	1,16	0,29	0,42
I	–	0,072	0,045	0,075	0,052	0,143
Co	–	0,11	0,20	0,27	0,11	0,2

Таблица 2. Среднее содержание условно жизненно необходимых микроэлементов в морфологических частях надземной части *C. suavis*, мкг/г сухого вещества (n = 5, p = 0,95)

Элемент	Нормативный показатель, мкг/г	Трава	Краевые цветки	Листья	Стебли	Корзинки
As	0–1	0,05	0,045	0,059	0,06	0,04
Br	–	28,2	17,7	26,3	25,6	27,3
Li	–	0,061	0,16	0,23	0,062	0,077
Ni	0–8	2,07	3,47	4,72	1,71	2,34
V	–	0,13	0,39	0,35	0,3	0,3
Cd	0–0,5	0,27	0,11	0,24	0,41	0,46
Pb	2–14	0,13	0,19	0,29	0,07	0,15

Таблица 3. Среднее содержание брэйи-элементов в морфологических частях надземной части *C. cyanus*, мкг/г сухого вещества ($n = 5, p = 0,95$)

Элемент	Трава	Краевые цветки	Листья	Стебли	Корзинки
Al	77,7	241,0	330,5	75,6	86,2
Au	0,01	0,0028	0,007	0,017	0,014
Sn	1,26	0,79	1,44	0,76	1,00
Ta	0,007	0,012	0,02	0,009	0,011
Ga	0,027	0,058	0,076	0,027	0,029

Содержание других микроэлементов, таких как Li, Ni, V, не превышает нормативных показателей.

Одним из важнейших показателей качества лекарственного растительного сырья является показатель «содержание тяжелых металлов и мышьяка». В надземной части *C. cyanus* обнаружены токсичные элементы (кадмий, свинец, ртуть, мышьяк и др.), содержание которых во всех морфологических частях *C. cyanus* не превышает ПДК для биологически активных добавок на растительной основе (Гигиенические требования..., 2002), что может подтверждать экологическую безопасность данного лекарственного сырья. Так, например, содержание токсичных элементов в листьях, стеблях, краевых воронковидных цветках и соцветиях соответственно составляет, мкг/г: свинца – 0,29, 0,07, 0,19, 0,15;

ртути – 0,0012, 0,0004, 0,0044, 0,0006, мышьяка – 0,059, 0,06, 0,045, 0,040, кадмия – 0,24, 0,41, 0,11, 0,46.

Еще одна группа микроэлементов – брэйи-элементы, влияние на организм человека которых пока недостаточно изучено. Есть предположение, что они участвуют в проведении нервных импульсов (Скальный, 2008). Результаты анализа содержания брэйи-элементов в различных органах *C. cyanus* приведены в табл. 3.

В нормативных документах (Гигиенические требования..., 2002; Гигиенические требования..., 1996) отсутствуют данные по нормативным показателям брэйи-элементов в биологически активных добавках и чае. Наибольшее содержание алюминия, относящегося к брэйи-элементам, отмечено в листьях и краевых воронковидных цветках – 330,5 и 241,0 мкг/г соответственно.

Разработана методика анализа элементов в надземной части *C. cyanus* методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, полученные результаты статистически обработаны (ОФС 42-01111-09). Для большинства элементов *C. cyanus* получены результаты, которые хорошо согласуются с аттестованными значениями. Наибольшие отклонения результатов характерны для показателей содержания тех элементов, которые находятся в сырье в низких концентрациях. Так, относительная погрешность определения микроэлементов, содержание которых менее 1 мкг/г сухого вещества, превышает 10%. Метрологические характеристики методики приведены в табл. 4.

Таблица 4. Метрологические характеристики методики определения содержания элементов в надземной части *C. cyanus*

Количество микроэлемента, мкг/г	S2	S	Sr	p	T(p,f)	ΔX
200–350	1,3	1,14	0,0043	0,95	2,57	1,3
50–100	0,0175	0,13	0,0016	0,95	2,57	0,15
1–50	0,035	0,19	0,006	0,95	2,57	0,008
Менее 1	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,0023	0,0209	0,95	2,57	0,002

Предложенная методика масс-спектрометрического определения элементов в морфологических частях василька синего характеризуется отсутствием систематической погрешности определения, что доказано методом добавок стандартных образцов; время единичного анализа с

учетом подготовки пробы к анализу составляет не более 45 мин.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика анализа элементов в надземной части *Centaurea cyanus* L. мето-

