

УДК 615.322:582.688.3(075.9)

14.04.02 Фармацевтическая химия, фармакогнозия

DOI: 10.37903/vsgma.2020.4.23

РЕСУРСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ *PYROLA ASARIFOLIA* ПРИБАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА© Привалова Е.Г.¹, Чебыкин Е.П.^{2,3}¹Иркутский государственный медицинский университет, Россия, 664003, Иркутск, ул. Красного восстания, 1²Лимнологический институт СО РАН, Россия, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3³Институт земной коры СО РАН, Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128*Резюме*

Цель. Изучение ресурсных запасов и установление элементного состава надземных органов *Pyrola asarifolia* (*Pyrolaceae*), произрастающей на территории Прибайкалья.

Методика. Объект исследования – надземная часть *Pyrola asarifolia* (*Pyrolaceae*), собранная в период окончания цветения – начала плодоношения в Иркутской области в 2018-2019 гг. Урожайность и эксплуатационный запас изучили методом учетных площадок. Данные о макро- и микроэлементном составе устанавливали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS масс-спектрометр Agilent 7500 ce).

Результаты. Урожайность сырья *Pyrola asarifolia* составила от 139,6±10,55 г/м². В надземных органах накапливается 72 химических элемента. Из группы макроэлементов преобладающими оказались К, Са, Cl, Mg, P, S; из группы микро-и ультрамикроэлементов – Si, Al, Fe, Ba, Mn; среди эссенциальных – Fe, Mn, Zn, Cu.

Заключение. Сделан вывод, что *Pyrola asarifolia* имеет достаточный ресурсный потенциал и является источником важных минеральных компонентов. Изучение *Pyrola asarifolia* продолжается.

Ключевые слова: *Pyrola asarifolia*, ресурсные исследования, урожайность сырья, химические элементы

RESOURCE CHARACTERISTICS AND MINERAL COMPOSITION OF *PYROLA ASARIFOLIA* IN THE BAIKAL REGIONPrivalova E.G.¹, Chebykin E.P.^{2,3}¹Irkutsk state medical University, 1 Krasnogo vosstaniya St., Irkutsk, 664003, Russia²Limnological Institute, SB RAS, 3 Ulan-batorskaja St., Irkutsk, 664033, Russia³Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontova St., Irkutsk, 664033, Russia*Abstract*

Objective. To study resource reserves and determine the elemental composition of aboveground organs of *Pyrola asarifolia* (*Pyrolaceae*), which grows in the territory of the Baikal region.

Methods. The object of research is the aboveground part of *Pyrola asarifolia* (*Pyrolaceae*) collected during the end of flowering and beginning of fruiting in the Irkutsk region in 2018-2019. The yield and operational reserve were studied using the method of accounting platforms. Data on the macro- and microelement composition were established by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS Agilent 7500 ce mass spectrometer).

Results. The yield of raw materials of *Pyrola asarifolia* was 139,6±10,55 g/m². 72 chemical elements accumulate in aboveground organs. From the group of macronutrients, K, Ca, Cl, Mg, P, S were predominant; from the group of micro- and ultramicroelements – Si, Al, Fe, Ba, Mn; among the essential elements – Fe, Mn, Zn, Si.

Conclusion. It is concluded that *Pyrola asarifolia* has sufficient resource potential and is a source of important mineral components. The study of *Pyrola asarifolia* continues.

Keywords: *Pyrola asarifolia*, resource research, yield of raw materials, chemical elements

Методика

Объект исследования – надземная часть *Ryola asarifolia* (Ryolaceae). Изучение ресурсного потенциала проводили в 2018-2019 гг. на территории Иркутской области в типичных местообитаниях г. мясокрасной. Были обследованы заросли на землях муниципальных образований Иркутского района. Заготовку производили в период окончания цветения – начала плодоношения – с 27 июля по 5 августа.

Использовали метод определения запасов на конкретных зарослях. Определение урожайности проводили методом учетных площадок. Сырье, исключая поврежденные и ювенильные листья, собирали вручную, определяли свежую и высушенную фитомассу [5]. Величину эксплуатационного запаса и возможного объема заготовок рассчитывали в пересчете на воздушно-сухое сырье. Для расчетов принимали 5-летний период восстановления зарослей [3, 5].

Определение элементного состава. Для исследования использовали модифицированную методику масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се [6].

