

УДК 543.427.4

## Определение микроэлементного состава шиповника собачьего (*Rosa canina*) из разных мест произрастания методом РФА-СИ

А. В. СИДОРОВА<sup>1</sup>, В. А. ТРУНОВА<sup>1</sup>, А. Н. АЛЕКСЕЕВА<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: morion289@gmail.com

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 27.09.13; после доработки 17.02.14)

### Аннотация

Методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) определены концентрации К, Са, Мn, Fe, Zn, Sr, Cu, Br, Rb, Pb в плодах шиповника собачьего (*Rosa canina*), собранных в зонах с различной техногенной нагрузкой: Новосибирск, г. Истаравшан (Таджикистан), Горный Алтай. Наиболее высокие концентрации эссенциальных элементов (К, Са, Мn, Fe, Cu, Zn) установлены для образцов из г. Истаравшан. Обнаружено, что в мякоти плодов растений, произрастающих возле автодороги (Новосибирск), концентрации эссенциальных элементов К, Мn, Fe в несколько раз ниже по сравнению с данными для территории, не испытывающей техногенной нагрузки (лесная зона Новосибирска), а концентрация Pb в них не превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК).

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, синхротронное излучение, микроэлементы, шиповник

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование химического состава растений необходимо для выявления их потенциала в лечении и профилактике различных заболеваний. Растения оказывают на организм лечебное и общеукрепляющее действие благодаря наличию в них биологически активных веществ (витаминов, антиоксидантов, гликозидов, алкалоидов, эфирных масел и др.) и богатому набору минеральных комплексов. Помимо собственной питательной ценности, которой обладают макро- и микроэлементы, известна их роль в образовании и взаимодействии с органическими компонентами лекарственных растений, полезных для человека. Например, марганец в организме растений

участвует в образовании рибофлавина, аскорбиновой кислоты и каротина [1], а многие флавоноиды образуют хелатные комплексы с ионами меди и железа [2]. Микроэлементы вовлечены в сложные, многостадийные физиологические процессы на всех этапах развития растений, обеспечивают фотосинтез, дыхание, защиту, полноценный рост и, следовательно, прямо или косвенно влияют на накопление и формирование биологически активных соединений, полезных или токсичных для человека. Таким образом, данные по количественному содержанию микроэлементов в лекарственных растениях необходимы для исследования их эффективности в лечении различных заболеваний и понимания их фармакологического действия.

Известно, что содержание микроэлементов в вегетативных и в генеративных частях растения зависит от экологических факторов [3]. В связи с проблемой загрязнения активно исследуется способность растений накапливать из окружающей среды тяжелые элементы, например свинец, причем степень аккумуляции свинца сильно варьирует для разных видов растений [4].

Элементному анализу пищевых и лекарственных растений посвящено множество работ, и эта тема не теряет своей актуальности. Для анализа элементного состава растительных образцов используют следующие методы: атомно-абсорбционную плазменную спектрометрию [5, 6], атомно-абсорбционную электротермическую спектрометрию [7], атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [8, 9], масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [10, 11], энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ [12, 13], нейтронно-активационный анализ [14]. Среди перечисленных методов РФА имеет некоторые преимущества: он многоэлементный, неразрушающий, не требует перевода анализируемых элементов в раствор. Отсутствие длительных, трудоемких процедур растворения образца снижает риск загрязнения и потерь анализируемых элементов и особенно ценно в случаях, когда количество исследуемого материала невелико. Наряду с относительно быстрой и несложной пробоподготовкой образцов растительного материала для РФА следует отметить простоту регистрируемых спектров и короткое время анализа (несколько минут). Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения в методе РФА (РФА-СИ) позволяет снизить пределы обнаружения и анализировать образцы, масса которых составляет всего несколько миллиграммов.