- дом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой, характеризующаяся отсутствием систематической погрешности определения.
- Для большинства элементов получены результаты, которые хорошо согласуются с аттестованными значениями. Наибольшие отклонения результатов характерны для показателей содержания тех элементов, которые находятся в сырье в низких концентрациях. Так, относительная погрешность определения микроэлементов, содержание которых менее 1 мкг/г сухого вещества, превышает 10%.
 - В надземной части *C. cyanus* установлено наличие 66 элементов, включающих в себя макроэлементы (5 элемента), жизненно необходимые (8 элементов), условно жизненно необходимые (7 элементов), токсичные (15 элементов) и элементы, биологическая роль которых для человека в настоящее время не установлена (31 элемент).
 - Анализ элементов надземной части *Centaurea cyanus* L. показал, что все морфологические части исследуемого вида растения являются перспективными источниками макро- и микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2.1078-01. М.: ЗАО «РИТ-ЭКСПРЕСС», 2002. 216 с.
- Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПин 2.3.2.560-96. М., 1996.
- Дроговоз С.М., Гудзенко А.П., Бутко Я.А. Дроговоз В.В. Побочное действие лекарств: Учебник-справочник. Х.: СИМ, 2010. 480 с.
- Ермаков А.А., Карпова Е.А., Шохин В.А. Микроэлементы в почвах Московской области. Сб. Экологическая аг-

рохимия Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2011. С. 75–79.

Кабатта-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 267 с.

Келимханова С.Е., Баслова А.Е., Кожамжанова А.С. Микроэлементный состав лекарственного растительного сырья – как показатель его качества. Вестник КазНМУ им. С.Д. Асфендиарова. 2010. № 5. Вып. 3. С. 219–221.

Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во МГУ, 1959. 67 с.

Кузнецов М.Г., Хусаенов Р.И. Измельчение растительного сырья. Казань: КГАУ. 2012. 80 с.

Ноздрюхина Л.Р., Тринкевич Н.И. Нарушение микроэлементного обмена и пути его коррекции. М., 1980. 280 с.

Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно – связанной аргонной плазмой: Методические указания МУК 4.1.1483-03. М.: ФЦГСЭН МЗ РФ, 2003. 36 с.

Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах. Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 61–68.

ОФС 42-0111-09 «Статическая обработка результатов химического эксперимента» ГФ XII изд., ч.2, с использованием критерия Стьюдента.

Панченко Л.Ф., Маев И.В., Гуревич К.Г. Клиническая биохимия микроэлементов. М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2004, 363 с.

Селиверстова К.А. Элементный состав травы василька восточного *Centaurea Orientalis*. Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2006. № 2. С. 366–367.

Скальный А.В. Микроэлементный человек. Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 38–41.

Сосорова С.Б., Меркушева М.Г., Удугунов Л.Л. Содержание микроэлементов в лекарственных растениях разных экосистем озера котокельского (Западного Забайкалье). Химия растительного сырья. 2016. № 2. С. 53–59

Стальная М.И. Исследование элементного состава растений. Новые технологии. 2007. № 3. С. 91–94.

D'Ilio S., Forastiere F., Draicchio A., Majorani C., Petrucci F., Violante N., Senofonte O. Human biomonitoring for Cd, Hg and Pb in blood of inhabitants of the Sacco Valley (Italy). Ann. Ist. Super Sanità. 2013, 49(1):24–33.

Rambousková J., Krsková A., Slavíková M., Čejchanová M., Wranová K., Procházková B., Černá M. Trace elements in the blood of institutionalized elderly in the Czech Republic. Arch. Gerontol. Geriatr. 2013, 56(2):389–394.

MASS-SPECTROMETRIC METHOD OF DETERMINING TRACE ELEMENTS IN THE ABOVE-GROUND PART OF *CENTAUREA CYANUS* L.

M.A. Khanina¹, E.A. Podolina^{1,2}, A.P. Rodin¹, M.G. Lejnina¹

¹ State University of Humanities and Technology, Zelyonaya str. 22, Orekhovo-Zuyevo, 142611, Russia

² Electrostat Institute (branch of the Moscow Polytechnic University), Pervomajskaya str. 7, Elektrostal, 144000, Russia

ABSTRACT. There was analyzed the composition and the content of trace elements (Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Cd) in the above-ground part of bluebottle *Centaurea cyanus* L., grown in the experimental areas of the "Laboratory for the cultivation of medicinal plants GGTU" (Orekhovo-Zuyevo, 2016).

The qualitative and quantitative content of trace elements in the above-ground part of the bluebottle was carried out by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ELAN-DRC device). Based on the experimental data obtained, it was found that the above-ground part of the bluebottle contains more than 20 trace elements, which can be divided into three groups: vital, conditionally vital and brain-elements.

