

*Bogdan Suchacz, Marek Wesółowski*

## CHEMOMETRYCZNA ANALIZA PODOBIENSTWA POMIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ POTASU, WAPNIA, MAGNEZU, ŻELAZA, MANGANU I KADMU W EKSTRAKTACH WYBRANYCH MIESZANEK ZIOŁOWYCH

Katedra i Zakład Chemii Analitycznej Akademii Medycznej w Gdańsku

Kierownik: prof. dr hab. *M. Wesółowski*

*Oszacowano stężenie K, Ca, Mg, Fe, Mn i Cd w 29 ekstraktach wodnych wybranych mieszanek ziołowych przy zastosowaniu AAS. Najwyższe stężenie oznaczanych pierwiastków stwierdzono w Pyrosanie i Diabetosanie – potas, Urosanie – wapń, magnez, mangan i kadm, Pyrosanie – mangan i kadm, Bobofenie – żelazo. Na podstawie analizy skupień i analizy składowych głównych nie stwierdzono znaczących powiązań między składem jakościowym analizowanych mieszanek a poziomem pierwiastków w ekstraktach.*

Hasła kluczowe: mieszanki ziołowe, potas, wapń, magnez, żelazo, mangan, kadm.  
Key words: herbal mixtures, potassium, calcium, magnesium, iron, manganese, cadmium.

Na całym świecie rośliny lecznicze znajdują zastosowanie w profilaktyce i terapii poszczególnych chorób, ponadto stanowią ważny surowiec dla przemysłu farmaceutycznego do produkcji leku roślinnego (1, 2). Rośliny lecznicze są wykorzystywane do produkcji pojedynczych surowców lub mieszanek ziołowych, z których sporządzane są napary, odwary, maceraty, etc. (3, 4). Obecność i rodzaj głównych ciał czynnych nadaje roślinom leczniczym odpowiedni kierunek działania, ale ich złożony skład chemiczny powoduje, że ich wpływ na organizm człowieka przyjmuje charakter poliwalentny, poprzez jednoczesne pobudzanie wielu układów. Poza ciałami czynnymi rośliny lecznicze zawierają również związki mineralne. Dzięki temu, fitoterapeutyki mogą uzupełniać niedobory pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, które połączone w roślinie w kompleksy z ligandami organicznymi stanowią łatwiej przyswajalne formy dla ludzi. Niektóre pierwiastki mogą wywierać synergistyczny wpływ na działanie ciał czynnych w ziołach lub mieszankach ziołowych powodując wzrost skuteczności ich działania (5, 6).

### MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 29 próbek mieszanek ziołowych typu fix – Bobofen [1]\*, Bronchial [2, 3, 4], Circulosan [5], Diabetosan [6], Gastrosan [7, 8, 9],

\* W nawiasach kwadratowych podano numer próbki.

Infektoten [10, 11], Nervinum [12, 13, 14], Normosan [15, 16], Prostan [17, 18], Pyrosan [19, 20, 21], Regulson [22], Septosan [23, 24], Somnoten [25, 26] i Urosan [27, 28, 29], wyprodukowanych w latach 2005–2006. Analizowane mieszanki zakupiono w sklepach zielarskich i aptekach na terenie Gdańska. Pochodzą one od czterech producentów: Herbapol Łódź, Herbapol Gdańsk, Herbapol Lublin oraz Kawon Gostyń.

Torebkę z mieszanką ziołową zalewano w zlewce 200 cm<sup>3</sup> wrzącej wody redetylowanej i pozostawiano pod przykryciem na 15 min. Następnie ekstrakt studzono i 20 cm<sup>3</sup> przenoszono do naczynia teflonowego przy użyciu pipety i dodawano 1 cm<sup>3</sup> stęż. HNO<sub>3</sub> (65%, Selectipur, Merck). Mineralizację przeprowadzono w jednym etapie przez 7 min., przy maksymalnej mocy magnetronu używając mineralizatora Uniclever (Plazmotronika, Wrocław). Mineralizat przenoszono do kolbki obj. 25 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą redetylowaną. Makroelementy oznaczano po 100-krotnym rozcieńczeniu analizowanych ekstraktów.

