

Wybrane kwasy fenolowe i biopierwiastki w roślinnych surowcach leczniczych

Selected phenolic acids and bioelements
in medicinal raw plant materials

Agnieszka Arceusz, Marek Wesołowski

STRESZCZENIE

CEL PRACY

Nieustające zainteresowanie preparatami roślinnymi jako potencjalnymi lekami wspomagającymi przyczynia się do określenia w nich rodzaju i zawartości substancji czynnych oraz ich składu pierwiastkowego. Celem pracy było oznaczenie zawartości kwasów fenolowych (ferulowego, galusowego, kawowego) oraz makroelementów (K, Mg, Ca, Na) i mikroelementów (B, Fe, Zn) w 14 surowcach roślinnych powszechnie stosowanych w lecznictwie.

WYNIKI

Stwierdzono że zawartość kwasów: ferulowego, galusowego i kawowego mieściła się w zakresach, odpowiednio: 1,39–145,23 µg/g s. m.; 0,33–85,95 µg/g s. m. i 0,84–270,54 µg/g s. m., ale w przypadku niektórych surowców zawartość kwasów ferulowego i galusowego była tak niska, że nie udało się ich oznaczyć. Makroelementy oznaczono w zakresie stężeń 10,60–38,69 mg K/g s. m.; 1,67–8,65 mg Mg/g s. m.; 5,31–39,71 mg Ca/g s. m. i 31,95–995,58 mg Na/kg s. m., natomiast mikroelementy w ilości 24,04–67,01 mg B/kg s. m.; 31,27–260,74 mg Fe/kg s. m. i 13,93–83,35 mg Zn/kg s. m.

WNIOSKI

Analiza korelacji wskazała na ścisłą współzależność między stężeniem Fe w badanych próbkach a zawartością Ca, B i kwasu kawowego. Analiza głównych składowych (PCA) i analiza skupień (CA) umożliwiły identyfikację surowców roślinnych charakteryzujących się wysoką zawartością fenolokwasów i pierwiastków oraz surowców, w których ilości oznaczanych analityków były na najniższym poziomie. Analiza skupień potwierdziła również wyniki analizy korelacji, na co wskazują skupienia utworzone na najniższym poziomie wiązania, opisujące pary analityków, które charakteryzują wysokie wartości współczynników korelacji.

Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego

ADRES

DO KORESPONDENCJI:

Prof. dr hab. Marek Wesołowski
Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego
Al. Gen. J. Hallera 107
80-416 Gdańsk
tel. 58 349 31 20, fax 58 349 31 24
e-mail: marwes@gumed.edu.pl

Ann. Acad. Med. Siles. 2011, 65, 4, 7–13
Copyright © Śląski Uniwersytet Medyczny
w Katowicach
ISSN 0208-5607

SŁOWA KLUCZOWE

roślinne surowce lecznicze, kwasy fenolowe, biopierwiastki, analiza statystyczna

ABSTRACT

Everlasting interest at herbal preparations as potential supporting drugs in treatment is the reason for determination of type and concentration of phenolic acids in them, as well as of their elemental contents. Due to this the objective of the work was to determine the contents of phenolic acids (ferulic, gallic and caffeic) and macroelements (K, Mg, Ca, Na) and microelements (B, Fe, Zn) in 14 plant materials used popularly in medicine. Analysis of the obtained data showed that the concentrations of ferulic, gallic and caffeic acids were in the ranges: 1.39–145.23 µg/g d. m.; 0.33–85.95 µg/g d. m. and 0.84–270.54 µg/g d. m., respectively. However, in some plant materials the level of ferulic and gallic acids was so low, that it was not possible to determine them. Macroelements were found in the ranges of concentrations: 10.60 – 38.69 mg K/g d. m.; 1.67–8.65 mg Mg/g d. m.; 5.31–39.71 mg Ca/g d. m. and 31.95–995.58 mg Na/kg d. m., whereas microelements in amounts of 24.04–67.01 mg B/kg d. m.; 31.27–260.74 mg Fe/kg d. m. and 13.93–83.35 mg Zn/kg d. m. Correlation analysis indicated the strict inter-relation between Fe level in the studied samples and the concentration of Ca, B and caffeic acid. Principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) enabled identification of plant materials characterized by high contents of phenolic acids and elements, as well as of such materials, in which the studied analytes were on the lowest level. Cluster analysis confirmed also the results of correlation analysis, indicated by clusters created on the lowest bonding level, which describe the pairs of analytes with high values of the correlation coefficients.

