

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

СОДЕРЖАНИЕ ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ, ЦВЕТКАХ И ПЛОДАХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *CRATAEGUS* (ROSACEAE)

© 2023 г. С. В. Мухаметова^{1, *}, Ю. П. Демаков^{1, 2}, В. И. Таланцев¹

¹Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола, Россия

²Государственный природный заповедник “Большая Кокшага”, г. Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: MuhametovaSV@volgatech.net

Поступила в редакцию 12.06.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Проведена оценка содержания золы и зольных элементов в сухом веществе листьев, цветков и плодов 19 представителей рода *Crataegus* L. (боярышник), растущих в коллекции Ботанического сада-института Поволжского государственного технологического университета (Республика Марий Эл), с помощью атомно-абсорбционного анализа. Установлено, что содержание золы и зольных микроэлементов у каждого из таксонов этого рода сугубо специфично. Сухие плоды *C. flabellata* (Bosc) K. Koch и *C. macracantha* Lodd., характеризуются максимальной зольностью, а *C. × almaatensis* Pojark. и *C. altaica* (Loud.) Lange – минимальной. Максимальное содержание Fe в плодах обнаружено у *C. pinnatifida* Bunge, Mn – у *C. flabellata* (Bosc) K. Koch, Zn – у *C. volgensis* Pojark., *C. maximowiczii* C. K. Schneid. и *C. nigra* Waldst. et Kit., Cu – у *C. volgensis* Pojark. Наиболее высокое содержание токсичных элементов Ni, Sr и Co обнаружено в плодах *C. macracantha* Lodd., Cd – в плодах *C. altaica* (Loud.) Lange, *C. macracantha* Lodd. и *C. volgensis* Pojark. Различия между таксонами боярышника по элементному составу плодов отчасти могут быть обусловлены разным соотношением в них массы мякоти и семян. На содержание золы и микроэлементов в плодах боярышника оказывают также достоверное влияние условия вегетационного периода, однако их роль является более слабой. Концентрация в цветках боярышника эссенциальных для человека элементов, в частности Zn, у некоторых видов выше, чем в плодах, а потенциально-токсичного Sr, наоборот, ниже. В листьях же, особенно собранных осенью, содержание Sr в десятки раз выше, чем в плодах.

Ключевые слова: лекарственные растения, *Crataegus*, плоды, цветки, листья, содержание золы, концентрация микроэлементов

DOI: 10.31857/S0033994623010077, EDN: YAPIRT

В современных условиях лекарственное растительное сырье становится все более популярным, и доля его на мировом рынке лекарственных средств постоянно увеличивается [1–3]. Действие биологически активных веществ растений часто проявляется в комплексе с входящими в их состав минеральными элементами [3–6], содержание которых хотя и является одним из критериев качества сырья [1, 5, 7, 8], но у многих видов изучено слабо. Установлено, что элементный состав зависит как от видовой принадлежности растений, так и условий их произрастания [9, 10], поэтому проведение региональных исследований весьма актуально, в том числе и в отношении рода боярышник *Crataegus* L., относящегося к семейству Rosaceae. В России произрастает около 50 аборигенных и около 100 интродуцированных видов рода *Crataegus*, многие из которых широко используются в медицине. Так, в Государственную фармакопею РФ [11] включено 12 видов этого ро-

да, у которых разрешено применение цветков и плодов при функциональных расстройствах деятельности сердца и других органов [12–15]. Лечебный эффект препаратов боярышника связывают с наличием в сырье флавоноидов и проантоцианидинов, действие которых часто проявляется в комплексе с минеральными элементами [10, 16–20], в том числе микроэлементами, разделяемыми исследователями [21] на эссенциальные, т.е. жизненно необходимые (Fe, J, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn), условно эссенциальные (As, B, Br, F, Li, Ni), потенциально токсичные (Ag, Au, Ge, Rb, Sr) и токсичные (Al, Cd, Pb, Hg, Be). Установлено, что в листьях, цветках и плодах различных видов боярышника, в зависимости от их биологических особенностей, места произрастания и условий вегетационного периода, содержится до 33 макро- и микроэлементов [22]. В терапевтических дозах (50–200 мг/кг) плоды боярышника кроваво-крас-

Таблица 1. Систематическое положение изученных видов рода *Crataegus* L. [16, 25]
Table 1. The taxonomic position of the studied *Crataegus* L. species [16, 25]

Секция Section	Серия Series	Наименование таксона Taxon name
Подрод <i>Crataegus</i> Subgenus <i>Crataegus</i>		
<i>Crataegus</i>	<i>Ambiguae</i> Pojark	<i>Crataegus volgensis</i> Pojark.
<i>Pinnatifidae</i> Zabel ex C.K. Schneid.	<i>Pinnatifidae</i> (Zabel ex C.K. Schneid.) Rehder	<i>C. pinnatifida</i> Bunge
Подрод <i>Sanguineae</i> Ufimov Subgenus <i>Sanguineae</i> Ufimov		
<i>Sanguineae</i> Zabel ex C.K. Schneid.	<i>Nigrae</i> (Loud.) Rus.	<i>C. chlorosarca</i> Maxim. <i>C. nigra</i> Waldst. et Kit.
	<i>Sanguineae</i> (Zabel ex C.K. Schneid.) Rehder	<i>C. altaica</i> (Loud.) Lange <i>C. maximowiczii</i> C.K. Schneid. <i>C. sanguinea</i> Pall.
Подрод <i>Amaricanae</i> El Gazzar Subgenus <i>Amaricanae</i> El Gazzar		
<i>Crus-galli</i> Loud.	<i>Punctatae</i> (Loud.) Rehder	<i>C. punctata</i> Jacq. <i>C. punctata</i> f. <i>aurea</i> Aiton
<i>Coccineae</i> Loud.	<i>Molles</i> (Beadle ex Sarg.) Rehder	<i>C. arnoldiana</i> Sarg. <i>C. submollis</i> Sarg.
	<i>Coccineae</i> (Loud.) Rehder	<i>C. pringlei</i> Sarg.
	<i>Tenuifoliae</i> (Beadle ex Sarg.) Rehder	<i>C. flabellata</i> (Bosc) K. Koch <i>C. flabellata</i> var. <i>grayana</i> (Eggl.) Palmer
	<i>Rotundifoliae</i> (Eggl.) Rehder	<i>C. chrysocarpa</i> Ashe <i>C. chrysocarpa</i> var. <i>rotundifolia</i> (Ehrh.) Phipps et Sennikov
	<i>Macracanthae</i> (Loud.) Rehder	<i>C. macracantha</i> Lodd.
	Межсекционный гибрид	<i>C. × persimilis</i> Sarg. (<i>C. crus-galli</i> L. × <i>C. macracantha</i>)
Межподродовой гибрид Inter-subgenus hybrid		<i>C. × almaatensis</i> Pojark. (<i>C. songarica</i> K. Koch × <i>C. altaica</i>)

ного содержат Mn, Zn, Cu и Ni, а концентрация их в цветках в 2–3 раза выше [23, 24].

