

УДК 577.118:582.794.1

<https://doi.org/10.24959/ubphj.20.270>

С. В. Колісник, У. А. Умаров, О. В. Гришина*, Ю. С. Колісник, О. О. Алтухов

*Національний фармацевтичний університет, Україна***Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс**«Інститут монокристалів»» НАН України, Україна*

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ АНИСУ ЗВИЧАЙНОГО

Актуальність. У медицині широко використовується анісова ефірна олія, і тому хімічні дослідження анісу звичайного здебільшого присвячені встановленню складу компонентів саме ефірної олії плодів, але надземна частина рослини, зокрема її елементний склад вивчені недостатньо.

Мета роботи – дослідження елементного складу трави та плодів анісу звичайного.

Матеріали та методи. Для аналізу використовували траву та плоди анісу звичайного, заготовлені влітку 2019 року в м. Харкові. Дослідження проводили методом атомно-емісійної спектроскопії. Дугу змінного струму одержували за допомогою генератора ИВС-28. Для одержання спектра використовували дифракційний спектрограф ДФС-8.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що якісний елементний склад трави і плодів анісу звичайного однаковий. В обох видах сировини міститься по 19 елементів. Їх розподіл по кількості свідчить, що домінуючими є К, Са, Na, Mg, Si, P. Вміст токсичних елементів не перевищує гранично допустимих концентрацій.

Висновки. Методом атомно-емісійної спектроскопії досліджено елементний склад трави та плодів анісу звичайного. Проведене дослідження дозволяє оцінити траву анісу звичайного як перспективне джерело для одержання фітопрепаратів на його основі.

Ключові слова: аніс звичайний; елементний склад; атомно-емісійна спектроскопія

S. Kolisnyk, U. Umarov, O. Hryshyna*, Yu. Kolisnyk, O. Altukhov*National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine***National Academy of Sciences of Ukraine state scientific institution "Institute for single crystals", Ukraine*

The investigation of Pimpinella anisum elemental composition

Topicality. In medicine, anise oil is widely used and chemical studies of Pimpinella anisum are mainly devoted to establishing the composition of the components of the essential oil obtained from fruits; the aerial part of the plant and, in particular, its elemental composition are not well studied.

Aim. The aim of the work is to study the elemental composition of grass and fruits of Pimpinella anisum.

Materials and methods. For analysis, we used grass and fruits of Pimpinella anisum harvested in the summer of 2019 in Kharkov. The study has been carried out by atomic emission spectrometry. An alternating current arc has been obtained using an SES-28 generator. To obtain the spectrum, a DFS-8 diffraction spectrograph used.

Results and discussion. It has been established that the qualitative elemental composition of grass and fruits of Pimpinella anisum is the same. Both types of raw materials contain 19 elements. Their distribution by quantity shows that K, Ca, Na, Mg, Si, P are dominant. The content of toxic elements does not exceed the limit-permissible concentrations.

Conclusions. By atomic emission spectrometry, the elemental composition of the Pimpinella anisum grass and fruits has been established. The study allows us to evaluate the Pimpinella anisum grass as a perspective source for phyto-preparations based on it.

Key words: Pimpinella anisum; elemental composition; atomic emission spectrometry

С. В. Колесник, У. А. Умаров, Е. В. Гришина*, Ю. С. Колесник, А. А. Алтухов*Національний фармацевтичний університет, Україна***ГНУ «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»» НАН України, Україна*

Исследование элементного состава аниса обыкновенного

Актуальность. В медицине широко используется анисовое масло, и поэтому химические исследования аниса обыкновенного в основном посвящены установлению состава компонентов именно эфирного масла, получаемого из плодов; надземная же часть растения и в частности ее элементный состав изучены недостаточно.

Цель работы – исследование элементного состава травы и плодов аниса обыкновенного.

Материалы и методы. Для анализа использованы трава и плоды аниса обыкновенного, заготовленные летом 2019 года в г. Харькове. Исследование проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Дугу переменного тока получали с использованием генератора ИВС-28. Для получения спектра использовали дифракционный спектрограф ДФС-8.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что качественный элементный состав травы и плодов аниса обыкновенного одинаков. Оба вида сырья содержат по 19 элементов. Их распределение по количеству показывает, что доминирующими являются К, Са, Na, Mg, Si, P. Содержание токсичных элементов не превышает гранично допустимых концентраций.

