

УДК 504.054:58.02:615.074

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНЫХ КОНТАМИНАНТОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ МОРФОЛОГИЧЕСКИМ ЧАСТЯМ ТЫКВЫ*

© *В.В. Косенко, С.В. Овсиенко, Н.Е. Кузьмина, В.М. Шукин***, Е.А. Хорольская

*Научный центр экспертизы средств медицинского применения,
Петровский б-р, 8/2, Москва, 127051 (Россия), e-mail: Schukin@exrmed.ru*

Основная цель исследования – сравнение методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой особенностей накопления элементных контаминантов Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Tl, V, Zn в ряду корни – стебли – листья – кожура – мякоть – семена тыквы. Установлено, что Hg и Tl отсутствуют во всех объектах исследования на уровне чувствительности метода. По степени извлечения корнями тыквы из грунта элементы расположены в следующем ряду: Cd<Pb<Mn<Sr<Cr<As<Ni<Zn<Co<Cu<Fe<Al<Mo<V. Наиболее энергично накапливаются корнями V, Mo, Al, Fe, среднее значение фактора биоконцентрации этих элементов – более 100. Установлено, что тыква способна ограничивать поступление токсичных и потенциально канцерогенных элементов в надземные органы, аккумулируя их преимущественно в корнях. Значения факторов транслокации элементов Al, As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, V для стеблей, кожуры, мякоти и семян тыквы независимо от мест сбора меньше 1, то есть для изученных элементов характерен барьерный тип накопления. Сделан вывод, что тыква является исключением этих элементов и обладает защитными механизмами, препятствующими поступлению их из корневой системы в надземные органы растения. Наибольшей транспортной подвижностью обладает Zn, его концентрация в семенах больше, чем в других надземных частях тыквы. На этом основании семена тыквы рекомендуются использовать в качестве биоактивной добавки. Видовые особенности тыкв оказывают влияние на распределение изученных элементов по надземным частям этого растения.

Ключевые слова: морфологические части тыквы, элементные контаминанты, фактор биоконцентрации, фактор транслокации, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Введение

Данная работа является продолжением исследования по изучению особенностей накопления элементных контаминантов (ЭК) в очищенных семенах тыквы [1–3]. Семена тыквы (*Cucurbitae semina*) как нативный продукт, а также в виде масла, настоек и отваров применяют во всем мире как антигельминтное, мочегонное и жаропонижающее средство, с их помощью лечат гипертонию, головные боли и невралгию, энтерит, гастрит, заболевания предстательной железы, они предотвращают образование камней в почках и усиливают заживление ран [4–10]. Семена тыквы также рекомендуют использовать в качестве БАД [11–14].

Косенко Валентина Владимировна – и.о. генерального директора, кандидат фармацевтических наук, e-mail: general@exrmed.ru

Овсиенко Сергей Васильевич – заместитель генерального директора, e-mail: ovsienko@exrmed.ru

Кузьмина Наталья Евгеньевна – начальник лаборатории спектральных методов анализа, доктор химических наук, e-mail: KuzminaN@exrmed.ru

Шукин Виктор Михайлович – ведущий эксперт, e-mail: Schukin@exrmed.ru

Хорольская Елена Александровна – эксперт 2 категории, e-mail: blinkovaea@exrmed.ru

Ранее мы показали, что существует тесная обратная связь между содержанием подвижных обменных форм ряда элементов (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr, Zn) в грунте и их способностью аккумулироваться в семенах тыквы [3]. Установленные корреляции противоположны описанным в литературе

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20230211950s

** Автор, с которым следует вести переписку.

для растительной ткани [15–17]. В связи с этим актуально провести дополнительное исследование и сравнить способность к накоплению ЭК морфологических частей тыквы между собой. Целью данной работы является сравнительный анализ особенностей накопления в ряду корни – стебли – листья – кожура – мякоть – семена тыквы 16 элементов (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Hg, Tl, Pb) с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Метод ИСП-МС обладает наивысшей чувствительностью и наибольшим рабочим диапазоном определения по сравнению с другими спектральными методами элементного анализа.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали морфологические части тыкв, собранные в период созревания 2021 г. в районах с различной антропологической нагрузкой (Московская область и Республика Мордовия, 10 образцов тыкв). Определяли накопление токсичных элементов (Al, As, Cd, Hg, Pb, Sr, Tl), потенциальных канцерогенов (Co, Cr, Ni) и эссенциальных элементов (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, V). Элементный анализ проводили по валидированной методике [18] с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 производства Agilent Technologies, США. Количественное определение содержания элементов осуществляли из расчета на сухое вещество, фиксируя интенсивности сигналов по следующим атомным единицам массы (а.е.м.): Al – 27, V – 51, Cr – 52, Mn, Fe, Co – 59, Ni – 60, Cu – 63, Zn – 66, As – 75, Sr – 88, Mo – 95, Cd – 111, Hg – 202, Pb – 208, Tl – 205. Для отслеживания дрейфа приборных параметров использовали внутренние стандарты (висмут, родий, германий). Для расчета концентраций применяли метод калибровочной кривой. Использовали следующие стандартные растворы элементов для ИСП-анализа: мультиэлементный № IV производства Merck (Германия), моноэлементные висмута, ртути, молибдена производства Sigma-Aldrich (Швейцария), германия производства Supelco (Германия), родия производства Perkin Elmer (США). Деионизованную воду, используемую при приготовлении испытуемых и стандартных растворов, получали на установке Milli-Q – Integral 3 фирмы Millipore. Для каждого из образцов за результат измерения брали усредненное значение, полученное от трех параллельных проб, в пяти повторностях. Для оценки содержания обменных форм элементов в грунте применяли экстракцию грунта аммонийно-ацетатным буфером с рН 4.8 (ААБ), который готовили с использованием ледяной уксусной кислоты и 25% водного раствора аммиака производства Fisher Chemical по методике [19].