Цель данной работы – исследование особенностей элементного состава плодов шиповника собачьего (*Rosa canina*) в зависимости от места его произрастания.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Пробоотбор и пробоподготовка

Исследовались зрелые плоды шиповника собачьего (*Rosa canina*), произраставшего в

г. Истаравшане (Таджикистан), в Горном Алтае и в Новосибирске. Новосибирская коллекция представлена образцами из зон с различной техногенной нагрузкой: плоды трех растений собраны в лесной зоне Центрального сибирского ботанического сада (ЦСБС) СО РАН; плоды других трех растений – на расстоянии 3 м от перекрестка двух автодорог (ул. Пирогова и Университетского проспекта) в Советском районе Новосибирска. Известно [15, 16], что поток автотранспорта оказывает как физическое, так и химическое воздействие на биоценоз придорожных территорий, в результате чего плодородность почвы снижается, в ней накапливаются токсические вещества – продукты сжигания углеводородного топлива в двигателях. В Новосибирске с исследуемых растений помимо плодов отбирали листья (из среднего яруса кустов), а также брали образцы почвы из прикорневой зоны со слоя глубиной 15–20 см. Плоды и листья тщательно промывались деионизованной водой. Каждый плод разделяли на мякоть и на семена. Образцы мякоти, семян, листьев и почвы сушили при температуре 45 °С до постоянной массы, затем измельчали в яшмовой ступке. Полученный порошок сушили при температуре 45 °С до постоянной массы [17]. Из образцов листьев, мякоти и семян прессовали таблетки массой 15–20 мг, а из образцов почвы – массой 30 мг. Все таблетки имели диаметр 8 мм и прессовались под давлением 150 кг/см<sup>2</sup>. Количественное определение микроэлементов выполнялось с помощью внешнего стандарта, которым служили международные стандартные образцы: NIST 1575 Pine Needles – иглы сосны; B 215 Cabbage Leaf – лист капусты; NIST 1571 Orchard Leaves – листья фруктовых деревьев; NIES No. 2 Pond Sediment – донные отложения; БИЛ-1 № 381-9 – байкальский ил; IAEA (Soil-7) – почва. Таблетки из стандартных образцов изготавливались по той же методике, что и таблетки исследуемых образцов. Все таблетки помещались между двумя майларовыми пленками и закреплялись во фторопластовые кольца.

## Измерения спектров РФА-СИ

Анализ проводился на экспериментальной станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН (Новосибирск). Станция РФА-СИ имеет следующие характеристики: монохроматор – монокристалл Si (111); толщина бериллиевой пленки 1 мм; камера для анализа изготовлена из эльконайта; площадь пучка фотонов от 1 до 30 мм<sup>2</sup>; время экспозиции от 20 до 1000 с; энергия возбуждения варьирует от 12 до 47 кэВ; определяются элементы от К до U. Регистрация флуоресцентного излучения осуществляется при помощи Si(Li)-детектора OXFORD (Oxford Instruments Inc., США) с энергетическим разрешением примерно 140 эВ на линии 5.9 кэВ. Первичный пучок синхротронного излучения попадает на образец под углом 45° к его поверхности, генерируя характеристическое флуоресцентное излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором. Последний расположен под углом 90° по отношению к направлению первичного возбуждающего излучения.

Исследуемые образцы шиповника и почвы анализировались при энергии возбуждения 23 кэВ; время одного измерения 400 с. Измерения проводились по следующей схеме: три анализируемых образца, затем три стандартных образца, снова три анализируемых и т. д. Это исключало погрешности, связанные с цикличностью работы накопительного кольца. Определялись концентрации следующих элементов: К, Са, Мп, Fe, Zn, Sr, Cu, Br, Rb, Pb.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки правильности метода РФА-СИ рассчитывались концентрации исследуемых химических элементов в стандартных образцах В 215 Cabbage Leaf (листья капусты), NIST 1575 Pine Needles (иглы сосны) и NIST 1571 Orchard Leaves (листья фруктовых деревьев) относительно друг друга (табл. 1). Установлено, что рассчитанные концентрации исследуемых элементов попадают в доверительный интервал паспортных значений.

ТАБЛИЦА 1

Правильность результатов анализа

Элементы	$C_{st} \pm SD$ , мкг/г	$C \pm SD$ , мкг/г
К	$(2.7 \pm 1.5) \cdot 10^4$	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^4$
Са	$(4.7 \pm 2.6) \cdot 10^4$	$(4.8 \pm 0.2) \cdot 10^4$
Мп	21±3	20±1
Fe	$(23 \pm 3) \cdot 10$	$(24 \pm 5) \cdot 10$
Cu	2.8±1.0	2.3±0.8
Zn	17.5±1.75	21.4±2.8
Br	53.1*	69
Sr	169*	210
Pb	0.909±0.319	0.884±0.206
Rb	12.0*	11.4

*Примечания.* 1. Для всех элементов (кроме Rb) в качестве стандарта использован В 215 Cabbage Leaf; для Rb – NIST 1571 Orchard Leaves. 2.  $C_{st}$  – паспортная концентрация элемента в стандартном образце;  $C$  – рассчитанная концентрация элемента; SD – стандартное отклонение.

