

УДК 581.192: 582.684.1 (571.1/5)

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ *HYPERICUM PERFORATUM* – НОРМИРУЕМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ (As, Cd, Hg, Pb)

© Ю.В. Загурская^{1*}, Т.И. Сиромля²

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
(Институт экологии человека), Советский пр., 18, Кемерово, 650099
(Россия), e-mail: syjil@mail.ru

² Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Академика
Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Выявление специфики накопления растениями ХЭ, относящихся к наиболее токсичным, имеет не только теоретическое, но и практическое значение – для разработки и подтверждения нормативов безопасности ЛРС. Это особенно актуально для растений, проявляющих способность к накоплению элементов, например, *Hypericum perforatum* L., одной из видовых особенностей которого считается способность к накоплению Cd. Цель работы – изучить содержание нормируемых химических элементов (As, Cd, Hg, Pb) в растениях *Hypericum perforatum* на юге Западной Сибири и оценить качество ЛРС *Herba Hyperici*; на базе полученных данных и литературных сведений выявить особенности накопления этих элементов в растениях *H. perforatum* евразийского региона. Изучено 100 образцов надземной и 60 образцов подземной части *H. perforatum* из Западной Сибири (Новосибирская обл., Кемеровская обл., Респ. Алтай): Pb и Cd определяли после сухого озоления методом атомно-эмиссионной спектрометрии, As – по ГОСТ Р 51766-2001, Hg – по ГОСТ Р 53183-2008. Статистически значимые отличия по валовому содержанию ХЭ в различных образцах не проявляются, максимальные уровни содержания Cd и Pb отмечены как в образцах из нарушенных экотопов, так и в контрольных вариантах, содержание As и Hg ниже предела обнаружения. Количество Pb в растениях *H. perforatum* не превышает ПДК для ЛРС и БАД, концентрация Cd в надземной части травы *H. perforatum* может быть как выше, так и значительно ниже ПДК. Минимальная степень перехода ХЭ в экстракты отмечается у растений с высоким содержанием общей золы и остатка, не растворимого в 10% HCl. Экстрагируемость Cd в лекарственные формы низкая, что свидетельствует о необходимости разработки ПДК для доступных (биологически активных) форм ХЭ в лекарственном растительном сырье.

Ключевые слова: зверобой продырявленный, As, Cd, Hg, Pb, предельно допустимые концентрации, юг Западной Сибири, Евразия.

Работа выполнена в рамках проектов ГЗ №0352-2019-0015 (НИОКТР № АААА-А17-117041410053-1) и ГЗ №0313-2016-0001 (НИОКТР № АААА-А17-117030110078-1).

Введение

Тяжелые металлы признаны одними из самых распространенных антропогенных поллютантов, причем при попадании с пищевыми или лекарственными растениями высокие концентрации некоторых химических элементов (ХЭ) могут быть наиболее токсичными для человека [1, 2]. В настоящее время именно возможное загрязнение лекарственного растительного сырья (ЛРС) потенциально токсичными ХЭ зачастую является лимитирующим фактором при производстве растительных лекарственных препаратов – некоторые компании даже используют экологическую чистоту заявленного сырьевого региона как удачный маркетинговый ход для продвижения продукции. В связи с этим выявление специфики накопления растениями ХЭ, относящихся к наиболее токсичным, имеет не только теоретическое, но и практическое значение для разработки и подтверждения нормативов безопасности ЛРС.

Загурская Юлия Васильевна – кандидат биологических наук, научный сотрудник, e-mail: syjil@mail.ru

Сиромля Татьяна Ивановна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: tatiana@issa.nsc.ru

Современные нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) ХЭ в ЛРС разработаны только для As, Cd, Hg и Pb, при этом основываются лишь на валовом содержании элементов и

* Автор, с которым следует внести переписку.

никак не дифференцируются с учетом видовых кумулятивных особенностей растений и форм присутствующих в них соединений [3]. Это особенно актуально для растений, проявляющих способность к накоплению элементов, например, *H. perforatum*, одной из видовых особенностей которого считается способность к накоплению Cd [2, 4], в связи с чем содержание в нем данного элемента может превышать ПДК даже при относительно невысоком содержании в почве без негативного влияния на развитие растений.