Обсуждение результатов

Для характеристики распределения элементов между растением и абиотической средой принято использовать различные коэффициенты накопления: коэффициент биоаккумуляции ВАС (отношение концентрации ЭТ в наземной части растения к их концентрации в грунте), фактор биоконцентрации ВСФ (отношение концентрации ЭТ в корнях растения к их концентрации в грунте) и фактор транслокации ТФ (отношение концентрации ЭТ в наземной части растений к их концентрации в корнях) [20, 21] Принято считать, что растения, имеющие сочетание $BCF < 1$ и $TF < 1$, $BCF < 1$ и $TF > 1$, $BCF > 1$ и $TF < 1$, проявляют фитостабилизирующий потенциал и являются исключениями, поскольку обладают механизмами, поддерживающими низкое поглощение содержания металлов грунтом либо небольшое содержание металлов в растительной массе. Растения с $BCF > 1$ и $TF > 1$ являются хорошими аккумуляторами элементных контаминантов [21]. Ранее мы оценили величины ВАС анализируемых элементов для семян тыквы, при этом учитывали не валовое содержание элементов в грунте, а их подвижные обменные формы, характеризующие миграционную способность и биологическую доступность элемента [3]. В таблице 1 представлены значения ВСФ анализируемых элементов для тыквы и ТФ для ее морфологических частей (корней, стеблей, листьев, кожуры, мякоти, семян тыквы). Значения ВСФ рассчитывали, соотнося концентрации элементов в корнях тыквы к их концентрациям в ААБ. Ртуть и таллий не обнаружены ни в морфологических частях тыкв, ни в грунте, поэтому эти элементы не включены в таблицу. При отсутствии анализируемого элемента в экстракте ААБ величину ВСФ не определяли; при отсутствии его в морфологической части тыквы соответствующий $TF=0$.

Как следует из таблицы 1, для всех анализируемых элементов $BCF > 1$. В целом, по величине средних значений ВСФ ($BCF_{\text{сред}}$), элементы можно расположить в следующий ряд по степени извлечения их биодоступных форм корнями из грунта: Cd ($BCF_{\text{сред}}=4.83$) < Pb ($BCF_{\text{сред}}=6.26$) < Mn ($BCF_{\text{сред}}=8.90$) < Sr ($BCF_{\text{сред}}=9.03$) < Cr ($BCF_{\text{сред}}=11.87$) < As ($BCF_{\text{сред}}=13.34$) < Ni ($BCF_{\text{сред}}=14.45$) < Zn ($BCF_{\text{сред}}=19.06$) < Co

($BCF_{\text{сред}}=19.57 < Cu$ ($BCF_{\text{сред}}=63.09$) $< Fe$ ($BCF_{\text{сред}}=156.7$) $< Al$ ($BCF_{\text{сред}}=265.7$) $< Mo$ ($BCF_{\text{сред}}=272.9$) $< V$ ($BCF_{\text{сред}}=489.9$). Таким образом, наиболее активно в корневую систему тыквы поступают V, Mo, Al, Fe ($BCF_{\text{сред}}$ этих элементов более 100), а менее активно – Cd, Pb, Mn и Sr ($BCF_{\text{сред}}$ этих элементов менее 10).

Значения TF позволяют оценить интенсивность дальнего транспорта ЭК в растениях. Сравнительный анализ величин TF свидетельствует, что накопление элементов в надземных частях тыквы очень изменчиво, что связано как с видовой специфичностью этого растения, так и со свойствами самих элементов. Так, значения TF элементов Al, V, Cr, Co, Ni и As для стеблей, листьев, кожуры, мякоти и семян тыквы независимо от мест сбора меньше 1. Следовательно, тыква является исключением этих элементов и обладает защитными механизмами, препятствующими поступлению их из корневой системы в надземные органы растения. Для Fe значения TF > 1 характерны только для листьев ($TF_{\text{max}}=2.66$). В стеблях TF близко к 1, а в кожуре, мякоти и семенах тыквы не превышает 0.2. Следует отметить, что значения ВАС этого элемента в семенах тыквы исследуемых образцов варьируют в пределах 4.61–12.21 [3]. Сопоставление значений ВАС, BCF и TF свидетельствует, что, несмотря на низкую активность дальнего транспорта Fe по надземной части тыквы, его активная аккумуляция в корневой системе приводит к повышенному содержанию этого элемента в семенах по сравнению с грунтом.

