

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.147.79>ИЕРАРХИЧЕСКАЯ КЛАСТЕРИЗАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗ КАК  
КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОДЛИННОСТИ И ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ

Научная статья

Круглов Д.С.<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-1904-7901;<sup>1</sup> Новосибирский государственный медицинский университет, Новосибирск, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (kruglov\_ds[at]mail.ru)

**Аннотация**

Микроэлементный статус лекарственных растений позволяет рассматривать растения как источники элементов для лечения дисэлементозов, а также оценивать их безопасность с позиций элементов-токсикантов. С использованием метода кластерного анализа, основанного на непараметрической статистике, была установлена видоспецифичность микроэлементного состава растений и показана применимость кластерного анализа микроэлементов для решения задач определения качества лекарственного растительного сырья травянистых растений. Целью работы была проверка применимости разработанной концепции для листьев различных видов берез, как наиболее характерных представителей лекарственных деревьев. Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой был определен состав микроэлементов листьев *Betula pendula* Roth; *B. pubescens* Ehrh.; *B. divaricata* Ledeb.; *B. ermanii* Cham; *B. pendula* var. *carelica* Merckl; *B. maximowiczii* Regel; *B. rotundifolia* Spach и *B. platyphylla* Sukaczew. Полученное разделение по кластерам в целом подтвердило видоспецифичность микроэлементного статуса и для фотосинтезирующих органов (листьев) деревьев. В сравнении с данными опубликованных в открытой печати статей по микроэлементному составу *B. pendula* и *B. pubescens* было установлено, что все растения попали в соответствующие их видам кластеры. Отдельно сформировался кластер из берез сырья, которых было собрано в экологически неблагоприятном месте.

В результате было установлено, что предложенный подход к анализу микроэлементного состава растений является видоспецифичным и инвариантным относительно индивидуальной изменчивости микроэлементного состава. Применение кластерного анализа позволяет создать концептуально новый подход к использованию микроэлементного состава в качестве одного из критериев доброкачественности лекарственного растительного сырья.

**Ключевые слова:** виды берез, микроэлементный состав, подлинность, доброкачественность, лекарственное растительное сырье.

HIERARCHICAL CLUSTERING OF TRACE ELEMENT COMPOSITION OF BIRCH LEAVES AS A  
CONCEPTUAL APPROACH FOR DETERMINING AUTHENTICITY AND GOOD QUALITY

Research article

Круглов Д.С.<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-1904-7901;<sup>1</sup> Novosibirsk state medical university, Novosibirsk, Russian Federation

\* Corresponding author (kruglov\_ds[at]mail.ru)

**Abstract**

The microelement status of medicinal plants allows to regard plants as sources of elements for the treatment of dyselementosis, as well as to evaluate their safety from the point of view of elements-toxicants. Using the method of cluster analysis based on nonparametric statistics, the species specificity of the microelement composition of plants was established and the applicability of the cluster analysis of trace elements for solving the problems of determining the quality of medicinal plant raw materials of herbaceous plants was demonstrated. The aim of the work was to test the applicability of the developed concept for leaves of different species of birch as the most characteristic representatives of medicinal trees. The composition of trace elements of leaves of *Betula pendula* Roth; *B. pubescens* Ehrh.; *B. divaricata* Ledeb.; *B. ermanii* Cham; *B. pendula* var. *carelica* Merckl; *B. maximowiczii* Regel; *B. rotundifolia* Spach and *B. platyphylla* Sukaczew was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The obtained division into clusters generally confirmed the species-specificity of trace element status also for photosynthetic organs (leaves) of trees. In comparison with the data of articles published in the open press on the trace element composition of *B. pendula* and *B. pubescens*, it was found that all plants fell into clusters corresponding to their species. A separate cluster was formed of birch trees whose raw materials were collected in an ecologically unfavourable place.

As a result, it was found that the proposed approach to the analysis of trace element composition of plants is species-specific and invariant with respect to individual variability of trace element composition. The application of cluster analysis allows to create a conceptually new approach to the use of trace element composition as one of the criteria of good quality of medicinal plant raw materials.

**Keywords:** birch species, trace element composition, authenticity, good quality, medicinal plant material.

## Введение

Химические элементы необходимые живым организмам в качестве компонентов простетических групп, ферментов, гормонов, биологически активных соединений участвуют в обмене веществ, формируя пул метаболических веществ. С учетом общности живых организмов возникает возможность применения растений как источников эссенциальных элементов для профилактики различных дисэлементозов человека [1]. Для поиска таких растений необходимо знать содержание микроэлементов в растении, причем с учетом невозможности "a priori" обоснованного выбора определяемых элементов необходимы методы анализа позволяющие определять содержание как можно большего числа микроэлементов в широком диапазоне их концентраций. Наилучшим на данный момент является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (рекомендованный Государственной Фармакопеей [2]), позволяющий определять около 60-ти микроэлементов в широком интервале их концентраций [3] с достаточной точностью результатов. С учетом актуальности проблемы и появлением мощного аналитического инструментария количество работ, посвященных исследованию микроэлементного состава растений, резко выросло. Вместе с тем, анализ подобных многомерных матриц результатов в большинстве работ не соответствует современным представлениям. Для анализа результатов измерения является выстраивание элементов в ряды по их концентрациям [4], [5], что в общем малоинформативно и не может быть применено на практике. Малоинформативны и расчёты коэффициентов биологического накопления, показывающих отношение содержания элемента в растении к содержанию его в почве [6], что может представлять интерес для изучения физиологических процессов в растениях и практически неприменим в задачах хемосистематики или скрининга лекарственных растений. Третий подход – применение методов корреляционного анализа с получением регрессионных соотношений между изучаемыми объектами. Здесь необходимо отметить, что важным условием для корректного применения корреляционного подхода является наличие возможности произвольно менять одну из переменных. В этом случае, например, поиск корреляции между микроэлементным составом листьев берез, растущих в разных условиях проведенным в [7] лишен смысла т.к. их микроэлементный состав определяется не видом растения, а факторами внешней среды, которые могут измениться и влиять на состав микроэлементов в растении. Использование построения простых или лепестковых диаграмм в координатах концентрация элемента – его порядковый номер, также математически некорректно, ибо он не может применяться для дискретных величин, которыми являются порядковые номера элементов. Кроме того, сравнение таких построений носит субъективный характер из-за отсутствия численных критериев несходства двух графиков и такой метод не позволяет использовать микроэлементный состав растения как критерий подлинности сырья.