\*Опорные значения концентраций.

Сходимость результатов анализа оценивалась по восьми измерениям образца мякоти плодов шиповника (табл. 2). Относительное стандартное отклонение варьирует от 1 до 7 % для всех определяемых элементов. Для железа относительное стандартное отклонение составляет 15 %, что, по-видимому, объясняется его неравномерным распределением в образце. Пределы обнаружения с доверительной вероятностью 90 % рассчитывались по стандартным образцам В 215 Cabbage Leaf и NIST 1575 Pine Needles. Значения варьируют в зависимости

ТАБЛИЦА 2

Сходимость результатов анализа

Элементы	$C_{cp}$ ( $n = 8$ ), мкг/г	SD, мкг/г	$S_r$ , %
К	$1.6 \cdot 10^4$	$0.07 \cdot 10^4$	4
Са	$6.5 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^3$	5
Мп	12.0	0.2	2
Fe	20	3	15
Cu	3.0	0.1	3
Zn	9.7	0.2	2
Br	2.7	0.2	7
Rb	4.9	0.1	2
Sr	20.0	0.2	1

*Примечание.*  $C_{cp}$  – средняя концентрация химического элемента в образце; SD – стандартное отклонение;  $S_r$  – относительное стандартное отклонение.

ТАБЛИЦА 3

Пределы обнаружения ( $C_{\min}$ ) при энергии возбуждения 23.0 кэВ для международных стандартных образцов: NIST 1575 (Pine Needles), В 215 (Cabbage Leaf), мкг/г

Элементы	Cabbage Leaf		Pine Needles	
	$C_{st}$	$C_{\min}$	$C_{st}$	$C_{\min}$
К	$2.7 \cdot 10^4$	60	$3.7 \cdot 10^3$	15
Ca	$4.7 \cdot 10^4$	25	$1.1 \cdot 10^3$	10
Cr	1.2	0.8	26	2
Mn	21	1.4	680	1
Fe	230	2	200	1
Ni	0.37	0.1	3.5	0.5
Cu	2.8	0.85	3	0.47
Zn	18	0.7	н/а	–
As	0.58	0.3	н/а	–
Se	0.04	0.01	н/а	–
Br	53	4	9.0	1.3
Rb	н/а	–	11.7	0.2
Sr	170	0.23	48	0.15
Mo	24	0.7	н/а	–
Cd	0.22	0.06	н/а	–
Sb	н/а	–	0.2	0.08
Pb	0.91	0.9	10.8	2

Примечания. 1.  $C_{st}$  – паспортное значение концентрации элемента в стандартном образце. 2. н/а – не аттестовано.

ти от элемента и используемого стандартного образца (табл. 3).

Концентрации элементов в мякоти и семенах плодов шиповника приведены на рис. 1, 2. Видно, что более богатый комплекс микроэлементов формируется в мякоти плодов шиповника собачьего, произрастающего в г. Истаравшан (Таджикистан). Для этих образцов средние концентрации К, Са, Мп, Fe, Cu и Zn в плодах превышают их концентрации в плодах растений из других территорий. Возможно, это связано с высоким содержанием в почве биодоступных форм указанных элементов. В мякоти плодов растений, произрастающих возле автодороги (Новосибирск), концентрации эссенциальных элементов (Mn, Fe) в несколько раз ниже по сравнению с данными для других исследуемых территорий. В плодах шиповника, растущего у автодороги, обнаружены также достоверно более низкие концентрации Rb и Sr (см. рис. 1, б). О биологической роли Rb, Sr и Br известно крайне мало, хотя данные элементы присут-