Таблица 1. Значения коэффициентов накопления элементов в морфологических частях тыквы

Место сбора	Кн	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Pb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	BCF	60.05	–	16.71	0.790	22.05	2.274	6.640	49.56	12.30	6.021	1.582	–	4.136	3.309
	TF/Стебли	0.063	0.000	0.355	0.370	0.855	0.873	0.340	0.395	0.252	0.000	1.974	9.866	0.445	0.998
	TF/Листья	0.079	0.171	0.262	0.879	2.663	0.749	0.428	0.793	0.445	0.176	3.450	5.483	0.350	0.423
	TF/Кожура	0.006	0.010	0.087	0.250	0.099	0.147	0.071	0.440	0.332	0.017	0.158	1.143	0.118	0.113
	TF/Мякоть	0.006	0.012	0.234	0.179	0.071	0.170	0.000	0.374	0.242	0.065	0.098	2.733	0.087	0.139
	TF/Семена	0.016	0.000	0.055	1.251	0.226	0.174	0.216	0.651	2.574	0.000	0.007	4.274	0.043	0.000
2	BCF	162.4	419.0	18.40	3.991	83.85	15.11	20.57	47.03	9.050	8.375	4.348	–	4.840	6.068
	TF/Стебли	0.018	0.030	0.047	0.049	0.211	0.074	0.148	0.321	0.181	0.097	1.085	2.371	0.406	0.128
	TF/Листья	0.022	0.081	0.092	0.143	1.166	0.390	0.457	0.789	0.237	0.066	1.603	2.861	0.403	0.516
	TF/Кожура	0.005	0.013	0.021	0.045	0.142	0.066	0.101	0.495	0.288	0.039	0.473	1.452	0.243	0.096
	TF/Мякоть	0.003	0.007	0.037	0.023	0.047	0.045	0.000	2.273	0.357	0.020	0.176	1.895	0.191	0.581
	TF/Семена	0.001	0.0008	0.014	0.390	0.071	0.011	0.099	0.868	0.766	0.002	0.015	0.598	0.256	0.097
3	BCF	121.2	434.0	10.04	4.691	131.7	13.95	7.504	19.28	5.000	8.101	0.537	1389	0.726	3.303
	TF/Стебли	0.035	0.055	0.028	0.229	0.170	0.115	0.166	1.914	0.154	0.036	2.439	1.580	0.417	0.380
	TF/Листья	0.090	0.170	0.169	0.611	0.287	0.284	0.414	24.65	0.978	0.069	3.010	3.768	0.608	5.134
	TF/Кожура	0.015	0.666	0.222	1.052	0.072	0.776	0.422	0.676	0.200	0.286	0.326	0.389	0.496	0.535
	TF/Мякоть	0.003	0.026	0.064	0.168	0.068	0.078	0.000	0.500	0.194	0.016	0.232	0.904	0.434	0.062
	TF/Семена	0.001	0.001	0.075	0.747	0.060	0.027	0.000	0.805	0.350	0.000	0.021	0.828	0.184	0.046
4	BCF	506.3	845.0	7.751	9.905	416.5	26.08	12.12	53.53	12.55	15.09	60.30	562.9	4.892	7.738
	TF/Стебли	0.022	0.037	0.059	0.093	0.115	0.097	0.189	0.105	0.122	0.061	0.102	4.518	0.127	0.125
	TF/Листья	0.023	0.051	0.123	0.209	0.253	0.294	0.477	0.313	0.063	0.089	0.205	12.58	0.218	0.204
	TF/Кожура	0.012	0.021	0.089	0.674	0.052	0.131	0.595	0.438	0.121	0.192	0.025	0.815	0.121	0.073
	TF/Мякоть	0.002	0.003	0.097	0.088	0.036	0.159	0.328	0.558	0.082	0.007	0.023	2.436	0.113	0.076
	TF/Семена	0.001	$7 \cdot 10^{-7}$	0.020	0.381	0.026	0.107	0.303	0.317	0.188	0.000	0.001	0.733	0.026	0.001
5	BCF	100.5	272.7	27.24	12.05	88.97	28.49	45.61	197.3	60.99	62.46	9.820	–	18.94	7.660
	TF/Стебли	0.480	0.425	0.683	1.010	1.027	0.589	2.287	0.712	0.332	0.299	1.396	1.109	0.349	0.597
	TF/Листья	0.045	0.142	0.047	0.437	0.764	0.277	0.216	0.678	0.265	0.136	0.577	0.685	0.078	0.962
	TF/Кожура	0.017	0.025	0.023	0.332	0.135	0.092	0.164	0.202	0.277	0.037	0.207	0.467	0.113	0.059
	TF/Мякоть	0.017	0.026	0.046	0.046	0.068	0.065	0.001	0.155	0.093	0.073	0.105	0.455	0.067	0.068
	TF/Семена	0.001	0.0007	0.011	0.447	0.090	0.000	0.087	0.240	0.618	0.000	0.011	0.000	0.000	0.006
6	BCF	123.3	299.5	3.995	3.798	48.10	22.69	8.661	14.89	5.129	4.471	4.165	191.1	4.718	7.476
	TF/Стебли	0.047	0.053	0.079	0.524	0.262	0.163	0.147	2.014	0.319	0.065	0.807	4.561	0.322	0.403
	TF/Листья	0.415	0.517	0.472	0.447	1.715	0.348	0.627	0.769	0.238	0.202	2.861	6.264	0.405	0.630
	TF/Кожура	0.059	0.063	0.091	0.192	0.183	0.097	0.362	0.754	0.296	0.003	0.206	1.898	0.200	0.445
	TF/Мякоть	0.002	0.008	0.104	0.046	0.065	0.069	0.006	0.636	0.117	0.011	0.121	2.408	0.065	0.049
	TF/Семена	0.001	0.0003	0.057	0.486	0.153	0.046	0.340	0.690	0.666	0.002	0.008	1.253	0.107	0.000