KEY WORDS

medicinal raw plant materials, phenolic acids, bioelements, statistical analysis

WSTĘP

Fenolokwasy są związkami posiadającymi grupy funkcyjne – hydroksylową i karboksylową. Wśród fenolokwasów największe znaczenie mają pochodne kwasu benzoowego, np. kwasy kawowy, ferulowy i synapinowy, oraz pochodne kwasu cyjankowego, np. kwasy galusowy, protokatecholowy i syringowy [1]. Kwasy fenolowe stanowią szeroko rozpowszechnioną w świecie roślinnym grupę metabolitów wtórnych, które wykazują pozytywny wpływ na ludzkie zdrowie [2]. Uważane są za składniki wzbogacające, prekursorzy substancji aromatyzujących, ale przede wszystkim za związki bioaktywne. Charakteryzują się szerokim spektrum aktywności farmakologicznej i odpowiedzialne są przede wszystkim za usuwanie wolnych rodników, chelatowanie jonów metali i zmianę aktywności enzymów [3]. Wykazują działanie przeciwbakteryjne, przeciwalergiczne, przeciwwirusowe i uodporniające [4]. Jako naturalne antyoksydanty

wykazują także działanie przeciwzapalne, związane z wpływem fenolokwasów na szlak metaboliczny kwasu arachidowego i hamowaniem aktywności różnych enzymów, w tym cyklooksygenazy (COX).

Kwasy fenolowe uczestniczą też w procesach regeneracyjnych i adaptacyjnych organizmu i są dodatkowymi czynnikami wspomagającymi leczenie wielu chorób [3]. Zapobiegają chorobie wieńcowej, stanom zapalnym, cukrzyca typu 2, a także mogą wspomagać leczenie chorób nowotworowych [5]. Większość fenolokwasów wykazuje ponadto działanie hepatoprotekcyjne i żółciopędne oraz odpowiada za właściwości ściągające niektórych surowców roślinnych. I tak np. preparaty zawierające kwas galusowy stosowane zewnętrznie działają przeciwzapalnie, ściągająco, bakteriobójczo (głównie w stosunku do bakterii Gram-dodatnich) i przeciwpotnie. Stosowane są w chorobach skóry i błony śluzowej. Poprawiają mikrokrążenie skóry i mogą być stosowane w guzkach krwawniczych odbytu w celu

złagodzenia dolegliwości. Natomiast preparaty stosowane wewnętrznie są wykorzystywane m.in. w chorobach przewodu pokarmowego, np. w biegunkach, a także w stanach zapalnych układu moczowego [3,6].

Na przyswajalność kwasów fenolowych w organizmie człowieka wpływają przede wszystkim postać, w jakiej występują, a także część rośliny, w której jest ich najwięcej [6]. Związki o charakterze bardziej hydrofilowym mają większą biodostępność i łatwiej się wchłaniają w górnym odcinku przewodu pokarmowego. Tymczasem związki w postaci związanej zostaną wchłonięte dopiero po etapie enzymatycznej hydrolizy, która zachodzi za pośrednictwem mikroflory bakteryjnej jelita, np. kwas chlorogenowy jest hydrolizowany przez enzym wytwarzany przez *Escherichia coli*, *Lactobacillus Gasperi* lub *Bifidobacterium lactis* i dopiero wówczas następuje uwolnienie aktywnej postaci kwasu kawowego.

Poza fenolokwasami, rośliny lecznicze zawierają również biopierwiastki, przy czym skład pierwiastkowy roślin zależy m.in. od rodzaju gleby, wilgotności powietrza i stopnia zanieczyszczenia obszaru, na którym wznoszą się, natomiast stopień absorpcji pierwiastków zależy od ich właściwości, stopnia utlenienia, stopnia hydratacji, właściwości fizykochemicznych środowiska oraz stężeń innych jonów [7].

