



С.В. Панченко¹, С.Н. Соленникова³, Т.А. Горохова¹, Д.С. Круглов², В.Г. Корниевская¹,
Ю.И. Корниевский¹, Н.С. Фурса²

Масс-спектрометрическое определение химических элементов в корневищах с корнями четырех видов *Valeriana officinalis* L. s. l.

¹Запорожский государственный медицинский университет,

²Ярославская государственная медицинская академия,

³ГУЗ ЯО Детская поликлиника №3

Ключові слова: валеріана, мас-спектрометрія, макро- і мікроелементи.

Ключевые слова: валериана, масс-спектрометрия, макро- и микроэлементы.

Key words: valeriana, mass-spectroscopy, macro- and microelements.

У результаті мас-спектрометричного визначення елементного складу корневищ з корнями валеріани лікарської (*Valeriana officinalis* L. s. str.), в пагорбкової (*V. collina* Wallr.), в. бузинолистої (*V. sambucifolia* Mikan fil.) та в. Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.), зібраних у Запоріжжі, Смілі, у сільському районі (Іванівської обл.), у горах Кавказу і Карпат визначено 61 елемент, третину яких складають есенціальні й умовно есенціальні, накопичення окремих елементів зумовлене місцем збору зразків. Відзначено, що концентрація більшості елементів, у тому числі техногенних, у сировині з міських територій вища, ніж з сільської місцевості та особливо з гірських масивів.

В результаті мас-спектрометрического определения элементного состава корневищ с корнями валерианы аптечной (*Valeriana officinalis* L. s. str.), в. холмовой (*V. collina* Wallr.), в. бузинолистной (*V. sambucifolia* Mikan fil.) и в. Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.), собранных в Запорожье, Смеле, в сельской местности (Ивановская обл.), в горах Кавказа и Карпат определено наличие 61 элемента, третью часть которых составляли эссенциальные и условно эссенциальные, накопление отдельных элементов обусловлено местом сбора анализируемых образцов. Обнаружено, что концентрация большинства элементов, в том числе техногенных, в сырье из городских территорий выше, чем из сельской местности и особенно из горных массивов.

As a result of mass-spectrometric determination of elemental composition valerian rhizomes with roots of *Valeriana officinalis* L. s. Str., *V. collina* Wallr., *V. sambucifolia* Mikan fil. and *V. grossheimii* Worosch., collected in the cities Zaporozhye, Smela, in rural areas (Ivanovo region), in the Caucasus Mountains and the Carpathians, showed the presence of 61 elements, a third of whom were essential and conditionally essential ones, due to the accumulation of individual elements of a gathering place for the analyzed samples, it was found that the concentration of most elements in the including man-made, the raw material from urban areas is higher comparatively to rural areas, especially mountain ranges.

На протязенні длительного времени изучаются органические вещества *Valeriana officinalis* L. s. l., что обусловлено возможностью их применения не только в медицине, но и для таксономии [1–6]. Начиная с первой половины XIX века, Линнеевский таксон *V. officinalis* подвергался исключительно интенсивному дроблению. В настоящее время его рассматривают как сложный комплекс из 9 близкородственных видов, классификация которых в таксономическом аспекте крайне трудная [5]. Вместе с тем, их элементный состав, как и других видов рода, не изучен. Валерианы различаются хромосомными числами, величиной замыкающих клеток устьиц и пыльцевых зерен. Так, в. аптечная – диплоидный вид ($2n=14$), средняя длина замыкающих клеток устьиц равна $29,16\pm 0,52$ мкм, средний максимальный диаметр пыльцевых зерен – $47,62\pm 0,89$ мкм; в. холмовая – тетраплоид ($2n=28$), средняя длина замыкающих клеток устьиц равна $28,30\pm 1,32$ мкм, средний максимальный диаметр пыльцевых зерен – $50,58\pm 1,43$ мкм; в. бузинолистная – октаплоид ($2n=56$), средняя длина замыкающих клеток устьиц составляет $34,19\pm 1,09$ мкм, средний

максимальный диаметр пыльцевых зерен – $60,86\pm 2,04$ мкм; в. Гроссгейма – гексаплоид ($2n=42$), у которого средняя длина замыкающих клеток устьиц в пределах $35,58\pm 1,12$ мкм, средний максимальный диаметр пыльцевых зерен – $62,10\pm 1,18$ мкм [5].