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
7	BCF	258.5	2202	5.386	1.826	110.1	13.24	9.440	41.37	11.14	2.925	2.426	–	5.116	4.332
	TF/Стебли	0.255	0.098	0.411	0.734	0.561	0.238	0.289	0.341	0.401	0.000	1.370	7.362	0.380	0.302
	TF/Листья	0.122	0.226	0.360	1.067	1.470	0.452	0.407	0.253	0.384	0.148	1.855	2.972	0.429	0.381
	TF/Кожура	0.020	0.025	0.114	0.311	0.135	0.059	0.512	0.244	0.534	0.019	0.164	2.941	0.215	0.657
	TF/Мякоть	0.003	0.005	0.168	0.035	0.041	0.055	0.105	0.188	0.269	0.014	0.072	2.358	0.084	0.170
	TF/Семена	0.001	0.000	0.029	1.020	0.052	0.016	0.260	0.236	1.892	0.000	0.006	1.640	0.054	0.000
8	BCF	267.5	71.44	4.239	0.599	52.08	4.925	4.954	32.29	2.303	0.637	0.881	31.36	1.541	4.322
	TF/Стебли	0.173	0.170	0.332	0.679	0.415	0.209	0.340	0.174	0.294	0.166	1.509	1.299	0.998	0.189
	TF/Листья	0.193	0.415	0.423	1.759	2.341	0.939	0.797	0.276	0.333	0.360	4.103	1.257	1.532	0.528
	TF/Кожура	0.031	0.040	0.092	0.906	0.215	0.109	0.510	0.482	0.405	0.043	0.748	0.347	0.509	0.221
	TF/Мякоть	0.006	0.012	0.201	0.255	0.098	0.070	0.191	0.235	0.191	0.025	0.322	0.804	0.260	0.100
	TF/Семена	0.002	0.000	0.036	1.026	0.093	0.018	0.370	0.525	1.262	0.000	0.009	1.279	0.122	0.000
9	BCF	723.6	–	14.76	18.27	484.5	45.59	16.25	150.0	48.27	16.90	3.309	–	–	13.867
	TF/Стебли	0.168	0.135	0.192	0.335	0.256	0.216	0.244	0.441	0.287	0.185	1.564	2.000	0.624	0.347
	TF/Листья	0.188	0.402	0.359	0.784	0.833	0.672	0.606	0.165	0.201	0.314	2.079	1.285	0.745	0.546
	TF/Кожура	0.017	0.019	0.044	0.109	0.045	0.040	0.179	0.280	0.253	0.014	0.300	0.158	0.136	0.255
	TF/Мякоть	0.003	0.004	0.055	0.024	0.015	0.026	0.000	0.544	0.211	0.005	0.138	0.352	0.099	0.365
	TF/Семена	5·10 ⁻⁷	0.000	0.010	0.604	0.020	0.028	0.176	0.137	0.743	0.000	0.011	0.325	0.150	0.000
10	BCF	333.9	356.0	10.21	33.09	128.7	23.31	12.70	25.62	23.81	8.445	2.890	555.0	3.348	4.567
	TF/Стебли
	TF/Листья	0.093	0.166	0.122	0.710	0.214	0.648	0.553	0.989	0.442	0.027	4.986	4.629	2.121	0.448
	TF/Кожура	0.016	0.017	0.031	0.102	0.111	0.204	0.399	0.645	0.345	0.043	0.169	0.938	0.103	0.320
	TF/Мякоть	0.003	0.007	0.059	0.083	0.099	0.076	0.163	0.576	0.201	0.009	0.100	1.121	0.099	0.222
	TF/Семена	0.001	0.003	0.022	0.440	0.095	0.061	0.338	1.049	2.070	0.003	0.019	1.257	0.081	0.199

Примечания. «...» – нет данных; «–» – BCF не определяется; 1 – г. Кубинка, МО/2021; 2 – с. Абрамцево, МО/2021, сорт «Алтайская», твердокорая; 3 – с. Абрамцево, МО/2021, сорт «Ариэль», мускатная; 4 – с. Абрамцево, МО/2021, сорт «Россиянка», крупноплодная; 5 – дер. Холдеево, МО/2021; 6 – с. Конобеево, МО/2021; 7 – с. Кемля, Мордовия/2021; 8 – с. Ичалки, Мордовия/2021; 9 – с. Первомайск, Мордовия/2021; 10 – с. Инелей, Мордовия/2021.