Цель исследования – оценка содержания золы и зольных элементов в сухом веществе листьев, цветков и плодов 19 представителей рода *Crataegus* L. (боярышник), представленных в коллекции Ботанического сада-института Поволжского государственного технологического университета (Республика Марий Эл), с помощью атомно-абсорбционного анализа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследование проведено в 2012–2014 гг. на территории Ботанического сада-института Поволжского государственного технологического университета (БСИ ПГТУ). Объектами исследования были 19 интродуцированных таксонов рода *Crataegus*, относящихся к трем подкладам, пяти

секциям и 10 сериям (табл. 1). Изученные экземпляры, возраст которых составляет от 30 до 60 лет, произрастают в экспозиции дендрария группами от 2 до 10 экз. на фоне местных смешанных лесных насаждений. Почва на территории экспозиции свежая, слабоподзолистая, среднесуглинистая на покровных суглинках, подстилаемых песчано-глинистыми пермскими отложениями. Метеорологические условия вегетационных периодов в годы исследования различались (табл. 2). Наиболее теплое и влажное лето было в 2013 г., наиболее прохладное и сухое, но солнечное – в 2014 г.

Плоды изученных видов рода *Crataegus* собирали с освещенной стороны растений в августе–октябре в фазу их массового созревания. Плоды *C. punctata* и *C. punctata* f. *aurea* собирали после опадения, однако они не контактировали с поверхностью почвы из-за наличия плотного слоя листового опада и травяного покрова. У некото-

рых видов в мае–июне проводили также сбор цветков, а осенью – листьев.

Пробоподготовку растительных образцов проводили по типовым методикам [26, 27]. Их сушку до воздушно-сухого состояния (по три навески по каждому таксону) проводили в электрической сушилке для овощей и фруктов ЭСОФ-0.5/220 “Ветерок” при температуре 60 °С, затем помещали в сушильный шкаф “МИМП-17УЭ” (ЗАО “МИУС”, Тула, Россия) и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе с осушающим агентом (безводный хлорид кальция) и взвешивали на электронных аналитических весах VibraHT/HTR-120E (Shinko Densy, Japan, 2008) с точностью до 0.0001 г. После этого их измельчали, помещали в фарфоровые тигли и озоляли в муфельной печи Shirana (ЧССР) при температуре 500 ± 10 °С в течение 6 ч. После озонирования тигли помещали в эксикаторы с безводным хлоридом кальция для охлаждения, затем определяли массу золы и вычисляли зольность образцов. Полученную золу растворяли в 4 мл смеси концентрированных кислот, состоящей из химически чистой азотной и особо чистой соляной в соотношении 1 : 3, затем раствор пропускали в мерные колбы через обеззоленные фильтры и разбавляли дистиллированной водой, доводя объем до 25 мл. Определение влажности и зольности образцов проводили согласно ГОСТ 24027.2-80 [28].

Содержание ионов металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Sr, Co и Cd) оценивали на атомно-абсорбционном спектрометре “AAnalyst 400” (Perkin Elmer, USA, 2008) по типовой методике [27], используя градуировочные графики, построенные на основе государственных стандартных образцов растворов с гарантийным сроком годности. Растворы исследуемых образцов и стандартные калибровочные растворы ООО “ЦСОВВ” вводили в пламя горелки последовательно через распылительное устройство, используя в качестве горючего газа ацетилен, газа-окислителя – воздух, а калибровочного раствора – 0.1 М раствор HNO₃. Условия анализа подбирали таким образом, чтобы величина относительной погрешности измерения аналитического сигнала не превышала 5%, а коэффициенты корреляции уравнений регрессий калибровочной кривой были не ниже 0.997. Каждую пробу анализировали на спектрометре три раза и вычисляли среднее значение по образцу. Всю мерную посуду (пипетки, колбы) предварительно калибровали по дистиллированной воде. Содержание элемента в образце оценивали по формуле

$$C_э = C_p V_p M_з / M_H M_C,$$

в которой $C_э$ – содержание элемента в сухом образце, мкг/г; C_p – концентрация элемента в растворе, мг/л; V_p – объем раствора, в котором была растворена зола (50 мл для Fe, Mn, Zn, Cu и 25 мл

Таблица 2. Основные параметры погоды в вегетационные периоды 2012–2014 гг. по данным гидрометеорологической станции Йошкар-Ола [33]

Table 2. The main weather parameters of 2012–2014 growing seasons according to Yoshkar-Ola weather station data [33]

Год Year	Месяцы Months				
	Май May	Июнь June	Июль July	Август August	Май–Август May–August
Продолжительность солнечного сияния, часы Duration of sunshine, hours					
2012	320	302	337	230	1189
2013	306	382	324	302	1314
2014	381	294	384	266	1325
Норма Normal	278	290	296	242	1107
Среднемесячная температура, °С Average monthly temperature, °С					
2012	13.5	17.2	19.3	16.8	16.7
2013	13.1	18.6	18.6	17.9	17.1
2014	14.6	15.9	17.7	16.9	16.3
Норма Normal	11.9	16.5	18.6	16.4	15.8
Сумма осадков, мм Total precipitation, mm					
2012	77	92	75	83	326
2013	63	67	152	127	409
2014	21	68	12	97	197
Норма Normal	42	63	78	62	245

для остальных элементов); $M_з$ – масса золы, г; M_H – масса навески золы, г; M_C – масса высушенного образца, г.