Ранее было установлено, что для анализа подобных данных применимы методы кластерного анализа многофакторных данных, основанные на непараметрической статистике, с помощью которых была установлена видоспецифичность микроэлементного состава растений [8] и показана применимость кластерного анализа микроэлементов для хемосистематического анализа видов, что является основой для определения подлинности ЛРС [9]. На основе разработанной концепции анализа микроэлементного состава растений была установлена и возможность использования микроэлементного статуса растений как одного из критериев доброкачественности лекарственного растительного сырья [10].

Все вышеприведённые исследования были проведены на травянистых растениях и представляет интерес проверить применимость концепции анализа микроэлементного состава на широко используемых в качестве лекарственного растительного сырья листьях различных видов берез.

## Методы и принципы исследования

Объектами исследования (табл.1) служили листья берез различных видов – береза повислая – *Betula pendula* Roth; б. пушистая – *B. pubescens* Ehrh.; б.растопыренная – *B.divaricata* Ledeb.; б.Эрмана – *B. ermanii* Cham; б.карельская – *B. pendula* var. *carelica* Merckl; б.Максимовича – *B.maximowiczii* Regel; б.круглолистная – *B. rotundifolia* Spach и б.широколистная – *B. platyphyllo* Sukaczew.

Таблица 1 - Объекты исследования

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.147.79.1>

| Объект №пп | Растение                   | Год сбора | Характеристи<br>ка места<br>сбора  | Координаты |         |
|------------|----------------------------|-----------|--|------------|---------|
|            |                            |           |  | Широта     | Долгота |
| 1          | <i>B. pendula</i><br>обр.1 | 2007      | Новосибирская область,<br>Коченевский район, 2 км<br>на север от ст.<br>Лесная<br>Поляна<br>березовый<br>колок | 55° 05`    | 81° 94` |
| 2          | <i>B. pendula</i><br>обр.2 | 2016      | там же   | -“-        | -“-     |
| 3          | <i>B. pendula</i>          | 2008      | Ярославская  | 57° 71`    | 39° 79` |

|    |   |      |  |         |          |
|----|---|------|--|---------|----------|
|    | обр.3                                     |      | область<br>Дзержинский<br>район г.<br>Ярославль 1<br>км на юг от<br>пос.<br>Скобыкино,<br>роща   |         |          |
| 4  | <i>B. pendula</i><br>обр.4                | 2006 | Республика<br>Бурятия,<br>Северо-<br>Байкальский<br>район 3,5 км<br>на юго-восток<br>от пос.<br>Кумора,<br>побережье оз.<br>Иркана                     | 55° 86` | 111° 21` |
| 5  | <i>B. pendula</i><br><i>var. carelica</i> | –    | Республика<br>Карелия<br>Кондопожски<br>й район пос.<br>Кивач<br>Дендрарий<br>заповедника<br>«Кивач»   | 62° 16` | 33° 59`  |
| 6  | <i>B. pubescens</i>                       | 2015 | Томская<br>область 3км<br>на восток от<br>пос. Мирный<br>темно-<br>хвойный лес   | 56° 42` | 85° 19`  |
| 7  | <i>B. divaricata</i>                      | 2006 | Республика<br>Бурятия<br>Северо-<br>Байкальский<br>район 2,5 км<br>на юго-восток<br>от разъезда<br>Кирон склон<br>правого<br>берега р.<br>Верх. Ангара | 55° 94` | 110° 68` |
| 8  | <i>B. ermanii</i>                         | 2018 | Камчатский<br>край 7 км на<br>восток от г.<br>Петропавловс<br>к-Камчатский<br>склон<br>Авачинской<br>сопки   | 53° 42` | 158° 94` |
| 9  | <i>B. rotundifolia</i>                    | 2006 | Республика<br>Бурятия<br>Северо-<br>Байкальский<br>район<br>муниципальн<br>ое<br>образование<br>Нижнеангарс<br>к остров<br>Ярки,                       | 55° 73` | 109° 82` |
| 10 | <i>B. maximowicz</i>                      | 2023 | Сахалинская  | 43° 88` | 145° 47` |

|    |                       |      |   |         |          |
|----|-----------------------|------|---|---------|----------|
|    | ii                    |      | область<br>Южно-<br>Курильский<br>район о.<br>Кунашир<br>правый берег<br>р. Озерная                             |         |          |
| 11 | <i>B. platyphylla</i> | 2023 | остров<br>Шикотан<br>Сахалинская<br>область,<br>Южно-<br>Курильский<br>район,<br>побережье<br>бухты<br>Крабовая | 43° 82` | 146° 74` |

Сырье, доведенное до воздушно-сухого состояния, измельчали и удаляли фракцию частиц, проходящих сквозь сито с размерами ячейки 0,2мм. Количественное определение элементов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN DRC-II. Навеску сырья (0,1-0,2 г) помещали во фторопластовый вкладыш автоклава и добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты. Автоклав герметично закрывали и помещали в микроволновую печь. Разложение пробы проводили при ступенчатом подъеме температуры до 160, 180 и 200 °С, с выдерживанием автоклава на каждой температурной ступени в течение 1 ч. После охлаждения полученные растворы количественно переносили в предварительно взвешенные полиэтиленовые бюксы. В каждый бюкс добавляли по 0,1 мл раствора соли индия с концентрацией 1,0 мг/л (внутренний стандарт) и воды очищенной до общего объема раствора 7-8 мл. Затем доводили массу растворов в бюксах до 10 г. Для контрольного опыта в реакционных емкостях проводили описанные выше процедуры без анализируемого образца. Для контроля правильности определения использовали метод добавок. Параметры работы масс-спектрометра: мощность генератора 1500 Вт; распылитель – поперечно-поточковый; распылительная камера – неохлаждаемая двухходовая. Расход плазмообразующего потока аргона— 15 л/мин; расход анализируемого образца – 1,5 мл/мин. Для обеспечения стабильного режима работы масс-спектрометра все измерения проводили в термостатированных условиях при температуре 22,0±1,5 °С. Проводили пять параллельных определений для каждого анализируемого образца, за результат принимали среднее значение.