Для Cd и Pb, так же как для Fe, значения TF>1 наблюдаются только в листьях; для стеблей, кожуры, мякоти и семян TF<1. Эти данные свидетельствуют о том, что Fe, Cd и Pb, накапливаясь в корнях, слабо переходят в надземную часть растения. Более высокое содержание этих элементов в листьях по сравнению со стеблями связано с тем, что опушенные листья тыквы дополнительно поглощают ЭК из атмосферы.

Стронций, в отличие от Fe, Cd и Pb, накапливается не только в листьях, но и в некоторых образцах стеблей (TF_{max} в стеблях 2.44), при этом для частей плода во всех исследованных образцах TF<1. Для всех образцов тыкв независимо от места сбора накопление Sr убывает в ряду листья > стебли > кожура > мякоть > семена.

В большинстве исследованных образцов для Mn и Cu значение TF<1, хотя они могут накапливаться в растительной массе и семенах тыквы. Следует отметить, что в большинстве случаев накопление Mn убывает в ряду семена > стебли > кожура > мякоть. Для Cu не выявлено четкой тенденции распределения элемента по надземным частям тыквы.

Молибден обладает повышенной транспортной подвижностью, значения TF>1 наблюдаются во всех наземных морфологических частях тыквы. В целом, дальний транспорт этого элемента в растительную массу больше, чем в части плода. Накопление Mo в плоде убывает в ряду семена ≥ мякоть ≥ кожура (образцы 1, 3, 8, 9, 10), либо мякоть ≥ кожура ≥ семена (образцы 2, 4, 5, 6).

Цинк принципиально отличается от других анализируемых элементов тем, что для него значения TF>1 характерны только для семян (TF_{max}=2.57), то есть семена тыквы являются аккумуляторами этого элемента. Для растительной части, кожуры и мякоти TF<1. Этот результат является дополнительным подтверждением возможности использования семян тыквы в качестве БАД с высоким содержанием биодоступных форм Zn.

Из литературы известно, что наблюдаемые значительные различия в дальнем транспорте одного и того же металла по надземным частям тыквы в зависимости от места сбора может быть связано как с особенностями сопряженных почв, так и с видовой специфичностью этого растения. Все образцы тыкв были выращены на питательных торфяных смесях, приобретенных в торговой сети, поэтому характеристики зональных типов

почв не учитывались. Для оценки влияния видовой специфичности тыквы на распределение ЭТ по ее надземным частям сравнили значения ТФ анализируемых элементов в стеблях, листьях, кожуре, мякоти и семенах твердокорой (сорт «Алтайская»), мускатной (сорт «Ариэль») и крупноплодной (сорт «Россиянка») тыкв, выращенных на одном участке с. Абрамцево Московской области (образцы 2, 3 и 4 соответственно в таблице 1). Различие в транспорте элемента по надземным частям твердокорой, мускатной и крупноплодной тыкв считали значимым, если разница в величинах, соответствующих ТФ, превышала 0.1. Особенности транспорта элементов из корневой системы в надземные части тыкв различных видов отражены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что видовые особенности тыкв оказывают различное влияние на распределение изученных элементов по надземным частям этого растения. Например, транслокация в семена Al, Fe, As, Co, V, Cr, Pb одинакова для мускатной, твердокорой и крупноплодной тыкв. Транспорт Mo в семена менее интенсивен в твердокорой, а Cd, Cu, Zn – в крупноплодной тыкве. Максимальное накопление Ni в семенах характерно для крупноплодной тыквы, Zn – для твердокорой, а Mn – для мускатной тыквы. Таким образом, не наблюдается общего ряда изменения транспортной активности изученных элементов по видам тыкв.