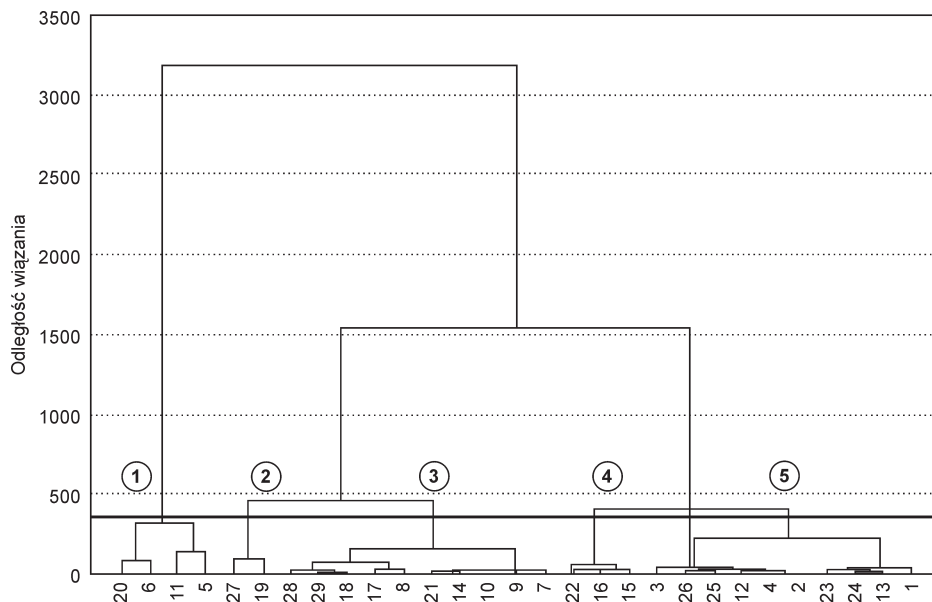
Zawartość potasu, wapnia, magnezu, żelaza, manganu i kadmu oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiary zostały wykonane za pomocą spektrometru SpectrAA 250 Plus (Varian, Australia).

Poprawność zastosowanej metodyki sprawdzano na podstawie materiału referencyjnego, liście tytoniu o symbolu CTA-VTL-2 (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa). Wartość odzysku oszacowana na podstawie materiału referencyjnego wynosiła od 91,8 do 97,7%, przy względnym odchyleniu standardowych w granicach 1,98–7,43%.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W analizowanych ekstraktach stężenie potasu mieściło się w przedziale 42,4–971,3 mg/dm<sup>3</sup>, wapnia w granicach od 27,6 do 107,4 mg/dm<sup>3</sup>, zaś magnezu w przedziale 4,4–47,8 mg/dm<sup>3</sup>. Wśród mikroelementów, zawartość manganu mieściła się w zakresie 0,102–6,569 mg/dm<sup>3</sup>, żelaza na poziomie 0,059–0,268 mg/dm<sup>3</sup>, a ilość kadmu wahała się w granicach 0,021–0,031 mg/dm<sup>3</sup>. Uzyskane wyniki posłużyły do analizy powiązań pomiędzy składem jakościowym analizowanych mieszanek, a poziomem pierwiastków w naparach przy użyciu technik CA i PCA.

Na ryc. 1 przedstawiono dendrogram analizy skupień dla badanych ekstraktów, na którym wyodrębniono 5 głównych grup dzielących się w przeważającej mierze na mniejsze podgrupy. Pierwsze skupienie składa się z dwóch podgrup, w skład których wchodzi próbki ekstraktów Pyrosanu [20], Diabetosanu [6], Infektotenu [11] i Circulosanu [5]. Ich główną cechą wspólną jest największa spośród wszystkich próbek zawartość potasu, wynosząca powyżej 600 mg/dm<sup>3</sup>. Odznaczają się również zbliżonym stężeniem wapnia w granicach 44,8–68,0 mg/dm<sup>3</sup> i magnezu od 25,4 do 37,3 mg/dm<sup>3</sup>. Próbkę Pyrosanu [20] i Diabetosanu [6] odróżnia od dwóch pozostałych wyższe stężenie manganu, kształtujące się na poziomie od 0,668 do 4,547 mg/dm<sup>3</sup>. Znajdujące się w skupieniu pierwszym Pyrosan i Infektoten cechuje podobna zawartość kory wierzby – 33% dla Pyrosanu i 32% dla Infektotenu oraz kwiat bzu, w ilości odpowiednio 25 i 55%.