Листья г. мясокрасной, измельчали до размера частиц 0,5-1,0 мм. Подготовку образцов проводили методом мокрого озоления азотной кислотой и перекисью водорода в полипропиленовых пробирках. Для этого к образцам сырья массой 30 мг добавляли 0,75 мл 72%-ной HNO_3 (очищенной дважды методом суббойлинговой перегонки). Далее проводили озоление в ультразвуковой термостатируемой ванне при температуре 80-100°C в течение 30 мин. По прошествии времени к образцам прибавляли по 0,3 мл 30%-ной перекиси водорода и выдерживали в ультразвуковой ванне при тех же условиях. После озоления в пробирки приливали воду очищенную до объема 15 мл и выдерживали в ультразвуковой термостатируемой ванне при тех же условиях. Перед взвешиванием пробирок с содержимым их выдерживали при комнатной температуре 12 ч. При этом концентрация азотной кислоты в растворах составила 2%, коэффициент разбавления ($K_{\text{разб}}$) = 500. Полученные растворы центрифугировали в течение 10 мин. на центрифуге MiniSpin (Германия) при числе оборотов 13400 об/мин. Далее надосадочную жидкость в количестве 1,8 мл весовым способом переносили в другие центрифужные пробирки. Концентрация In в измеряемых растворах составила 30 ppb ($\text{In}=1283$ ppb, стандартный раствор $\text{In}=989$ ppm фирмы Fluka Analytic, Швейцария). Аналогично поступали при приготовлении холостых проб. Взвешиванию проводили на аналитических весах марки Mettler Toledo AG104 (погрешность взвешивания $\pm 0,0003$ г). Полученные растворы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се.

Пробы вводили с помощью концентрического кварцевого распылителя, скорость подачи – 400 мкл/мин в режиме самораспыления (полипропиленовая распылительная камера, кварцевая горелка с системой Shield Torch). Калибровка масс-спектрометра: производилась с использованием многоэлементных стандартных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B (HIGH-PURITY STANDARDS, Charleston, USA), образца байкальской бутылированной воды (для Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca) [10], а также растворов катионов (Na, Mg, K, Ca, Fe, Hg) и анионов (Si, P, S, Cl, Br, I), приготовленных смешением одноэлементных ИСП-МС стандартных растворов компании Inorganic Ventures (США) [6, 9].

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе обследования получена эколого-ценотическая характеристика грушанки мясокрасной. Районы, где встречается г. мясокрасная, были условно поделены на группы, отличающиеся по степени увлажненности от 1-3, где 1 – наименьшая степень увлажнения. В частности, в Иркутской области г. мясокрасная встречается в травянисто-кустарничковом покрове листовичников с подлеском в том числе на склонах выше лесов и в понижении (зона А – степень увлажнения 1); в сосняках бруснично-разнотравных где чаще отмечена в верхних частях южных склонов, а также в сосняках зеленомошных с брусничником (зона Б – степень увлажнения 2); в подлеске приручейниковой группы сосновых лесов (зона В – степень увлажнения 3). В целом, отмечается, что в Иркутском районе данный вид – типичный мезофит, часто приуроченный к соснякам. Запасы сырья определяли для зарослей, которые могут быть определены как промысловые и доступные для заготовки. В табл. 1 представлены результаты.

Таблица 1. Запасы сырья грушанки мясокрасной в некоторых районах Иркутской области

№ п/п	Место произрастания/ экологическая характеристика/ площадь обследуемой заросли, га	Урожайность, г/м ² , M±m (погрешность обнаружения, %)	Эксплуатацио нный запас, кг	Возможный объем заготовок, кг
1	Займка Поливаниха (Ушаковское муниципальное образование)/А/12,6	176,088±14,13 (±8,02)	3 736,12	622,69
2	деревня Новогорудино (Марковское муниципальное образование)/Б/3,58	143,48±13,64 (±9,51%)	831,48	138,58
3	Деревня Галки (Оёкское муниципальное образование)/В/1,01	139,6±10,55 (±7,58%)	238,9	39,82

В результате исследований элементного состава листьев г. мясокрасной обнаружено не менее 72 веществ. Содержание макро-, микро- и ультрамикроэлементов в пересчёте на сухую биомассу листьев представлено в табл. 2.