Для анализа полученной матрицы данных была применена иерархическая кластеризация с формированием кластеров по методу Варда [11] и стандартизацией по строкам. В качестве расстояния между кластерами берется прирост суммы квадратов расстояний объектов до центров кластеров, получаемый в результате их объединения. На каждом шаге алгоритма объединяются такие два кластера, которые приводят к минимальному увеличению целевой функции, т.е. внутригрупповой суммы квадратов. В качестве критериев объединения точек в кластер является условие, что Евклидово расстояние между точками меньше некоей задаваемой величины  $\epsilon$ , которая в данном случае выполняет роль некоего «доверительного интервала» для оценки значимости различий между кластерами. В качестве величины  $\epsilon$  была принята индивидуальная изменчивость микроэлементного состава по заросли равная 25%.

Статистическую обработку полученных результатов проводили согласно методическим рекомендациям [12]. Для проверки нормальности выборки использовали критерий Граббса, рассчитываемый как отношение максимальной разницы между средним и экстремальным значением к величине среднеквадратичного отклонения. Если рассчитанные значения превышали табличное критическое значение критерия Граббса, то результат считали принадлежащим другой совокупности данных. При анализе принимали в расчет критерии, соответствующие уровню доверительной вероятности  $P=95\%$ . Расчет выполняли средствами программы Microsoft Excel. Кластерный анализ выполняли с помощью программы Statistica 10,0 [13], [14].

### Основные результаты

Полученные результаты приведены в табл. 2 по которым методом иерархической кластеризации была построена дендрограмма приведенная на рис. 1.

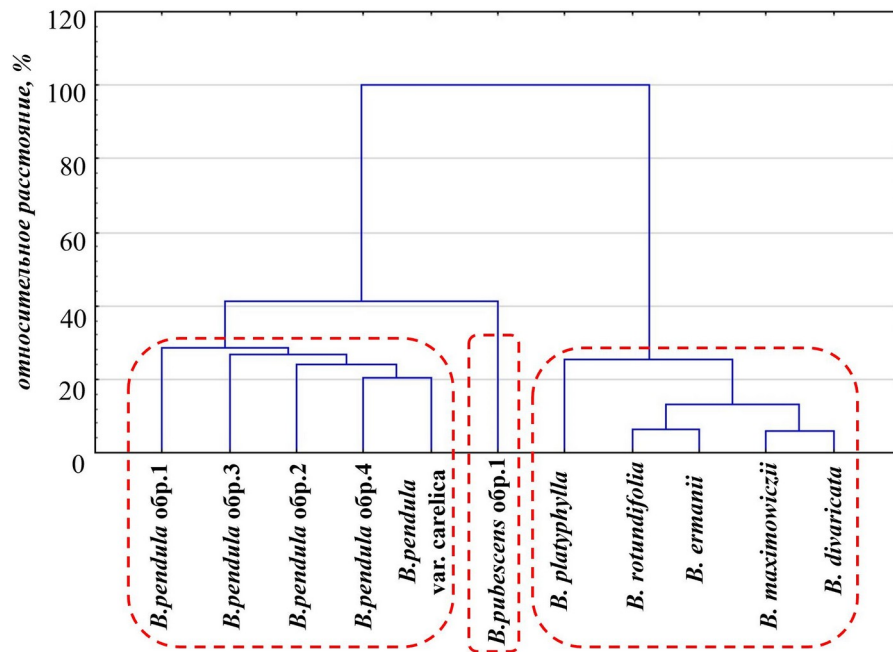


Рисунок 1 - Дендрограмма объектов исследования (табл. 1)  
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.147.79.2>