Выводы. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлен элементный состав травы и плодов аниса обыкновенного. Проведенное исследование позволяет оценить траву аниса обыкновенного как перспективного источника для получения фитопрепаратив на его основе.

Ключевые слова: анис обыкновенный; элементный состав; атомно-эмиссионная спектроскопия

ВСТУП

Основними елементами, з яких будується жива речовина, є Н, С, N, O та S. Їх концентрації сягають г/кг. аромінерали Na, Mg, P, Cl, K і Ca, що слугують структурними елементами клітин, мають концентрацію порядку г/кг. Решта елементів Періодичної системи, що містяться в концентрації мг/кг або мкг/кг, називаються слідовими. Деякі зі слідових елементів є життєво необхідними для функціонування живих систем. Натомість для кожного з них існує рівень концентрації, що відповідає адекватному впливу на живу систему і кожен елемент, навіть життєво необхідний, може бути потенційно токсичним при концентраціях, що перевищують рівень адекватного впливу. Залежність біологічної функції слідового елемента в живій системі від його концентрації в їжі або середовищі схематично показана на відомій діаграмі Бертрана [1, 2].

На теперішній час для елементного аналізу біологічних, рослинних і екологічних зразків поряд з класичними методами аналітичної хімії (гравиметрією, титриметрією, полярографією) використовуються інструментальні методи, визнані найбільш чутливими. Нейтронно-активаційний аналіз (англ. NAA), що почав розвиватись у 30-х роках минулого століття, дозволяє визначати більше 70 елементів. Цей нерушійний аналіз за відсутності або мінімальної підготовки з можливістю одночасного визначення великої кількості елементів з доброю точністю $\pm(10-15)$ % при вмісті порядку 10^{-6} г навіть попри такі недоліки, як необхідність застосування ядерних реакторів і проблеми, пов'язані зі зберіганням і утилізацією відходів, залишається референтним аналітичним методом [3-5]. Атомно-абсорбційна спектрометрія (англ. AAS) – розповсюджений в аналітичній хімії інструментальний метод, який застосовується для кількісного аналізу з дуже низькими межами визначення і високою чутливістю ($10^{-4}-10^{-9}$ мас. %) більш ніж 70 елементів, в тому числі і не металів [6-8]. Атомно-емісійна спектрометрія (англ. AES) – один з найстаріших методів елементного аналізу, що використовується для якісного і кількісного аналізу в широкому інтервалі концентрацій. З початку 1960-х років почали широко застосовуватись нові джерела випромінювання, такі як плазма. Метод атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (англ. ICP-AES) у порівнянні з методом AAS має низку принципів переваг, у першу чергу, експресність при аналізі в одній пробі вмісту декількох елементів і більш високу відтворюваність аналітичних результатів [9, 10]. Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (англ. ICP-MS) – різновид мас-спектрометрії, що забезпечує одержання дуже низької межі визначення для більшості елементів на рівні $10^{-3}-10^{-2}$ мкг/мл ($10^{-9}-10^{-10}$ % в розчині), що на 1-3 порядки менше, ніж у методі ICP-AES [11, 12]. Атомно-флуоресцентна спектроскопія, як і AES відноситься до емісійних методів. Аналітичним сигналом тут слугує інтенсивність випромінювання в УФ-і видимій області спектра. Головні переваги методу –

висока селективність (найвища серед методів оптичної атомної спектроскопії) і висока чутливість, яку можна порівнювати з такою у методів AAS та ICP. Використовується для визначення приблизно 40 елементів з чутливістю від 1 % до $10^{-5}-10^{-6}$ % маси. Метод рентгенофлуоресцентної спектрометрії (англ. XRF), заснований на аналізі спектра випромінювання, що виникає після опромінення зразка потоком електронів або жорстким рентгенівським випромінюванням, дозволяє надійно проводити якісний аналіз, а також з точністю до 30% – кількісний аналіз. За наявності необхідного джерела випромінювання можливе визначення вмісту практично всіх хімічних елементів без додаткової пробопідготовки [13].

Аніс звичайний (*Pimpinella anisum*), що відноситься до родини селерових (Ariaceae), – однорічна рослина, батьківщиною якої вважається Мала Азія. Культивується в Україні, багатьох країнах Південної Європи, Малій Азії, Південній і Центральній Америці.