Цель данной работы – изучить содержание нормируемых химических элементов (As, Cd, Hg, Pb) и оценить безопасность ЛРС *Hypericum perforatum* L. на юге Западной Сибири по данному показателю; на базе полученных данных и литературных сведений выявить особенности накопления этих элементов в растениях *H. perforatum* евразийского региона.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись растения *H. perforatum*, выращенные на юге Западной Сибири (Новосибирская обл., Кемеровская обл. и Респ. Алтай) в культуре на опытных участках Сада мичуринцев Новосибирского ГАУ, Кузбасского ботанического сада ИЭЧ СО РАН и Горно-Алтайского ботанического сада в июле 2011–2012 гг., а также дикорастущие растения из различных экотопов (в том числе антропогенно преобразованных), собранные в июле 2013–2016 гг.: КЕМ – Кемерово, НСК – Новосибирск, РА – Республика Алтай (Камлак), ТЕХН – техногенно нарушенные территории, ФОН – контрольные территории. Даты сбора соответствовали началу стадии массового цветения растений и различались в зависимости от года и региона. Сушку и пробоподготовку образцов проводили в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи XII изд. (1990 г.). Изучено 100 образцов надземной части *H. perforatum* (в каждой из выборок культивируемых растений по 12 образцов, для дикорастущих из техногенно нарушенных местообитаний – 40, а с фоновых – 24 образца), анализы выполнены в трех аналитических повторностях в аккредитованной лаборатории ИПА СО РАН.

Содержание в растениях Pb и Cd определяли после сухого озоления методом атомно-эмиссионной спектроскопии [5], As и Hg методом атомно-абсорбционной спектроскопии по ГОСТ Р 51766-2001 и ГОСТ Р 53183-2008 соответственно. Данные приведены в пересчете на абсолютно сухое вещество. В качестве стандартов использованы образцы травяной муки злаковой (гранулированной) (ТМЗг-01), листа березы (ЛБ-1) и элодии канадской (ЭК-1). Полученные результаты определения ХЭ в стандартах укладывались в их аттестованные значения.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при помощи пакета программ STATISTICA 6.1. Нормальность распределения исследуемых ХЭ оценивалась по критериям Уилка-Шapiro, проверка гипотез о равенстве дисперсий в нормально распределенных выборках проводилась по критериям Кохрена. Поскольку для большинства исследуемых ХЭ было выявлено аномальное (логарифмическое) распределение данных, для их описания использовали медиану (Me) и 95% доверительный интервал (ДИ). Статистическую значимость различий оценивали по методу Краскела-Уоллиса, критический уровень значимости p принимался равным 0.05.

Результаты и их обсуждение

Количество Pb и Cd в исследованных образцах весьма вариабельно, поэтому статистически значимых отличий в концентрации данных ХЭ между культивируемыми и дикорастущими на фоновых и антропогенно преобразованных территориях растениями не выявлено (рис.), причем отдельные образцы с высоким содержанием Cd и Pb присутствовали как в нарушенных экотопах, так и на контрольных территориях (в таблице 1 представлены обобщенные данные). Концентрация As и Hg в пробах находилась ниже предела обнаружения.

Обращает на себя внимание значительная разница значений кларков для Cd – от $0.001 \cdot n$ по [8] до 0.05 мг/кг по [9]. Если сравнивать полученные нами данные с наиболее близкими между собой значениями кларков по [6] и [7], можно сделать вывод о том, что в наземной части *H. perforatum* юга Западной Сибири содержится меньше Pb, но больше Cd.

Нормирование содержания As, Cd, Hg и Pb в ЛРС в Государственной фармакопее РФ появилось сравнительно недавно, ранее для этих целей можно было использовать лишь СанПиН для продовольственного сырья и пищевых продуктов – 42-123-4089-86, 2.3.2.560-96 и 2.3.2.1078-01 (в настоящее время действующим

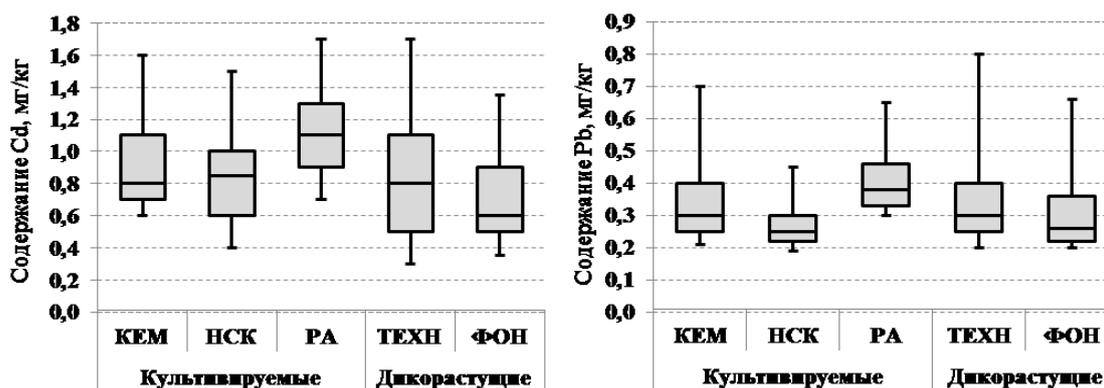
является последний из них). Поскольку в СанПиН не нормируется содержание ХЭ именно в ЛРС, исследователи применяли различные ПДК – для БАД на растительной основе, чая, а также сушеных овощей и фруктов (табл. 1). Ранее мы уже отмечали [10], что в последнем случае зачастую выявлялись «фантомные загрязнения»: в СанПиН 2.3.2.1078-01 содержание ХЭ в сухих овощах и фруктах (п. 1.6.2) оценивается в расчете на сырое вещество, однако примечание «в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ в нем и в конечном продукте» зачастую игнорируется исследователями.