Таблица 2. Сравнение транслокации элементов твердокорой, мускатной и крупноплодной тыкв

Ряды сравнения	Элементы
Мускатная ≈ твердокорая ≈ крупноплодная	Al (все надземные части); Fe (стебли, кожура, мякоть, семена); As, Co (стебли, листья, мякоть, семена); V, Cr (стебли, мякоть, семена); Ni (стебли, листья); Zn (стебли); Sr, Pb (семена)
Мускатная > твердокорая ≈ крупноплодная	Mn (все надземные части); V, Cr (листья, кожура), Co, Cu (кожура)
Мускатная ≈ твердокорая > крупноплодная	Pb (стебли, кожура); Cd (стебли, семена); Sr (мякоть); Cu (семена)
Мускатная ≈ крупноплодная > твердокорая	Mo (семена)
Мускатная > твердокорая > крупноплодная	Cd (листья, кожура, мякоть); Cu, Sr (стебли, листья); Pb, Zn (листья)
Мускатная > крупноплодная > твердокорая	As (кожура)
Твердокорая > мускатная ≈ крупноплодная	Fe (листья); Cu (мякоть)
Твердокорая > мускатная > крупноплодная	Zn (кожура, мякоть, семена); Sr (кожура)
Твердокорая > крупноплодная > мускатная	Mo (кожура)
Крупноплодная > мускатная > твердокорая	Mo (листья); Ni (кожура)
Крупноплодная > мускатная ≈ твердокорая	Ni (мякоть, семена)
Крупноплодная > твердокорая > мускатная	Mo (стебли, мякоть)

Выводы

1. В ходе данного исследования проведен сравнительный анализ особенностей накопления элементов Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Hg, Tl, Pb в корнях и надземных частях тыквы. Расчет факторов биоконцентрации и факторов транслокации показал, что для всех рассмотренных элементов характерен барьерный тип накопления в морфологических частях тыквы, когда интенсивность их транспорта из грунта в корни существенно выше по сравнению с транспортом из корней в надземные части. Наиболее энергично накапливаются корнями тыквы V, Mo, Al, Fe: среднее значение фактора биоконцентрации этих элементов более 100.

2. Установлено, что тыква способна ограничивать поступление Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, V в надземные органы, аккумулируя их преимущественно в корнях, что явилось подтверждением ранее полученных экспериментальных данных о принадлежности этого растения к группе исключателей токсичных и потенциально канцерогенных элементов.

3. Mo, Mn и Cu характеризуются более высокой подвижностью в тыкве по сравнению со Sr, так как они поступают как в надземные части растения, так и в семена, в отличие от Sr, который поступает из корней главным образом в стебли и листья.

4. Наибольшей транспортной подвижностью обладает Zn, фактор транслокации этого элемента в семена, в отличие от других изученных элементов, больше 1.

5. Видовые особенности тыкв оказывают влияние на распределение изученных элементов по надземным частям этого растения.

Список литературы

1. Овсиенко С.В., Шукин В.М., Блинкова Е.А., Кузьмина Н.Е. Определение методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой содержания тяжелых металлов, мышьяка и алюминия в лекарственном растительном сырье «Тыквы семена» и нативных продуктах на его основе // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2022. Т. 12, №1. С. 41–55. DOI: 10.30895/1991-2919-2022-12-1-41-55.
2. Овсиенко С.В., Кузьмина Н.Е., Шукин В.М., Блинкова Е.А. Разработка комплексного подхода к оценке содержания элементных контаминантов в нативных продуктах на основе лекарственного растительного сырья // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2022. Т. 12, №2. С. 149–160.
3. Овсиенко С.В., Кузьмина Н.Е., Шукин В.М., Блинкова Е.А. Оценка методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой степени перехода элементных контаминантов из сопряженных почв в семена тыквы // Химико-фармацевтический журнал. 2022. Т. 56, №10. С. 39–43.
4. Perez Gutierrez R.M. Review of Cucurbita pepo (Pumpkin) its Phytochemistry and Pharmacology // Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 6, no. 1. Pp. 12–21.
5. Assessment report on Cucurbita pepo L., semen. European Medicines agency. Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), 2012.
6. Dorić M., Vidaković S., Kraljić K., Škevin D., Drakula S., Ćurić D. Application of cryogenic grinding pretreatment to enhance extractability of bioactive molecules from pumpkin seed cake // Journal of Food Process Engineering. 2019. Vol. 42, no. 8. e13300. DOI: 10.1111/jfpe.13300.
7. Salehi B., Capanoglu E., Adrar N., Catalkaya G., Shaheen S., Jaffer M. Cucurbits plants: A key emphasis to its pharmacological potential // Molecules. 2019. Vol. 24, no. 10. 1854. DOI: 10.3390/molecules24101854.
8. Lim T.K. Edible Medicinal and Non-medicinal Plants. Netherlands: Springer Science+Business Media, 2012. Vol. 10. DOI: 10.1007/978-94-007-1764-0_40.
9. Vahlensieck W., Theurer C., Pfitzer E., Patz B., Banik N., Engelmann U. Effects of pumpkin seed in men with lower urinary tract symptoms due to benign prostatic hyperplasia in the one-year, randomized, placebo-controlled GRANU study // Urologia internationalis. 2015. Vol. 94, no. 3. Pp. 286–295. DOI: 10.1159/000362903.
10. Schulz V., Hänsel R., Blumenthal M., Tyler V.E. Rational Phytotherapy: A Reference Guide for Physicians and Pharmacists. Springer Science & Business Media, 2004.
11. Muchemi G.N., Wanjau R.N., Murungi I.J., Njue W.M. Assessment of essential trace elements in selected food grains, herbal spices and seeds commonly used in Kenya // African Journal of Food Science. 2015. Vol. 9, no. 8. Pp. 441–447. DOI: 10.5897/AJFS2015.1333.
12. Спасов А.А., Иежица И.Н., Гурова Н.А., Ивахненко И.В. Биологически активные пищевые добавки в гастроэнтерологии: современное состояние проблемы // Новые лекарства и новости фармакотерапии. 2002. Т. 13, №1. С. 27–40.
13. Glew R.H., Glew R.S., Chuang L.T., Huang Y.S., Millson M., Constans D. Amino acid, mineral and fatty acid content of pumpkin seeds (Cucurbita spp) and Cyperus esculentus nuts in the Republic of Niger // Plant foods for human nutrition. 2006. Vol. 61, no. 2. Pp. 49–54. DOI: 10.1007/s11130-006-0010-z.
14. Dotto J.M., Chacha J.S. The potential of pumpkin seeds as a functional food ingredient: A review // Scientific African. 2020. Vol. 10. e00575. DOI: 10.1016/j.sciaf.2020.e00575.
15. Ларионов М.В., Ларионов Н.В. Особенности накопления тяжелых металлов в почвенных экосистемах Саратовского Поволжья // Вестник Оренбургского государственного университета. 2010. №1 (107). С. 110–114.
16. Мажайский Ю.А., Торбатов С.А., Дубенок Н.Н., Пожогин Ю.П. Агроэкология техногенно-загрязненных ландшафтов. Смоленск; Маджента, 2003. 384 с.
17. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение. Новосибирск, 1991.
18. Шукин В.М., Жигилей Е.С., Ерина А.А., Швецова Ю.Н., Кузьмина Н.Е., Лутцева А.И. Валидация методики определения ртути, свинца, кадмия и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных средствах на его основе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Химико-фармацевтический журнал. 2020. Т. 54, №9. С. 57–64. DOI: 10.30906/0023-1134-2020-54-9-57-64.
19. Кузнецов А.М., Фесюн А.П., Самохвалов С.Г., Махонька Э.П. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М., 1992.
20. Yadav R., Singh S., Kumar A., Singh A.N. Phytoremediation: A wonderful cost-effective tool // Cost Effective Technologies for Solid Waste and Wastewater Treatment. Elsevier, 2022. Pp. 179–208. DOI: 10.1016/B978-0-12-822933-0.00008-5.
21. Gajić G., Mitrović M., Pavlović P. Feasibility of Festuca rubra L. native grass in phytoremediation // Phytoremediation Potential of Perennial Grasses. Elsevier, 2020. Pp. 115–164. DOI: 10.1016/B978-0-12-817732-7.00006-7.