Таблица 2 - Содержание микроэлементов в исследуемых объектах

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.147.79.3>

| Элемент<br>объект | <i>B. divaricata</i> ,<br>мкг/г | <i>B. maximowicziana</i> ,<br>мкг/г | <i>B. ertmanii</i> ,<br>мкг/г | <i>B. rotundifolia</i> ,<br>мкг/г | <i>B. platyphylla</i> ,<br>мкг/г | <i>B. pubescens</i> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> var. <i>carelica</i> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. 1,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. 2,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. 3,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. 4,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр.а* <sub>1</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. б* <sub>1</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. с* <sub>1</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. d* <sub>1</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pendula</i> обр. e* <sub>1</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pubescens</i> обр.а* <sub>2</sub> ,<br>мкг/г | <i>B. pubescens</i> обр.б* <sub>2</sub> ,<br>мкг/г |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|---|---|---|---|--|--|
| Li                | 0,02                            | 0,013                               | 0,011                         | 0,01                              | 0,012                            | 0,009                          | 0,077   | 0,041                              | 0,052                              | 0,130                              | 0,096                              | 0,09   | 0,345   | 0,109   | 0,096   | 0,109   | 0,02   | 0,001  |
| Be                | 0,002                           | 0,004                               | 0,001                         | 0,003                             | 0,002                            | 0,016                          | 0,007   | 0,001                              | 0,014                              | 0,014                              | 0,014                              | 0,004  | 0,007   | 0,022   | 0,007   | 0,011   | 0,021  | 0,016  |
| Na                | 4,3                             | 6,5                                 | 11,0                          | 16,0                              | 6,1                              | 33,19                          | 40,16   | 33,0                               | 32,0                               | 49,0                               | 45,0                               | 50,95  | 74,89   | 61,05   | 65,79   | 57,02   | 42,00  | 35,2   |
| Mg                | 5100,0                          | 5900,0                              | 3500,0                        | 5100,0                            | 1300,0                           | 3001,7                         | 2199,0  | 3112,0                             | 3108,0                             | 3088,0                             | 4371,0                             | 3740,9   | 4102,8  | 3162,3  | 3387,9  | 2747,7  | 3646,0   | 3336,0   |
| Al                | 190,0                           | 250,0                               | 390,0                         | 350,0                             | 100,0                            | 71,5                           | 156,1   | 250,0                              | 290,0                              | 350,0                              | 100,0                              | 171,03   | 197,97  | 215,97  | 239,79  | 218,04  | 62,4   | 104,0  |
| P                 | 1900,0                          | 2000,0                              | 2700,0                        | 3500,0                            | 2100,0                           | 1718,0                         | 2291,8  | 5407,0                             | 2066,0                             | 5118,0                             | 3576,0                             | 2915,1   | 2071,9  | 2536,8  | 2706,8  | 2389,9  | 2143,0   | 1853,0   |
| K                 | 10000,0                         | 12000,0                             | 5500,0                        | 5700,0                            | 2600,0                           | 6308,7                         | 8134,8  | 13139,0                            | 4291,0                             | 7954,0                             | 6582,0                             | 14612,7  | 6621,94   | 14281,8   | 14132,7   | 15231,8   | 7031,0   | 7643,0   |
| Ca                | 8600,0                          | 10000,0                             | 8600,0                        | 7600,0                            | 8200,0                           | 5594,2                         | 9911,6  | 10896,0                            | 9959,0                             | 5325,0                             | 10938,0                            | 7520,79  | 24896,8   | 17519,8   | 16136,6   | 11086,8   | 7944,0   | 5068,0   |
| Ti                | 1,5                             | 2,0                                 | 1,4                           | 4,4                               | 0,68                             | 5,72                           | 8,2   | 7,2                                | 5,6                                | 15,0                               | 10,0                               | 8,81   | 12,93   | 13,83   | 15,93   | 14,98   | 6,280  | 7,030  |
| V                 | 0,25                            | 0,79                                | 0,61                          | 0,69                              | 0,37                             | 0,11                           | 0,86  | 4,3                                | 0,41                               | 1,0                                | 2,7                                | 0,36   | 0,68  | 0,47  | 0,49  | 0,49  | 0,11   | 0,14   |
| Cr                | 0,19                            | 0,31                                | 0,25                          | 0,3                               | 0,17                             | 2,62                           | 1,99  | 3,3                                | 1,5                                | 2,3                                | 2,2                                | 3,81   | 3,639   | 3,76  | 3,9   | 3,98  | 2,75   | 3,34   |
| Mn                | 97,0                            | 154,0                               | 70,0                          | 110,0                             | 37,0                             | 543,9                          | 99,1  | 141,0                              | 775,0                              | 115,0                              | 263,0                              | 1323,0   | 294,0   | 159,0   | 234,0   | 260,0   | 939,0  | 326,0  |
| Fe                | 20,0                            | 23,0                                | 52,0                          | 49,0                              | 7,5                              | 110,5                          | 120,6   | 143,0                              | 107,0                              | 175,0                              | 147,0                              | 171,87   | 223,9   | 229,9   | 242,89  | 240,65  | 145,0  | 112,0  |
| Co                | 0,034                           | 0,027                               | 0,12                          | 0,094                             | 0,052                            | 0,989                          | 0,357   | 0,57                               | 0,43                               | 0,34                               | 0,58                               | 0,32   | 0,62  | 0,36  | 0,38  | 0,41  | 1,24   | 1,06   |
| Ni                | 0,32                            | 0,34                                | 0,53                          | 0,36                              | 0,49                             | 2,60                           | 2,98  | 5,3                                | 8,6                                | 5,1                                | 2,0                                | 3,97   | 1,86  | 3,96  | 5,59  | 3,84  | 5,24   | 0,81   |
| Cu                | 0,51                            | 0,48                                | 0,52                          | 0,54                              | 1,2                              | 5,8                            | 5,5   | 9,6                                | 4,8                                | 8,9                                | 3,4                                | 7,21   | 4,05  | 9,37  | 9,77  | 9,2   | 5,54   | 8,03   |
| Zn                | 13,6                            | 17,5                                | 78,2                          | 12,8                              | 6,7                              | 195,2                          | 39,4  | 111,0                              | 147,0                              | 157,0                              | 105,0                              | 185,0  | 124,0   | 154,0   | 122,0   | 135,0   | 223,0  | 231,0  |
| Ga                | 0,01                            | 0,015                               | 0,031                         | 0,005                             | 0,008                            | 0,099                          | 0,054   | 0,072                              | 0,14                               | 0,1                                | 0,092                              | 0,091  | 0,065   | 0,06  | 0,077   | 0,068   | 0,13   | 0,1  |
| As                | 0,18                            | 0,23                                | 0,12                          | 0,26                              | 0,17                             | 0,043                          | 0,89  | 3,2                                | 0,001                              | 1,9                                | 3,30                               | 0,15   | 1,06  | 0,22  | 0,24  | 0,24  | 0,06   | 0,04   |
| Se                | 0,25                            | 0,36                                | 0,43                          | 0,42                              | 0,096                            | 0,034                          | 0,338   | 0,22                               | 0,110                              | 1,1                                | 0,28                               | 0,44   | 0,74  | 0,5   | 0,27  | 0,49  | 0,027  | 0,052  |