Dane o rodzaju i zawartości biopierwiastków w roślinnych surowcach leczniczych są istotne ze względu na ich rolę w organizmie żywym [8]. I tak np. Ca jest niezbędny do prawidłowego wzrostu i rozwoju człowieka, jony Ca w osoczu regulują czynność serca, krzepliwość krwi, a także uczestniczą w metabolizmie aminokwasów [9]. Cynk istotnie wpływa na gospodarkę witaminą A, ułatwia magazynowanie i uwalnianie insuliny, wydłuża jej działanie, hamuje utlenianie NNKT oraz wpływa na aktywność enzymów, białek, czynników transkrypcyjnych i cytokin zaangażowanych na różnych etapach odpowiedzi immunologicznej [10]. Wśród mikroelementów należy wymienić B, którego rola w organizmie nie jest jeszcze w pełni wyjaśniona, jednak wiadomo, iż wpływa on na prawidłowy rozwój kości, zapobiegając tym samym osteoporozie, a ponadto korzystnie działa na aktywność komórek mózgowych, metabolizm Ca i Mg oraz system immunologiczny [11,12,13].

Wpływ pierwiastków na organizm zależy również od ich stężenia. Zarówno ich nadmiar, jak i niedobór są niekorzystne dla organizmu

człowieka, dlatego też istotnym zagadnieniem jest oszacowanie poziomu pierwiastków w powszechnie używanych roślinnych surowcach leczniczych [14].

CEL PRACY

Zasadniczym celem pracy było rozpoznanie zawartości wybranych kwasów fenolowych – ferulowego, galusowego i kawowego oraz biopierwiastków – K, Mg, Ca, Na, B, Fe i Zn w wybranych surowcach roślinnych stosowanych w lecznictwie i określenie wzajemnych relacji, jakie zachodzą między badanymi pierwiastkami i związkami fenolowymi.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 14 surowców roślinnych z rodzin botanicznych *Lamiaceae*, *Asteraceae* i *Fabaceae*. Analizowane surowce lecznicze uzyskano z firm Kawon (Gostyń) – liść rozmarynu (1), kwiat lawendy (2), ziele szanty (3), liść mięty pieprzowej (4), kwiatostan kocanki (5), kwiat krwawnika (6), liść podbiału (7), nasiona kozieradki (8), ziele drapacza (9), korzeń mniszka (10), kwiat rumianku (11) i ziele bylicy bożego drzewka (12) oraz z firmy Flos (Mokrsko) – liść szałwii (13) i ziele tymianku (14). W nawiasach podano zastosowaną w pracy numerację badanych surowców. Kwasy fenolowe w badanym materiale oznaczono po uprzedniej ekstrakcji metanolem surowców roślinnych pod chłodnicą zwrotną. Analizę jakościową i ilościową kwasów ferulowego, galusowego i kawowego przeprowadzono techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej, stosując chromatograf HPLC (LaChrom, Merck).

Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) dla poszczególnych kwasów wyniosły odpowiednio: 0,225 i 0,675 µg/ml (kwas ferulowy), 0,08 i 0,24 µg/ml (kwas galusowy) oraz 0,165 i 0,495 µg/ml (kwas kawowy).

W przypadku pierwiastków badany materiał roślinny zmineralizowano mineralizatorem mikrofalowym (UniClever™ BM-1z, Plazmatronika, Wrocław) i stężonym HNO₃ cz.d.a. (POCH, Gliwice). Zawartość B w postaci BO₂⁻, oznaczono spektrofotometrycznie z użyciem azometyny H, stosując do pomiarów absorbancji spektrofotometr UV-Vis (Specol-11,

Carl Zeiss, Jena, Niemcy). W przypadku pozostałych pierwiastków, zawartość Mg, Fe i Zn oznaczono techniką F-AAS, zaś Na, K i Ca techniką F-AES, posługując się spektrometrem absorpcji/emisji atomowej (Varian, SpectrAA 250 Plus, Australia).