Поступила в редакцию 21 июня 2022 г.

После переработки 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 21 февраля 2023 г.

Для цитирования: Косенко В.В., Овсиенко С.В., Кузьмина Н.Е., Шукин В.М., Хорольская Е.А. Изучение методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой распределения элементных контаминантов по различным морфологическим частям тыквы // Химия растительного сырья. 2023. №2. С. 215–222. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211579.

Kosenko V.V., Ovsienko S.V., Kuz'mina N.E., Shchukin V.M.* , Khorolskaya E.A. INVESTIGATION OF THE DISTRIBUTION OF ELEMENTAL CONTAMINANTS IN VARIOUS MORPHOLOGICAL PARTS OF THE PUMPKIN BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products, Petrovskiy bul'var, 8/2, Moscow, 127051 (Russia),
e-mail: Schukin@expmed.ru

The main purpose of the investigation was to compare by inductively coupled plasma mass spectrometry the accumulation of elemental contaminants Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Tl, V, Zn in the row roots - stems - leaves - peel - pulp - pumpkin seeds. It was found that Hg and Tl are absent in all objects of research at a level of sensitivity of the method. According to the degree of extraction by pumpkin roots from the soil the elements are arranged in the following order: Cd<Pb<Mn<Sr<Cr<As<Ni<Zn<Co<Cu<Fe<Al<Mo<V. V, Mo, Al, Fe are most vigorously accumulated by the roots, the average value of the bioconcentration factor of these elements is more than 100. It was found that pumpkin can limit entry of toxic and potentially carcinogenic elements into aboveground organs by accumulating them mainly in the roots. Values of the element's translocation factors Al, As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, V for the stems, peel, pulp and seeds of pumpkin irrespective of the places of collection are less than 1, which means that a barrier type of accumulation is characteristic for the studied elements. It is concluded that pumpkin is an expeller of these elements and possesses protective mechanisms preventing their entry from the root system into the above-ground organs of the plant. The highest transport mobility belongs to Zn, its concentration in the seeds is higher than in other above-ground parts of the pumpkin. On this basis pumpkin seeds are recommended for use as a bioactive supplement. Species of pumpkins influence the distribution of the studied elements in the above-ground parts of this plant.

Keywords: morphological parts of pumpkin, elemental contaminants, bioconcentration factor, translocation factor, inductively coupled plasma mass spectrometry.

