

УДК 582.688.3: 543.4 / 5

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПЛОДОВ БРУСНИКИ ОБЫКНОВЕННОЙ И КЛЮКВЫ БОЛОТНОЙ

© Т.Н. Цыбукова^{1*}, Е.В. Петрова², Е.С. Рабцевич², Л.А. Зейле¹, О.К. Тихонова¹, Е.А. Агашева²

¹ Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2/7, Томск, 634050 (Россия), e-mail: tnik46@mail.ru

² Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)

В официальной и народной медицине широко применяются плоды брусники обыкновенной (*Vaccinium vitis idaea* L. сем. *Ericaceae*) и клюквы болотной (*Oxycoccus palustris* Pers. сем. *Ericaceae*). Плоды брусники обладают противовоспалительными, отхаркивающими, диуретическими, противоопухолевыми и слабительными свойствами. Плоды клюквы обладают противовоспалительными, диуретическими, жаропонижающими и антиоксидантными свойствами, усиливают эффект антибиотиков. Эта способность обусловлена наличием в растениях комплекса биологически активных веществ и прежде всего витаминов, гормонов, макро- и микроэлементов. Макро- и микроэлементы, содержащиеся в исследуемых плодах в виде биодоступных комплексов, могут предотвратить дефицит биогенных элементов, который в организме человека вызывает развитие ряда тяжелых заболеваний. В то же время данные по содержанию токсичных элементов дают информацию о степени загрязнения исследуемых ягод. Целью нашего исследования было качественное обнаружение и количественное определение элементного состава плодов брусники обыкновенной и клюквы болотной, собранных на территории Западной Сибири (Томская область, Томский район). Для элементного анализа использовали нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионную спектроскопию и масс-спектрометрию. Изученные образцы содержат важные биогенные элементы, многие из которых входят в состав витаминов и пищевых добавок, широко используемых в официальной и народной медицине, пищевой промышленности.

Ключевые слова: брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis idaea*), клюква болотная (*Oxycoccus palustris*), элементный состав, нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия.

Введение

Брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis idaea* L.) – многолетнее дикорастущее растение, принадлежащее к семейству вересковых (*Ericaceae*). Произрастает в Европейской части России, в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке в хвойных и смешанных лесах, в тундре и лесотундре [1]. Биологическая активность: отвар плодов брусники обыкновенной обладает детоксикационными свойствами; содержащиеся арбутин и фраксин обеспечивают противовоспалительные, отхаркивающие и противокашлевые свойства. Сумма фенольных соединений (антоцианов) обеспечивает антиоксидантную активность; резвератрол – противоопухолевую активность.

Клюква болотная (*Oxycoccus palustris* Pers.) – многолетнее дикорастущее растение, принадлежащее

Цыбукова Татьяна Николаевна – доцент кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: tnik46@mail.ru

Петрова Елена Васильевна – доцент кафедры аналитической химии, кандидат химических наук, e-mail: elena1207@sibmail.com

Рабцевич Евгения Сергеевна – аспирант кафедры аналитической химии, e-mail: elena1207@sibmail.com

Зейле Любовь Андреевна – доцент кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: tnik46@mail.ru

Тихонова Ольга Кенсориновна – доцент кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: tnik46@mail.ru

Агашева Екатерина Андреевна – студентка химического факультета, e-mail: ekaterinaagashева@gmail.com

к семейству вересковых (*Ericaceae*). Произрастает в Европейской части России, в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке на торфяных болотах, в каменистой тундре. Биологическая активность: сок плодов клюквы болотной оказывает противовоспалительное действие, усиливает эффект антибиотиков и нитрофуранов при пиелонефрите. В эксперименте антоцианы обладают нейропротективными свойствами; фенольные соединения – антиоксидантными. Сок плодов проявляет антибактериальную и антифунгальную активность [1].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Следует отметить, что кроме официальной медицины, плоды этих растений широко используются в народной медицине [2]: брусника (плоды и листья) применяется в качестве желчегонного, антисептического, диуретического и слабительного средства, при лечении анемии, почечнокаменной болезни, ревматизма, для снижения артериального давления; клюква – для укрепления иммунной системы, как жаропонижающее и диуретическое средство при гипертонической болезни, очищает коронарные сосуды. На основе этих ягод в пищевой промышленности готовят соки, сиропы, морсы, джемы и др.