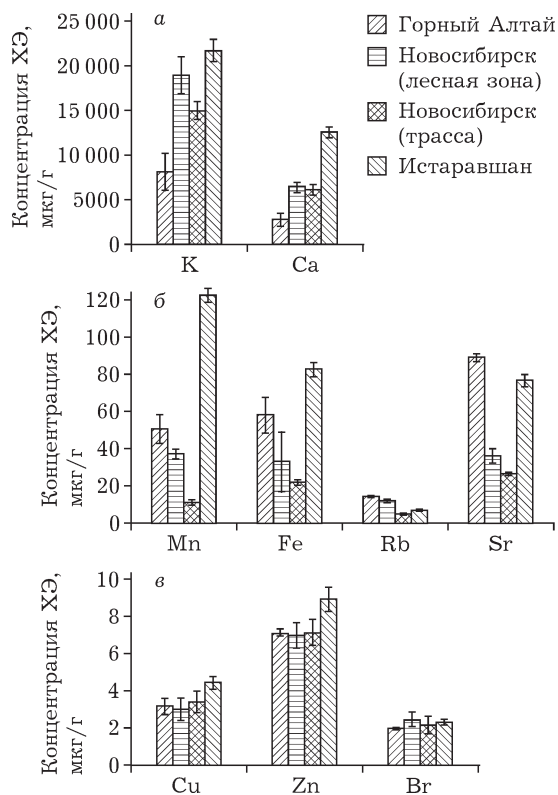


Рис. 1. Концентрации К, Са (а), Мп, Fe, Rb, Sr (б), Cu, Zn, Br (в) в мякоти плодов шиповника собачьего.

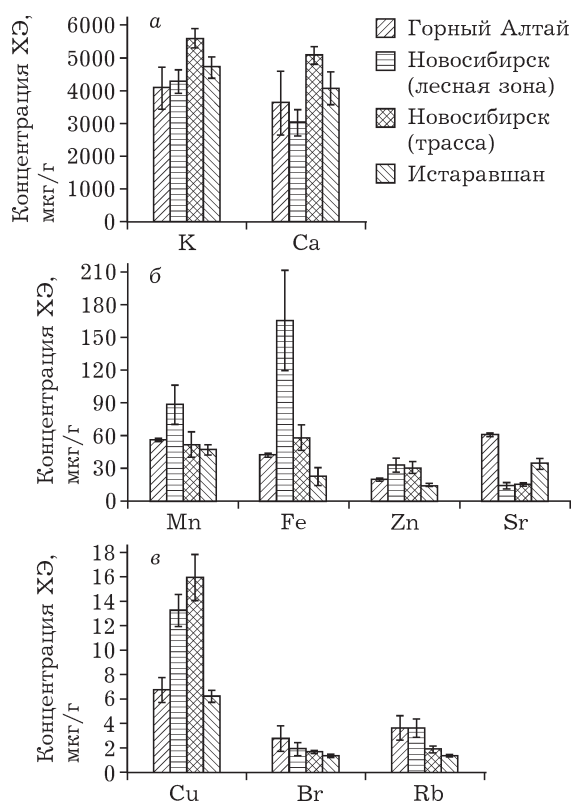


Рис. 2. Концентрации К, Са (а), Мп, Fe, Zn, Sr (б), Cu, Br, Rb (в) в семенах плодов шиповника собачьего.

ствуют во всех живых организмах. Данные по их концентрации помогут определить биохимические функции этих элементов и корректно использовать лекарственные растения в лечебной практике.

Интересно отметить, что в мякоти и семенах плодов шиповника собачьего со всех исследуемых территорий соотношение содержания Cu/Zn постоянно и равно 1 : 2 (см. рис. 1, в и 2, б, в).

По содержанию химических элементов семена (см. рис. 2) сильно отличаются от мякоти, и связано это с функциональными особенностями частей растений. Семена – источник питательных веществ для развивающегося растения. Максимальное содержание Mn и Fe установлено для семян растений, произрастающих в лесной зоне Новосибирска. Марганец и железо крайне важны в жизни растения и активно участвуют в процесса фотосинтеза [1, 18], поэтому для нормального развития зародыша необходимы их определенные концентрации в семенах.