Как следует из таблицы 1, содержание Pb в растениях *H. perforatum* явно ниже нормируемых значений, при этом сделать однозначное заключение о концентрации Cd не представляется возможным – в исследованных пробах встречаются значения и выше, и ниже российских и международных ПДК для ЛРС и БАД – 1 мг/кг.

Согласно литературным данным, из нормируемых химических элементов в *H. perforatum* наибольший интерес вызывают Cd и Pb, при этом Hg и As исследуются значительно реже (табл. 2).

Как следует из таблицы 2, превышение ПДК As отмечено только в одной работе [11], однако другие приведенные в статье цифры (валовое содержание Cd в почвах около 0.1 мг/кг, Cu – более 100 мг/кг, Zn – около 0.7 мг/кг в почвах и менее 1 мг/кг в растениях и т.д.) позволяют предположить, что в публикации, вероятно, были допущены неточности и опечатки, и данное значение, как и содержание Pb (около 9 мг/кг), стоит исключить из рассмотрения.

Высокие концентрации Hg отмечаются в статьях [18, 25], однако у [18] это единичные значения (в 90% исследованных образцов содержится не более 0.02 мг/кг Hg), а в работе [25] пробы отбирались на горном склоне, поэтому повышенное количество Hg может быть связано с рудопроявлениями, что отмечалось при исследованиях в Горном Алтае [1].



Валовое содержание нормируемых ХЭ в растениях *H. perforatum* юга Западной Сибири из различных местообитаний

Таблица 1. Валовое содержание нормируемых ХЭ в растениях *H. perforatum* юга Западной Сибири, кларк в наземной растительности и предельно допустимые концентрации в растительном сырье, мг/кг

ХЭ		Cd	Pb	As	Hg	
<i>H. perforatum</i>	Me	0.8	0.3	<0.03	<0.01	
	ДИ	0.3–2.3	0.2–0.8	–	–	
Кларки	[6]	0.005	2.5	0.12	0.012	
	[7]	0.035	1.25	0.12	0.012	
	[8]	0.001 · n	n	0.1 · n	0.005	
	[9]	0.05	1	0.1	0.1	
ПДК Россия	ЛРС [3]		1.0	6.0	0.5	0.1
	СанПиН 2.3.2.1078-01	БАД ¹	1.0	6.0	0.5	0,1
		чай ²	1.0	10.0	1.0	0,1
		овощи ³	0.03	0.5	0.2	0,02
ПДК международные	European Pharmacopoeia ⁴	1.0	5.0	...	0.1	

Примечание: ¹ – п. 1.10.5 БАД на растительной основе, в т.ч. цветочная пыльца, сухие (чай); ² – п. 1.6.10 Чай (черный, зеленый, плиточный), ³ – п. 1.6.2 Сухие овощи, картофель, фрукты, ягоды, грибы (оценка по п. 1.6.1 «Свежие и свежемороженые овощи, картофель, бахчевые, фрукты, ягоды, грибы», мг/кг сырого вещества: в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ в нем и в конечном продукте), ⁴ – 01/2012:1433 Herbal Drugs in European Pharmacopoeia – 8th ed. 2013. Прочерк – расчет ДИ невозможен. «...» – нет данных.