Referenses

1. Ovsienko S.V., Shchukin V.M., Blinkova Ye.A., Kuz'mina N.Ye. *Vedomosti Nauchnogo tsentra ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya. Regulyatornyye issledovaniya i ekspertiza lekarstvennykh sredstv*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 41–55. DOI: 10.30895/1991-2919-2022-12-1-41-55. (in Russ.).
2. Ovsienko S.V., Kuz'mina N.Ye., Shchukin V.M., Blinkova Ye.A. *Vedomosti Nauchnogo tsentra ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya. Regulyatornyye issledovaniya i ekspertiza lekarstvennykh sredstv*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 149–160. (in Russ.).
3. Ovsienko S.V., Kuz'mina N.Ye., Shchukin V.M., Blinkova Ye.A. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2022, vol. 56, no. 10, pp. 39–43. (in Russ.).
4. Perez Gutierrez R.M. *Medicinal Chemistry*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 12–21.
5. *Assessment report on Cucurbita pepo L., semen. European Medicines agency. Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC)*, 2012.
6. Dorić M., Vidaković S., Kraljić K., Škevin D., Drakula S., Čurić D. *Journal of Food Process Engineering*, 2019, vol. 42, no. 8, e13300. DOI: 10.1111/jfpe.13300.
7. Salehi B., Capanoglu E., Adrar N., Catalkaya G., Shaheen S., Jaffer M. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 10, 1854. DOI: 10.3390/molecules24101854.
8. Lim T.K. *Edible Medicinal and Non-medicinal Plants*. Netherlands: Springer Science+Business Media, 2012, vol. 2. DOI: 10.1007/978-94-007-1764-0_40.
9. Vahlensieck W., Theurer C., Pfitzer E., Patz B., Banik N., Engelmann U. *Urologia internationalis*, 2015, vol. 94, no. 3, pp. 286–295. DOI: 10.1159/000362903.
10. Schulz V., Hänsel R., Blumenthal M., Tyler V.E. *Rational Phytotherapy: A Reference Guide for Physicians and Pharmacists*. Springer Science & Business Media, 2004.
11. Muchemi G.N., Wanjau R.N., Murungi I.J., Njue W.M. *African Journal of Food Science*, 2015, vol. 9, no. 8, pp. 441–447. DOI: 10.5897/AJFS2015.1333.
12. Spasov A.A., Iyozhitsa I.N., Gurova N.A., Ivakhnenko I.V. *Novyye lekarstva i novosti farmakoterapii*, 2002, vol. 13, no. 1, pp. 27–40. (in Russ.).
13. Glew R.H., Glew R.S., Chuang L.T., Huang Y.S., Millson M., Constans D. *Plant foods for human nutrition*, 2006, vol. 61, no. 2, pp. 49–54. DOI: 10.1007/s11130-006-0010-z.
14. Dottoa J.M., Chacha J.S. *Scientific African*, 2020, vol. 10, e00575. DOI: 10.1016/j.sciaf.2020.e00575.
15. Larionov M.V., Larionov N.V. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, no. 1 (107), pp. 110–114. (in Russ.).
16. Mazhayskiy Yu.A., Torbatov S.A., Dubenok N.N., Pozhogin Yu.P. *Agroekologiya tekhnogenno-zagryaznennykh landschaftov*. [Agroecology of technogenically polluted landscapes]. Smolensk; Madzhenta, 2003, 384 p. (in Russ.).
17. Il'in V.B. *Tyazhelye metally v sisteme pochva – rasteniye*. [Heavy metals in the soil-plant system]. Novosibirsk, 1991. (in Russ.).
18. Shchukin V.M., Zhigiley Ye.S., Yerina A.A., Shvetsova Yu.N., Kuz'mina N.Ye., Luttseva A.I. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2020, vol. 54, no. 9, pp. 57–64. DOI: 10.30906/0023-1134-2020-54-9-57-64. (in Russ.).
19. Kuznetsov A.M., Fesyun A.P., Samokhvalov S.G., Makhon'ka E.P. *Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu tyazhelykh metallov v pochvakh sel'khozugodiy i produktsii rasteniyevodstva*. [Guidelines for the determination of heavy metals in agricultural soils and crop production]. Moscow, 1992. (in Russ.).

* Corresponding author.

20. Yadav R., Singh S., Kumar A., Singh A.N. *Cost Effective Technologies for Solid Waste and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2022, pp. 179–208. DOI: 10.1016/B978-0-12-822933-0.00008-5.
21. Gajić G., Mitrović M., Pavlović P. *Phytoremediation Potential of Perennial Grasses*. Elsevier, 2020, pp. 115–164. DOI: 10.1016/B978-0-12-817732-7.00006-7.

Received June 21, 2022

Revised July 4, 2022

Accepted February 21, 2023

For citing: Kosenko V.V., Ovsienko S.V., Kuz'mina N.E., Shchukin V.M., Khorolskaya E.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 215–222. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211579.