Группы макроэлементов, а также микро- и ультрамикроэлементов, содержанием более 0,1 мкг/г, представлены в следующих убывающих рядах по значимости [2, 4] (табл. 3):

Таблица 2. Содержание химических элементов в листьях грушанки мясокрасной, мкг/г

№	Элемент	Предел обнаружения	Содержание	№	Элемент	Предел обнаружения	Содержание
1	Ca	30	11300	37	Mn	0,003	87
2	Cl	200	3300	38	Mo	0,005	87
3	K	0,8	12500	39	Na	0,6	61
4	Mg	0,2	2900	40	Nb	0,001	0,013
5	P	20	2500	41	Nd	0,0005	0,087
6	S	300	2500	42	Ni	0,02	2,9
7	Ag	0,0007	0,02	43	Os	0,004	<0,004
8	Al	1	250	44	Pb	0,003	0,37
9	As	0,01	0,056	45	Pd	0,001	0,0013
10	Au	0,0002	0,008	46	Pr	0,00004	0,025
11	B	0,08	17,1	47	Pt	0,0007	0,0007
12	Ba	0,005	113	48	Rb	0,0008	17,9
13	Be	0,0003	0,022	49	Re	0,0005	<0,0005
14	Bi	0,0006	0,035	50	Rh	0,0003	0,003
15	Br	0,4	13	51	Ru	0,0005	<0,0005
16	Cd	0,0006	0,011	52	Sb	0,0006	0,018
17	Ce	0,0002	0,19	53	Sc	0,003	0,56
18	Co	0,0004	0,128	54	Se	0,04	0,11
19	Cr	0,01	0,56	55	Si	20	270
20	Cs	0,0002	0,044	56	Sm	0,0008	0,018
21	Cu	0,2	5,8	57	Sn	0,003	0,05
22	Dy	0,0003	0,014	58	Sr	0,005	71
23	Er	0,0003	0,007	59	Ta	0,0001	0,0012
24	Eu	0,0004	0,017	60	Tb	0,00005	0,0025
25	Fe	0,3	121	61	Te	0,003	0,007
26	Ga	0,0005	0,043	62	Th	0,0004	0,017
27	Gd	0,0003	0,021	63	Ti	0,06	5,1
28	Ge	0,0008	0,019	64	Tl	0,0008	0,0044
29	Hf	0,0002	29	65	Tm	0,0001	0,0011
30	Hg	0,0005	30	66	U	0,0001	0,011
31	Ho	0,00003	31	67	V	0,007	0,31
32	I	0,2	32	68	W	0,0008	0,01
33	Ir	0,0002	33	69	Y	0,0002	0,116
34	La	0,0004	34	70	Yb	0,0002	0,0055
35	Li	0,01	35	71	Zn	0,04	24
36	Lu	0,00005	36	72	Zr	0,0006	0,139

Таблица 3. Сравнительное содержание химических элементов

Группы сравнения	Элементы
Макроэлементы	K>Ca>Cl>Mg>P=S
Микро- и ультрамикроэлементы	Si>Al>Fe>Ba>Mn>Sr>Na>Zn>Rb>B>Br>Cu>Ti>Ni>Sc>Pb>V>Ce>La>Co>Y
Эссенциальные и условно-эссенциальные элементы	Si>Fe>Mn>Zn>B>Br>Cu>V>Co
Эссенциальные для иммунной системы	Fe>Mn>Zn>Cu>Co
При недостатке которых развиваются почечные патологии у детей	Fe>Zn>Mg>Cu

Примечание: учтено содержание элементов при относительной ошибке определения не более 5%

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в листьях г. мясокрасной содержатся основные макроэлементы – №№ 1-6 (Ca, Cl, K, Mg, P и S), преобладающим из которых является K (12500 мкг/г). Список из 21 микро- и ультрамикроэлементов по содержанию возглавляет Si (270 мкг/г), который входит в группу эссенциальных биоэлементов.

Содержание токсичных элементов (As, Cd, Hg, Pb) не превышало предельно-допустимых концентраций для лекарственного растительного сырья [8].

Выводы

1. Грушанка мясокрасная является мезофитом, встречается в сосняках смешанного типа. Установлено, что урожайность сырья г. мясокрасной, произрастающей на территории Иркутской области, составляет от 139,6±10,55 г/м². Проанализированные образцы грушанки мясокрасной накапливают не менее 72 химических элементов; в значительных количествах обнаружены макроэлементы, преобладающими среди них являются K, Ca, Cl, Mg, а также P и S, содержащиеся в равных количествах.
2. Выявлено наличие не менее 21 микро- и ультрамикроэлемента, среди которых доминируют Si, Al, Fe, Ba и Mn. Установлено, что в грушанки мясокрасной содержатся эссенциальные химические элементы – Fe, Mn, Zn, Cu, которые полезны для поддержания нормального состояния иммунной и мочеполовой системы.
3. Содержания тяжелых металлов в грушанки мясокрасной не превышает предельно-допустимых концентраций и соответствуют гигиеническим требованиям безопасности к растительному сырью.