Precyzję i odzysk metody sprawdzono używając certyfikowanych materiałów referencyjnych – liście pomidora (Tomato Leaves 1573a, NIST, USA) dla B oraz mieszaniny ziół polskich (Mixed Polish Herbs, INCT-MPH-2, IChTJ, Polska) dla pozostałych pierwiastków. Średni odzysk dla B wyniósł 110,20%, natomiast dla metali od 80,49% dla Na do 109,75% dla Fe. Analizę statystyczną wykonano za pomocą pakietu statystycznego Statistica 7.1 (StatSoft Inc., USA). W przypadku PCA obliczenia przeprowadzono bez rotacji czynników, stosując algorytm varimax surowa. Natomiast w obliczeniach CA korzystano z metody Warda jako

metody aglomeracji przy zastosowaniu algorytmu 1-r Pearsona jako miary odległości.

WYNIKI

Analiza zestawionych w tabeli I danych wykazała, że w badanych surowcach roślinnych znajdowało się najwięcej kwasu kawowego, a najmniej galusowego. Pod względem składu pierwiastkowego surowce roślinne były najbogatsze w K (wśród makroelementów) i Fe (wśród mikroelementów).

Nie we wszystkich surowcach udało się oznaczyć zawartość kwasów fenolowych. Wszystkie trzy analizowane fenolokwasy wykryto i oznaczono ilościowo w ośmiu spośród czternastu surowców, tj. w: liściu rozmarynu, liściu szałwii, ziele tymianku, kwiecie lawendy, liściu mięty pieprzowej, kwiatostanie kocanki, kwie-

Tabela I. Wyniki oznaczeń zawartości wybranych kwasów fenolowych i pierwiastków w roślinnych surowcach leczniczych. Dane liczbowe przedstawiają zakresy stężeń, średnie arytmetyczne i odchylenia standardowe; ND – zawartość analitu poniżej granicy wykrywalności metody

Table I. Results of the determination of selected phenolic acids and elements in medicinal plant raw materials. The data presents the range of elements contents, the arithmetic means and the standard deviation; ND – content of the analyte below limit of detection