Таблица 2. Валовое содержание ХЭ в растениях *H. perforatum* из различных стран Евразии, мг/кг

Регион	Источник	Cd	Pb	As	Hg		
Россия	Алтай	[11]	0.08/0.36	1.0/1.2	<0.05	0.011–0.015	
	Башкирия	[12]	0.57	8.93	3.8	...	
Европа	Англия	[13]	н/о–1.7	н/о	н/о	н/о	
	Беларусь	[14]	0.3	4	
		[15]	...	3–21	
		[16]	0.35/0.92	0.8/1.9	
	Болгария	[17]	0–0.12	0.22–0.8	0.08–0.12	0.012–0.018	
		[18]	< 0.07–2.51	<0.4–14.51	...	<0.02–0.1	
	Германия	[19]	0.005–2.28	0.03–1.43	
	Литва	[20]	0.01–0.33	4.7–14.8	...	0.005–0.007	
		[21]	0.17±0.04	0.63±0.04	0.20±0.02	...	
	Польша	[4]	0.13±0.04	7.21±0.34	...	0.005±0.002	
		Румыния	[22]	0.1–1.5	<0.1–3.8
			[23]	0.14±0.015	0.69±0.077	<0.15	...
			[24]	0.01–0.64	11.8–25.5
		Сербия	[25]	0.73–1.12	0.7–1.5	...	0.068–0.136
	[26]		0.539±0.002	0.201±0.001	0.031–0.109	< 0.001–0.006	
Словения	[27]	0.2–4.2	2.1–25.1		
Украина	[28]	0.86	1.04		
Эстония	[29]	...	0.12–0.22		
Азия	Пакистан	[30]	< 0.0008	< 0.015	
	Турция	[31]	...	1.17±0.27	
		[32]	...	12.0–124.8	
	Узбекистан	[33]	<0.01	...	0.15	0.027	

Примечание. Через «–» указаны пределы варьирования, «/» – средние значения для различных регионов, производителей и т.п., «н/о» – ниже предела обнаружения, «...» – нет данных.

Содержание Pb в растениях *H. perforatum* характеризуется очень высокой вариабельностью – иногда ниже предела обнаружения, в основном соответствует ПДК, а превышения нормативных значений связаны с природными особенностями исследуемых территорий ([15] – горная местность, см. выше) или техногенным загрязнением окружающей среды ([4] – ТЭЦ и золоотвалы, [20] – урбанизированная территория, металлургические заводы, шахты, ТЭЦ, [24] – нефтеперерабатывающий завод и фабрика по производству химических удобрений, [27] – металлургический завод, на территории города в растениях обнаруживается от 7 до 25 мг/кг Pb, а в окрестностях – 2.1–5.1 мг/кг). В работе [18], как уже было отмечено выше при обсуждении Hg, ПДК превышено лишь в единичных случаях, при этом 90% исследованных проб содержали не более 1.6 мг/кг Pb. Аномально высокие концентрации Pb (12–125 мг/кг) приведены в работе [32], однако причины подобного явления в статье не раскрыты.

Содержание Cd в растениях *H. perforatum* варьирует от «ниже предела обнаружения» до 4.2 мг/кг. Причины высоких содержаний ХЭ в работах [18, 25] уже рассмотрены выше, а в статьях [13, 22, 24] значительные концентрации Cd отмечаются лишь в отдельных пробах. Стоит отметить, что в статье [18] приводятся данные о том, что количество Cd в 90% исследованных проб не превышает 0.95 мг/кг и предлагается ввести исключения для его предельно допустимого содержания в траве *H. perforatum* – 1.0 мг/кг по сравнению с 0.5 мг/кг в Европейской фармакопее 2008 г.

При исследовании элементного химического состава лекарственных растений необходимо учитывать, что обычно они используются в виде специальных лекарственных форм – настойки, отвары, травяные чаи, в которые переходит лишь часть ХЭ, содержащихся в растении [1]. Литературные данные по этому вопросу весьма противоречивы, так как степень извлечения элементов в экстракты значительно варьирует в зависимости от различных условий.

Литературные данные о содержании в различных экстрактах *H. perforatum* Pb и Cd весьма ограничены, для Hg и As информация подобного рода нами не обнаружена. В статье [34] показано, что при содержании в растениях *H. perforatum* 0.21–0.36 мг/кг Pb и 0.05–0.08 мг/кг Cd в отвары переходит 0.06–0.13 мг/кг Pb и <0.008–0.01 мг/кг Cd. В работе [14] приводятся следующие результаты: экстрагируемость Pb и Cd в водные растворы составляет 4.4% и 6.8%, а в водно-спиртовые – 10.2% и 19.0% соответственно. В исследовании [29] указано, что степень извлечения Pb в водные экстракты составляет около 70%, и отмечается, что

в спиртовые экстракты переходит в 10–20 раз меньше ХЭ. D. Pavlova с соавторами [16] указывают, что степень перехода Pb в отвары варьирует в широком диапазоне 4.3–18.5%, для точных заключений необходимы дополнительные эксперименты и более подробная информация. Экстрагируемость Cd весьма низкая – 1–2%, а наиболее вероятная причина этого – сильное комплексообразование Cd со вторичными метаболитами фенольной природы и фитохелатинами, содержащимися в *H. perforatum*.