|    |            |            |            |            |            |            |       |       |       |       |       |            |       |       |            |            |            |            |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|------------|------------|------------|
| Br | 3,5        | 4,3        | 2,5        | 4,0        | 8,4        | 0,17       | 23,34 | 75,0  | 9,6   | 169,0 | 35,0  | 2,17       | 6,42  | 1,83  | 2,08       | 2,04       | 0,14       | 0,25       |
| Rb | 3,1        | 1,5        | 3,5        | 1,3        | 0,28       | 31,13      | 5,38  | 6,0   | 11,0  | 8,3   | 5,7   | 7,99       | 2,87  | 7,99  | 8,23       | 7,79       | 34,8       | 37,6       |
| Sr | 5,9        | 6,5        | 5,9        | 6,5        | 3,6        | 14,9       | 24,4  | 30,0  | 17,0  | 12,0  | 57,0  | 25,6       | 52,2  | 40,4  | 38,3       | 39,2       | 22,7       | 11,9       |
| Y  | 0,007      | 0,01       | 0,006      | 0,009      | 0,003      | 0,021      | 0,054 | 0,027 | 0,088 | 0,071 | 0,056 | 0,064      | 0,089 | 0,081 | 0,089      | 0,079      | 0,023      | 0,027      |
| Zr | 0,029      | 0,032      | 0,022      | 0,018      | 0,019      | 0,34       | 0,263 | 0,18  | 0,25  | 0,32  | 0,3   | 0,27       | 0,42  | 0,48  | 0,53       | 0,47       | 0,35       | 0,44       |
| Nb | 0,003      | 0,008      | 0,003      | 0,007      | 0,002      | 0,007      | 0,022 | 0,018 | 0,018 | 0,039 | 0,03  | 0,028      | 0,038 | 0,036 | 0,042      | 0,041      | 0,01       | 0,007      |
| Mo | 0,003      | 0,003      | 0,006      | 0,016      | 0,005      | 0,022      | 0,312 | 0,26  | 0,086 | 0,28  | 0,58  | 0,12       | 0,52  | 0,96  | 1,04       | 0,29       | 0,035      | 0,017      |
| Ag | 0,001      | 0,001      | 0,002      | 0,002      | 0,038      | 0,067      | 0,011 | 0,027 | 0,013 | 0,039 | 0,008 | 0,012      | 0,01  | 0,009 | 0,008      | 0,008      | 0,006      | 0,15       |
| Cd | 0,013      | 0,012      | 0,038      | 0,018      | 0,01       | 0,542      | 0,108 | 0,058 | 0,33  | 0,27  | 0,11  | 0,468      | 0,068 | 0,063 | 0,067      | 0,071      | 0,7        | 0,56       |
| Sn | 0,12       | 0,078      | 0,090      | 0,097      | 0,16       | 0,099      | 0,476 | 1,3   | 0,74  | 0,4   | 0,83  | 0,43       | 0,11  | 0,87  | 1,07       | 0,64       | 0,09       | 0,14       |
| Sb | 0,003      | 0,003      | 0,001      | 0,002      | 0,56       | 0,012      | 0,076 | 0,024 | 0,071 | 0,01  | 0,009 | 0,058      | 0,18  | 0,082 | 0,065      | 0,37       | 0,014      | 0,013      |
| Cs | 0,009      | 0,006      | 0,04       | 0,007      | 0,002      | 0,284      | 0,018 | 0,012 | 0,019 | 0,026 | 0,037 | 0,022      | 0,023 | 0,038 | 0,038      | 0,032      | 0,24       | 0,42       |
| Ba | 23,0       | 37,0       | 19,0       | 15,0       | 4,3        | 41,0       | 38,7  | 45,0  | 50,0  | 18,0  | 69,0  | 128,7<br>9 | 37,09 | 23,59 | 19,39<br>1 | 48,36<br>9 | 64,5       | 30,9       |
| La | 0,013      | 0,035      | 0,011      | 0,014      | 0,004      | 0,032      | 0,07  | 0,045 | 0,12  | 0,11  | 0,13  | 0,066      | 0,12  | 0,096 | 0,13       | 0,11       | 0,036      | 0,038      |
| Ce | 0,022      | 0,045      | 0,019      | 0,028      | 0,01       | 0,065      | 0,142 | 0,088 | 0,17  | 0,23  | 0,22  | 0,12       | 0,23  | 0,18  | 0,21       | 0,19       | 0,07       | 0,081      |
| Pr | 0,003      | 0,006      | 0,002      | 0,003      | 0,001      | 0,008      | 0,015 | 0,009 | 0,026 | 0,027 | 0,023 | 0,015      | 0,026 | 0,02  | 0,026      | 0,022      | 0,009      | 0,009      |
| Nd | 0,009      | 0,017      | 0,008      | 0,012      | 0,003      | 0,021      | 0,055 | 0,036 | 0,099 | 0,094 | 0,092 | 0,058      | 0,102 | 0,082 | 0,094      | 0,087      | 0,026      | 0,024      |
| Sm | 0,002      | 0,002      | 0,001      | 0,003      | 0,000<br>4 | 0,007      | 0,014 | 0,01  | 0,036 | 0,021 | 0,015 | 0,014      | 0,023 | 0,015 | 0,023      | 0,019      | 0,01       | 0,007      |
| Eu | 0,002      | 0,004      | 0,002      | 0,002      | 0,001      | 0,001      | 0,005 | 0,01  | 0,01  | 0,007 | 0,013 | 0,004      | 0,003 | 0,003 | 0,004      | 0,004      | 0,000<br>1 | 0,001      |
| Gd | 0,002      | 0,003      | 0,002      | 0,002      | 0,001      | 0,006      | 0,015 | 0,02  | 0,025 | 0,02  | 0,02  | 0,016      | 0,022 | 0,019 | 0,022      | 0,019      | 0,006      | 0,007      |
| Tb | 0,000<br>2 | 0,000<br>3 | 0,000<br>2 | 0,000<br>3 | 0,000<br>1 | 0,001      | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,002      | 0,003 | 0,003 | 0,003      | 0,003      | 0,001      | 0,001      |
| Dy | 0,001      | 0,002      | 0,001      | 0,002      | 0,000<br>4 | 0,004      | 0,01  | 0,01  | 0,016 | 0,013 | 0,012 | 0,009      | 0,016 | 0,013 | 0,017      | 0,013      | 0,006      | 0,004      |
| Ho | 0,000<br>3 | 0,000<br>3 | 0,000<br>2 | 0,000<br>4 | 0,000<br>1 | 0,001      | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,002      | 0,004 | 0,003 | 0,004      | 0,003      | 0,001      | 0,001      |
| Er | 0,000<br>5 | 0,000<br>8 | 0,000<br>4 | 0,000<br>8 | 0,000<br>2 | 0,001      | 0,005 | 0,008 | 0,01  | 0,008 | 0,008 | 0,005      | 0,008 | 0,009 | 0,006      | 0,008      | 0,003      | 0,000<br>1 |
| Tm | 0,000<br>1 | 0,000<br>2 | 0,000<br>1 | 0,000<br>1 | 0,000<br>1 | 0,000<br>1 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,001      | 0,002 | 0,002 | 0,001      | 0,001      | 0,000<br>1 | 0,000<br>2 |
| Yb | 0,000<br>4 | 0,001      | 0,000<br>4 | 0,000<br>7 | 0,000<br>2 | 0,001      | 0,006 | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,005      | 0,007 | 0,007 | 0,007      | 0,006      | 0,001      | 0,000<br>1 |
| Lu | 0,000<br>1 | 0,000<br>2 | 0,000<br>1 | 0,000<br>2 | 0,000<br>1 | 0,000<br>3 | 0,002 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,001      | 0,001 | 0,001 | 0,002      | 0,001      | 0,000<br>2 | 0,001      |

