КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

QUALITY CONTROL AND FOOD SAFETY

УДК 663.911.1

DOI:10.31677/2311-0651-2020-27-1-7-13

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СЫРЬЯ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Т. И. Бокова, доктор биологических наук, профессор
И. В. Васильцова, кандидат биологических наук, доцент
Ю. И. Коваль, кандидат биологических наук, доцент

Новосибирский государственный аграрный университет
E-mail: b0k0va@mail.ru

Ключевые слова: березовые почки, листья березы, прополис, почки сосны, хвоя сосны, свинец, кадмий.

*Реферат. Приведены результаты оценки детоксикационной способности сырья природного происхождения – прополиса, почек и листьев березы (*Betula pendula*), почек и хвои сосны (*Pinus sylvestris*) по отношению к ионам свинца и кадмия в опытах *in vitro* с использованием методики И. Г. Мохначева. Используемое в эксперименте растительное сырье содержит в своем составе большое количество биологически активных веществ, в том числе флавоноидов (прополис, почки и листья березы, почки сосны), витамина С (хвоя сосны), которые и обеспечивают детоксикационный эффект. Измерение массовых концентраций тяжелых металлов выполняли методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-07. Показано, что сырье природного происхождения положительно влияет на снижение содержания свинца и кадмия в модельных растворах. Использование хвои сосны вызывало понижение уровня свинца до 78,4%, почек сосны – до 67,4, листьев березы – до 62,4, почек березы – до 59,4, прополиса до 57,6%. Концентрация ионов кадмия в растворе уменьшилась под действием почек сосны до 25,9%, листьев березы – до 19,3, прополиса – до 17,7, хвои сосны – до 17,1, почек березы – до 14,8%. Установлено, что наиболее эффективными детоксикантами свинца являются прополис, почки и хвоя сосны; кадмия – почки сосны.*

ASSESSMENT OF INFLUENCE OF RAW MATERIALS OF NATURAL ORIGIN FOR LEAD AND CADMIUM CONTENT IN MODEL SOLUTIONS

T.I. Bokova, Doctor of Biological Sciences, Professor
I.V. Vasiltsova, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor
Yu.I. Koval, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor

Novosibirsk State Agrarian University

Key words: birch buds, birch leaves, propolis, pine buds, pine needles, lead, cadmium.

Abstract. *The results of assessing the detoxification ability of raw materials of natural origin – propolis, buds and birch leaves (*Betula pendula*), buds and pine needles (*Pinus sylvestris*) in relation to lead and cadmium ions in in vitro experiments using the I. method. G. Mokhnacheva. The plant raw materials used in the experiment contain a large number of biologically active substances, including flavonoids (propolis, buds and birch leaves, pine buds), vitamin C (pine needles), which provide a detoxifying effect. Mass concentration of heavy metals was measured by inversion voltammetry on a TA-07 analyzer. It has been shown that raw materials of natural origin have a positive effect on the decrease in the content of lead and cadmium in model solutions. The use of pine needles caused a decrease in the level of lead to 78.4%, pine buds to 67.4, birch leaves to 62.4, birch buds to 59.4, propolis to 57.6%. The concentration of cadmium ions in the solution decreased under the influence of pine buds to 25.9%, birch leaves to 19.3, propolis to 17.7 pine needles to 17.1, birch buds to 14.8%. It has been established that the most effective lead detoxifiers are propolis, pine buds and needles; cadmium – buds of pine.*

В настоящее время загрязнение биосферы тяжелыми металлами представляет серьезную проблему для окружающей среды и здоровья человека [1]. Эти элементы, не разрушаясь, накапливаются в воде, почве, растениях и по трофическим цепям попадают в организм животных и человека. Достигая определенной концентрации в организме, они вызывают отравления, мутации. Кроме того, что сами они отравляют организм человека, они еще и чисто механически засоряют его – ионы тяжелых металлов оседают на стенках тончайших систем организма и засоряют почечные каналы, каналы печени, таким образом снижая фильтрационную способность этих органов, что приводит к накоплению токсинов и продуктов жизнедеятельности клеток организма, т.е. к его самоотравлению [1–3].

Решение вопросов детоксикации антропогенных загрязнителей является актуальнейшей задачей, в первую очередь, специалистов химиков, биологов и практических медицинских работников. Альтернативой является разработка продуктов лечебно-профилактического назначения, восполняющих дефицит биологически активных веществ, нейтрализующих вредные вещества и способствующих их быстрейшему выведению из организма [2, 4].