Ранее при изучении экстрактов нами было выявлено, что практически все исследованные ХЭ переходят в отвары в больших количествах, чем в настойки. Весьма высокой оказалась степень экстракции Pb – 45–70% в отвары и 30–60% – в настойки, при этом максимальная извлекаемость Cd из растений *H. perforatum* в отвары не превышала 23%, а в настойки – 5% от валового содержания [35]. Интересно отметить, что минимальная извлекаемость ХЭ, независимо от экстрагента, отмечалась у растений с более высоким содержанием общей золы и остатка, не растворимого в 10% HCl, т.е. наиболее запыленных – вероятно, часть ХЭ в прочносвязанных формах находится в мелкодисперсных почвенных частицах, оседающих на поверхности растений.

Выводы

1. Концентрация нормируемых ХЭ в растениях *Hypericum perforatum* юга Западной Сибири находится в пределах 0.2–0.8 мг/кг для Pb (медианное значение – 0.3 мг/кг), 0.3–2.3 для Cd (медианное значение 0.8 мг/кг), что соответствует евразийским диапазонам содержания данных элементов, количество As и Hg – ниже предела обнаружения.

2. Количество As, Hg, Pb соответствуют санитарно-гигиеническим нормам, однако содержание Cd в исследованных пробах *H. perforatum* может быть как выше, так и ниже российских и международных ПДК для ЛРС и БАД.

3. При исследовании элементного химического состава лекарственных растений нельзя ограничиваться определением только валового содержания ХЭ, поскольку в доступных формах может содержаться лишь их некоторая, зачастую незначительная часть. Также необходима разработка нормативных документов, определяющих предельно допустимые концентрации доступных (биологически активных) форм ХЭ в лекарственном растительном сырье.

Авторы выражают признательность д.б.н. А.И. Сысо и к.б.н. И.И. Баяндиной за научные консультации, а также сотрудникам Новосибирского ГАУ (Новосибирск) и Горно-Алтайского ботанического сада (п. Камлак) за участие в выращивании и сборе материала для исследования.

Список литературы

1. Гравель И.В., Шойхет Я.Н., Яковлев Г.Н., Самылина И.А. Фармакогнозия. Экоотоксиканты в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. М., 2013. 304 с.
2. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М. и др. Почему растения лечат. М., 2014. 288 с.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018. Т. II. 3263 с.
4. Badea D.N. Determination of Potentially Toxic Heavy Metals (Pb, Hg, Cd) in Popular Medicinal Herbs in the Coal Power Plant Area // Revista de Chimie (Bucharest). 2015. Vol. 66. N8. Pp. 1132–1136.
5. Черевко А.С., Сысо А.И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях // Агрохимия. 2010. №11. С. 70–79.
6. Романкевич Е.А. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия. 1988. №2. С. 292–306.
7. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М., 2003. 400 с.
8. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник: в 6 томах. М., 1994. Т. 1. 304 с.
9. Markert B. Establishing of 'reference plant' for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // Water, Air, and Soil Pollution. 1992. Vol. 64. Pp. 533–538. DOI: 10.1007/BF00483363.
10. Сиромля Т.И., Мяделец М.А. Содержание химических элементов в тысячелистнике обыкновенном (*Achillea millefolium* L.) // Современные проблемы науки и образования. 2015. №6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22917>.
11. Мальгин М.А., Пузанов А.В., Ельчинонова О.А., Горюнова Т.А. Тяжелые металлы и мышьяк в дикорастущих лекарственных растениях Алтая // Сибирский экологический журнал. 1995. №6. С. 510–514.
12. Козлова Г.Г., Онина С.А., Якиева М.Н. и др. Определение содержания селена и элементов-антагонистов в почве и в растительном сырье Бирского района республики Башкортостан // Современные проблемы науки и образования. 2017. №3. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26490>.
13. Owen J.D., Kirton S.B., Evans S.J., Stair J.L. Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2016. Vol. 125. Pp. 15–21. DOI: 10.1016/j.jpba.2016.02.054.