Цель работы

Масс-спектрометрическое определение элементного состава официального сырья 4 видов из цикла *V. officinalis* L. s.

Материалы и методы исследования

В местах естественного произрастания для исследования заготовлены корневища с корнями следующих видов из цикла *V. officinalis* L. s. l.: на правом берегу Днепра в г. Запорожье и на обочине бывшего колхозного поля, на опушке леса в д. Мясниково Тейковского района Ивановской обл. валерианы аптечной (*V. officinalis* L. s. str.), на верху склона Канцеровской балки в Запорожской обл. и в окрестностях г. Смела Черкасской обл. в. холмовой (*V. collina* Wallr.), в Закарпатье в. бузинолистной (*V. sambucifolia* Mikan fil.) и на горе Цхра-Цкаро в окрестностях п. Бакуриани в Грузии в. Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.). Это кистекорневые растениями со столонами

(в. холмовая и в. бузинолистная) или без них (в. аптечная и в. Гроссгейма), у которых соцветие – плейотирс разной степени разветвленности и плод – аггедула неодинаковой опушенности. Масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора ELAN-DRC-е проведено определение элементного состава заготовленных образцов валерианы [7]. Для контроля точности определений применяли метод добавок. Цель пробоподготовки состоит в переведении пробы в растворенную форму, удобную для ввода в спектрометр. Переведение в раствор достигается обработкой проб концентрированной азотной кислотой при открытом и автоклавном разложении.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью компьютерной программы Statistika 6.0 AXXR712D833214FAN5.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований обобщены в *таблице 1*. При этом выявлен 61 элемент, из которых 7 макро- (Al, Ca, K, Mg, Na, P, Si), 53 микро- и ультрамикроэлемента (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ce, Cd, Co, Cs, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Максимум большинства (36) из них (Ca, Mg, Be, V, Bi, W, Gd, Ga, Ge, Ho, Dy, Eu, Fe, Y, I, Co, La, Li, Lu, As, Nd, Nb, Sn, Pr, Hg, Sm, Pb, Tl, Tb, Th, Tm, U, Cs, Ce, Zr, Zn) определен в запорожском образце валерианы аптечной, затем (8) в запорожском образце валерианы холмовой (Al, Hf, Yb, Ni, Se, Sr, Sb, Cr), 6 (K, P, B, Mn, Rb, Zn) – черкасском, 5 (Na, Au, Cd, Mo, Ta) – закавказском и 1 (Ca) – грузинском образцах. При анализе минимальных значений все оказалось наоборот. Больше всего (27) их содержалось в грузинском (Si, Be, Br, Gd, Hf, Ge, Ho, Dy,