Цифровой материал обрабатывали с помощью пакетов прикладных программ Microsoft Excel и Statistica 6.0 [29] стандартными методами вариационной статистики [30–32].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что в сухих плодах исследуемых видов боярышника наиболее высоким содержанием характеризуется Fe за которым с небольшим отставанием следует Mn, наиболее низким содержанием отличается токсичный Cd (табл. 3). Содержание зольных элементов в сухом веществе плодов боярышника варьирует в широких пределах: содержание Fe – от 7.5 до 24.5 мг/кг, Mn – от 4.1 до 48.1 мг/кг, Zn – от 2.1 до 10.5 мг/кг, зольность составляет от 2.2 до 4.0% (табл. 3). Содержание в

Таблица 3. Среднее содержание золы (%) и микроэлементов (мг/кг) в сухих плодах представителей рода *Crataegus* из коллекции Ботанического сада-института ПГТУ

Table 3. Average ash (%) and trace elements (mg/kg) content in dry fruits of *Crataegus* species from the collection of the Botanical Garden-Institute of VSUT

Элемент Element	Статистические параметры Statistical parameters						
	<i>N</i>	$M \pm m$	min	max	<i>S</i>	<i>CV</i> , %	<i>p</i> , %
Зола Ash	46	3.00 ± 0.06	2.2	4.0	0.43	14.4	2.1
Fe	46	12.2 ± 0.7	7.5	24.5	4.4	35.9	5.3
Mn	46	9.1 ± 1.2	4.1	48.1	7.9	86.3	12.7
Zn	46	4.8 ± 0.3	2.1	10.5	1.9	39.0	5.8
Cu	29	3.5 ± 0.2	2.2	5.6	0.8	23.5	4.4
Ni	45	2.1 ± 0.1	0.4	4.0	0.8	37.4	5.6
Sr	34	1.5 ± 0.2	0.07	4.6	0.9	58.9	10.1
Co	39	0.40 ± 0.04	0.04	1.2	0.26	63.6	10.2
Cd	25	0.10 ± 0.01	0.01	0.2	0.06	89.8	18.0

Примечание. *N* – объем выборки (количество образцов, шт.); $M \pm m$ – среднее значение содержания элемента и его стандартная ошибка; min, max – минимальное и максимальное значения; *S* – среднеквадратическое (стандартное) отклонение; *CV* – коэффициент вариации; *p* – показатель точности опыта.

Note. *N* – sample size (number of samples, pcs.); $M \pm m$ – average value of element content and its standard error; min, max – minimum and maximum values; *S* – standard deviation; *CV* – variation coefficient; *p* – test accuracy indicator.

плодах Cd и Mn отличается наиболее высоким коэффициентом вариации, а содержание золы и Cu варьирует в наименьшей степени. Плоды большинства изученных видов по зольности сухого вещества соответствуют требованиям Государственной фармакопеи [11], согласно которой зольность не должна превышать 3%.

Плоды изученных таксонов рода *Crataegus* различаются между собой по зольности и содержанию химических элементов в сухом веществе. Максимальной зольностью плодов отличаются *C. flabellata* и *C. macracantha*, а минимальной – *C. × almaatensis* и *C. altaica* (рис. 1). Наиболее высоким содержанием Fe отличается *C. pinnatifida*, Mn – *C. flabellata*, Zn – *C. volgensis*, *C. nigra* и *C. maximowiczii*, Cu – *C. volgensis*, Ni, Sr и Co – *C. macracantha*, Cd – *C. altaica*, *C. macracantha* и *C. volgensis* (табл. 4). Наиболее низкое содержание Fe обнаружено в плодах *C. × almaatensis*, Mn – в плодах *C. chlorosarca*, Zn – в плодах *C. punctata*, Cu – *C. pinnatifida*, Ni и Co – *C. flabellata* var. *grayana*, Sr – *C. altaica*, Cd – в плодах *C. × persimilis* и *C. nigra*.

Результаты кластерного анализа показали (рис. 2), что все изученные таксоны боярышника по содержанию в плодах зольных элементов объ-

единяются между собой в две довольно четко выраженные группы, особняком от которых находится *C. flabellata*, отличающийся от остальных видов очень высоким содержанием золы и Mn, а также низким содержанием Fe и Ni. Первая группа является самой представительной и включает 11 таксонов. Во второй кластер входят оставшиеся семь видов, его основу составляют *C. altaica*, *C. nigra*, *C. maximowiczii* и *C. sanguinea*. Следует отметить, что виды серий *Nigrae* и *Sanguineae* отнесены к одному кластеру, что свидетельствует об общих закономерностях накопления изученных элементов в их плодах. Все представители секции *Coccineae*, за исключением *C. flabellata* и *C. arnoldiana*, оказались в одном кластере. Схожим образом накапливают металлы *C. punctata* и его форма, а также *C. chrysocarpa* и его разновидность, однако *C. flabellata* и его разновидность вошли в разные кластеры. Следует отметить, что различия между таксонами боярышника могут быть обусловлены неодинаковым соотношением в плодах массы мякоти и семян, имеющих разный химический состав, что требует дополнительного изучения. Максимальные и статистически достоверные различия между кластерами отмечаются по содержанию в плодах Mn, наиболее высокая концентрация которого обнаружена у *C. flabellata*.

Как показали результаты двухфакторного дисперсионного анализа (табл. 5), наибольший вклад в дисперсию содержания золы, Mn, Zn и Ni в плодах боярышника, вносит фактор видовой принадлежности растений (60–81% дисперсии). Не влияет видовая принадлежность растений боярышника лишь на содержание в плодах Fe. Погодные условия вегетационного периода наиболее существенно влияют на накопление Fe и Ni (23–29% дисперсии), в меньшей степени – Zn.

На примере трех видов рода *Crataegus* было установлено, что содержание эссенциальных микроэлементов, особенно Zn, в сухом веществе цветков в 3–9 раз выше, чем в плодах, а потенциально токсичного Sr, наоборот, значительно ниже (табл. 4, 6), что делает цветки более предпочтительными для использования в лечебных целях. Таким образом, наши исследования не только подтвердили, но и уточнили результаты других исследователей [24]. Из трех видов, у которых было изучено содержание элементов не только в плодах, но и в цветках и листьях, *C. altaica* характеризуется максимальным содержанием в цветках Fe, Cu и Co, а *C. submollis* – Mn, Zn и токсичного Cd. В цветках и плодах *C. sanguinea* соотношение содержания Zn, Ni и Cd является заметно более низким, чем у двух других видов. В листьях, особенно собранных осенью, концентрация Sr в десятки раз выше, чем в плодах, что согласуется с имеющимися в литературе данными [34, 35].