В медицині широко використовується ефірна олія (входить до складу нашатирно-анісових крапель, препарату «Мукоплант», льодяників від кашлю та ін.). У багатьох країнах плоди застосовуються для лікування різних захворювань, і їх зазвичай рекомендують як антисептичний, антимікробний, аперитивний, спазмолітичний, відхаркувальний, галактогенний, протизапальний та сечогінний засіб.

Хімічні дослідження анісу звичайного здебільшого присвячені встановленню складу компонентів ефірної олії плодів, в той час як надземна частина рослини, зокрема її елементний склад вивчено недостатньо.

Метою даної роботи стало дослідження елементного складу трави і плодів анісу звичайного.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для аналізу використовували траву та плоди анісу звичайного, заготовлені влітку 2019 року в м. Харкові. Вивчення якісного складу і кількісного вмісту елементів у сировині проводили за одним з рекомендованих ДФУ для зазначених цілей методів – атомно-емісійною спектрометрією [14]. Експеримент був проведений у відділі аналітичної хімії функціональних матеріалів та об'єктів навколишнього середовища ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України.

Досліджувані зразки випаровували з кратерів спект-ральних графітових електродів ОСЧ 7-3. Дугу змінного струму одержували за допомогою генератора ИВС-28. Для одержання і фотографування спектра використовували дифракційний спектрограф ДФС-8, фотопластинки ПФС-02. Встановлювали наступні умови експерименту: сила струму дуги – 16 А, частота підпалювальних імпульсів – 100 розрядів на секунду, фаза експозиції – 60 секунд, фаза підпалювання – 60 °С, аналітичний проміжок – 2 мм, ширина щілини спектрографа – 0,015 мм. Основою для градуювальних зразків слугувала суміш оксидів і солей металів, що відповідає складу різотрав'я. Серію градуювальних зразків з добавками визначуваних елементів $1-1 \cdot 10^{-3}$ мас. %

Таблиця

ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ТРАВИ ТА ПЛОДІВ АНІСУ ЗВИЧАЙНОГО

Елемент	Вміст елементу, мг/100 г	
	трава	плоди
K	2400	2050
Ca	690	530
Na	215	100
Mg	215	305
Si	105	265
P	52	265
Al	21	38
Fe	6	34
Sr	5.1	1.5
Zn	2.4	5.3
Mn	1.5	2.3
Cu	0.21	0.76
Mo	0.069	0.038
Ni	0.043	0.076
Pb	<0.03	<0.03
Co	<0.03	<0.03
Cd	<0.01	<0.01
Hg	<0.01	<0.01
As	<0.01	<0.01

готували шляхом ретельного перемішування основи і оксидів визначуваних елементів. Спектри фотографували в області 240-350 нм. Градувальні графіки будували у координатах: середнє значення різниці почорніння лінії та фону – логарифм вмісту елементу в градувальних зразках. За графіками знаходили вміст елементу в золі та розраховували його кількісний вміст у досліджуваній сировині.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Фронтасьева, М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни / М. В. Фронтасьева // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2011. – Т. 42, Вып. 2. – С. 636–716.
2. Mertz, W. The essential trace elements / W. Mertz // Sci. – 1981. – Vol. 213. – P. 1332–1338. <https://doi.org/10.1126/science.7022654>
3. Минеральный состав некоторых видов семейства Polygonaceae флоры Сибири / Е. А. Лукша, И. Н. Корнеева, И. А. Савченко и др. // Растительный мир Азиатской России. – 2018. – № 3 (31). – С. 102–106.
4. Characterization of trace elements in medicinal herbs by instrumental neutron activation analysis / I. O. Abugassa, A. T. Bashir, K. Doubaliet et al. // J. of Radioanalytical and Nuclear Chem. – 2008. – Vol. 278, № 3.–P. 559–563. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-1005-z>
5. Analysis of some Indian medicinal herbs by INAA / A. N. Garg, A. Kumar, A. G. C. Nair et al. // J. of Radioanalytical and Nuclear Chem. – 2007. – Vol. 271, № 3. – P. 611–619. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0316-9>
6. Determination of selected microelements in polish herbs and their infusions / P. Kalny, Z. Fijałek, A. Daszczyk et al. //Sci. of the Total Environment. – 2007. – Vol. 381. –P. 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.026>
7. Chizzola, R. Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria / R. Chizzola, H. Michitsch, C. Franz // Eur. Food Res. and Technol. – 2003. – Vol. 216 (5). – P. 407–411. <https://doi.org/10.1007/s00217-003-0675-6>
8. Исследование микроэлементного состава растительного сырья мальвы лесной в процессе получения сухого экстракта и гранул на его основе / М. М. Астраханова, Л. В. Зрелова, В. Ф. Охотникова и др. // Вопросы биол., мед. и фармац. химии. – 2015. – № 10. – С. 14–16.
9. Дин, Дж. Индуктивно-связанная плазма. Практическое руководство / Дж. Дин. – М.: Профессия, 2017. – 200 с.
10. Determination of certain micro and macroelements in plant stimulants and their infusions / J. Malik, J. Szakova, O. Drabek et al. // Food Chem. – 2008. – Vol. 111 (2). – P. 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.009>
11. Музгин, В. Н. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии / В. Н. Музгин, Н. Н. Емельянова, А. А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 1998. – № 3-4. – С. 3–25.
12. Raman, P. Evaluation of metal and microbial contamination in botanical supplements / P. Raman, L. C. Patino, M. G. Nair // J. of Agricultural and Food Chem. – 2004. – Vol. 52 (26). – P. 7822–7827. <https://doi.org/10.1021/jf049150+>
13. Haswell, S. J. Multivariate data visualization methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total-reflection X-ray fluorescence analysis / S. J. Haswell, A. D. Walmsley // J. of Analytical Atomic Spectrometry. – 1998. – Vol. 13 (2). – P. 131–134. <https://doi.org/10.1039/a705317g>
14. Державна фармакопея України : в 3-х т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-ге вид. – Х.: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження елементного складу трави та плодів анісу звичайного наведені в таблиці.