Lp.	Kwas ferulowy [µg/g]	Kwas galusowy [µg/g]	Kwas kawowy [µg/g]	B [mg/kg]	Na [mg/kg]	K [mg/g]	Mg [mg/g]	Ca [mg/g]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	5,86–6,29	9,85–11,91	128,16–132,64	65,80–67,51	80,26–93,24	13,07–17,09	2,75–2,95	20,63–21,41	184,26–197,37	13,31–15,02
	6,04±0,18	10,85±0,84	130,28±1,84	67,01±0,63	86,32±6,53	15,37±1,68	2,83±0,08	21,03±0,32	191,46±6,65	13,93±0,77
2	19,56–20,02	ND	58,91–64,50	32,82–35,06	30,66–32,97	29,59–35,19	3,25–3,94	14,81–17,69	35,15–41,60	27,26–27,64
	19,76±0,19		60,84±2,58	33,87±0,75	31,95±1,13	32,59±2,59	3,61±0,31	16,57±1,54	38,45±2,68	27,46±0,16
3	143,97–146,53	18,65–19,45	97,18–113,60	32,31–34,90	70,12–79,81	11,02–13,41	1,95–2,68	13,95–16,66	127,23–146,85	25,22–26,39
	145,23±1,05	19,34±0,33	104,65±6,78	33,24±0,92	75,24±3,97	12,20±1,20	2,26±0,37	14,95±1,48	137,04±13,87	25,64±0,54
4	6,16–10,69	45,66–51,24	10,92–18,05	34,61–37,60	62,36–63,78	20,24–33,77	5,82–6,49	20,63–27,17	99,81–101,90	28,92–30,61
	8,00±1,94	49,02±2,42	14,04±2,98	36,20±1,04	63,21±0,75	24,90±7,69	6,12±0,33	23,52±2,78	100,64±1,11	29,61±0,80
5	87,56–90,42	11,82–13,25	22,79–36,45	29,72–34,07	38,15–47,44	25,69–35,42	1,42–1,49	7,92–8,64	28,85–33,95	44,45–46,62
	89,27±1,23	12,47±0,59	37,37±12,30	32,26±2,26	42,90±3,89	32,03±4,40	1,44±0,03	8,24±0,37	31,27±2,10	45,55±1,19
6	25,44–27,23	77,34–99,37	15,45–16,17	32,91–36,52	87,79–93,54	29,48–35,14	4,33–5,09	10,88–11,46	29,81–33,23	34,02–37,61
	26,21±0,75	85,95±9,61	15,82±0,29	34,89±1,58	91,53±3,24	34,19±3,33	4,85±0,35	11,29±0,28	31,30±1,43	35,32±1,59
7	72,20–79,00	ND	4,97–6,27	45,40–51,06	63,32–65,01	9,83–16,60	4,26–6,37	37,83–42,89	151,01–152,89	27,62–29,28
	75,32±2,80		5,46±0,57	48,67±1,87	64,19±0,85	12,79±3,46	5,23±1,06	39,71±2,77	152,08±0,96	28,48±0,68
8	ND	24,13–31,34	0,65–1,00	21,70–26,32	64,75–72,74	17,00–24,34	1,59–1,70	2,53–4,49	37,12–41,10	40,41–42,55
		27,98±2,96	0,84±0,14	24,04±2,31	66,90±3,90	20,76±3,67	1,67±0,07	3,37±0,96	39,54±1,72	41,60±0,89
9	49,67–52,32	ND	43,71–54,34	34,45–37,57	176,33–182,44	27,51–39,14	8,18–9,34	17,24–24,93	114,08–135,79	29,60–33,48
	50,69±1,16		48,63±4,37	36,01±1,15	179,45±3,06	33,19±5,82	8,65±0,61	20,57±3,45	124,64±8,88	31,55±1,62
10	39,97–59,92	ND	7,16–9,25	57,57–68,53	990,02–999,52	21,15–24,34	1,77–2,17	4,93–5,98	40,68–45,42	16,49–17,78
	48,01±8,59		8,39±0,89	62,86±5,65	995,58±4,95	22,71±1,36	2,02±0,22	5,61±0,59	42,62±2,48	17,04±0,54
11	ND	ND	5,89–6,87	28,24–29,21	188,97–191,76	36,51–41,36	4,56–6,46	11,74–14,17	52,03–64,96	46,37–47,34
			6,36±0,41	28,76±0,32	190,19±1,22	38,69±2,44	5,66±0,83	12,72±1,03	57,93±5,76	46,85±0,40
12	21,15–27,38	52,75–71,36	20,13–27,149	24,54–28,74	354,34–365,72	12,47–17,85	5,03–7,87	5,24–6,56	57,75–66,67	41,09–45,63
	23,93±2,59	59,41±8,47	23,15±2,95	26,95±1,55	360,86±5,86	14,75±2,78	6,26±1,33	6,09±0,74	61,23±3,81	42,91±1,99
13	5,41–5,46	0,32–0,36	38,84–50,28	51,00–54,25	51,49–62,21	9,07–11,39	6,34–7,78	21,50–23,74	242,87–274,52	80,12–85,29
	5,43±0,02	0,33±0,02	44,43±4,68	52,52±1,17	57,32±5,42	10,60±1,32	6,97±0,74	22,35±1,00	260,74±16,22	83,35±2,24
14	1,25–1,58	25,79–26,63	252,73–289,41	43,86–48,77	72,26–73,27	20,38–30,21	4,85–6,12	12,14–13,89	183,31–195,83	34,35–35,01
	1,39±0,14	26,09±0,38	270,54±14,99	45,57±1,74	72,72±0,50	24,95±5,28	5,48±0,54	12,88±0,75	189,81±6,27	34,62±0,28

cie krwawnika i ziele bylicy bożego drzewka. W pięciu surowcach oznaczono dwa spośród trzech fenolokwasów, natomiast jedynym analizowanym surowcem, w którym wykryto i oznaczono tylko jeden fenolokwas, kwas kawowy, był korzeń mniszka, w którym zawartość tego związku wyniosła 6,36 µg/g s.m.