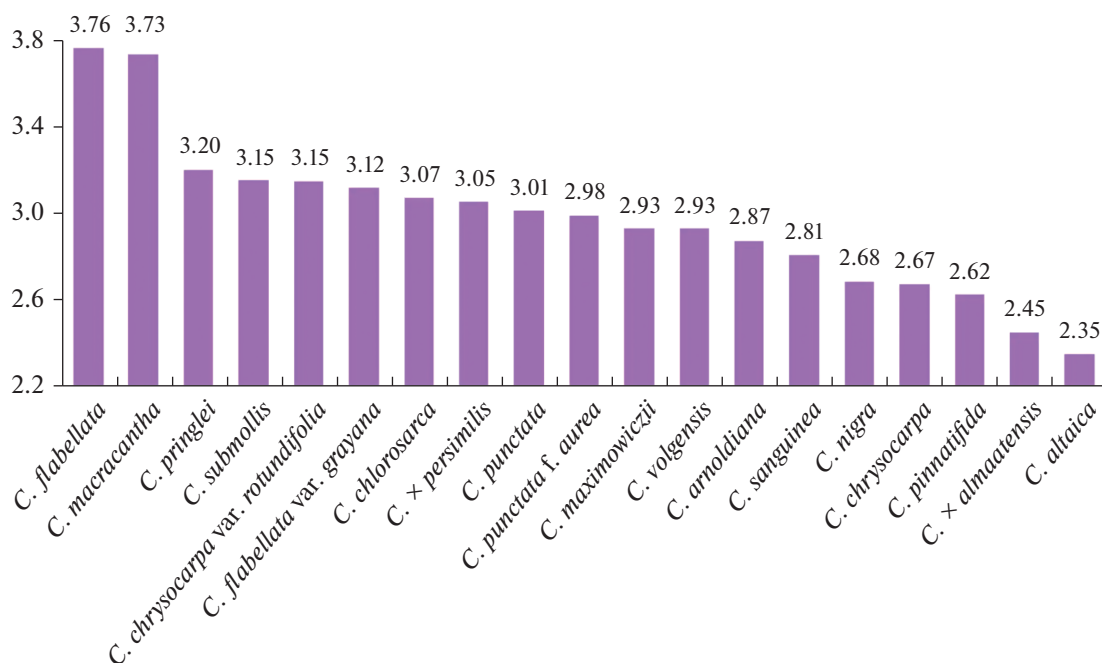


Рис. 1. Ранговый ряд распределения видов рода *Crataegus* по зольности сухих плодов. По горизонтали – наименование таксона, по вертикали – зольность, %.

Fig. 1. Rank series of *Crataegus* species distribution by ash content of dry fruits. X-axis – taxa, y-axis – ash content, %.

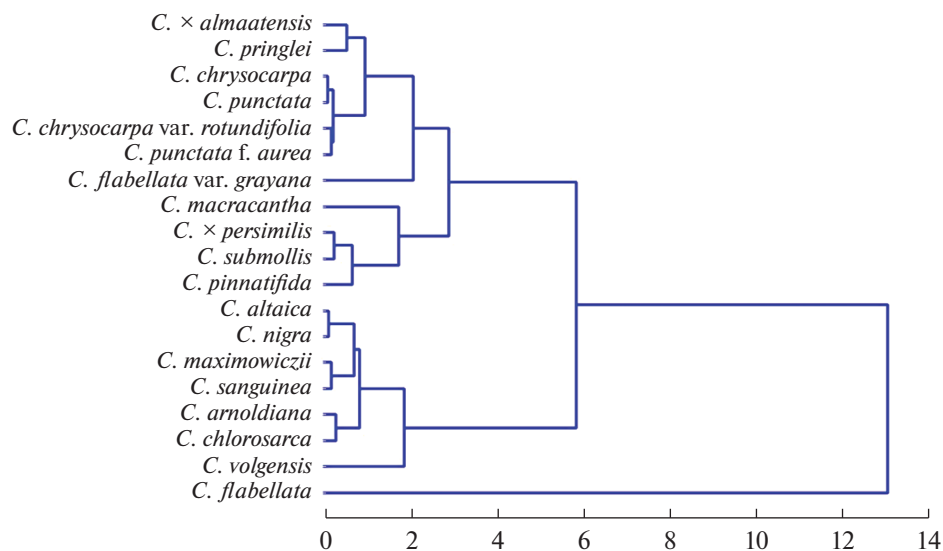


Рис. 2. Дендрограмма сходства видов рода *Crataegus* по содержанию в плодах зольных элементов, выполненная способом Варда по матрице нормированных данных. По горизонтали – квадрат расстояния Евклида, по вертикали – наименование таксона.

Fig. 2. Dendrogram of *Crataegus* species similarity based on ash and trace elements content in fruits using Ward's clustering of the normalized data matrix. X-axis – square of Euclidean distance, y-axis – taxa.

Результаты нашей работы позволяют уточнить сведения о содержании химических элементов в надземных органах разных представителей рода боярышник, полученных другими исследователями [1, 3, 9, 10, 22, 36, 37]. Так, например, согласно литературным данным, содержание Fe в пло-

дах боярышников варьирует от 17.5 до 230 мг/кг, Mn – от 8.0 до 500 мг/кг, Zn – от 3.9 до 340 мг/кг, Cu – от 3.1 до 120 мг/кг. По нашим данным, при выращивании разных представителей рода боярышник в культуре на едином почвенном фоне пределы этого варьирования значительно уже и

Таблица 4. Содержание микроэлементов в плодах различных представителей рода *Crataegus*, интродуцированных в Ботанический сад-институт ПГТУ**Table 4.** The trace elements content in fruits of some *Crataegus* species introduced at the Botanical Garden-Institute of VSUT

Вид Specie	Содержание элементов, мг/кг* Element content, mg/kg							
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Sr	Co	Cd
<i>Crataegus</i> × <i>almaatensis</i>	9.0	9.3	4.1	3.8	1.9	0.9	0.3	0.07
<i>C. altaica</i>	11.1	7.5	6.5	3.3	2.0	0.1	0.4	0.12
<i>C. arnoldiana</i>	12.3	7.2	5.1	—	2.7	2.1	0.3	<0.05
<i>C. chlorosarca</i>	9.7	4.1	6.8	3.6	2.9	0.2	0.3	<0.05
<i>C. chrysocarpa</i>	10.3	5.6	3.4	2.7	1.2	0.2	0.4	0.06
<i>C. chrysocarpa</i> var. <i>rotundifolia</i>	11.6	5.1	3.6	2.8	2.1	<0.1	0.4	0.08
<i>C. flabellata</i>	9.4	29.7	3.5	3.3	1.5	1.4	0.4	0.05
<i>C. flabellate</i> var. <i>grayana</i>	11.0	7.9	2.9	—	0.4	<0.1	0.1	<0.05
<i>C. macracantha</i>	10.1	9.0	3.9	2.7	3.8	3.0	0.6	0.11
<i>C. maximowiczii</i>	12.0	8.9	7.6	3.8	3.0	1.6	0.5	0.07
<i>C. nigra</i>	12.1	8.8	7.9	3.8	2.0	2.1	0.3	0.01
<i>C. pringlei</i>	13.5	10.4	4.3	3.4	1.5	2.2	0.6	0.04
<i>C.</i> × <i>persimilis</i>	16.1	6.7	3.1	3.2	2.0	1.1	0.3	0.02
<i>C. pinnatifida</i>	21.0	8.6	3.8	2.2	3.1	2.4	0.3	< 0.05
<i>C. punctata</i>	12.2	5.7	2.3	3.1	1.5	1.6	0.4	0.05
<i>C. punctata</i> f. <i>aurea</i>	11.5	4.8	2.4	3.6	1.7	1.1	0.5	0.05
<i>C. sanguinea</i>	13.5	6.2	6.9	4.3	2.9	0.7	0.4	0.08
<i>C. submollis</i>	14.9	7.2	4.4	3.6	2.6	1.0	0.4	0.04
<i>C. volgensis</i>	15.4	12.5	7.9	5.6	1.9	2.1	0.5	0.10