Таблица 1

Элементный состав корневищ с корнями валерианы лекарственной

Элементы	Valeriana					
	officinalis L. s. str.		collina Wallr.		grosheimii Worosch.	sambucifolia Mikan.
	г. Запорожье	д. Теньково	г. Смела	Канцеровская балка	г. Бакуриани	Закарпатье
Макроэлементы, мкг/г, M±m						
Алюминий (Al)	3474,0±30	2506,0±25	880,0±8	3899,0±35	992,0±10	602,0±6
Калий (K)	18919,0±190	14124,0±140	21200,0±201	19380,0±192	17268,0±165	15322,0±152
Кальций (Ca)	6659,0±650	4404,0±440	5608,0±570	5688,0±568	4574,0±558	4294,0±545
Кремний (Si)	21149,0±320	33934,0±325	1240,0±89	12519,0±250	345,0±26	580,0±35
Магний (Mg)	2160,0±432	1562,0±312	1862,0±372	1565,0±313	1985,0±397	1393,0±278
Натрий (Na)	739,0±74	541,0±55	148,0±15	390,0±40	344,0±35	2006,0±120
Фосфор (P)	2121,0±210	2639,0±260	3080,0±301	2177,0±212	2356,0±215	980,0±95
Микро- и ультрамикроэлементы, мкг/г, M±m						
Барий (Ba)	77,4000±7,2	92,0000±8,5	87,2000±8,2	51,0000±4,8	18,0000±1,5	10,8000±0,9
Бериллий (Be)	0,1400±0,01	0,0820±0,007	0,0430±0,003	0,0850±0,006	0,0200±0,001	0,0410±0,003
Бор (B)	21,9000±2,0	20,7000±1,8	27,4000±2,5	23,0000±2,1	24,8000±2,2	16,0000±1,3
Бром (Br)	8,2000±0,7	11,9000±1,0	7,2600±0,6	2,2600±0,2	1,7300±0,1	1,8600±0,1
Ванадий (V)	7,6200±0,7	4,1600±0,4	1,7400±0,1	6,0000±0,6	1,5000±0,1	1,2000±0,1
Висмут (Bi)	0,0440±0,004	0,0099±0,001	0,0073±0,001	0,0190±0,002	0,0110±0,001	0,0083±0,001
Вольфрам (W)	0,2230±0,02	0,0810±0,008	0,0270±0,002	0,1300±0,01	0,0800±0,008	0,0940±0,01
Гадолиний (Gd)	0,4600±0,03	0,1700±0,01	0,0830±0,006	0,2900±0,02	0,0480±0,003	0,0640±0,005
Галлий (Ga)	1,2200±0,1	1,0200±0,1	0,2900±0,02	1,0000±0,1	0,2800±0,02	0,1500±0,01
Гафний (Hf)	0,3900±0,04	0,3100±0,03	0,0690±0,007	8,1600±0,4	0,0120±0,001	0,0160±0,001
Германий (Ge)	0,2000±0,02	0,1300±0,01	0,0660±0,005	0,1000±0,01	0,0120±0,005	0,0160±0,002
Гольмий (Ho)	0,0680±0,006	0,0310±0,003	0,0120±0,001	0,0460±0,003	0,0059±0,0006	0,0098±0,001
Диспрозий (Dy)	0,3700±0,04	0,1100±0,01	0,0640±0,005	0,2500±0,02	0,0290±0,003	0,0510±0,004
Европий (Eu)	0,0900±0,009	0,0360±0,003	0,0170±0,001	0,0640±0,005	0,0100±0,001	0,0150±0,002
Железо (Fe)	2291,0000±105	1017,0000±51	544,0000±26	2023,0000±99	555,0000±24	391,0000±20
Золото (Au)	< 0,0001	< 0,0001	0,0017±0,0002	< 0,0001	0,0002±0,0001	0,0047±0,0003
Иттербий (Yb)	0,2100±0,02	0,0890±0,008	0,0330±0,003	1,3000±0,1	0,0110±0,001	0,0210±0,002
Иттрий (Y)	1,7300±0,1	0,7200±0,07	0,3200±0,03	1,2200±0,1	0,1600±0,02	0,3000±0,03
Йод (I)	1,6400±0,14	0,1000±0,01	0,1100±0,01	0,3990±0,04	0,300±0,03	0,1500±0,01
Кадмий (Cd)	0,1200±0,01	0,1800±0,015	0,1100±0,012	0,0600±0,001	0,0660±0,001	0,4600±0,04
Кобальт (Co)	1,4100±0,09	0,7900±0,05	0,4200±0,03	0,9200±0,08	0,6700±0,06	0,3100±0,03
Лантан (La)	2,3400±0,21	1,0100±0,1	0,4800±0,04	1,5500±0,12	0,2600±0,021	0,2700±0,022
Литий (Li)	2,8600±0,2	1,5600±0,1	0,5300±0,05	2,6000±0,2	0,5900±0,06	0,8400±0,08
Лютеций (Lu)	0,0310±0,003	0,0180±0,001	0,0055±0,0005	0,0190±0,002	0,0043±0,003	0,0035±0,002
Марганец (Mn)	85,8000±6,5	65,2000±4,5	95,1000±7,5	49,0000±2,9	25,2000±0,9	18,0000±0,3
Медь (Cu)	8,0900±0,08	14,0000±0,13	6,7800±0,06	7,6700±0,07	21,9000±0,2	17,4000±0,12