|    |            |            |            |            |            |            |       |       |       |            |       |       |       |       |       |       |            |             |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------------|
| Hf | 0,000<br>6 | 0,000<br>7 | 0,000<br>4 | 0,000<br>4 | 0,001      | 0,007      | 0,009 | 0,06  | 0,006 | 0,008      | 0,006 | 0,005 | 0,007 | 0,008 | 0,006 | 0,007 | 0,01       | 0,006       |
| Ta | 0,000<br>3 | 0,000<br>5 | 0,000<br>2 | 0,000<br>4 | 0,000<br>1 | 0,000<br>1 | 0,003 | 0,006 | 0,006 | 0,006      | 0,006 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,000<br>1 | 0,000<br>1  |
| W  | 0,003      | 0,002      | 0,001      | 0,001      | 0,003      | 0,001      | 0,014 | 0,018 | 0,029 | 0,000<br>1 | 0,01  | 0,009 | 0,034 | 0,035 | 0,014 | 0,020 | 0,001      | 0,001       |
| Hg | 0,001      | 0,001      | 0,000<br>3 | 0,001      | 0,001      | 0,003      | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,001      | 0,002 | 0,003 | 0,02  | 0,007 | 0,008 | 0,026 | 0,008      | 0,000<br>01 |
| Tl | 0,000<br>4 | 0,000<br>4 | 0,002      | 0,001      | 0,001      | 0,01       | 0,003 | 0,005 | 0,007 | 0,005      | 0,008 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,009      | 0,014       |
| Pb | 0,015      | 0,023      | 0,019      | 0,019      | 0,72       | 0,168      | 0,326 | 0,18  | 0,62  | 0,3        | 0,12  | 0,301 | 0,956 | 0,378 | 0,459 | 0,729 | 0,19       | 0,2         |
| Bi | 0,000<br>3 | 0,000<br>7 | 0,000<br>3 | 0,000<br>3 | 0,001      | 0,016      | 0,003 | 0,003 | 0,005 | 0,005      | 0,005 | 0,005 | 0,006 | 0,003 | 0,004 | 0,006 | 0,007      | 0,03        |
| Th | 0,003      | 0,004      | 0,002      | 0,002      | 0,001      | 0,01       | 0,018 | 0,008 | 0,013 | 0,035      | 0,025 | 0,02  | 0,029 | 0,029 | 0,026 | 0,027 | 0,007      | 0,017       |
| U  | 0,001      | 0,003      | 0,001      | 0,001      | 0,001      | 0,003      | 0,009 | 0,002 | 0,004 | 0,008      | 0,008 | 0,008 | 0,024 | 0,015 | 0,017 | 0,019 | 0,004      | 0,003       |

Примечание: \*<sup>1</sup> – из статьи Лежниной М.Г. и др. в [7, С. 81 табл. 2], нумерация образцов a, b, c, d, e соответствует нумерации образцов в статье 1–5

\*<sup>2</sup> – из статьи Бабешиной Л.Г. и др. в [5, С. 19-20 табл. 1], нумерация образцов a, b соответствует нумерации образцов в статье 1,2



## Обсуждение

Как следует из дендрограммы можно выделить три кластера:

- 1-ый – объединяющий все исследуемые образцы *B.pendula* независимо от места и времени сбора;
- 2-ой – включает только *B.pubescens*;
- 3-ий – включающий все остальные виды.

Полученное разделение по кластерам в целом подтверждает видоспецифичность микроэлементного статуса и для фотосинтезирующих органов (листьев) деревьев. Попадание в один кластер *B.divaricata*, *B.ermanii*, *B.rotundifolia*, *B.maximowiczii* и *B.platyphylla* может быть обусловлено малой вариативностью их микроэлементного состава и, в этом случае, для их разделения требуется уменьшение критерия несходства (в данной статье принято, что кластеры различаются если относительное расстояние между ними в N-мерном пространстве более 25%). В свою очередь, для задания меньшего критерия необходимо проведение дополнительных объемов исследования с вариацией года сбора и мест произрастания берез каждого вида.

К моменту написания данной статьи вышли две публикации по микроэлементным составам берез повислой и пушистой, в частности – в работе Лежниной М.Г. [7], определялся микроэлементный состав листьев *B.pendula* собранных в 2012 году в Новосибирской области причем обр. 1 был собран в экологически чистом месте произрастания, а обр. 2-5 в зонах антропогенного загрязнения; в работе Бабешиной Л.Г. [5] изучался микроэлементный состав *B. pubescens* произрастающих в Подмосковье и Брестской области Республики Беларусь. Интересно в этом случае проверить работоспособность разработанной концепции на образцах, собранных в других условиях и независимыми исследователями и поскольку содержание микроэлементов в них определялась тем же методом, то они были включены в таблицу 1.

Иерархическая кластеризация с включением в анализируемый массив данных результатов приведенных работ позволила построить новую дендрограмму (рис. 2).

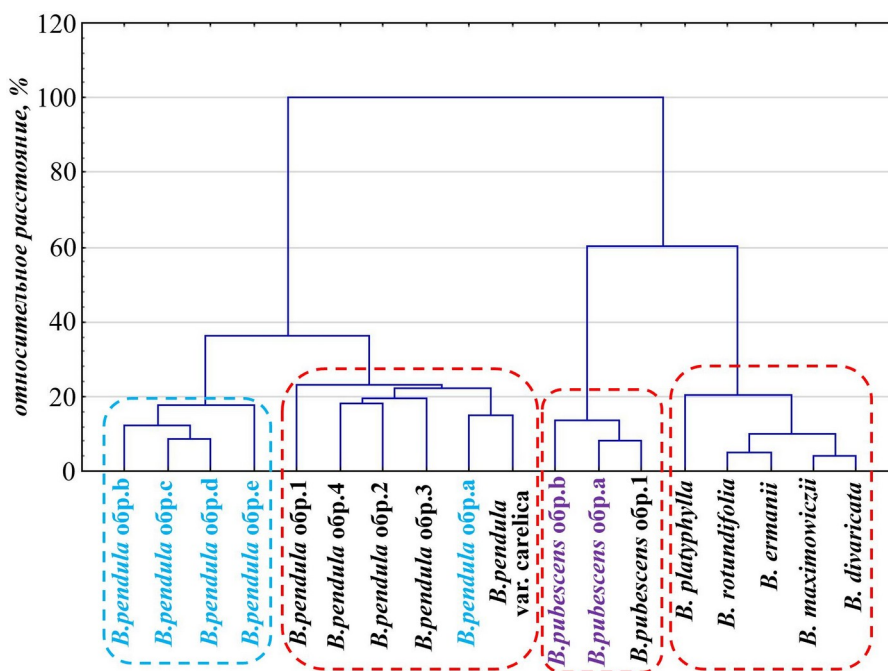


Рисунок 2 - Дендрограмма исследуемых видов берез и берез, микроэлементный состав которых приведен в [5], [7]  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.147.79.4>