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

Note: a dash means no data.

Таблица 5. Результаты двухфакторного дисперсионного анализа влияния видовой специфики и погодных условий разных лет на содержания золы и микроэлементов в плодах растений рода *Crataegus***Table 5.** Two-way ANOVA results of the effect of species specificity and weather conditions of different years on ash and trace elements content in *Crataegus* spp. fruits

Элемент Element	Доля вклада факторов и уровень ее достоверности (<i>p</i>) The share of the factors contribution and the level of reliability (<i>p</i>)				
	Видовая специфичность Species specificity		Погодные условия Weather conditions		Вклад неучтенных факторов, % Contribution of the overlooked factors, %
	Вклад фактора, % The contribution of factor, %	<i>p</i>	Вклад фактора, % The contribution of factor, %	<i>p</i>	
Зола Ash	81.3	<0.01	3.8	0.08	14.9
Fe	27.6	0.31	28.8	<0.01	43.6
Mn	67.0	<0.01	4.9	0.17	28.1
Zn	73.3	<0.01	14.6	<0.01	12.1
Ni	60.2	<0.01	23.5	<0.01	16.3

Таблица 6. Соотношение содержания микроэлементов в цветках и плодах, листьях и плодах некоторых видов рода *Crataegus*

Table 6. The ratio of the trace elements content in flowers and fruits, leaves and fruits of some *Crataegus* species

Вид Taxon	Микроэлементы Trace elements							
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Sr	Co	Cd
Цветки/плоды Flowers/fruits								
<i>Crataegus altaica</i>	4.7	4.0	7.9	5.8	3.1	<0.1	2.3	2.7
<i>C. sanguinea</i>	3.7	3.7	6.5	4.0	2.3	<0.1	1.7	1.6
<i>C. submollis</i>	3.9	4.7	8.9	3.9	3.3	<0.1	1.3	4.3
Листья (весна)/плоды Leaves (spring)/fruits								
<i>C. altaica</i>	6.4	6.0	7.0	2.6	1.3	60.6	2.2	1.1
<i>C. sanguinea</i>	4.4	5.8	5.8	1.9	1.1	17.0	1.4	0.8
<i>C. submollis</i>	3.8	6.0	6.4	2.7	2.6	8.3	1.4	2.3
Листья (осень)/плоды Leaves (autumn)/fruits								
<i>C. altaica</i>	3.7	11.6	7.0	1.4	0.8	304	4.0	2.7
<i>C. sanguinea</i>	3.6	7.0	6.6	1.0	1.0	49.5	3.3	2.4

составляют, в основном, 3–5, реже 10 крат. Рядом исследователей [5, 8, 38] отмечено содержание токсичного Cd в надземных органах боярышника. По результатам наших исследований, содержание этого элемента в плодах всех изученных представителей рода боярышник не превышает величины ПДК, установленного действующим СанПиН 2.3.2.1078-01 “Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов”.

Причиной различий в содержании элементов в плодах различных представителей рода *Crataegus* являются, как показано нами выше, видовые особенности и погодные условия, а также, возможно, применяемые при химическом анализе методики и аппаратура, что отмечают и другие исследователи [10].

В своей работе мы, по сравнению с другими исследователями, значительно расширили круг изученных таксонов боярышника и впервые показали характер рангового распределения растений по накоплению в их надземных органах хи-

мических элементов, что позволяет выбрать наиболее перспективные для использования виды.

Мы планируем продолжить наши исследования, расширив круг изучаемых химических элементов, используя рентгенофлуоресцентный метод и анализируя не только надземные органы растений, но и корни, что позволит полнее выявить полезные свойства различных видов рода *Crataegus*.

ВЫВОДЫ

Изучение содержания золы и зольных элементов в сухом веществе листьев, цветков и плодов 19 представителей рода *Crataegus* L., представленных в коллекции Ботанического сада-института Поволжского государственного технологического университета (Республика Марий Эл), с помощью атомно-абсорбционного анализа показало:

1. По среднему содержанию в сухих плодах представителей рода *Crataegus* изученные элементы образуют следующий ранговый ряд Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Sr > Co > Cd.

2. Содержание золы и микроэлементов в плодах разных таксонов боярышника варьирует в значительных пределах. Особенно велика вариабельность содержания кадмия и марганца, меньше всего изменяется зольность и содержание меди.

3. Каждый из изученных таксонов боярышника характеризуется определенным сугубо специфичным содержанием золы и микроэлементов в сухих плодах. Наиболее высокой зольностью характеризуются плоды *Crataegus flabellata* и *C. macracantha*, наиболее низкой – плоды *C. × almaatensis* и *C. altaica*. По содержанию Fe лидирует *Crataegus pinnatifida*, по содержанию Mn – *C. flabellata*, Zn – *C. volgensis*, *C. maximowiczii* и *C. nigra*, Cu – *C. volgensis*, Ni, Sr и Co – *C. macracantha*, Cd – *C. altaica*, *C. macracantha* и *C. volgensis*.

4. На содержание золы и зольных элементов в плодах боярышника достоверно влияют погодные условия вегетационного периода. Однако их роль является менее значимой, чем таксономическая принадлежность изученных растений.