Литература (references)

1. Бобров Ю.А. Краткая история описания видов подсемейства грушанковые флоры России // Вестник Вятского государственного университета. – 2006. – №15. – С. 107-110 [Bobrov Ju.A. *Vestnik Vjatskogo gosudarstvennogo universiteta*. Bulletin of Vyatka state University. – 2006. – N15. – P. 107-110. (in Russian)]
2. Захарова И.Н., Скоробогатова Е.В., Обычная Е.Г., Коровина Н.А. Дефицит витаминов и микроэлементов у детей и их коррекция // Педиатрия. Журнал им. Г.Н. Сперанского. – 2007. – №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/defitsit-vitaminov-i-mikroelementov-u-detey-i-ih-korreksiya> (дата обращения: 16.03.2020) [Zaharova I.N., Skorobogatova E.V., Obynchnaja E.G., Korovina N.A. *Pediatrics. Zhurnal im. G.N. Speranskogo*. Pediatrics. Speransky magazine. – 2007 – N3. (in Russian)]
3. Крылова И.Л. О некоторых терминологических и методических вопросах лекарственного ресурсоведения // Растительные ресурсы. – 1988. – Т.24, вып.1. – С. 124-129 [Krylova I.L. *Rastitel'nye resursy*. Plant resources. – 1988. – V.24(1). – P.124-129. (in Russian)]
4. Кузнецова Е.Г., Шилиев Р.Р., Фадеева О.Ю. Биологическая роль эссенциальных макро- и микроэлементов и нарушения их гомеостаза при пиелонефрите у детей // Педиатрическая фармакология. – 2007. – №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/biologicheskaya-rol-essentsialnyh-makroi-mikroelementov-i-narusheniya-ih-gomeostaza-pri-pielonefrite-u-detey> (дата обращения: 16.03.2020) [Kuznecova E.G., Shiljaev R.R., Fadeeva O.Ju. *Pediatricheskaja farmakologija*. Pediatric pharmacology. – 2007. – N2. (in Russian)]
5. Методика определения запасов лекарственных растений. - М.: Государственный комитет СССР по лесному хозяйству, 1986. – 51 с. [Metodika opredelenija zapasov lekarstvennyh rastenij. Methods for

- determining stocks of medicinal plants. M: State Committee of the USSR on forestry, 1986. – 51 p. (in Russian)]
6. Мурашкина И.А., Минович В.М., Гордеева В.В. и др. Элементный состав надземных органов рододендрона золотистого (*Rhododendron aureum* Georgi.) флоры Восточного Саяна // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия, Биология. Фармация. – 2019. – №4. – С. 53-59. [Murashkina I.A., Mirovich V.M., Gordeeva V.V. i dr. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Himija, Biologija. Farmacija*. Bulletin of the Voronezh state University. Series: Chemistry, Biology. Pharmacy. – 2019. – N4. – P. 53-59. (in Russian)]
 7. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т.2. – СПб – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. – 513 с. [*Rastitel'nye resursy Rossii: dikorastushhie cvetkovye rastenija, ih komponentnyj sostav i biologicheskaja aktivnost'*. Plant resources of Russia: wild-growing flowering plants, their component composition and biological activity. – V.2. – SPb-M.: Partnership of scientific publications CMK, 2009. – 513 p. (in Russian)]
 8. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901806306> (дата обращения 20.03.2020) [*SanPiN 2.3.2.1078-01. Gigenicheskie trebovanija bezopasnosti i pishhevoj cennosti pishhevyh produktov*. SanRR 2.3.2.1078-01. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. (in Russian)]
 9. Aries S. A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples // *Geostandard. Newslett.* – 2000. – V.24, N1. – P. 19-31.
 10. Suturin A.N., Paradina L.F., Eпов V.N. et al. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2003. – V.58, N2. – P. 277-288.
 11. The Plant List. 2013. Version 1.1. Published on the Internet. 23.03.2020. URL:<http://www.theplantlist.org/tp1.1/record/tro-26800017>.
 12. Yao, X.H., Zhang, D.Y., Zu, Y.G. et al. Free radical scavenging capability, antioxidant activity and chemical constituents of *Pyrola incarnate* Fisch. Leaves // *Industrial crops and products.* – 2013. – V.49. – P. 247-255. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.058>

Информация об авторах

Привалова Елена Геннадьевна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармакогнозии и фармацевтической технологии ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России. E-mail: eleprivalova@yandex.ru

Чебыкин Евгений Павлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт СО РАН, ФГБУН Институт земной коры СО РАН. E-mail: cheb@lin.irk.ru

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.