Ryc. 1. Dendrogram analizy skupień dla analizowanych ekstraktów mieszanek ziołowych.

Fig. 1. Cluster analysis dendrogram of the analyzed extracts from herbal mixtures.

W skład skupienia nr 2 wchodzi Urosan [27] i Pyrosan [19], które posiadają identyczne stężenie kadmu –  $0,031 \text{ mg/dm}^3$  oraz zbliżone poziomy wapnia, magnezu, żelaza i manganu. Obie mieszanki zawierają liść brzozy – dla Urosanu w ilości 35%, dla Pyrosanu w ilości 12%. Ponadto, w obu próbkach poziom potasu przekroczył  $449 \text{ mg/dm}^3$ .

W skupieniu nr 3 wyróżniono dwie mniejsze podgrupy. W skład pierwszej z nich wchodzi ekstrakty Urosanu [28, 29], Prostanu [17, 18] i Gastrosanu [8], których podobieństwo polega na zbliżonych stężeniach potasu ( $264,5\text{--}306,4 \text{ mg/dm}^3$ ), wapnia ( $78,3\text{--}87,5 \text{ mg/dm}^3$ ) i magnezu ( $28,9\text{--}34,1 \text{ mg/dm}^3$ ). W skład obu mieszanek wchodzi ziele skrzypu w ilości 30 i 50%, odpowiednio dla Urosanu i Prostanu. Podgrupę drugą skupienia nr 3 stanowią próbki Pyrosanu [21], Nervinum [14], Infektotenu [10] i Gastrosanu [7, 9], które charakteryzuje zbliżony poziom potasu ( $315,8\text{--}329,0 \text{ mg/dm}^3$ ), magnezu ( $23,2\text{--}30,2 \text{ mg/dm}^3$ ) i kadmu ( $0,023\text{--}0,030 \text{ mg/dm}^3$ ). Pyrosan i Gastrosan obecne w tym skupieniu zawierają koszyczek rumianku na poziomie odpowiednio 5 i 50%.

Trzy ekstrakty mieszanek Regulson [22] i Normosan [15, 16] znalazły się w skupieniu nr 4. Odznaczają się najniższym spośród wszystkich próbek poziomem potasu mieszczącym się w granicach  $42,4\text{--}62,5 \text{ mg/dm}^3$ . W skład wymienionych mieszanek wchodzi kora kruszyny w ilości 25% dla Regulsonu i 20% dla Normosan oraz owoc kminku stanowiący 15% zawartości Regulsonu i 35% zawartości Normosan.

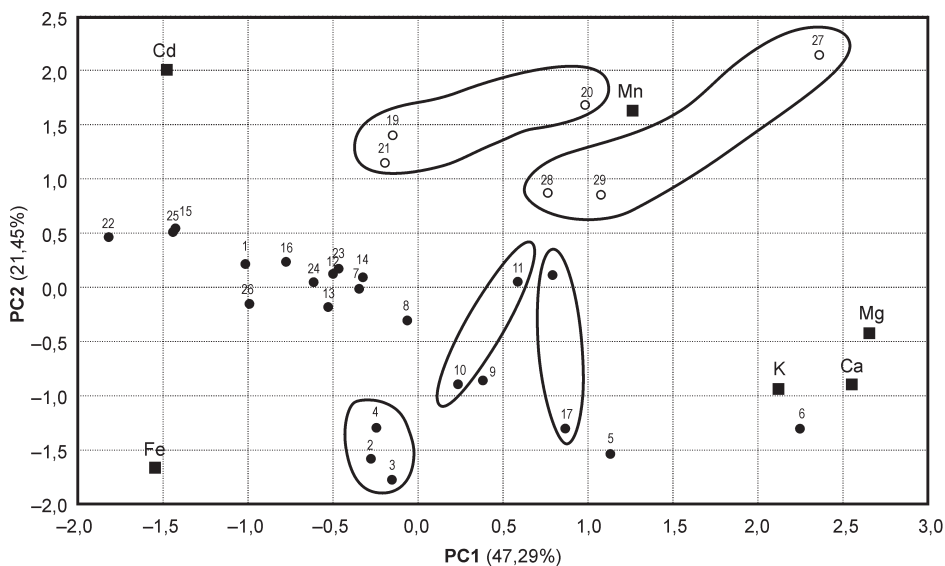
Skupienie nr 5 obejmuje dwie podgrupy. W pierwszej znalazło się sześć próbek – Bronchial [2-4], Somnoten [25, 26] i Nervinum [12], których cechą wspólną jest