5. Концентрация эссенциальных элементов, особенно Zn, в цветках некоторых видов боярышник (*Crataegus altaica*, *C. submollis*) значимо выше, чем в плодах, а потенциально токсичного Sr, напротив, ниже. В листьях, особенно собранных осенью, содержание Sr в десятки раз выше, чем в плодах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kostić D., Mitić S., Zarubica A., Mitić M., Veličković J., Randelović S. 2011. Content of trace metals in medicinal plants and their extracts. – Hemijskaindustrija. 65(2): 165–170. <https://doi.org/10.2298/HEMIND101005075K>

2. Зелиско Д.С., Кравчук Ж.Н. 2016. Современные требования к качеству и стандартизации лекарственного растительного сырья. — Агроекологічний журнал. 2: 49–59. <http://journalagroeco.org.ua/article/view/248315/245664>
3. Иванова Е.В., Воронкова И.П., Бондаренко А.И., Таренкова И.В. 2021. Иммунотропный эффект лекарственных растений с различным микроэлементным составом. — Российский иммунологический журнал. 24(2): 331–336. <https://doi.org/10.46235/1028-7221-994-IEO>
4. Люта М.Л., Крамаренко Г.В., Калаталюк Л.В., Кость А.С. 2004. Использование лекарственного растительного сырья, содержащего микроэлементы, для получения сбора. — Провизор. 15. http://www.provisor.com.ua/archive/2004/N15/art_19.php?part_code=14&art_code=4282.
5. Kalny P., Fijałek Z., Daszczyk A., Ostapczuk P. 2007. Determination of selected microelements in polish herbs and their infusions. — Science of the Total Environment. 381(1–3): 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.026>
6. Медведев А.М., Магомедов А.М., Мишкевич Э.Ю. 2019. Современный методологический подход к обогащению продуктов питания эссенциальными микроэлементами. — Наука. Техника. Технологии (Политехнический вестник). 3: 288–295. <http://id-yug.com/images/id-yug/SET/2019/3/2019-3-288-295.pdf>
7. Кашин В.К. 2012. Содержание токсичных микроэлементов в лекарственных растениях Забайкалья. — Агрохимия. 11: 74–81. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18128188>
8. Juranović Cindrić I., Zeiner M., Mihajlov Konanov D., Stingeder G. 2015. Metal characterization of white hawthorn organs and infusions. — J. Agric. Food Chem. 63(6): 1798–1802. <https://doi.org/10.1021/jf504474t>
9. Gentscheva G., Karadjova I., Buhalova D., Predoeva A., Nikolova K., Aleksieva I. 2014. Determination of essential and toxic elements in berries from Bulgaria (Plovdiv Region). — Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences. 67(9): 1241–1248. http://www.proceedings.bas.bg/index_old.html
10. Скрыпник Л.Н., Мельничук И.П., Королева Ю.В. 2020. Пищевая и биологическая ценность плодов боярышника *Crataegus oxyacantha* L. — Хим. растит. сырья. 1: 265–275. <https://doi.org/10.14258/jcprgm.2020015452>
11. Государственная фармакопея Российской Федерации. 2018. Издание XIV. Т. 4. М. С. 5913–5932. <https://docs.rucml.ru/feml/pharma/v14/vol14/>
12. Хишова О.М., Кравченко Е.В., Родионова Т.В. 2004. Фармакологическое действие боярышника кроваво-красного и применение в медицине. — Вест. фармации. 2(24): 69–76. <http://elib.vsmu.by/handle/123/19659>
13. Самылина И.А., Сорокина А.А., Пятигорская Н.В. 2010. Боярышник (*Crataegus*): возможности медицинского применения. — Фарматека. 8(202): 83–85. <https://pharmateca.ru/en/archive/article/7828>
14. Caliskan O. 2015. Mediterranean Hawthorn fruit (*Crataegus*) species and potential usage. — In: The Mediterranean Diet. Elsevier BV. P. 621–628. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407849-9.00055-5>
15. Валеева А.Р., Макарова Н.В., Валиуллина Д.Ф. 2020. Сравнительная характеристика влияния технологии экстракции на антиоксидантные свойства для плодов и цветков боярышника (*Crataegus*). — Хим. растит. сырья. 1: 157–166. <https://doi.org/10.14258/jcprgm.2020015168>
16. Phipps J.B., O'Kennon J.R., Lance R.W. 2003. Hawthorns and medlars. Portland, 2003. 139 p.
17. Гончаров Н.Ф. 2008. Сравнительное изучение гидроксикоричных кислот и флавоноидных соединений плодов некоторых видов рода *Crataegus* L. — Кубанский научный медицинский вестник. 5(104): 49–52. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12364956>
18. Меженська Л.О., Меженський В.М. 2013. Рід Глід (*Crataegus* L.) в Україні: Інтродукція, селекція, еколого-біологічні особливості. Київ. 234 с.
19. Гончаров Н.Ф. 2014. Гидроксикоричные кислоты нефармакопейных видов рода Боярышник. — Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 11–1(182): 187–190. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21694005>
20. Aladag M.O., Doğu S., Uslu N. et al. 2020. Effect of drying on antioxidant activity, phenolic compounds and mineral contents of hawthorn and wild pear fruits. — Erwerbs-Obstbau. 62(4): 473–479. <https://doi.org/10.1007/s10341-020-00526-6>
21. Скальный А.В., Рудаков И.А. 2004. Биоэлементы в медицине. М. 272 с.
22. Гончаров Н.Ф., Станкович М. 2011. Микроэлементарный состав и санитарно-гигиеническая оценка сырья и фитопрепаратов *Crataegus laevigata* (Poir) DC. — Вестн. новых медицинских технологий. 18(1): 203–204. <https://elibrary.ru/item.asp?id=16750180>
23. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М., Бузук Г.Н., Соколова С.М. 1990. Почему растения лечат. М. 256 с.
24. Орлова В.А., Плетенева Т.В., Ванивская Э.Н., Балуда В.П. 1990. Определение микроэлементов в лекарственном растительном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного концентрирования. — Журнал аналитической химии. 45(1): 29–34.