Дендрограмма на рис. 2 принципиально подобна дендрограмме на рис. 1 с несколькими существенными дополнениями. Относительно *B.pubescens* – несмотря на разные и существенно разные места произрастания оба образца из [5] попали в один кластер с б.пушистой, произрастающей в Томской области. Также сгруппировались и все образцы б.повислой что подтверждает инвариантность предложенного подхода относительно индивидуальной изменчивости микроэлементного состава – и очевидно что иерархическая кластеризация некоторым образом выявляет генетически обусловленные закономерности в накоплении микроэлементов.

В то же время отметим, что 1-ый кластер дендрограммы на рис. 1 разделился на 2 кластера: 1а – все *B.pendula* в т.ч. и *B.pendula var. carelica* из объектов данного исследования (табл.1) и *B.pendula* из [7], собранная в экологически благополучном месте произрастания. Березы, произрастающие в условиях загрязнения из [7] образовали отдельный кластер 1б, расстояние от которого до кластера 1а превышает 35% (при принятом критерии 25%). Вероятнее всего в условиях антропогенной загрязненности на поверхности листьев оседает пыль, содержащая микроэлементы, что повышает содержание микроэлементов в исследуемых образцах. Действительно среднее значение суммы и доверительный интервал варьирования всех микроэлементов для объектов 1-5 составляет  $25263,4 \pm 6169,0$  мкг/г, для листьев *B.pendula*, собранных в экологически благополучном месте произрастания  $30883,3$  мкг/г, что значимо не

отличается от объектов 1-5. В то же время для листьев собранных в антропогенно нарушенных местах величина составила  $36761,3 \pm 2898,9$  мкг/г, что значимо отличается от листьев, собранных в экологически благополучных местах произрастания и это подтверждает предположение о вкладе именно экзогенного загрязнения. Это предположение коррелирует и с физиологией минерального питания растений – поглощение элементов из почвы происходит по симпласту через белки-переносчики плазмалеммы корневых волосков и только 5% элементов (находящихся в почве в растворимой форме) способно проникнуть эндогенно в результате простой диффузии по апопласту [15]. В то же время на листьях может оседать пылевая фракция и формировать экзогенное загрязнение микроэлементами. Такое разделение кластера *V.pendula* позволяет использовать разработанный концептуальный подход к анализу микроэлементного состава для решения задач определения доброкачественности лекарственного растительного сырья не только с позиций выявления органической примеси [10], но и с позиции отбраковки ЛРС собранного в экологически неблагополучных местах произрастания.

### Заключение

В результате проведенной работы можно констатировать, что предложенный подход к анализу микроэлементного состава растений с использованием метода иерархической кластеризации является видоспецифичным и инвариантным относительно индивидуальной изменчивости микроэлементного состава. Применение кластерного анализа позволяет создать концептуально новый подход к использованию микроэлементного состава в качестве одного из критериев доброкачественности ЛРС.

### Благодарности

Автор выражает благодарность коллективу Химико-аналитического центра «Плазма» (Томск) и его директору Н.В. Федюниной за помощь в проведении настоящей работы.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Acknowledgement

The author expresses their gratitude to the staff of the Chemical and Analytical Centre "Plasma" (Tomsk) and its director N.V. Fedyunina for their help in carrying out this work.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. — Москва : Оникс 21 век, 2004. — 272 с.
2. Государственная фармакопея Российской Федерации XV изд. — 2023. — URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/?ysclid=1z6oo5bb4q854526358> (дата обращения: 29.07.2024).
3. НСАМ №512- МС «Методика (метод) измерений определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа». — Введ. 2017-07-29. — Москва : Стандарт, 2017. — 57 с.
4. Дьякова Н.А. Изучение минерального комплекса корней лопуха обыкновенного / Н.А. Дьякова // Вестник Смоленском государственной медицинской академии. — 2022. — Т. 21. — № 1. — С. 175–180.
5. Бабешина Л.Г. Элементный состав листьев березы пушистой / Л.Г. Бабешина, С.Ю. Хаустова, Л.Н. Соколовская и др. // Известия ГГТУ. Медицина, фармация. — 2024. — 1. — С. 17–23. DOI: 10.51620/2687-1521-2024-1-17-17-23
6. Кенжебаева А.В. Содержание тяжелых металлов в растениях прибрежной зоны восточного Прииссыккуля / А.В. Кенжебаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2019. — 1. — С. 115–119.
7. Лежнина М.Г. Закономерности в распределении химических элементов в листьях березы / М.Г. Лежнина, М.В. Белоусов, М.А. Ханина и др. // Вестник Карагандинского университета. Серия «Биология. Медицина. География». — 2024. — 1(113). — С. 79–86.
8. Круглов Д.С. Элементный состав растений семейства Boraginaceae / Д.С. Круглов, С.В. Овчинникова // Растительный мир Азиатской России. — 2012. — 1(9). — С. 77–95.
9. Круглов Д.С. Прогностическая применимость микроэлементного профиля растений для задач систематики / Д.С. Круглов // Ботаника в современном мире. Труды Русского ботанического общества. Систематика высших растений. Флористика и география растений. Охрана растительного мира. Палеоботаника. Ботаническое образование. — Махачкала : АЛЕФ, 2018. — С. 58–60.
10. Круглов Д.С. Микроэлементный статус растения в стандартизации лекарственного растительного сырья / Д.С. Круглов, В.В. Величко, Д.Л. Прокушева // Фармация. — 2023. — 72(6). — С. 12–18. DOI: 10.29296/25419218-2023-06-02
11. Никитин В.И. Первичная статистическая обработка экспериментальных данных / В.И. Никитин. — Самара : Самарский государственный технический университет, 2017. — 80 с.
12. Murtagh F. Ward's hierarchical clustering method: clustering criterion and agglomerative algorithm / F. Murtagh, P. Legendre // J Classif. — 2011. — 31. — P. 274–295.