podobna zawartość kadmu (0,021–0,028 mg/dm<sup>3</sup>). Mieszanki Nervinum i Somnoten zawierają w składzie liść melisy na poziomie odpowiednio 60 i 37,5% oraz szyszki chmielu w ilości odpowiednio 25 i 12,5%. Druga podgrupa skupienia nr 5 obejmuje Septosan [23, 24], Nervinum [13] oraz Bobofen [1]. Elementy tej podgrupy odznaczają się prawie identyczną zawartością kadmu (0,026–0,027 mg/dm<sup>3</sup>) oraz ilością potasu w granicach 117,9–151,9 mg/dm<sup>3</sup>.

Analiza składowych głównych (PCA) wraz z ładunkami została przedstawiona na ryc. 2. Suma wariancji opisana przez *PC1* i *PC2* wyniosła 68,74%, co pozwala stwierdzić, że przeprowadzenie tej analizy dla ustalenia zależności pomiędzy stężeniami pierwiastków w badanych naparach nie spowodowało znacznej utraty informacji. Rozmieszczenie badanych próbek wyróżnia po prawej stronie dwa ekstrakty mieszanek Urosan [27] i Diabetosan [6]. Niemal identyczne położenie względem wartości *PC1* wynika z silnego wpływu magnezu. Obie próbki zawierają najwyższe ze wszystkich poziomy tego pierwiastka, dla Urosanu [27] wynosi on 47,8 mg/dm<sup>3</sup>, a dla Diabetosanu [6] 37,3 mg/dm<sup>3</sup>. Próbką Urosanu [27] wykazuje przesunięcie w kierunku wyższych wartości *PC2*, co wynika z faktu, że ekstrakt Urosanu [27] posiada wyższe stężenie kadmu, które wynosi 0,031 mg/dm<sup>3</sup> oraz prawie 10. wyższy poziom manganu niż Diabetosan [6].

W dolnej części wykresu wyróżniono grupę trzech naparów mieszanki Bronchial [2-4], których niewielki rozrzut względem *PC2* wynika z najniższej ze wszystkich próbek zawartości kadmu, mieszczącej się w granicach 0,021–0,022 mg/dm<sup>3</sup>.

W przedziale wartości *PC1* od 0,5 do 1,0 znajdują się dwie próbki Urosanu [28, 29]. Zbliżone położenie względem *PC1* jest wynikiem podobnego stężenia wapnia



Ryc. 2. Rozmieszczenie analizowanych ekstraktów mieszanek ziołowych oraz ładunków względem *PC1* i *PC2*.

Fig. 2. PC1 vs. PC2 plot of the analyzed extracts from herbal mixtures and loadings.

na poziomie 82,3–85,5 mg/dm<sup>3</sup> i magnezu 30,2–31,6 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast zbliżony poziom kadmu spowodował prawie identyczne rozmieszczenie względem *PC2*.