Природное растительное сырье богато биологически активными веществами, содержащими в своем составе большое количество функциональных групп (–ОН, –СООН и др.). Наличие функциональных групп обуславливает способность соединений, содержащихся в данном сырье, связывать токсиканты и выводить их из организма [5, 6].

Береза повислая (*Betula pendula*) и сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*) – древнейшие древесные лекарственные растения, широко распространённые на территории Западной Сибири. По некоторым литературным данным, в листьях березы содержатся флавоноиды (2,77%), в том числе гиперозид – 0,77%, авикулярин – 0,26%, 3-дигалактозида мирицетин – 0,18%, 3-глюкуронида кверцетин – 0,36%, кверцитрин – 0,12%, монотерпеновые глюкозиды бетулаальбозиды А и В, тритерпены – производные дамароланостана (бетулафолиентриол – 0,8% и бетулафолиентетрол и их эфиры), полипреноловые соединения (бетулапренол, бутапренол), а также 3-β-D-глюкозид 3,4-дигидроксипроприофенона, выявлены также стерины, дубильные вещества пирокатехиновой группы (1,07–9%), горечи, кумарины (0,09–

0,44 %), антоцианы, смолы (бетулестер), бутиловый эфир бетулоретиновой кислоты, 8–10 % сахаров, инозит, горечи, аскорбиновая (до 2,8 %) и никотиновая кислоты, никотинамид, каротин [7, 8].

В химическом составе прополиса идентифицировано более 200 соединений. В среднем прополис состоит из 50 % смолообразных компонентов (флавоноиды – 5 %, ароматические кислоты, эфиры ароматических кислот), 30 % воска (сложные эфиры, жирные кислоты, спирты жирных кислот, предельные углеводороды), 10 % эфирного и ароматического масел, 5 % цветочной пыльцы (свободные аминокислоты и белки), 5 % других субстанций (минеральные вещества, кетоны, лактоны, хиноны, стероиды, витамины и сахара) [9].

Прополис содержит почти все микроэлементы, которые необходимы человеку: магний, калий, натрий, железо, цинк, марганец, медь, кобальт, фосфор, серу, сурьму, алюминий, хром, селен, кремний, стронций, титан, ванадий, олово и фтор. Из минералов, необходимых человеку в значительно больших количествах, в прополисе присутствует кальций. Различные витамины также обнаружены в прополисе, среди них, прежде всего, витамины группы В (B_1 , B_2 , B_6), а также А, С, Е, Н и Р [10].

Большое терапевтическое значение имеют флавоноиды. Флавоноидный спектр представлен пятью соединениями: апигенин, акацетин, кемпферол, кемпферид и эрманин [9].

Целью нашего исследования явилось изучение способности сырья природного происхождения связывать токсиканты (кадмий, свинец) в опытах *in vitro*.

Объектами исследований являлись почки и листья березы (*Betula pendula*), почки и хвоя сосны (*Pinus sylvestris*).

В ходе эксперимента определяли способность сырья растительного и животного происхождения связывать свинец и кадмий в опытах *in vitro* по методике И. Г. Мохначева [11].

С целью определения изменения концентраций исследуемых металлов в опыте *in vitro* были использованы ацетаты свинца и кадмия: $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Для проведения эксперимента в мерную колбу ёмкостью 250 мл помещали 1 г природного сырья, 100 мл раствора соли свинца в концентрации 4,0 мг/л или соли кадмия в концентрации 0,4 мг/л и доводили до метки бидистиллированной водой. Через 1 ч после установления равновесия в системе «раствор – осадок» брали аликвоту и определяли остаточный ион металла методом инверсионной вольтамперометрии на приборе ТА-07 после предварительной подготовки проб путем «мокрой» минерализации [12].

Тяжелые металлы определяли по методикам, разработанным фирмой «Техноаналит ЛТД» и ТЦСМиС (г. Томск), прошедшим государственную сертификацию и основанным на способности свинца и кадмия, накопленных на рабочем электроде из анализируемого раствора, растворяться при определенных потенциалах. Массовые концентрации металлов определялись по методу добавок аттестованных образцов. Контрольную пробу проводили аналогично, но без добавления природного сырья. Исследования были проведены в трехкратной повторности.