25. Уфимов Р.А. 2013. Заметки о роде *Crataegus* L. (Rosaceae). – Новости сист. высш. раст. 44: 113–125. <https://doi.org/10.31111/novitates/2013.44.113>
26. Методы биогеохимического исследования растений. 1987. Л. 450 с.
27. Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля, марганца, кобальта, хрома методом атомно-абсорбционной спектроскопии. 2007. М. 20 с.
28. Мухаметова С.В., Таланцев В.И. 2013. Весовые показатели плодов боярышника и содержание в них микроэлементов. – Бутлеровские сообщения. 36(11): 119–127. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21175713>
29. Боровиков В.П., Боровиков И.П. 1998. Statistica – статистический анализ и обработка данных в среде Windows. М. 608 с.
30. Большаков А.А., Каримов Р.Н. 2008. Методы обработки многомерных данных и временных рядов. М. 522 с.
31. Зубов Н.Н., Умаров С.З., Бунин С.А. 2008. Математические методы и модели в фармацевтической науке и практике: руководство для провизоров и руководителей фармацевтических предприятий (организаций). СПб. 249 с.
32. Сиделев С.И. 2012. Математические методы в биологии и экологии: введение в элементарную биометрию. Ярославль. 140 с.
33. Специализированные массивы для климатических исследований. 2000–2022. ВНИИГМИ-МЦД. 2011. <http://meteo.ru/it/178-aisori>
34. Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd Edition. Boca Raton. 403 p. <https://doi.org/10.1201/9781420039900>
35. Попов А.И., Дементьев Ю.Н. 2014. Исследование химических элементов в листьях голубики обыкновенной в процессе онтогенеза. – Вестн. КрасГАУ. 9: 91–96. <http://www.kgau.ru/vestnik/content/2014/9.pdf>
36. Pehlivan M., Turan M., Kaya T., Şimşek U. 2015. Heavy metal and mineral levels of some fruit species grown at the roadside in the east part of Turkey. – Fresenius Environmental Bulletin. 24(4): 1302–1309. <https://www.prt-parlar.de/download/>
37. Омариева Л.В., Исригова Т.А. 2016. Боярышники Дагестана – ценный источник биологически активных веществ. – Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 116(2): 1362–1372. <http://sj.kubsau.ru/2016/02/87.pdf>
38. Ekin S., Bayramoglu M., Goktasoglu A., Ozgocke F., Kiziltas H. 2017. Antioxidant activity of aqueous and ethanol extracts of *Crataegus meyeri* Pojark. leaves and contents of vitamin, trace element. – J. Chil. Chem. Soc. 62(4): 3661–3667. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072017000403661>

The Content of Ash Elements in the Above-Ground Organs of Some *Crataegus* (Rosaceae) Species

S. V. Mukhametova^{a, *}, Yu. P. Demakov^{a, b}, V. I. Talantsev^a

^aVolga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russia

^bState Nature Reserve “BolshayaKokshaga”, Yoshkar-Ola, Russia

*e-mail: MukhametovaCV@volgatech.net

Abstract—The study assessed the content of ash elements in the dry matter of fruits, flowers and leaves of 19 hawthorn (*Crataegus* L.) species. The plants from the collection of the Botanical Garden-Institute of the Volga State University of Technology (VSUT), the Mari El Republic, were studied. The content of eight elements was determined by atomic absorption spectrometry. It is shown that ash and trace elements content is species-specific. The ash content in dry fruits is highest in *C. flabellate* (Bosc) K. Koch and *C. macracantha* Lodd., and lowest in *C. × almaatensis* Pojark. and *C. altaica* (Loud.) Lange. The highest content of Fe was found in *C. pinnatifida* Bunge, Mn – in *C. flabellate* (Bosc) K. Koch, Zn – in *C. volgensis* Pojark., *C. maximowiczii* C.K. Schneid. and *C. nigra* Waldst. et Kit., Cu – in *C. volgensis* Pojark., Ni, Sr and Co – in *C. macracantha* Lodd., Cd – in *C. altaica* (Loud.) Lange, *C. macracantha* Lodd., *C. volgensis* Pojark. Difference in the fruit elemental composition between hawthorn species may be due to the difference in proportion of pulp and seeds. The content of ash and mineral elements in hawthorn fruits varies depending on the growing season conditions. The content of Fe, Zn and Ni increases in years with warm and humid summers, while the content of Mn decreases, but the weather conditions of the growing season account for only 3.8 to 28.8% of the variance of values. In hawthorn, the concentration of trace elements essential for humans, especially Zn, is significantly higher in flowers, than in fruits, and, on the contrary, concentration of potentially toxic Sr is higher in fruits. In leaves, especially harvested in autumn, Sr content is tens of times higher than in fruits.

Keywords: medicinal plants, hawthorn, *Crataegus*, fruits, flowers, leaves, ash content, trace elements amount