14. Павлова Т.В., Васькина В.А., Косминский Г.И. Использование лекарственных растений в производстве продуктов питания // Известия вузов. Пищевая технология. 1999. №1. С. 13–15.
15. Nikolova E.L., Valcheva R.D., Angelov Ch.V. Essential and toxic element concentrations in medical herbs from Rila and Pirin (Bulgaria) measured using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Analysis // Acta Zoologica Bulgarica. 2018. Vol. 69. Pp. 163–167.
16. Pavlova D., Karadjova I., Krasteva I. Essential and toxic element content in *Hypericum perforatum* // Australian Journal of Botany. 2015. Vol. 63. N2. Pp. 152–158. DOI: 10.1071/BT14260.
17. Bezlova D., Tsvetkova E., Karatoteva D., Malinova L. Content of heavy metals and arsenic in medicinal plants from recreational areas in Bulgarka Nature Park // Genetics and Plant Physiology. 2012. Vol. 2. N1–2. Pp. 64–72.
18. Gasser U., Klier B., Kühn A.V., Steinhoff B. Current Findings on the Heavy Metal Content in Herbal Drugs // Pharmeuropa Scientific Notes. 2009. Vol. 1. Pp. 37–49.
19. Савицкене Н., Вайчюнене Я.А., Пясякене А.А. и др. Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях из разных придорожных зон в Литве // Растительные ресурсы. 1993. Т. 29, вып. 4. С. 23–30.
20. Fischer A., Brodziak-Dopierała B., Loska K., Stojko J. The Assessment of Toxic Metals in Plants Used in Cosmetics and Cosmetology // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2017. Vol. 14. P. 1280. DOI: 10.3390/ijerph14101280.
21. Filipiak-Szok A., Kurzawa M., Szlyk E. Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2015. N30. Pp. 54–58. DOI: 10.1016/j.jtemb.2014.10.008.
22. Jurca T., Marian E., Vicas L., Gatea D. Simultaneous determination of metals in *Hypericum perforatum* L. by ICP-OES // Revista de Chimie (Bucharest). 2011. Vol. 62. N12. Pp. 1154–1156.
23. Senila M., Drolc A., Pintar A. et al. Validation and measurement uncertainty evaluation of the ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medicinal plants and their aqueous extracts // Journal of Analytical Science and Technology. 2014. Vol. 5. N1. Article 37. DOI: 10.1186/s40543-014-0037-y.
24. Radulescu C., Stihi C., Popescu I. V. et al. Assessment of heavy metals level in some perennial medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry // Romanian Reports in Physics. 2013. Vol. 65. N1. Pp. 246–260.
25. Đurović D., Bulat Z., Buha A., Matovic V. Cadmium, Mercury and Lead in *Hypericum perforatum* L. collected in Western Serbia // E3S Web of Conferences. 2013. Vol. 1. Article 15009. DOI: 10.1051/e3sconf/20130115009.
26. Mihaljev Z., Zivkov-Balos M., Cupic Z., Jaksic S. Levels of some microelements and essential heavy metals in herbal teas in Serbia // Acta poloniae pharmaceutica. 2014. Vol. 71. N3. Pp. 385–391.
27. Glavač N.K., Djogo S., Ražić S. et al. Accumulation of heavy metals from soil in medicinal plants // Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. 2017. Vol. 68. N3. Pp. 236–244. DOI: 10.1515/aiht-2017-68-2990.
28. Derkach T., Khomenko V. Elemental Composition of the Medicinal Plants *Hypericum perforatum*, *Urtica dioica* and *Matricaria chamomilla* Grown in Ukraine: A Comparative Study // Pharmacognosy Journal. 2018. Vol. 10. N3. Pp. 486–491. DOI: 10.5530/pj.2018.3.80.
29. Helmja K., Vaher M., Püssa T. et al. Variation in the composition of the essential oils, phenolic compounds and mineral elements of *Hypericum perforatum* L. growing in Estonia // Natural Product Research. 2011. Vol. 25. N5. Pp. 496–510. DOI: 10.1080/14786411003792165.
30. Hussain J., Bahader A., Ullah F. et al. Proximate and nutrient analysis of the locally manufactured herbal medicines and its raw material // Journal of American Science. 2009. Vol. 6. N5. Pp. 91–96.
31. Tokaloğlu S. Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis // Food Chemistry. 2012. Vol. 134. N4. Pp. 2504–2508. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.04.093.
32. Ayan A. K., Kizilkaya R., Cirak C., Kevseroglu K. Heavy metal contents of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.) growing in northern Turkey // Journal of Plant Sciences. 2006. Vol. 1. Pp. 182–186. DOI: 10.3923/jps.2006.182.186.
33. Игамбердиева П.К., Данилова Е.А., Осинская Н.С. Исследование содержания химических элементов в лекарственных растениях южной Ферганы и перспективы применения при лечении заболеваний // Микроэлементы в медицине. 2017. №3. С. 48–53. DOI: 10.19112/2413-6174-2016-17-3-48-53.
34. Gomez M.R., Cerutti S., Sombra L.L. et al. Determination of heavy metals for the quality control in argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES // Food and Chemical Toxicology. 2007. Vol. 45. N6. Pp. 1060–1064. DOI: 10.1016/j.fct.2006.12.013.
35. Сиромля Т.И., Загурская Ю.В., Баяндина И.И. Элементный состав экстрактов из травы *Hypericum perforatum* L., выращенной в регионах с высокой техногенной нагрузкой // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. №10. С. 35–39.