Важная роль принадлежит макро- и микроэлементам, содержащимся в исследуемых плодах в виде биодоступных комплексов. Биогенные элементы (K, Na, Ca, Fe, Co, Zn, Cu, Mn, Mo и др.) играют особую физиологическую роль в работе многих систем организма человека [3]. Их дефицит может вызвать развитие ряда тяжелых заболеваний. Необходимые элементы взаимосвязаны с биологически активными соединениями, входят в состав витаминов, гормонов, легко усваиваются. И одним из важных источников их поступления в организм являются дикорастущие сибирские ягоды [4]. Большинство тяжелых металлов и радионуклидов проявляют токсические и канцерогенные свойства. Поэтому важны данные по содержанию в исследуемых образцах таких элементов, как ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, бром и др. Таким образом, решается ряд экологических вопросов: степень чистоты исследуемых ягод; загрязненность территории, где эти ягоды произрастают; влияние техногенных факторов [5, 6].

С учетом вышеизложенного возникла необходимость определения широкого круга необходимых для человека, а также токсичных элементов в плодах брусники обыкновенной и клюквы болотной, произрастающих в Сибирском регионе.

Материалы и методы

Для исследования брали плоды брусники обыкновенной и клюквы болотной, собранные в естественных местах произрастания растений в 2013 году в период созревания на территории Западной Сибири (Томская область, Томский район) и высушенные до воздушно-сухого состояния. Элементный состав определяли современными физическими методами [7, 8].

Нейтронно-активационный анализ (НАА) – для данного метода характерна высокая чувствительность и сходимости результатов при анализе природных объектов, малая величина требуемой навески, возможность определения большого числа элементов (до 35) из одной навески образца [9]. Образцы анализировали на ядерном реакторе (пос. Спутник, г. Томск), снабженным анализаторной системой «CAN-BERRA» с детектором из чистого германия. Навеску плодов озоляли, золу упаковывали в алюминиевую фольгу и вместе со стандартными образцами облучали в вертикальном канале в потоке тепловых нейтронов $2,2 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек в течение 7 ч.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с дуговым источником возбуждения и многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) позволяет находить в исследуемых образцах более 50 элементов. Золу плодов разбавляли графитовым порошком в соотношении 1 : 10. В работе использовали атомно-эмиссионный комплекс «Гранд», включающий спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [10].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); метод основан на определении отношения массы ионов к их заряду; ионы образуются в результате ионизации компонентов пробы. Использовали индуктивно-связанную плазму и масс-спектрометр Agilent 7500сх для разделения и детектирования (плазмообразующий газ – аргон) [11, 12]. Метод отличается высокой чувствительностью и позволяет определять в геологических породах и биологическом сырье 45–50 металлов в очень низких концентрациях (до 10^{-9} масс. %).

Данные получены усреднением 5 параллельных определений и обработаны методом математической статистики [13].

Результаты и их обсуждение

В исследованных образцах были определены биогенные элементы Na, K, Ca, Mg, B, Fe, Zn, Co, Cu, Mn, Mo; интересные с точки зрения воздействия на живые организмы V, Cr, Se; редкие элементы Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Al, Ag, Au, Ni, Ti, Sc, Ta, Th, U; токсичные элементы Be, Br, Sb, Pb, As.

В таблице приведены результаты по содержанию 33 элементов в дикорастущих сибирских ягодах (% от массы высушенных плодов), а также значения кларков элементов в биосе [5].

Содержание элементов (% масс.) в плодах брусники обыкновенной и клюквы болотной, определенное методами НАА, АЭС, ИСП-МС (n = 5, P = 0,95)