Як видно з представлених даних, якісний елементний склад для трави і плодів анісу звичайного однаковий. В обох видах досліджуваної сировини міститься по 19 макро-, мікро- та ультрамікроелементів. Розподіл елементів по кількості свідчить, що домінуючими є К, Са, Na, Mg, Si, Р. Вміст калію (2400 мг/100 г), кальцію (690 мг/100 г) і натрію (215 мг/100 г) в траві дещо вищий, ніж у плодах (2050, 530, 100 мг/100 г, відповідно), але в той же час магній, силіцій та фосфор дещо в більшій кількості знаходяться в плодах. Така ж залежність спостерігається для Al, Fe, Zn, Mn, Cu; причому вміст зазначених елементів у різній сировині може різнитися в декілька разів. Наприклад, кількість феруму в плодах (34 мг/100 г) майже в 6 разів перевищує таку в траві (6 мг/100 г), купрум – майже в 4 рази. Вміст інших елементів у досліджуваній сировині становить менше 0,1 мг/100 г, і відповідно гранично допустимі концентрації токсичних елементів не перевищені.

ВИСНОВКИ

1. Методом атомно-емісійної спектроскопії досліджено елементний склад трави та плодів анісу звичайного.
2. В обох видах сировини встановлено наявність 19 елементів, серед яких за вмістом домінують К, Са, Na, Mg, Si, Р.
3. Проведене дослідження дозволяє оцінити траву анісу звичайного як перспективне джерело для одержання фітопрепаратів на його основі.

Конфлікт інтересів: відсутній.