Поступила в редакцию 6 июня 2019 г.

После переработки 10 февраля 2020 г.

Принята к публикации 18 марта 2020 г.

Для цитирования: Загурская Ю.В., Сиромля Т.И. Химический элементный состав *Hypericum perforatum* – нормируемые химические элементы (As, Cd, Hg, Pb) // Химия растительного сырья. 2020. №3. С. 163–170. DOI: 10.14258/jcrpm.2020035660.

Zagurskaya Yu.V.^{1*}, Siromlya T.I.² CHEMICAL ELEMENTAL COMPOSITION OF *HYPERICUM PERFORATUM* – STANDARDIZED CHEMICAL ELEMENTS (As, Cd, Hg, Pb)

¹ Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of Human Ecology), Sovetsky pr., 18, Kemerovo, 650099 (Russia), e-mail: syjil@mail.ru

² Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrentieva, 8/2, Novosibirsk, 630090 (Russia)

Revealing the specificity of the accumulation of ChEs, which are among the most toxic, is of not only theoretical, but also practical importance – for the development and confirmation of safety standards for medicinal plant raw materials. This is especially true for plants exhibiting the ability to accumulate elements, for example, *Hypericum perforatum* L., one of the specific features of which is the ability to accumulate Cd. The aim of the work is to study the content of standardized chemical elements (As, Cd, Hg, Pb) in *Hypericum perforatum* plants in the south of Western Siberia and to assess the quality of *Herba Hyperici* medicinal plant raw materials; on the basis of the obtained data and literature data, to reveal the features of the accumulation of these elements in *H. perforatum* plants of the Eurasian region. 100 samples of the aboveground and 60 samples of the underground part of *H. perforatum* from Western Siberia (Novosibirsk region, Kemerovo region, Republic of Altai) were studied: Pb and Cd were determined after dry ashing by atomic emission spectrometry, As – according to GOST R 51766-2001, Hg – according to GOST R 53183-2008. Statistically significant differences in the total ChE content in different samples are not manifested, the maximum levels of Cd and Pb are noted both in samples from disturbed ecotopes and in control variants, the As and Hg content is below the detection limit. The amount of Pb in *H. perforatum* plants and Cd in underground organs does not exceed the MPC for medicinal plant raw materials and dietary supplements, the concentration of Cd in the aerial part of *H. perforatum* grass can be both higher and significantly lower than the MPC. The minimum degree of the transition of ChE into extracts is observed in plants with a high content of total ash and a residue insoluble in 10% HCl. The extractability of Cd into dosage forms is low, which indicates the need to develop MPCs for available (biologically active) forms of ChE in medicinal plant raw materials.

Keywords: St. John's wort, As, Cd, Hg, Pb, maximum permissible concentrations, south of Western Siberia, Eurasia.