DYSKUSJA

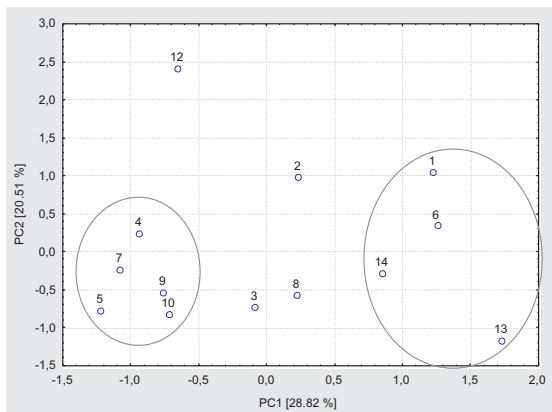
Surowcami roślinnymi o najniższej zawartości kwasu ferulowego były liść rozmarynu i szałwii oraz ziele tymianku, zawierające go w ilości odpowiednio 6,04; 5,43 i 1,39 µg/g s.m. Jednocześnie stanowiły one grupę surowców najbogatszych w kwas kawowy, odpowiednio 130,28; 44,43 i 270,54 µg/g s.m., B – 67,01; 52,52 i 45,57 mg/kg s.m. oraz Fe – 191,46; 260,74 i 189,81 mg/kg s.m. Wartości te są zgodne z danymi literaturowymi, według których zawartość kwasu kawowego w rozmarynie i tymianku wynosi odpowiednio 154 i 299 µg/g s.m. [15]. Inne źródła podają dla tymianku zawartość 350–680 µg kwasu kawowego/g s.m. [16]. Z kolei dla liścia szałwii, w którym oznaczono najmniejszą ilość kwasu galusowego, 0,33 µg/g s.m., dane literaturowe wskazują na zawartość tego kwasu w ilości 6,0; 0,6–5,3 lub 4,1–12,9 µg/g s.m. [15]. Zgodnie z danymi literaturowymi, w liściu szałwii powinno się znajdować 294,4 mg Fe/kg s.m. [17]. Wartość ta pokrywa się z danymi uzyskanymi w ramach niniejszych badań. Poza liściem rozmarynu, szałwii i zielem tymianku, bogate w Fe są również ziele szanty (137,04 mg/kg s.m.), liść podbiału (152,08 mg/kg s.m.) i ziele drapacza (124,64 mg/kg s.m.), przy czym w dwóch pierwszych surowcach wykryto także największe ilości kwasu ferulowego (odpowiednio 145,23 i 75,32 µg/g s.m.), zaś ostatni surowiec, ziele drapacza, był bogaty również w Na (179,45 mg/kg s.m.), K (33,19 mg/g s.m.), Mg (8,65 mg/g s.m.) oraz Ca (20,57 mg/g s.m.). Nie udało się natomiast oznaczyć w nim kwasu galusowego, co świadczy nie tyle o braku tego kwasu, co o jego zawartości poniżej granicy wykrywalności metody. Najmniejszą ilość kwasu kawowego wykryto w nasionach kozieradki (0,84 µg/g s.m.), przy czym surowiec ten był również ubogi w B, Mg i Ca (odpowiednio 24,04 mg/kg s.m., 1,67 mg/g s.m. i 3,37 mg/g s.m.). Niską zawartością kwasu kawowego charakteryzowały się również ko-

rzeń mniszka i kwiat rumianku (odpowiednio 8,39 i 6,36 µg/g s.m.), zawierając jednocześnie duże ilości Na (odpowiednio 995,58 i 190,19 mg/kg s.m.), natomiast zawartość kwasu galusowego nie sięgała granicy oznaczalności metody. Kwiatostan kocanki i kwiat lawendy były surowcami najuboższymi w Na (odpowiednio 42,90 i 31,95 mg/kg s.m.) oraz Fe (odpowiednio 31,27 i 38,45 mg/kg s.m.), a zawierającymi w większych ilościach K (na poziomie 32 mg/g s.m.) oraz Zn (odpowiednio 45,55 i 27,46 mg/kg s.m. surowca). Dla kwiatostanu kocanki dane literaturowe podają wartość 56,5 mg Zn/kg s.m. [18]. Z kolei kwiat krwawnika i ziele bylicy bożego drzewka charakteryzowały się największymi ilościami kwasu galusowego, odpowiednio 85,95 i 59,41 µg/g s.m., przy czym ten ostatni surowiec wyróżniał się także wysoką zawartością Na – 360,86 mg/kg s.m., Mg – 6,26 mg/g s.m. oraz Zn – 42,91 mg/kg s.m., zaś niską zawartością B – 26,95 mg/kg s.m., K – 14,75 mg/g s.m. i Ca – 6,09 mg/g s.m.