Продолжение таблицы 1

Молибден (Mo)	0,7400±0,07	0,4900±0,04	0,1300±0,01	1,6900±0,14	1,1100±0,11	1,8800±0,13
Мышьяк (As)	5,1400±0,5	< 0,0005	< 0,0005	4,0200±0,4	< 0,0005	< 0,0005
Неодим (Nd)	2,1300±0,2	0,7200±0,07	0,3900±0,04	1,5100±0,15	0,2300±0,02	0,2900±0,03
Никель (Ni)	4,5500±0,5	2,8600±0,3	2,5700±0,2	4,7100±0,5	1,3200±0,1	2,0100±0,2
Ниобий (Nb)	1,1000±0,11	0,9500±0,09	0,2100±0,02	0,6300±0,05	0,0830±0,07	0,0690±0,06
Олово (Sn)	0,2800±0,03	0,2000±0,02	0,0870±0,008	0,1800±0,01	0,0550±0,005	0,1000±0,01
Празеодим (Pr)	0,5800±0,06	0,2000±0,02	0,1200±0,01	0,3900±0,03	0,0580±0,005	0,0690±0,007
Ртуть (Hg)	0,1600±0,02	0,0043±0,0004	0,0120±0,001	0,0007±0,0005	0,0160±0,001	0,0046±0,0005
Рубидий (Rb)	12,7000±1,2	14,0000±1,4	26,8000±2,6	8,3900±0,8	13,7000±1,3	15,7000±1,5
Самарий (Sm)	0,4600±0,04	0,1900±0,02	0,1000±0,01	0,3100±0,03	0,0520±0,005	0,0560±0,006
Свинец (Pb)	5,7900±0,6	1,4400±0,15	1,0500±0,1	3,2200±0,31	0,8300±0,08	0,4900±0,05
Селен (Se)	0,2200±0,02	0,0990±0,001	< 0,0005	0,3100±0,03	0,0580±0,005	0,4200±0,03
Серебро (Ag)	0,0560±0,006	0,1000±0,01	0,0280±0,003	0,0250±0,0027	0,0220±0,002	0,0260±0,003
Стронций (Sr)	46,7000±3,2	20,8000±1,8	18,4000±1,1	52,0000±4,3	46,3000±2,3	49,4000±2,6
Сурьма (Sb)	0,0740±0,007	0,0360±0,003	0,0340±0,003	0,0790±0,007	0,0190±0,001	0,0450±0,003
Талий (Tl)	0,2300±0,02	0,0500±0,005	0,0570±0,006	0,0460±0,005	0,0530±0,005	0,0051±0,0005
Тантал (Ta)	0,0810±0,008	0,0490±0,004	0,0100±0,001	0,0480±0,004	0,0057±0,0005	0,1200±0,01
Тербий (Tb)	0,6800±0,06	0,0260±0,002	0,0110±0,001	0,0420±0,003	0,0068±0,0006	0,0088±0,0007
Титан (Ti)	322,0000±30	327,0000±31	78,5000±8	208,0000±19	31,8000±3,1	22,3000±2,1
Торий (Th)	0,6600±0,06	0,2600±0,02	0,1400±0,01	0,4800±0,04	0,1000±0,01	0,0700±0,008
Тулий (Tm)	0,0330±0,002	0,0160±0,001	0,0063±0,0006	0,0190±0,001	0,0022±0,0002	0,0035±0,0003
Уран (U)	0,1900±0,02	0,1000±0,01	0,0300±0,003	0,1000±0,01	0,0210±0,002	0,0750±0,006
Хром (Cr)	7,6500±0,5	4,0700±0,3	2,0800±0,1	12,3000±1,1	3,8100±0,4	5,2400±0,5
Цезий (Cs)	0,3800±0,03	0,1500±0,01	0,0710±0,007	0,2700±0,02	0,1200±0,01	0,0680±0,006
Церий (Ce)	4,7600±0,3	2,2800±0,2	1,1000±0,1	3,2000±0,3	0,5300±0,05	0,5400±0,05
Цинк (Zn)	43,2000±4,1	29,5000±2,5	62,2000±6,1	21,8000±1,8	16,1000±1,3	26,4000±2,2
Цирконий (Zr)	14,2000±1,2	13,2000±1,1	2,9500±0,2	7,7800±0,7	0,6800±0,06	0,7300±0,07
Эрбий (Er)	0,2000±0,02	0,1000±0,01	0,0360±0,003	0,1200±0,01	0,0130±0,001	0,0240±0,002