References

- Gravel' I.V., Shoykhet Ya.N., Yakovlev G.N., Samylina I.A. *Farmakogonoziya. Ekotoksikanty v lekarstvennom rastitel'nom syr'ye i fitopreparatakh*. [Pharmacognosia. Ecotoxicants in medicinal plant raw materials and phytopreparations]. Moscow, 2013, 304 p. (in Russ.).
- Lovkova M.Ya., Rabinovich A.M., Ponomareva S.M. et al. *Pochemu rasteniya lechat*. [Why do plants heal?]. Moscow, 2014, 288 p. (in Russ.).
- Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii. XIV izd.* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV ed.]. Moscow, 2018, vol. II, 3263 p. (in Russ.).
- Badea D.N. *Revista de Chimie (Bucharest)*, 2015, vol. 66, no. 8, pp. 1132–1136.
- Cherevko A.S., Syso A.I. *Agrokhimiya*, 2010, no. 11, pp. 70–79. (in Russ.).
- Romankevich E.A. *Geokhimiya*, 1988, no. 2, pp. 292–306. (in Russ.).
- Dobrovolskiy V.V. *Osnovy biogeokhimi*. [Fundamentals of biogeochemistry]. Moscow, 2003, 400 p. (in Russ.).
- Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov. Spravochnik v 6 tomakh*. [Ecological geochemistry of elements. Handbook in 6 volumes]. Moscow, 1994, vol. 1, 304 p. (in Russ.).
- Markert B. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, vol. 64, pp. 533–538. DOI: 10.1007/BF00483363.
- Siromlya T.I., Myadelets M.A. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2015, no. 6, URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22917>. (in Russ.).
- Mal'gin M.A., Puzanov A.V., Yel'chinina O.A., Goryunova T.A. *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal*, 1995, no. 6, pp. 510–514. (in Russ.).
- Kozlova G.G., Onina S.A., Yakiyeva M.N. i dr. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2017, no. 3, URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26490>. (in Russ.).
- Owen J.D., Kirton S.B., Evans S.J., Stair J.L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2016, vol. 125, pp. 15–21. DOI: 10.1016/j.jpba.2016.02.054.
- Pavlova T.V., Vas'kina V.A., Kosminskiy G.I. *Izvestiya VUZov. Pishchevaya tekhnologiya*, 1999, no. 1, pp. 13–15. (in Russ.).
- Nikolova E.L., Valcheva R.D., Angelov Ch.V. *Acta Zoologica Bulgarica*, 2018, vol. 69, pp. 163–167.
- Pavlova D., Karadjova I., Krasteva I. *Australian Journal of Botany*, 2015, vol. 63, no. 2, pp. 152–158. DOI: 10.1071/BT14260.
- Bezlova D., Tsvetkova E., Karatoteva D., Malinova L. *Genetics and Plant Physiology*, 2012, vol. 2, no. 1–2, pp. 64–72.
- Gasser U., Klier B., Kühn A.V., Steinhoff B. *Pharmeuropa Scientific Notes*, 2009, vol. 1, pp. 37–49.
- Savitskenskaya N., Vaychyunene YA.A., Pyasyatskenskaya A.A. et al. *Rastitel'nyye resursy*, 1993, vol. 29, no. 4, pp. 23–30. (in Russ.).
- Fischer A., Brodziak-Dopierała B., Loska K., Stojko J. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, vol. 14, p. 1280. DOI: 10.3390/ijerph14101280.
- Filipiak-Szok A., Kurzawa M., Szlyk E. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015, no. 30, pp. 54–58. DOI: 10.1016/j.jtemb.2014.10.008.
- Jurca T., Marian E., Vicas L., Gatea D. *Revista de Chimie (Bucharest)*, 2011, vol. 62, no. 12, pp. 1154–1156.
- Senila M., Drolic A., Pintar A. et al. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2014, vol. 5, no. 1, article 37, DOI: 10.1186/s40543-014-0037-y.
- Radulescu C., Stihi C., Popescu I. V. et al. *Romanian Reports in Physics*, 2013, vol. 65, no. 1, pp. 246–260.

25. Đurović D., Bulat Z., Buha A., Matovic V. *E3S Web of Conferences*, 2013, vol. 1, article 15009, DOI: 10.1051/e3sconf/20130115009.
26. Mihaljev Z., Zivkov-Balos M., Cupic Z., Jaksic S. *Acta poloniae pharmaceutica*, 2014, vol. 71, no. 3, pp. 385–391.
27. Glavač N.K., Djogo S., Ražić S. et al. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 2017, vol. 68, no. 3, pp. 236–244. DOI: 10.1515/aiht-2017-68-2990.
28. Derkach T., Khomenko V. *Pharmacognosy Journal*, 2018, vol. 10, no. 3, pp. 486–491. DOI: 10.5530/pj.2018.3.80.
29. Helmja K., Vaher M., Püssa T. et al. *Natural Product Research*, 2011, vol. 25, no. 5, pp. 496–510. DOI: 10.1080/14786411003792165.
30. Hussain J., Bahader A., Ullah F. et al. *Journal of American Science*, 2009, vol. 6, no. 5, pp. 91–96.
31. Tokaloğlu S. *Food Chemistry*, 2012, vol. 134, no. 4, pp. 2504–2508. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.04.093.
32. Ayan A. K., Kizilkaya R., Cirak C., Kevseroglu K. *Journal of Plant Sciences*, 2006, vol. 1, pp. 182–186. DOI: 10.3923/jps.2006.182.186.
33. Igamberdiyeva P.K., Danilova Ye.A., Osinskaya N.S. *Mikroelementy v meditsine*, 2017, no. 3, pp. 48–53. DOI: 10.19112/2413-6174-2016-17-3-48-53. (in Russ.).
34. Gomez M.R., Cerutti S., Sombra L.L. et al. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, vol. 45, no. 6, pp. 1060–1064. DOI: 10.1016/j.fct.2006.12.013.
35. Siromlya T.I., Zagurskaya YU.V., Bayandina I.I. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 10, pp. 35–39. (in Russ.).

Received June 6, 2019

Revised February 10, 2020

Accepted March 18, 2020

For citing: Zagurskaya Yu.V., Siromlya T.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 163–170. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020035660.