На рис. 3 приведены данные по концентрации химических элементов в листьях растений, произрастающих на территории Новоси-

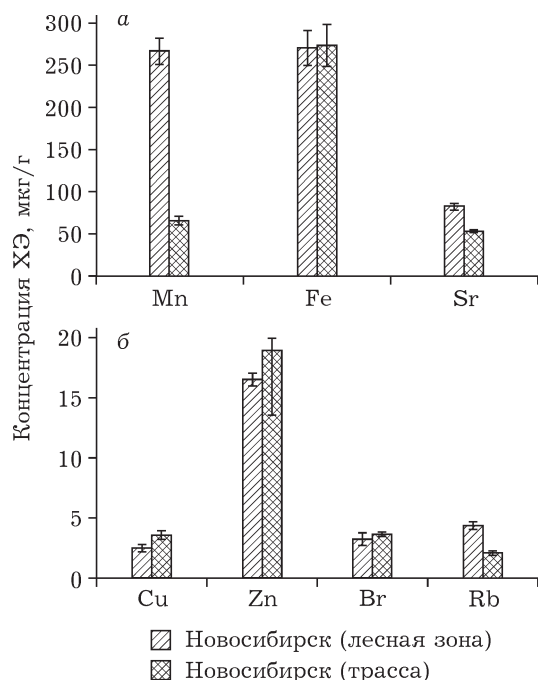


Рис. 3. Концентрации Mn, Fe, Sr (а), Cu, Zn, Br, Rb (б) в листьях шиповника собачьего.

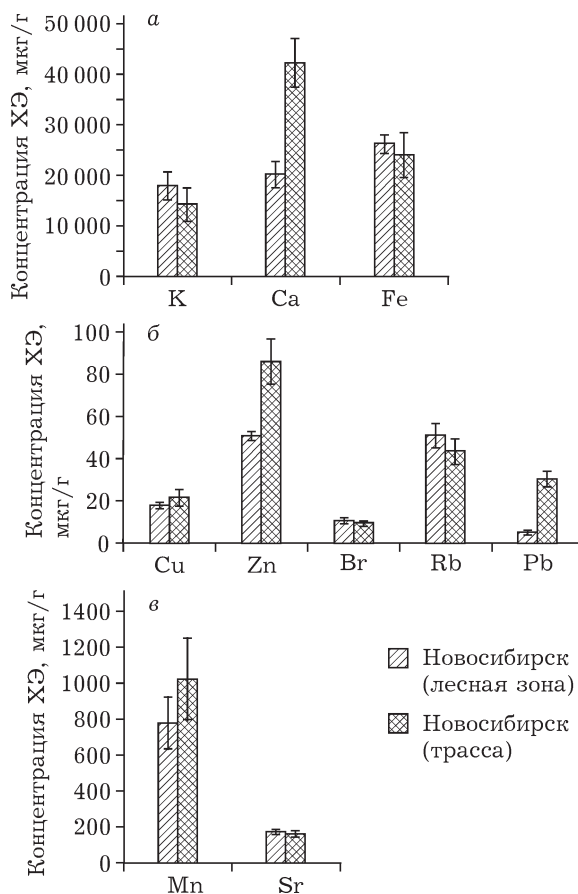


Рис. 4. Концентрации K, Ca, Fe (а), Cu, Zn, Br, Rb, Pb (б), Mn, Sr (в) в почве.

бирска в зонах с разной техногенной нагрузкой (лесная зона и зона возле автодороги). Видно, что в листьях шиповника, произрастающего в лесной зоне, концентрация Mn в 4 раза выше по сравнению с таковой в листьях шиповника, растущего у автодороги. Содержание остальных элементов либо не имеет достоверных отличий, либо отличается незначительно.

На рис. 4 представлен элементный состав почвы из лесной зоны и зоны возле автодороги (Новосибирск), на которых произрастали исследуемые растения. Видно, что содержание химических элементов в почве из лесной зоны и зоны возле автодороги не имеет достоверных различий по всем элементам, кроме свинца. Концентрация этого элемента в почве возле автодороги превышала таковую в почве лесной зоны в шесть раз. В то же время количество свинца в листьях, плодах и семенах шиповника, выросшего на почве с повышенной концентрацией свинца,

оказалось ниже предела обнаружения (0.9 мкг/г) и не превышало ПДК.