Eu, Yb, Y, La, As, Nd, Ni, Sn, Pr, Sm, Ag, Sb, Ta, Tb, Tm, U, Ce, Zn, Er) и (19) в закарпатском (Al, Ca, Mg, P, Ba, B, V, Ga, Fe, Co, Lu, Mn, As, Nb, Pb, Tl, Ti, Th, Cs) образцах. После выявления максимумов и минимумов накопления отдельных элементов проанализировали вторые после них значения. При этом оказалось, что больше всего (28) вторых значений после максимальных содержалось в запорожском образце валерианы холмовой (Be, V, Bi, W, Gd, Ho, Dy, Eu, Fe, Y, I, Co, La, Li, Lu, Mo, As, Nd, Pr, Sm, Pb, Tb, Th, Tm, U, Cs, Ce, Er) и (14) в запорожском образце в. аптечной (Al, Na, Br, Hf, Yb, Mn, Ni, Se, Ag, Sb, Ta, Ti, Cr, Zn). Вторых значений после минимальных отмечено больше всего (23) в закарпатском образце (K, Si, Be, Br, Bi, Gd, Hf, Ge, Ho, Dy, Eu, Yb, Y, La, Nd, Ni, Pr, Sm, Tm, U, Ce, Zn, Er).

Из результатов исследований следует, что максимальные и вторые после них значения большинства анализируемых элементов содержались в запорожских образцах (в. аптечная, в. холмовая), а минимальные – в кавказском (в. Гроссгейма) и закарпатском (в. бузинолистная) образцах.

В экологическом отношении кадмием наиболее за-

грязнена в. бузинолистная, мышьяком, ртутью, свинцом – в. аптечная и в. холмовая, что обусловлено, возможно, не столько видовой принадлежностью образца, сколько местом его сбора, в частности, в Запорожье, крупном промышленном центре, и его окрестностях, что ранее отмечали для культивируемой валерианы [5].

Выводы

В результате масс-спектрометрического определения элементного состава корневищ с корнями валерианы аптечной (*Valeriana officinalis* L. s. str.), в. холмовой (*V. collina* Wallr.), в. бузинолистной (*V. sambucifolia* Mikan. fil.) и в. Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.), собранных в Запорожье, Смеле, в сельской местности (Ивановская обл.), в горах Кавказа и Карпат, отмечено наличие 61 элемента, третью часть которых составляли эссенциальные и условно эссенциальные.

Установлено, что накопление отдельных элементов обусловлено местом сбора анализируемого образца.

Обнаружено, что концентрации большинства элементов, в том числе техногенных, в сырье из городских территорий выше, чем из сельской местности и особенно из горных массивов.

Список литературы

1. Валериана в фитотерапии / Н.С. Фурса, А.А. Зотов, С.Е. Дмитрук, С.Н. Фурса. – Томск: Изд-во НТЛ, 1998. – 212 с.
2. Валериана и болезни сердечно-сосудистой системы / Н.С. Фурса, А.А. Каракин, С.Н. Соленникова – Ярославль: Траст, 2006. – 564 с.
3. Валерианотерапия нервно-психических болезней / Н.С. Фурса, Е.А. Григорьева, С.Н. Соленникова и др. – Запорожье: Изд-во «ИВЦ с/х», 2000. – 348 с.
4. Ворошилов В.Н. Лекарственная валериана / Ворошилов В.Н. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 160 с.
5. Горбунов Ю.Н. Валерианы флоры России и сопредельных государств / Горбунов Ю.Н. – М.: Наука, 2002. – 208 с.
6. Изучение элементного состава корневищ с корнями культивируемой в Воронежской области валерианы в сравнении с образцами сырья из других мест выращивания / Н.С. Фурса, Д.С. Круглов, П.Ю. Шкроботько и др. // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия. Химия, биология, фармация. – 2010. – №2. – С. 158–163.
7. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: Методические указания (МУК 4.1.1483-03). – М.: ФЦ ГСЭН МЗ РФ, 2003. – 36 с.

Сведения об авторах:

Панченко С. В., ст. лаборант каф. фармакогнозии, фармакологии и ботаники ЗГМУ.

Соленникова С.Н., врач ГУЗ ЯО Детской поликлиники №3.

Горохова Т.А., доцент каф. фармакогнозии и фармацевтической технологии ЯГМА.

Круглов Д.С., ст. преподаватель каф. фармакогнозии и фармацевтической технологии ЯГМА.

Корниевская В.Г., доцент курса ботаники ЗГМУ.

Корниевский Ю.И., доцент, зав. курсом ботаники ЗГМУ.

Фурса Н.С., д. фарм. н., профессор, зав. каф. фармакогнозии и фармацевтической технологии ЯГМА.

Надійшла в редакцію 11.06.2012 р.