Все полученные экспериментальные данные обрабатывали методом вариационной статистики и дисперсионного анализа с использованием пакета программ SNEDEKOR.

Остаточные концентрации свинца и кадмия после взаимодействия с природным сырьем представлены в табл. 1.

Внесение растительного сырья привело к уменьшению остаточного содержания ионов свинца в растворе. Наиболее эффективно снижение содержания ионов свинца происходило при использовании хвои сосны ($p \geq 0,999$) – от 71,5 до 78,4 %. Использование почек сосны снижало концентрацию ионов свинца от 57,6 до 67,4 %, почек березы – от 52,3 до 59,4, прополиса – от 52,3 до 57,6, листьев березы – от 56,3 до 62,4 %.

Таблица 1

Остаточная концентрация ионов свинца и кадмия после взаимодействия с растительным сырьем, мг/л

Образец	Концентрация свинца	Концентрация кадмия
Контрольный	1,583±0,080	0,1347±0,0037
Почки сосны	0,516±0,021***	0,0997±0,0026**
Почки березы	0,703±0,052***	0,1147±0,0055*
Прополис	0,672±0,022***	0,1109±0,0078*
Листья березы	0,595±0,071***	0,1104±0,0040**
Хвоя сосны	0,432±0,013***	0,1222±0,0015*

* $p \geq 0,95$; ** $p \geq 0,99$; *** $p \geq 0,999$.

Таким образом, установлено снижение концентрации ионов свинца во всех растворах природного сырья ($p \geq 0,999$).

Содержание ионов кадмия в растворе при использовании почек сосны снижалось от 8,9 до 25,9% ($p \geq 0,99$) (см. табл. 1), почек березы – от 8,8 до 14,8, прополиса – от 7,0 до 17,7, листьев березы – от 18,0 до 19,3, хвои сосны – от 8,6 до 17,1%.

По литературным данным, сырье природного происхождения содержит большое количество биологически активных веществ, в том числе флавоноидов (прополис, почки и листья березы, почки сосны), витамина С (хвоя сосны), которые и обеспечивают детоксикационный эффект [6].

Для уменьшения аккумуляции тяжелых металлов используются детоксиканты различного происхождения: минерального (различные соединения кальция, цеолиты), органического (торф, древесный уголь, гуминоподобные вещества), синтетического (ионообменные смолы, тиосульфат и селенит натрия), биологического (дрожжи), растительного. К растительным полисахаридам относят альгиновую кислоту и ее соли, агар, пектины, каррагинаны, камеди, крахмалы и т.д., получаемые из растений [5, 13–16].

Пектин содержится в большом количестве в ягодах, фруктах, клубнях и стеблях растений. Самый известный способ хранения растительного сырья – это сушка. Особое распространение получили прогрессивные методы обезвоживания растительного сырья, в том числе инфракрасная (ИК) сушка [14].

Систематизируя литературные данные и собственные исследования на модельных растворах (табл. 2), мы пришли к выводу, что в экологически неблагоприятных районах при разработке продукции лечебно-профилактического назначения целесообразно применять добавки растительного происхождения. Сырье природного происхождения показывает достаточно эффективные результаты по уменьшению аккумуляции свинца и кадмия.

Таблица 2

Влияние добавок растительного происхождения на снижение аккумуляции антропогенных загрязнителей (на примере свинца и кадмия)

Используемый детоксикант	Концентрация, %	Связывание после взаимодействия с детоксикантом, %		Источник литературы
		свинца	кадмия	
1	2	3	4	5
Облепиховый гомогенат	3	40,1	74,4	[16]
Облепиховый гомогенат	6	64,9	81,2	[16]
Яблочный гомогенат	3	29,9	72,3	[16]
Яблочный гомогенат	6	49,0	75,5	[16]
ИК-сушеная свекла	1	24,7	36,8	[14]
ИК-сушеная тыква	1	60,4	35,9	[14]
ИК-сушеная морковь	1	80,9	65,9	[14]

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
Композиция каррагинан : камедь 3:1	0,5	65,3	27,0	[15]
Композиция каррагинан : камедь 2:1	0,5	36,3	17,1	[15]
Композиция каррагинан : камедь 1:1	0,5	47,5	30,7	[15]
Альгинат натрия	0,1	15,2	17,1	[15]
Альгинат натрия	0,3	30,8	21,7	[15]
Альгинат натрия	0,5	58,1	23,8	[15]
Прополис	1	57,6	17,7	
Почки березы	1	59,4	14,8	
Листья березы	1	62,4	19,3	
Почки сосны	1	67,3	25,9	
Хвоя сосны	1	78,4	17,1	

Таким образом, в результате изучения способности сырья природного происхождения связывать токсикаты (кадмий, свинец) в опытах *in vitro* установлено:

1. Объекты природного происхождения – прополис, почки и листья березы (*Betula pendula*), почки и хвоя сосны (*Pinus sylvestris*) достоверно снижают концентрацию ионов свинца и кадмия в растворах ($P \leq 0,05-0,001$).