Элемент	Плоды брусники обыкновенной			Плоды клюквы болотной			Кларк в биосе
	НАА	АЭС	ИСП-МС	НАА	АЭС	ИСП-МС	
K	0,54±0,05	–	–	0,74±0,06	–	–	0,3
Na·10 ⁻²	0,31±0,03	–	–	0,56±0,04	–	–	2·10 ⁻²
Mg·10 ⁻²	–	3,6±0,6	–	–	5,7±0,8	–	7·10 ⁻²
Ca·10 ⁻²	7,9±0,8	3,1±0,6	–	6,6±0,5	2,5±0,4	–	0,5
B·10 ⁻³	–	1,9±0,3	1,1±0,2	–	0,74±0,11	0,94±0,07	1·10 ⁻³
Al·10 ⁻³	–	12,7±1,5	15±1	–	4,6±0,7	6,9±0,6	2·10 ⁻²
Fe·10 ⁻³	3,2±0,2	2,3±0,3	4,3±0,4	2,5±0,2	1,7±0,3	4,8±0,5	2·10 ⁻²
Zn·10 ⁻³	1,4±0,1	1,61±0,3	2,31±0,63	0,74±0,05	0,91±0,16	1,1±0,1	2·10 ⁻³
Rb·10 ⁻³	1,2±0,1	–	1,55±0,15	1,1±0,1	–	1,3±0,2	2·10 ⁻⁴
Cu·10 ⁻⁴	–	8,9±1,8	11,4±1,5	–	4,1±0,7	5,8±0,7	2·10 ⁻⁴
Mn·10 ⁻⁴	–	1,1±0,2	2,04±0,3	–	1,8±0,3	2,3±0,2	10 ⁻³
Co·10 ⁻⁴	0,09±0,01	0,13±0,02	0,11±0,02	0,08±0,008	0,11±0,02	0,10±0,01	2·10 ⁻⁵
Mo·10 ⁻⁴	–	0,10±0,02	0,11±0,02	–	0,30±0,04	0,32±0,03	n·10 ⁻⁵
Cr·10 ⁻⁴	0,10±0,01	0,35±0,07	0,50±0,04	0,05±0,005	0,04±0,008	0,18±0,02	n·10 ⁻⁵
Li·10 ⁻⁴	–	0,36±0,06	0,51±0,05	–	0,66±0,12	0,13±0,02	6·10 ⁻⁵
Sr·10 ⁻⁴	2,7±0,2	2,8±0,5	2,52±0,3	3,2±0,3	3,6±0,7	2,56±0,3	2·10 ⁻³
Ba·10 ⁻⁴	7,2±0,6	7,9±1,5	13,0±1,5	3,2±0,2	3,6±0,7	2,56±0,2	n·10 ⁻³
Br·10 ⁻⁴	1,3±0,1	–	–	0,95±0,08	–	–	1,5·10 ⁻⁴
Pb·10 ⁻⁴	–	2,6±0,5	2,6±0,3	–	0,65±0,12	0,39±0,04	n·10 ⁻⁴
Ni·10 ⁻⁴	–	1,4±0,3	2,4±0,4	–	1,7±0,3	1,38±0,14	5·10 ⁻⁵
Ti·10 ⁻⁴	–	1,3±0,2	1,8±0,3	–	6±1	6,3±0,5	n·10 ⁻⁴
As·10 ⁻⁵	3,8±0,5	–	–	1,2±0,1	–	–	n·10 ⁻⁵
Ag·10 ⁻⁵	0,95±0,14	0,93±0,16	–	1,9±0,2	2,1±0,4	–	n·10 ⁻⁶
V·10 ⁻⁵	–	3,3±0,6	2,1±0,4	–	8,4±1,5	9,3±0,8	n·10 ⁻⁴
Cs·10 ⁻⁶	3,2±0,5	–	4,5±0,8	3,8±0,3	–	4,54±0,5	n·10 ⁻⁵
Se·10 ⁻⁶	1,5±0,2	–	2,6±0,4	1,7±0,2	–	1,7±0,2	n·10 ⁻⁶
Sb·10 ⁻⁶	3,5±0,5	–	3,7±0,6	1,7±0,2	–	1,7±0,3	n·10 ⁻⁷
Sc·10 ⁻⁶	3,2±0,5	–	4,5±0,8	3,3±0,3	–	3,2±0,5	–
U·10 ⁻⁶	0,57±0,11	–	0,49±0,08	0,19±0,02	–	0,35±0,04	8·10 ⁻⁷
Ta·10 ⁻⁶	0,15±0,03	–	0,26±0,05	0,11±0,02	–	0,15±0,02	–
Au·10 ⁻⁶	2,1±0,4	–	3,5±0,6	2,1±0,2	–	3,48±0,4	n·10 ⁻⁸
Th·10 ⁻⁶	1,5±0,3	–	0,8±0,1	0,69±0,01	–	0,57±0,06	–
Be·10 ⁻⁶	–	–	0,40±0,07	–	–	0,19±0,02	4·10 ⁻⁶

(–) – элемент не определялся данным методом.

Как следует из таблицы, элементы Fe, Zn, Co, Cr, Sr и Ba были определены тремя описанными методами и полученные данные по их содержанию в плодах сопоставимы (полученные результаты находятся в пределах одного порядка). Также следует отметить удовлетворительную сходимость по содержанию элементов Ca, B, Al, Rb, Cu, Mo, Li, Pb, Ni, Ti, Ag, V, Cs, Se, Sb, Sc, U, Ta, Au и Th, определенных двумя разными методами. Различия в содержании некоторых элементов связаны с технологическими особенностями методов НАА, АЭС, ИСП-МС. Приведенные данные по K, Na, Mg, Br, As и Be были получены только каким-либо одним из используемых методов.