REFERENCES

1. Frontaseva, M. V. (2011). Neitronnyi aktivatsionnyi analiz v naukakh o zhizni. *Fizika elementarnykh chastits i atomnogo iadra*, 42 (2), 636–716.
2. Mertz, W. (1981). The essential trace elements. *Science*, 213 (4514), 1332–1338. <https://doi.org/10.1126/science.7022654>
3. Luksha, E. A., Korneeva, I. N., Savchenko, I. A., Ivanova, E. V., Kalinkina, G. I., Kolomiets, N. E. (2018). Mineralnyi sostav nekotorykh vidov semeistva *Polygonaceae* flory Sibiri. *Rastitelnyi mir Aziatskoi Rossii*, 3 (31), 102–106.
4. Abugassa, I. O., Bashir, A. T., Doubali, K., Etwir, R. H., Abu-Enawel, M., & Abugassa, S. O. (2008). Characterization of trace elements in medicinal herbs by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278 (3), 559–563. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-1005-z>
5. Garg, A. N., Kumar, A., Nair, A. G. C., & Reddy, A. V. R. (2007). Analysis of some Indian medicinal herbs by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 271 (3), 611–619. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0316-9>
6. Kalny, P., Fijałek, Z., Daszczyk, A., & Ostapczuk, P. (2007). Determination of selected microelements in polish herbs and their infusions. *Science of The Total Environment*, 381 (1-3), 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.026>
7. Chizzola, R., Michitsch, H., & Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*, 216 (5), 407–411. <https://doi.org/10.1007/s00217-003-0675-6>
8. Astrakhanova, M. M., Zrelva, L. V., Okhotnikova, V. F., Poliakov, N. A. (2015). Issledovanie mikroelementnogo sostava rastitelnogo syria malvy lesnoi v protsesse polucheniia sukhogo ekstrakta i granul na ego osnove. *Voprosy biologicheskoi, meditsinskoi i farmatsevticheskoi khimii*, 10, 14–16.
9. Din, Dzh. (2017). *Induktivno-sviazannaia plazma. Prakticheskoe rukovodstvo*. Moscow: Professiia, 200.
10. Malik, J., Szakova, J., Drabek, O., Balik, J., & Kokoska, L. (2008). Determination of certain micro and macroelements in plant stimulants and their infusions. *Food Chemistry*, 111 (2), 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.009>
11. Muzgin, V. N., Emelianova, N. N., Pupyshv, A. A. (1998). Mass-spektrometriia s induktivno-sviazannoi plazmoi – novyi metod v analiticheskoi khimii. *Analitika i kontrol*, 3-4, 3–25.
12. Raman, P., Patino, L. C., Nair, M. G. (2004). Evaluation of Metal and Microbial Contamination in Botanical Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7822–7827. <https://doi.org/10.1021/jf049150+>
13. Haswell, S. J., & Walmsley, A. D. (1998). Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (2), 131–134. <https://doi.org/10.1039/a705317g>
14. *Derzhavna Farmakopeia Ukrainy: (Vols 1-3)*. (2015). DP "Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv" (2-edition). Kharkiv: DP "Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv", 1, 1128.

Відомості про авторів:

Колісник С. В., доктор фармацевт. наук, професор кафедри аналітичної хімії, Національний фармацевтичний університет.

E-mail: s_kolesnik@nuph.edu.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4920-6064>

Умаров У. А., аспірант кафедри аналітичної хімії, Національний фармацевтичний університет. E-mail: ulugbekumarov08@gmail.com

Гришина О. В., провідний інженер, Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»»

НАН України. E-mail: helen_g15@ukr.net

Колісник Ю. С., канд. фармацевт. наук, асистентка кафедри аналітичної хімії, Національний фармацевтичний університет.

E-mail: analitikks@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6057-3447>

Алтухов О. О., канд. фармацевт. наук, доцент кафедри аналітичної хімії, Національний фармацевтичний університет.

E-mail: altuh-off@ukr.net

Information about authors:

Kolisnyk S., Doctor of Pharmacy, Professor of the Department of Analytical Chemistry, National University of Pharmacy.

E-mail: s_kolesnik@nuph.edu.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4920-6064>

Umarov U., Postgraduate Student of the Department of Analytical Chemistry, National University of Pharmacy.

E-mail: ulugbekumarov08@gmail.com

Hryshyna O., Senior Engineer, National Academy of Sciences of Ukraine state scientific institution "Institute for single crystals".

E-mail: helen_g15@ukr.net

Kolisnyk Yu., PhD in Pharmacy, Assistant of the Department of Analytical Chemistry, National University of Pharmacy.

E-mail: analitikks@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6057-3447>

Altukhov O., PhD in Pharmacy, Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry, National University of Pharmacy.

E-mail: altuh-off@ukr.net

Сведения об авторах:

Колесник С. В., доктор фармацевт. наук, профессор кафедры аналитической химии, Национальный фармацевтический университет.

E-mail: s_kolesnik@nuph.edu.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4920-6064>

Умаров У. А., аспирант кафедры аналитической химии, Национальный фармацевтический университет.

E-mail: ulugbekumarov08@gmail.com

Гришина Е. В., ведущий инженер, Государственное научное учреждение «Научно-технологический комплекс

«Институт монокристаллов»» НАН Украины. E-mail: helen_g15@ukr.net

Колесник Ю. С., канд. фармацевт. наук, ассистент кафедры аналитической химии, Национальный фармацевтический университет.

E-mail: analitikks@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6057-3447>

Алтухов А. А., канд. фармацевт. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный фармацевтический университет.

E-mail: altuh-off@ukr.net

Надійшла до редакції 12.04.2020 р.