2. Использование детоксикантов вызывало понижение уровня свинца на 57,6–78,4%. В ранжированном ряду прополис – почки березы – листья березы – почки сосны – хвоя сосны детоксикационная способность возрастала.

3. Под действием растительного сырья концентрация ионов кадмия в растворе уменьшилась на 14,8–25,9%. Наибольшей способностью к связыванию кадмия характеризовались почки сосны, в ряду листья березы > прополис > хвоя сосны > почки березы детоксикационный эффект снижался.

4. Установлено, что наиболее эффективными детоксикантами свинца являются прополис, почки и хвоя сосны; кадмия – почки сосны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ensley B. D. Rational for use of phytoremediation // Phytoremediation of Toxic Metals-Using Plants to Clean Up the Environment. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. – P. 3–12.
2. Химические основы токсического действия тяжелых металлов (обзор) / С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина, А. И. Фокина, Е. И. Лялина // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – № 1. – С. 4–13.
3. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China / Q. Hu [et al.] // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 147. – P. 147–151.
4. Сульдина Т. И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. – 2016. – № 1. – С. 136–140.
5. Полисахариды – эффективные сорбенты свинца и кадмия / В. Ф. Урьяш, Н. Ю. Кокурина, А. Е. Груздева, В. Н. Ларина // Экологическая химия. – 2017. – № 4. – С. 223–232.
6. Нестеров Г. В. Сравнительное изучение некоторых показателей качества почек сосны обыкновенной (лесной) – *Pinus sylvestris* L. и сосны болотной – *P. palustris* Mill / Г. В. Нестеров, А. Н. Луферов, А. А. Матюшин // Современные аспекты использования растительного сырья и сырья природного происхождения в медицине: сб. материалов конф. – М.: Изд-во Первого Моск. гос. мед. ун-та им. И. М. Сеченова, 2017. – С. 156–158.

7. Ведерников Д. Н., Роцин В. И. Экстрактивные вещества листьев березы повислой *Betula pendula* Roth (Betulaceae). 1. Групповой состав, состав летучих соединений и кислот эфирных экстрактов // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 93–100.
8. Анализ химического состава хвои ели европейской *Picea* / Е. М. Тарасова, С. Д. Хижняк, А. Ф. Мейсурова, П. М. Пахомов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2019. – Т. 86, № 1. – С. 96–102.
9. Прополис, его антимикробные, иммуностимулирующие и лечебные свойства / Р. Г. Госманов, А. К. Галиуллин, А. Х. Волков [и др.] – Казань, 2014. – 236 с.
10. Суханова Л. В., Канарский А. В. Прополис как биологически активный продукт // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 4. – С. 198–202.
11. Мохначев И. Г., Гранатова В. П. Оценка комплексообразующих свойств биологических объектов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1998. – № 3. – С. 35–36.
12. ГОСТ 51301–99. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсических элементов (Cd, Pb, Cu, Zn). – М.: Госстандарт России, 1999.
13. Журавлев Р. А., Тамова М. Ю. Влияние различных факторов на связывающую способность альгината натрия по отношению к ионам свинца и никеля // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2016. – № 1. – С. 14–17.
14. Коршунова В. В. Толерантность крыс к антропогенным загрязнителям (свинцу и кадмию) на фоне применения растительных добавок: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск, 2010. – 19 с.
15. Носенко Д. Л. Влияние растительных полисахаридов на детоксикацию антропогенных загрязнителей (свинца и кадмия) в организме крыс: дис. ... канд. биол. наук. – Красноярск, 2007. – 115 с.
16. Желтышева О. С. Влияние плодово-ягодных гомогенатов на толерантность крыс к антропогенным загрязнителям (свинцу и кадмию): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Красноярск, 2009. – 17 с.