Обнаруженные в исследованных образцах элементы можно представить по степени убывания их количеств в виде следующих рядов:

брусника обыкновенная – K>Ca>Mg>Na>Al>Fe>Zn>B>Rb>Cu>Ba>Sr=Pb>Ni>Mn=Ti>Br>Cr=Li=As>Co=Mo>V>Ag>Sb>Cs=Sc>Au>Se=Th>U>Be>Ta;

клюква болотная – K>Ca>Mg>Na>Al>Fe>Zn>Rb>B>Ti>Cu>Ba=Sr>Mn>Ni>Br>V>Pb>Li>Mo>Co=Cr=Ag>As>Cs>Sc>Au>Se=Sb>Th>U>Be>Ta.

В полученных рядах имеются сходства: одинаковые закономерности степени накопления элементов подчеркнуты. При сравнении содержания элементов в плодах с их кларковыми значениями в биосе следует отметить следующее. Отклонения, указывающие на меньшую или большую степень накопления тех или иных элементов по сравнению с кларками, как правило, невелики. Следует отметить более высокую степень накопления в бруснике и клюкве рублидия, меди, никеля, сурьмы и особенно золота: его содержание в плодах обеих ягод почти на два порядка превышает кларковое значение.

Из таблицы следует, что брусника обыкновенная лучше концентрирует алюминий, медь, хром, барий и свинец; клюква болотная в большей степени обогащена титаном и ванадием.

Анализ полученных данных показывает, что содержание Pb, As, Sr, Cu и Zn не превышает ПДК, принятых для чая (см. «Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Сан ПиН 2.3.2.1078-01»).

Выводы

1. Методами НАА, АЭС и ИСП-МС определено содержание 33 элементов в плодах дикорастущих сибирских ягод.

2. Содержание большинства элементов в бруснике обыкновенной и клюкве болотной сопоставимо, но брусника лучше накапливает в себе Al, Cu, Cr, Ba и Pb; клюква – Ti и V.

3. Содержание в обоих образцах элементов Pb, As, Sr, Cu, Zn не превышает ПДК для чая.

4. Проведенные исследования актуальны и использованные методы можно рекомендовать для анализа растительного сырья. Полученные результаты могут быть интересны как для специалистов, разрабатывающих на основе исследованных растений новые лекарственные средства и пищевые добавки, так и для экологического мониторинга мест произрастания брусники обыкновенной и клюквы болотной.

Список литературы

1. Растительные ресурсы России. Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 2: Семейства Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae / под ред. А.Л. Буданцева. СПб.; М., 2009. 520 с.
2. Крылов Г.В., Козакова Н.Ф. Травник: Лекарственные растения и их использование. Новосибирск. 1993. 420 с.
3. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М., 2003. 400 с.
4. Андреева В.Ю., Исайкина Н.В., Цыбукова Т.Н., Петрова Е.В. Изучение элементного состава плодов калины обыкновенной и рябины обыкновенной различными современными методами // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 177–180.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 книгах. М., 1994–1999.
6. Экология Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды / под ред. Г.В. Полякова. Новосибирск, 1996. 248 с.
7. Гильберт Э.Н., Шабанова О.В. Современные многоэлементные методы анализа объектов окружающей среды // Сибирский химический журнал. 1992. Вып. 3. С. 5–14.
8. Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н., Зарубина Р.Ф., Ефимова А.Н. Применение высокочувствительных методов анализа торфов // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. №3. С. 1–4.
9. Цыбукова Т.Н., Инишева Л.И., Тихонова О.К., Зейле Л.А., Юсубов М.С. Комплексная оценка содержания редких элементов в торфяном сырье единого болотного ландшафта // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 103–106.
10. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжелых металлов и использование ее для целей экомониторинга // Журнал Известия ТПУ. 2004. Т. 307, вып. 6. С. 51–56.
11. Tanner S., Baranov V., Bandura D. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // Spectrochimica Acta. 2002. В. 57. Pp. 1361–1452.
12. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург, 2006. 276 с.
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969. 247 с.

Поступило в редакцию 22 марта 2017 г.

Tsybukova T.N.^{1*}, Petrova E.V.², Rabtsevich E.S.², Zeile L.A.¹, Tikhonova O.K.¹, Agasheva E.A.² ELEMENTAL COMPOSITION OF FRUITS OF *VACCINIUM VITIS-IDAEA* L. AND *OXYCOCCUS PALUSTRIS* PERS.