Comparative analysis showed that all organs of bluebottle contain significant amounts of vital elements, for example, leaves include 303 mg/g of iron, 36.1 mg/g of manganese and 26.8 mg/g of copper.

The content of conditionally vital trace elements does not exceed the maximum permissible concentration for dietary supplements on a plant basis. Thus, the content of toxic heavy metals (cadmium and lead) is 0.46 and 0.29 µg/g, respectively.

The highest content among all trace elements is observed for aluminum, which belongs to the so-called Bray elements, and corresponds to 330 µg/g.

The proposed mass-spectrometric method for determination of trace elements in the above-ground part of bluebottle is characterized by high selectivity, low detection limits (10-3 µg/g) and expressiveness – the time of a single analysis taking into account the preparation of the sample for analysis is 45 min.

KEYWORDS: *Centaurea cyanus* L., morphological parts of a plant, elements, composition, quantitative content, mass spectroscopy with inductively coupled plasma.

REFERENCES

Hygienic requirements of food safety and nutritional value. Sanitary and epidemiological rules and regulations. SanPiN 2.3.2.1078-01. M.: ZAO «investment EXPRESS», 2002. 216 p. [in Russ.].

Hygienic requirements for quality and safety of food raw materials and food products. Sanitary-epidemiological rules and standards SanPiN 2.3.2.560-96. M., 1996 [in Russ.].

Drogovoz S.M., Gudzenko A.P., Butko Ya.A., Drogovoz V.V. Side effects of drugs: Textbook-reference. H.: SIM, 2010. 480 p. [in Russ.].

Ermakov A.A., Karpova E.A., Shokhin V.A. Trace elements in the soils of the Moscow region. Environmental chemistry of Moscow state University named after M.V. Lomonosov, 2011. P. 75–79 [in Russ.].

Kabatta-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. M., 1989. 267 p. [in Russ.].

Kerimkhanova S.E., Baelova A.E., Kojamjanova A.S. Trace element composition of medicinal plants as an indicator of its quality. Bulletin of KazNMU named after S.D. Asfendiarov. 2010. № 5. Iss. 3. P. 219–221. [in Russ.].

Kovda V.A., Yakushevskaya I.V., Tyuryukanov A.N. Trace elements in soils of the Soviet Union. M.: Moscow University Publ., 1959. 67 p. [in Russ.].

Kuznetsov M.G., Khusaenov R.I. Grinding of vegetable raw materials. Kazan: KGAU. 2012. 80 p. [in Russ.].

Nozdrukhhina L. R., Trinkevich N.I. Violation of trace element metabolism and its correction. M., 1980. 280 p. [in Russ.].

Determination of the content of chemical elements in diagnosed biological substrates, preparations and biologically active additives using the method of mass spectrometry with inductively coupled argon plasma. Methodological instructions MUK 4.1.1483-03. M.: FTS GSEN MZ RF, 2003. 36 p. [in Russ.].

Orlov D.S. Trace elements in soils and living organisms. Soros educational journal. 1998, 1:61–68 [in Russ.].

OFS 42-0111-09 «Static processing of results of chemical experiment» GF XII ed. Part 2. Using Student's test [in Russ.].

Panchenko L.F., Maev I.V., Gurevich K.G. Clinical biochemistry of trace elements. M.: RF GOU VUNMTS MOH, 2004. 363 p. [in Russ.].

Seliverstova K.A. Elemental composition of herb cornflower Eastern *Centaurea Orientalis*. Vestnik VSU. Ser. Chemistry. Biology. Pharmacy. 2006, 2:366–367 [in Russ.].

Skalny A.V. Trace element man. Chemistry and life. 2008, 1:38–41.

Sosorova S.B., Merkusheva M.G., Udugunov L.L. The content of trace elements in medicinal plants in different ecosystems of the lake Kotokelskoye (Western Transbaikalia). Chemistry of vegetable raw materials. 2016, 2:53–59 [in Russ.].

Stalnaya M.I. Study of elemental composition of plants. New technologies. 2007, 3:91–94 [in Russ.].

D'Ilio S., Forastiere F., Draicchio A., Majorani C., Petrucci F., Violante N., Senofonte O. Human biomonitoring for Cd, Hg and Pb in blood of inhabitants of the Sacco Valley (Italy). Ann. Ist. Super Sanità. 2013, 49(1):24–33.

Rambousková J., Krsková A., Slavíková M., Čejchanová M., Wranová K., Procházka B., Černá M. Trace elements in the blood of institutionalized elderly in the Czech Republic. Arch. Gerontol. Geriat. 2013, 56(2):389–394.