REFERENCES

1. Ensley B. D. Rational for use of phytoremediation // Phytoremediation of Toxic Metals-Using Plants to Clean Up the Environment. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. – P. 3–12.
2. Himicheskie osnovy toksicheskogo dejstviya tyazhelyh metallov (obzor) / S. G. Skugoreva, T. YA. Ashihmina, A. I. Fokina, E. I. Lyalina // Teoretiche-skaya i prikladnaya ekologiya. – 2016. – № 1. – S. 4–13.
3. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China / Q. Hu [et al.] // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 147. – P. 147–151.
4. Sul'dina T. I. Soderzhanie tyazhelyh metallov v produktah pitaniya i ih vliyanie na organizm // Racional'noe pitanie, pishchevye dobavki i bio-stimulyatory. – 2016. – № 1. – S. 136–140.
5. Polisaharidy – effektivnye sorbenty svinca i kadmiya / V. F. Ur'yash, N. YU. Kokurina, A. E. Gruzdeva, V. N. Larina // Ekologicheskaya himiya. – 2017. – № 4. – S. 223–232.
6. Nesterov G. V. Sravnitel'noe izuchenie nekotoryh pokazatelej kache-stva pochek sosny obyknovennoj (lesnoj) – *Pinus sylvestris* L. i sosny bolot-noj – *P. palustris* Mill / G. V. Nesterov, A. N. Luferov, A. A. Matyushin // So-vremennye aspekty ispol'zovaniya rastitel'nogo syr'ya i syr'ya prirodnogo proiskhozhdeniya v medicine: sb. materialov konf. – M.: Izd-vo Pervogo Mosk. gos. med. un-ta im. I. M. Sechenova, 2017. – S. 156–158.

7. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Ekstraktivnye veshchestva list'ev bere-zy povisloj Vetula pendula Roth (Vetulaceae). 1. Gruppovoj sostav, sostav le-tuchih soedinenij i kislot efirnyh ekstraktov // Himiya rastitel'nogo sy-r'ya. – 2012. – № 1. – S. 93–100.
8. Analiz himicheskogo sostava hvoi eli evropejskoj Picea / E.M. Tara-sova, S.D. Hizhnyak, A.F. Mejsurova, P.M. Pahomov // ZHurnal prikladnoj spektroskopii. – 2019. – T. 86, № 1. – S. 96–102.
9. Propolis, ego antimikrobnye, immunostimuliruyushchie i lechebnye svojstva / R. G. Gosmanov, A. K. Galiullin, A. H. Volkov [i dr.] – Kazan», 2014. – 236 s.
10. Suhanova L. V., Kanarskij A. V. Propolis kak biologicheskij aktiv-nij produkt // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2014. – № 4. – S. 198–202.
11. Mohnachev I. G., Granatova V. P. Ocenka kompleksoobrazuyushchih svojstv biologicheskikh ob'ektov // Hranenie i pererabotka sel'hozsyr'ya. – 1998. – № 3. – S. 35–36.
12. GOST 51301–99. Produkty pishchevye i prodovol'stvennoe syr'e. Inversionno-vol'tamperometricheskie metody opredeleniya soderzhaniya tok-sicheskikh elementov (Cd, Pb, Cu, Zn). – M.: Gosstandart Rossii, 1999.
13. ZHuravlev R.A., Tamova M.YU. Vliyanie razlichnyh faktorov na svya-zyvayushchuyu sposobnost' al'ginata natriya po otnosheniyu k ionam svinca i nikelya // Izvestie vysshih uchebnyh zavedenij. Pishhevaya tekhnologiya. – 2016. – № 1. – S. 14–17.
14. Korshunova V.V. Tolerantnost' krys k antropogennym zagryaznite-lyam (svincu i kadmiyu) na fone primeneniya rastitel'nyh dobavok: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk. – Novosibirsk, 2010. – 19 s.
15. Nosenko D.L. Vliyanie rastitel'nyh polisaharidov na detoksika-ciyu antropogennyh zagryaznitelej (svinca i kadmiya) v organizme krys: dis. ... kand. biol. nauk. – Krasnoyarsk, 2007. – 115 s.
16. ZHeltysheva O.S. Vliyanie plodovo-yagodnyh gomogenatov na tole-rantnost' krys k antropogennym zagryaznitelyam (svincu i kadmiyu): avtoref. dis. ... kand. biol. nauk. – Krasnoyarsk, 2009. – 17 s.