¹Siberian State Medical University, Moskovsky Trakt, 2/7, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: tnk46@mail.ru

²Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050 (Russia)

In medicine, the fruits of *Vaccinium vitis idaea* L. and *Oxycoccus palustris* Pers. are widely used. *Vaccinium* fruits possess antioxidant, expectorant, diuretic, antitumour and hypercathartic action. *Oxycoccus* fruits have antioxidant, diuretic, antifebrile and antioxidant effect. These qualities depend on a complex of biologically active substances such as vitamins, hormones, macro- and micronutrients. Macro- and micronutrients contained in fruits are able to prevent the nutrient deficit which can cause some hard diseases. At the same time knowledge of toxic elements gives us information about pollution degree of studied fruits. Therefore, the aim of our study was qualitative detection and quantitative determination of element composition of fruits of *Vaccinium vitis idaea* L. and *Oxycoccus palustris* Pers, picked in Western Siberia (Tomsk oblast, Tomsk region). Determination of elemental composition was performed by methods of neutron activation analysis, atomic emission spectroscopy and mass spectrometry. Studied samples contain important nutrients which are found in vitamins and nutritional supplements, widely used in officinal and traditional medicine and in industry.

Keywords: *Vaccinium vitis idaea* L., *Oxycoccus palustris* Pers., element composition, neutron activation analysis, atomic emission spectroscopy, mass spectrometry.

References

1. *Rastitel'nye resursy Rossii. Dikorastushchie tsvetkovye rasteniia, ikh komponentnyi sostav i biologicheskaiia aktivnost'. T. 2: Semeistva Actinidiaceae - Malvaceae, Euphorbiaceae - Haloragaceae* [Vegetable resources of Russia. Wild flowering plants, their component composition and biological activity. Vol. 2: Families Actinidiaceae - Malvaceae, Euphorbiaceae - Haloragaceae]. ed. A.L. Budantsev. St. Petersburg.; Moscow, 2009, 520 p. (in Russ.).
2. Krylov G.V., Kozakova N.F. *Travnik: Lekarstvennye rasteniia i ikh ispol'zovanie*. [Travnik: Medicinal plants and their use]. Novosibirsk, 1993, 420 p. (in Russ.).
3. Dobrovolskii V.V. *Osnovy biogeokhimii*. [Fundamentals of biogeochemistry]. Moscow, 2003, 400 p. (in Russ.).
4. Andreeva V.Iu., Isaikina N.V., Tsybukova T.N., Petrova E.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2016, no. 1, pp. 177–180. (in Russ.).
5. Ivanov V.V. *Ekologicheskaiia geokhimiia elementov: Spravochnik v 6 knigakh*. [Ecological geochemistry of elements: A reference book in 6 books]. Moscow, 1994–1999. (in Russ.).
6. *Ekologiia Zapadnoi Sibiri. Tiazhelye metally i radionuklidy* [Ecology of Western Siberia. Heavy metals and radionuclides] ed. G.V. Poliakov. Novosibirsk, 1996, 248 p. (in Russ.).
7. Gil'bert E.N., Shabanova O.V. *Sibirskii khimicheskii zhurnal*, 1992, no. 3, pp. 5–14. (in Russ.).
8. Inisheva L.I., Tsybukova T.N., Zarubina R.F., Efimova A.N. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 1996, vol. 51, no. 3, pp. 1–4. (in Russ.).
9. Tsybukova T.N., Inisheva L.I., Tikhonova O.K., Zeile L.A., Iusubov M.S. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2001, no. 4, pp. 103–106. (in Russ.).
10. Otmakhov V.I., Petrova E.V. *Zhurnal Izvestiia TPU*, 2004, vol. 307, no. 6, pp. 51–56. (in Russ.).
11. Tanner S., Baranov V., Bandura D. *Spectrochimica Acta.*, 2002, vol. 57, pp. 1361–1452.
12. Pupyshev A.A., Surikov V.T. *Mass-spektrometriia s induktivno sviazannoi plazmoi. Obrazovanie ionov*. [Mass spectrometry with inductively coupled plasma. Formation of ions]. Ekaterinburg, 2006, 276 p. (in Russ.).
13. Doerfel' K. *Statistika v analiticheskoi khimii*. [Statistics in Analytical Chemistry]. Moscow, 1969, 247 p. (in Russ.).

Received March 22, 2017

* Corresponding author.