REFERENCES

1. *Kostić D., Mitić S., Zarubica A., Mitić M., Veličković J., Randelović S.* 2011. Content of trace metals in medicinal plants and their extracts. – *Hemijska industrija*. 65(2): 165–170. <https://doi.org/10.2298/HEMIND101005075K>
2. *Zelisko D.S., Kravchuk Zh.N.* 2016. [Current requirements for quality and standardization of medicinal plant raw materials]. – *Agroecological Journal*. 2: 49–59. <http://journalagroeco.org.ua/article/view/248315/245664> (In Russian)
3. *Ivanova E.V., Voronkova I.P., Bondarenko A.I., Tarenkova I.V.* 2021. Immunotropic effect of medicinal plants with different microelemental composition. – *Russian Journal of Immunology*. 24(2): 331–336. <https://doi.org/10.46235/1028-7221-994-IEO> (In Russian)
4. *Lyuta M.L., Kramarenko G.V., Kalatalyuk L.V., Kost A.S.* 2004. [The use of medicinal plant raw materials containing trace elements for officinal mixtures]. – *Provizor*. 15. http://www.provisor.com.ua/archive/2004/N15/art_19.php?part_code=14&art_code=4282 (In Russian)
5. *Kalny P., Fijatek Z., Daszczuk A., Ostapczuk P.* 2007. Determination of selected microelements in Polish herbs and their infusions. – *Science of the Total Environment*. 381(1–3): 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.026>
6. *Medvedev A.M., Magomedov A.M., Mickevich E.Y.* 2019. Modern methodological approach to the enrichment of food essential trace elements. – *Nauka. Tekhnika. Tekhnologii (Polytechnical bulletin)*. 3: 288–295. <http://id-yug.com/images/id-yug/SET/2019/3/2019-3-288-295.pdf> (In Russian)
7. *Kashin V.K.* 2012. Toxic microelements in medicinal plants of the Transbaikalia. – *Agrokimiya*. 11: 74–81. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18128188> (In Russian)
8. *Juranović Cindrić I., Zeiner M., Mihajlov Konanov D., Stingeder G.* 2015. Metal characterization of white hawthorn organs and infusions. – *J. Agric. Food Chem.* 63(6): 1798–1802. <https://doi.org/10.1021/jf504474t>
9. *Gentsheva G., Karadjova I., Buhalova D., Predoeva A., Nikolova K., Aleksieva I.* 2014. Determination of essential and toxic elements in berries from Bulgaria (Plovdiv Region). – *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*. 67(9): 1241–1248. http://www.proceedings.bas.bg/index_old.html
10. *Skrypnik L.N., Melnichuk I.P., Koroleva Yu.V.* 2020. Nutritional and biological value of fruits of *Crataegus oxyacantha* L. – *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 1: 265–275. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020015452> (In Russian)
11. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. 2018. Edition XIV. Vol. 4. Moscow. P. 5913–5932. <https://docs.ruclm.ru/feml/pharma/v14/vol4/> (In Russian)
12. *Khishova O.M., Kravchenko E.V., Rodionova T.V.* 2004. Pharmacological effect of *Crataegus sanguinea* Pall. and its application in medicine. – *Vestnik farmatsii*. 2(24): 69–76. <http://elib.vsmu.by/handle/123/19659> (In Russian)
13. *Samylina I.A., Sorokina A.A., Pyatigorskaya N.V.* 2010. [Hawthorn (*Crataegus*): Options for medical use]. – *Farmateka*. 8(202): 83–85. <https://pharmateka.ru/en/archive/article/7828> (In Russian)
14. *Caliskan O.* 2015. Mediterranean Hawthorn fruit (*Crataegus*) species and potential usage. – In: *The Mediterranean Diet*. Elsevier BV. P. 621–628. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407849-9.00055-5>
15. *Valeeva A.R., Makarova N.V., Valiulina D.F.* 2020. Comparative characteristics of the influence of technology of extraction on antioxidant properties of the hawthorn (*Crataegus*) fruits and flowers]. – *Khimija rastitel'nogo syr'ja*. 1: 157–166. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020015168> (In Russian)
16. *Phipps J.B., O'Kennon J.R., Lance R.W.* 2003. Hawthorns and medlars. Portland. 139 p.
17. *Goncharov N.F.* 2008. Comparative studying hydroxycyclohexic acids and flavonoids connections of sort *Crataegus* L. some kinds fruits. – *Kuban Scientific Medical Bulletin*. 5(104): 49–52. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12364956> (In Russian)
18. *Mezhenska L.O., Mezhensky V.M.* 2013. Hawthorn genus (*Crataegus* L.) in Ukraine: introduction, selection, eco-biological features. Kyiv. 234 p. (In Ukrainian)
19. *Goncharov N.F.* 2014. Hydroxycinnamic acid non-pharmacopoeial species of hawthorn. – *Scientific bulletins of Bel-SU. Medicine. Pharmacy*. 11–1(182): 187–190. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21694005> (In Russian)
20. *Aladag M.O., Doğu S., Uslu N., Özcan M.M., Gezgin S., Dursun N.* 2020. Effect of drying on antioxidant activity, phenolic compounds and mineral contents of hawthorn and wild pear fruits. – *Erwerbs-Obstbau*. 62(4): 473–479. <https://doi.org/10.1007/s10341-020-00526-6>
21. *Skalniy A.V., Rudakov I.A.* 2004. [Bioelements in medicine]. Moscow. 272 p.
22. *Goncharov N.F., Stankovic M.* 2011. Micro-elementary composition and sanitary and hygienic evaluation of stuff and phytopreparations of *Crataegus laevigata* (Poir) DC. – *Journal of New Medical Technologies*. 18(1): 203–204. <https://elibrary.ru/item.asp?id=16750180> (In Russian)
23. *Lovkova M.J., Rabinovich A.M., Ponomareva S.M., Buzuk G.N., Sokolova S.M.* 1990. [Why do plants cure?]. Moscow. 256 p. (In Russian)

24. Orlova V.A., Pleteneva T.V., Vanivskaya E.N., Baluda V.P. 1990. Determination of trace elements in medicinal plant raw materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma after autoclave concentration. – Journal of Analytical Chemistry. 45(1): 29–34. (In Russian)
25. Ufimov R.A. 2013. Notes on the genus *Crataegus* L. (Rosaceae). – Novitates Systematicae Plantarum Vascularium. 44: 113–125. <https://doi.org/10.31111/novitates/2013.44.113> (In Russian)
26. [Methods of biogeochemical studies of plants]. 1987. Leningrad. 450 p. (In Russian)
27. [Method for performing measurements of the gross content of copper, cadmium, zinc, lead, nickel, manganese, cobalt, chromium by atomic absorption spectroscopy]. 2007. Moscow. 20 p. (In Russian)
28. Mukhametova S.V., Talantsev V.I. 2013. Weight parameters of hawthorn fruits and trace element content. – Butlerov communications. 36(11): 119–127. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21175713> (In Russian)
29. Borovikov V.P., Borovikov I.P. 1998. [Statistica – statistical analysis and data processing in Windows environment]. Moscow. 608 p. (In Russian)
30. Bolshakov A.A., Karimov R.N. 2008. [Methods of processing multidimensional data and time series]. Moscow. 522 p. (In Russian)
31. Zubov N.N., Umarov S.Z., Bunin S.A. 2008. [Mathematical methods and models in pharmaceutical science and practice: a guide for pharmacists and managers of pharmaceutical enterprises (organizations)]. Saint Petersburg. 249 p. (In Russian)
32. Sidelev S.I. 2012. [Mathematical methods in biology and ecology: an introduction to elementary biometrics]. Yaroslavl. 140 p. (In Russian)
33. Specialized Datasets for Climatic Studies. 2000–2022. All-Russian Research Institute of Hydrometeorological Information – World Data Centre (RIHMI-WDC). <http://meteo.ru/it/178-aisori>
34. Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd Edition. Boca Raton. 403 p.
35. Popov A.I., Dementiev Y.N. 2014. The research of chemical elements in ordinary blueberry leaves in the ontogenesis process. – The Bulletin of KrasGAU. 9: 91–96. <http://www.kgau.ru/vestnik/content/2014/9.pdf>
36. Pehlivan M., Turan M., Kaya T., Şimsek U. 2015. Heavy metal and mineral levels of some fruit species grown at the roadside in the east part of Turkey. – Fresenius Environmental Bulletin. 24(4): 1302–1309. <https://www.prt-parlar.de/download/>
37. Omarieva L.V., Isrigova T.A. 2016. Dagestan hawthorn – a valuable source of biologically active substances. – Scientific Journal of KubSAU. 116(2): 1362–1372. <http://sj.kubsau.ru/2016/02/87.pdf> (In Russian)
38. Ekin S., Bayramoglu M., Goktasoglu A., Ozgokce F., Kiziltas H. 2017. Antioxidant activity of aqueous and ethanol extracts of *Crataegus meyeri* Pojark. leaves and contents of vitamin, trace element. – J. Chil. Chem. Soc. 62(4): 3661–3667. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072017000403661>