Zastosowanie analizy korelacji pozwoliło wykryć relacje między stężeniami oznaczanych fenolokwasów i biopierwiastków. Biorąc pod uwagę najwyższe wartości współczynników korelacji można stwierdzić, że najsilniej koreluje Fe z Ca, B i kwasem kawowym. Wartości współczynników korelacji wynoszą odpowiednio 0,61; 0,54 i 0,55. Zależność odwrotnie proporcjonalną wykazano natomiast w przypadku stężeń Fe i K oraz B i kwasu galusowego, dla których wartości współczynników wynoszą odpowiednio –0,57 i –0,41.

Poza analizą korelacji zastosowano także techniki eksploracji danych, analizę głównych składowych (*Principal Component Analysis, PCA*) i analizę skupień (*Cluster Analysis, CA*), co pozwoliło na wyodrębnienie surowców o zbliżonym składzie chemicznym. Analizując przedstawiony na rycinie 1 wykres pierwszej głównej składowej (PC1) względem drugiej głównej składowej (PC2) dla badanych surowców roślinnych stwierdzono, że w jego dolnym, lewym rogu znajdują się: liść mięty pieprzowej (4), kwiatostan kocanki (5), liść podbiału (7), ziele drapacza (9) i korzeń mniszka (10). Surowce te odznaczają się wysoką w stosunku do pozostałych próbek zawartością kwasu ferulowego i Na, przy czym szczególnie dużą ilość Na wykryto w korzeniu mniszka. Z kolei w prawej części wykresu znajdują się: liść rozmarynu (1), kwiat krwawnika (6), liść szałwii (13) i ziele tymianku (14), bogate przede wszystkim w Fe

i Zn oraz kwas galusowy i kawowy. Najwyższa wartość współrzędnej PC2 charakteryzuje ziele bylicy bożego drzewka (12), które zawiera dużą ilość Na.



Ryc. 1. Wykres PC1 względem PC2 dla analizowanych surowców roślinnych z określeniem klasterów grupujących surowce o zbliżonej zawartości fenolokwasów i bioelementów.

Fig. 1. Plot of PC1 vs. PC2 for medicinal plant raw materials with identification of the clusters grouping plant raw materials characterized by similar of phenolic acids and bioelements.

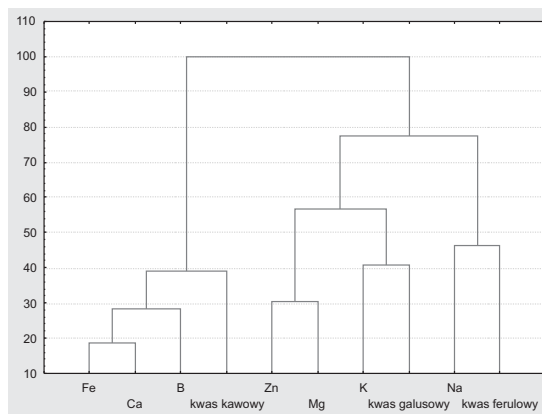
Z analizy wykresu ładunków głównych składowych wynika natomiast, że wartości PC1 są determinowane głównie przez stężenie Fe, Ca i B oraz w znacznie mniejszym stopniu przez stężenie K, które jest ujemnie skorelowane z wartościami PC1. Na rozmieszczenie surowców wzdłuż osi PC2 wpływa z kolei ujemnie skorelowane z tą zmienną stężenie Mg i Zn, a w mniejszym stopniu zawartość Na. Mały jest natomiast wpływ oznaczanych fenolokwasów na rozmieszczenie badanych surowców w płaszczyźnie PC1 względem PC2.