Таким образом, элементный состав исследованных плодов шиповника варьирует для разных элементов в зависимости от места отбора образца. Концентрации Mn, Fe и Sr для различных территорий отличаются в разы, а данные для K, Ca, Cu, Zn, Rb и Br не имеют подобных ярко выраженных отличий (см. рис. 1, 2).

Более низкие концентрации эссенциальных элементов (Mn, Fe) в плодах и листьях растений, произрастающих возле автодороги (Новосибирск), хорошо согласуются с данными [15, 16], где установлено снижение концентраций органических форм железа в придорожных почвах и ухудшение их плодородных качеств.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элементный анализ плодов шиповника выявил повышенные концентрации эссенциальных элементов (K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn) в плодах шиповника из г. Истаравшан (Таджикистан). Наибольшее содержание Mn и Fe – элементов, необходимых для последующего фотосинтеза развивающегося растения – характерно для семян растений из лесной зоны (Новосибирск). Обнаружено, что содержание Pb в листьях и плодах шиповника, произраставшего возле автомобильной дороги, не превышает ПДК и ниже предела обнаружения (0.9 мкг/г), несмотря на его повышенную концентрацию в почве. У растений, произраставших возле автомобильной дороги, концентрации эссенциальных элементов Mn, Fe в мякоти плодов и листьях в несколько раз ниже по сравнению с растениями из остальных исследуемых территорий.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП СЦСТИ и при финансовой поддержке Мин-общины России на станции элементного анализа в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ducic T., Polle A. // *Toxic Metals in Plants*. 2005. Vol. 17, No. 1. P. 103–112.
- 2 Leopoldini M., Russo N., Chiodo S., Toscano M. // *J. Agric. Food Chem.* 2006. Vol. 54. P. 6343–6351.
- 3 Vreugdenhil D., Aarts M. G. M., Koornneef M., Nelissen H., Ernst W. H. O. // *Plant, Cell and Environ.* 2004. Vol. 27, No. 7. P. 824–839.
- 4 Егорова Т. Л., Шихова Л. Н. // *Вестн. ОГУ*. 2008. Т. 92, № 10. С. 135–141.
- 5 Abou Arab A. A., Abou Donia M. A. // *J. Agric. Food Chem.* 2000. Vol. 48, No. 6. P. 2300–2304.
- 6 Levent A., Alp S., Ekin S., Karagoz S. // *Reviews in Anal. Chem.* 2010. Vol. 29, No. 1. P. 13–24.
- 7 Kalny P., Fijatek Z., Daszcuk A., Ostapczuk P. // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 381, No. 1–3. P. 99–104.
- 8 Özcan M. // *J. Med. Food*. 2002. Vol. 5, No. 3. P. 137–140.
- 9 Kazaz S., Baydar H., Erbas S. // *Czech J. Food Sci.* 2009. Vol. 27, No. 3. P. 178–184.
- 10 Arpadjan S., Celik G., Taskesen S., Gucer S. // *Food Chem. Toxicol.* 2008. Vol. 46, No. 8. P. 2871–2876.
- 11 Serife Tokalyoglu // *Food Chem.* 2012. Vol. 134(4). P. 2504–2508.
- 12 Queralt I., Ovejero M., Carvalho M. L., Marques A. F., Llabres J. M. // *X-Ray Spectrom.* 2005. No. 34. P. 213–217.
- 13 Desideri D. // *Microchem. J.* 2010. Vol. 95. P. 174–180.
- 14 Singare P., Lokhande R., Andhale M., Acharya R. // *World J. Sci., Technol. and Sust. Development.* 2010. Vol. 7, No. 2. P. 175–190.
- 15 Нахаев З. Н. // *Тр. лесоинженерного факультета ПетрГУ*. 2003. № 4. С. 84–86.
- 16 Юрченко В. А., Михайлова Л. С., Беспалова М. В. // *Вестн. Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та*. 2008. № 43. С. 29–33.
- 17 Брехова Л. И., Стахурлова Л. Д., Щеглов Д. И., Громовик А. И. Информационно-аналитическое обеспечение природоохранной деятельности в сельском хозяйстве. Учебно-методическое пособие для вузов. Воронеж: изд. Воронеж. гос. ун-та, 2009. С. 5.
- 18 Briat J., Curie C., Gaymard F. // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2007. Vol. 10, No. 3. P. 276–282.