W środkowej górnej części wykresu, w przedziale od 1,0 do 1,5 wartości *PC2* zaobserwowano trzy ekstrakty mieszanki Pyrosan [19–21]. Ich rozmieszczenie względem *PC2* wynika z prawie identycznego poziomu kadmu, który kształtuje się w granicach 0,030–0,031 mg/dm<sup>3</sup>. Ekstrakty Pyrosanu [19, 21] wykazują niewielki rozrzut względem *PC1* z powodu podobnej zawartości potasu 329,0–450,0 mg/dm<sup>3</sup>. Próbką Pyrosanu [20] została znacznie przesunięta względem osi *PC1* w stosunku do pozostałych dwóch ekstraktów, z powodu wyższego stężenia potasu równego 971,3 mg/dm<sup>3</sup>.

Po lewej stronie wykresu wyodrębniono grupę trzech próbek – Regulsonu [22], Normosanu [15] i Somnotenu [25] o najniższej spośród wszystkich ekstraktów zawartości wapnia 27,6–34,8 mg/dm<sup>3</sup>.

## WNIOSKI

1. Analiza skupień i analiza składowych głównych wykazały brak znaczących powiązań między składem jakościowym analizowanych mieszanek a poziomem pierwiastków w naparach.

2. W analizie skupień pierwiastkiem, który wyróżniał próbki ekstraktów między sobą oraz w największym stopniu wpływał na ich rozmieszczenie na dendrogramie jest potas. Wpływ mikroelementów na układ próbek oraz odległość wiązań był znikomy.

3. Rozmieszczenie próbek względem dwóch pierwszych składowych głównych wskazało na zawartość makroelementów (Mg, Ca, K), jako czynników różnicujących analizowane mieszanki. Z mikroelementów największy wpływ wywierało stężenie kadmu.

B. Suchacz, M. Wesołowski

### CHEMOMETRIC ANALYSIS OF SIMILARITIES BETWEEN POTASSIUM, CALCIUM, MAGNESIUM, IRON, MANGANESE AND CADMIUM CONTENTS IN THE EXTRACTS FROM SELECTED HERBAL MIXTURES

#### Summary

Potassium, calcium, magnesium, iron, manganese and cadmium contents were determined in 29 samples of water extracts obtained from selected herbal mixtures by atomic absorption spectrometry. For the interpretation of the results two chemometric methods were applied – principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA). Potassium concentrations in the analyzed extracts ranged from 42.4 to 971.3 mg/dm<sup>3</sup>, calcium levels ranged from 27.6–107.4 mg/dm<sup>3</sup>, while magnesium levels were between 4.4 and 47.8 mg/dm<sup>3</sup>. As regards microelements, the content of manganese ranged from 0,102 to 6,569 mg/dm<sup>3</sup>, iron level was 0.059–0.268 mg/dm<sup>3</sup>, and cadmium level was 0,021–0,031 mg/dm<sup>3</sup>. The highest content of calcium and magnesium was observed in Urosan. The highest concentration of manganese and cadmium was observed in the extracts from Urosan and Pyrosan. In the samples of Bobofen, iron was found at the highest level. On the basis of cluster and principal component analysis results no significant relationships between the composition of analyzed herbal mixtures and the content of elements in their water extracts were established.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Heinrich M., Barnes J., Gibbons S., Williamson E.M.*: Fundamentals of pharmacognosy and phytotherapy. Churchill Livingstone, Philadelphia 2004. – 2. *Ajasa A.M.O., Bello M.O., Ibrahim A.O., Ogunwande I.A., Olawore N.O.*: Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria. *Food Chem.*, 2004; 85: 67-71. – 3. *Gurib-Fakim A.*: Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Mol. Aspects Med.*, 2006; 27: 1-93. – 4. *Samochowiec L.*: Kompendium ziołolecznictwa. Urban & Partner, Wrocław 2002. – 5. *Elles M.P., Blaylock M.J., Huang J.W., Gussman C.D.*: Plants as natural source of concentrated mineral nutritional supplements. *Food Chem.*, 2000; 71: 181-188. – 6. *Pereira C.E., Felcman G.*: Correlation between five minerals and the healing effect of Brazilian medicinal plants. *Biol. Trace Elem. Res.*, 1998; 65: 251-259.

Adres: 80-416 Gdańsk, Al. Gen. J. Hallera 107.