Interpretacja wyników CA potwierdziła wyniki analizy korelacji. Skupienia utworzone na najniższym poziomie wiązań są parami analitów o wysokiej wartości współczynnika korelacji. Dla przykładu, parę pierwiastków K-Ca charakteryzuje współczynnik korelacji równy 0,61, przy czym była to najwyższa wartość korelacji dla badanych surowców. Wiązanie między tymi

bioelementami powstało w najmniejszej odległości, co graficznie ilustruje rycynie 2.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania dostarczyły wartościowych danych odnośnie do zawartości kwasów fenolowych i wybranych bioelementów w roślinnych surowcach leczniczych.
2. Na podstawie analizy korelacji wskazano na ścisłą współzależność między zawartością Fe a Ca, B i kwasu kawowego oraz zależność odwrotnie proporcjonalną między stężeniami Fe i K oraz B i kwasu galusowego.



Ryc. 2. Dendrogram CA odzwierciedlający relacje między oznaczanymi fenolokwasami i bioelementami w analizowanych surowcach roślinnych.

Fig. 2. CA dendrogram that reflects relations between the content of phenolic acids and bioelements in the analysed plant raw materials.

3. Analiza PCA i CA umożliwiła identyfikację surowców roślinnych o zbliżonej zawartości co najmniej dwóch analitów.
4. Interpretacja wyników obliczeń CA dowodzi, że analiza skupień uzupełnia w pewien sposób wyniki analizy korelacji, potwierdzając tym samym informacje o relacjach między oznaczanymi fenolokwasami i bioelementami.

PIŚMIENNICTWO

1. Lamer-Zarawska E., Kowal-Gierczak B., Niedworok J. Fitoterapia i leki roślinne.

Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Warszawa 2007.

2. Makarska E., Michalak M. Aktywność przeciwutleniająca kwasów fenolowych

- jęczmienia jarego. *Annales UMCS, Sect. E* 2005; 60: 263–269.
3. Gawlik-Dziki U. Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* 2004; 41: 29–40.
 4. Atoui A.K. i wsp. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chem.* 2005; 89: 27–36.
 5. Slavin J.L. Mechanisms for the impact of whole grain foods on cancer risk. *JACN* 2000; 19: 300–307.
 6. Budryn G., Nebesky E. Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2006; 39: 103–110.
 7. Choudhury R.P., Kumar A., Garg A.N. Analysis of Indian mint (*Mentha spicata*) for essential, trace and toxic elements and its antioxidant behaviour. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006; 41: 825–832.
 8. Leśniewicz A., Jaworska K., Żywnicki W. Macro- and micro-nutrients and their bioavailability in polish herbal medicaments. *Food Chem.* 2006; 99: 670–679.
 9. Feng H., Guo L., Li X.A. Deficiency of calcium and magnesium induces apoptosis via scavenger receptor BI. *Life Sci* 2011; 88: 606–612.
 10. Mocchegiani E., Muzzioli M., Giacconi R. Zinc and immunoresistance to infection in aging: new biological tools. *Trends Pharmacol. Sci.* 2000; 21: 205–208.
 11. Nielsen F.H. The emergence of boron as nutritionally important throughout the life cycle. *Nutrition* 2000; 16: 512–514.
 12. Li Q., Zhang T. A novel method of the determination of boron in the presence of a little methanol by discoloring spectrophotometry in pharmaceutical and biological samples. *Talanta* 2007; 71: 296–302.
 13. Goldbach H.E. Rerkasem B., Wimmer M.A., Brown P.H., Thellier M., Bell R.W. Boron in plant and animal nutrition. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York 2002.
 14. 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.
 15. Kivilompolo M., Hyotylainen T. On-line coupled dynamic sonication-assisted extraction-liquid chromatography for the determination of phenolic acids in *Lamiaceae* herbs. *J. Chrom. A* 2009; 1216: 892–896.
 16. Fecka I., Turek S. Determination of polyphenolic compounds in commercial herbal drugs and spices from *Lamiaceae*: thyme, wild thyme and sweet marjoram by chromatographic techniques. *Food Chem.* 2008; 108: 1039–1053.
 17. Başgel S., Erdemodlu S.B. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. *Sci. Total Environ* 2006; 359: 82–89.
 18. Arceusz A., Radecka I., Wesołowski M. Identification of diversity in elements content in medicinal plants belonging to different plant families. *Food Chem.* 2010; 120: 52–58.