13. StatSoft. STATISTICA (data analysis software system), version 10. — 2011. — URL: <http://www.statsoft.com> (accessed: 29.07.2024).
14. Бурева Н.Н. Многомерный статистический анализ с использованием ППП “STATISTICA” : учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Применение программных средств в научных исследованиях и преподавании математики и механики / Н.Н. Бурева. — Нижний Новгород : ННГТУ, 2007. — 112 с.
15. Медведев С.С. Физиология растений / С.С. Медведев. — Санкт-Петербург : БХВ-Петербург, 2015. — 496 с.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Skal'nyj A.V. Bioelementy v meditsine [Bioelements in medicine] / A.V. Skal'nyj, I.A. Rudakov. — Moscow : Oniks 21 vek, 2004. — 272 p. [in Russian]
2. Gosudarstvennaja farmakopeja Rossijskoj Federatsii XV izd [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XV edition]. — 2023. — URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/?ysclid=lz6oo5bb4q854526358> (accessed: 29.07.2024). [in Russian]
3. NSAM №512- MS «Metodika (metod) izmerenij opredelenie elementnogo sostava obraztsov rastitel'nogo proishozhdenija (travy, list'ja) atomno-emissionnym i mass-spektral'nyh metodami analiza» [NSAM No. 512-MS "Methodology (method) of measurements for determining the elemental composition of samples of plant origin (grasses, leaves) using atomic emission and mass spectral methods of analysis"]. — Introd. 2017-07-29. — Moscow : Standart, 2017. — 57 p. [in Russian]
4. D'jakova N.A. Izuchenie mineral'nogo kompleksa kornej lopuha obyknovennogo [Study of the mineral complex of burdock roots] / N.A. D'jakova // Vestnik Smolenskogo gosudarstvennoj medicinskoj akademii [Bulletin of the Smolensk State Medical Academy]. — 2022. — Vol. 21. — № 1. — P. 175–180. [in Russian]
5. Babeshina L.G. Elementnyj sostav list'ev berezy pushistoj [Elemental composition of downy birch leaves] / L.G. Babeshina, S.Ju. Haustova, L.N. Sokolovskaja et al. // Izvestija GGTU. Medicina, farmacija [News of SGTU. Medicine, Pharmacy]. — 2024. — 1. — P. 17–23. DOI: 10.51620/2687-1521-2024-1-17-17-23 [in Russian]
6. Kenzhebaeva A.V. Soderzhanie tjazhelyh metallov v rastenijah pribrezhnoj zony vostochnogo Priissykkul'ja [Content of heavy metals in plants of the coastal zone of the eastern Issyk-Kul region] / A.V. Kenzhebaeva // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij [International Journal of Applied and Basic Research]. — 2019. — 1. — P. 115–119. [in Russian]
7. Lezhnina M.G. Zakonomernosti v raspredelenii himicheskikh elementov v list'jah berezy [Patterns in the distribution of chemical elements in birch leaves] / M.G. Lezhnina, M.V. Belousov, M.A. Hanina et al. // Vestnik Karagandinskogo universiteta. Serija «Biologija. Medicina. Geografija» [Bulletin of Karaganda University. Series "Biology. Medicine. Geography"]. — 2024. — 1(113). — P. 79–86. [in Russian]
8. Kruglov D.S. Elementnyj sostav rastenij semejstva Boraginaceae [Elemental composition of plants of the Boraginaceae family] / D.S. Kruglov, S.V. Ovchinnikova // Rastitel'nyj mir Aziatskoj Rossii [Flora of Asian Russia]. — 2012. — 1(9). — P. 77–95. [in Russian]
9. Kruglov D.S. Prognosticheskaja primenimost' mikroelementnogo profilja rastenij dlja zadach sistematiki [Predictive applicability of plant microelement profile for taxonomy tasks] / D.S. Kruglov // Botanika v sovremennom mire. Trudy Russkogo botanicheskogo obshhestva. Sistematika vysshih rastenij. Floristika i geografija rastenij. Ohrana rastitel'nogo mira. Paleobotanika. Botanicheskoe obrazovanie [Botany in the Modern World. Transactions of the Russian Botanical Society. Taxonomy of Higher Plants. Floristics and Geography of Plants. Conservation of Plant Life. Paleobotany. Botanical Education]. — Mahachkala : ALEF, 2018. — P. 58–60. [in Russian]
10. Kruglov D.S. Mikroelementnyj status rastenija v standartizatsii lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ja [Trace element status of plants in standardization of herb] / D.S. Kruglov, V.V. Velichko, D.L. Prokusheva // Farmacija [Pharmacy]. — 2023. — 72(6). — P. 12–18. DOI: 10.29296/25419218-2023-06-02 [in Russian]
11. Nikitin V.I. Pervichnaja statisticheskaja obrabotka eksperimental'nyh dannyh [Primary statistical processing of experimental data] / V.I. Nikitin. — Samara : Samarskij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet, 2017. — 80 p. [in Russian]
12. Murtagh F. Ward's hierarchical clustering method: clustering criterion and agglomerative algorithm / F. Murtagh, P. Legendre // J Classif. — 2011. — 31. — P. 274–295.
13. StatSoft. STATISTICA (data analysis software system), version 10. — 2011. — URL: <http://www.statsoft.com> (accessed: 29.07.2024).
14. Bureeva N.N. Mnogomernyj statisticheskij analiz s ispol'zovaniem PPP “STATISTICA” [Multivariate statistical analysis using the software “STATISTICA”] : educational and methodological material for the advanced training program “Application of software in scientific research and teaching mathematics and mechanics” / N.N. Bureeva. — Nizhnij Novgorod : NNGTU, 2007. — 112 p. [in Russian]
15. Medvedev S.S. Fiziologija rastenij [Plant Physiology] / S.S. Medvedev. — Sankt-Peterburg : BHV-Peterburg, 2015. — 496 p. [in Russian]