

УДК 574.2: 633.88 (470.331)
DOI: 10.26456/vtbio353

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КУЛЬТИВИРУЕМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Е.В. Уличкина¹, У.Н. Спирина^{1,2}

¹Тверской государственной университет, Тверь

²Главный Ботанический сад им. Н. В. Цицина РАН, Москва

С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии исследован химический состав растительного сырья двух видов лекарственных растений (*Achillea millefolium* L. и *Hypericum perforatum* L.). Выявлено усиление интенсивности полос, отвечающих за содержание биологически активных веществ (фенольных соединений, эфирных масел, терпенов), что свидетельствует об активной антиокислительной реакции растений на стресс, вызванный в том числе антропогенным загрязнением. В образцах растительного материала обнаружены изменения, спровоцированные наличием в атмосферном воздухе диоксида серы, источником которого являются выбросы ТЭЦ-3.

Ключевые слова: *Achillea millefolium*, *Hypericum perforatum*, ИК-Фурье спектроскопия, лекарственные растения, биологически активные вещества, атмосферное загрязнение.

Введение. В последнее время культивирование лекарственных растений принимает большие масштабы. Этим занимаются не только крупные производства, но и граждане, использующие собственные участки, находящиеся в городской черте. Растения, выращенные в подобных условиях, испытывают большую антропогенную нагрузку, что сказывается на их химическом составе (Ильяшенко, 2012; Environmental pollution..., 2022).

Большой интерес в оценке химического состава лекарственного сырья представляет метод ИК-Фурье спектроскопии, который позволяет в короткие сроки определить комплекс находящихся в растении веществ и выявить его изменения (Тринеева, Рудая и др., 2018; Brangule et al., 2020).

В качестве объектов исследования были выбраны Тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium* L.) и Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.), они широко распространены в Тверской области и представляют большой спектр

фармакологических свойств. Лекарственное сырьё этих видов содержит биологически активные вещества (БАВ), к которым относятся флавоноиды, эфирные масла, терпены, таннины, алкалоиды, гликозиды и др. Они благотворно влияют на здоровье человека, оказывают антиоксидантное, противовоспалительное и бактерицидное действие, улучшают обменные процессы, способствуют заживлению ран (Чусовитина, Карпухин, 2019; Постраш, 2021).

Целью данного исследования являлось изучение влияния загрязняющих факторов окружающей среды на химический состав лекарственного сырья *H. perforatum* и *A. millefolium* методом ИК-Фурье спектроскопии.

Материал и методика. Сбор надземной части культивируемых растений *H. perforatum* и *A. millefolium* производился во время цветения (июль 2022 года) на территории г. Твери, в Заволжском р-не. Участок расположен вдалеке от магистральных автодорог, однако в непосредственной близости находится ТЭЦ-3 – один из главных источников загрязнения атмосферы выбросами оксидов серы (Мейсурова, Хижняк, 2013). Растения высушивались в соответствии с принципами заготовки лекарственного сырья (Жохова, 2019). Для сравнения в качестве эталонного образца взят аптечный материал лекарственного сырья исследуемых видов фирмы «ФармаЦвет», собранный в тот же период времени.

Анализ материала проводился на базе лаборатории ЦКП ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет». Для проведения ИК-спектрального анализа применялась стандартная методика, включающая в себя приготовление таблеток с добавлением бромида калия (KBr) (Смирнова, 2021). Для этого высушенный растительный материал измельчался до состояния порошка, из которого брали навеску около 0,0022-0,0025 г и смешивали с 0,32 г KBr. Полученную смесь спрессовывали в специальной пресс-форме под давлением для получения прозрачной таблетки. Запись спектров производили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1202 «Инфраспек» в диапазоне 450-4000 см⁻¹. Интерпретация полученных спектров осуществлялась на основе руководств по отнесению ИК полос поглощения (Socrats, 2004). Особое внимание обращалось на область «отпечатков пальцев» (1800-500 см⁻¹).

Результаты и обсуждение. В спектрах изученных образцов растительного сырья *H. perforatum* и *A. millefolium* выявлены полосы поглощения, отражающий общий химический состав растений, включающий углеводы, белки, жиры и ряд характерных для каждого вида действующих веществ (рис. 1, 2, табл. 1, 2).

Наличие углеводов установлено по таким полосам колебания, как 2962-2864 см⁻¹ (метиленовые группы), 3390-3380 см⁻¹, 1102-1053

cm^{-1} (колебания гидроксильной группы). О присутствии целлюлозы свидетельствуют полосы $1445\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$, $1068\text{-}1055\text{ cm}^{-1}$.

Наличие белковых соединений определяется полосами «Амид I» $1736\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ группы), «Амид II» $1518\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ (деформационные колебания N-H), «Амид III» $1249\text{-}1053\text{ cm}^{-1}$ (деформационные колебания N-H). О вхождении в состав сырья жиров свидетельствуют полосы колебаний карбонильных соединений $1736\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), $1380\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{-CH}$) (Тринеева, Рудая, 2018).

В ИК-спектрах тысячелистника выделяются полосы поглощения, свойственные составляющим эфирных масел (рис. 1, 2). Это функциональные группы, характерные для фенольных соединений, к которым также относятся флавоноиды: $3390\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (фенольные оксигруппы), $1736\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ (карбонильные соединения), $1620\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$, $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ (колебания ароматического кольца), $1280\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания -C-O-C- в сложных эфирах), $1075\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания -C-O-C- в ароматических эфирах), $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ – деформационные колебания группы -C-H в бензольном кольце (табл. 1).

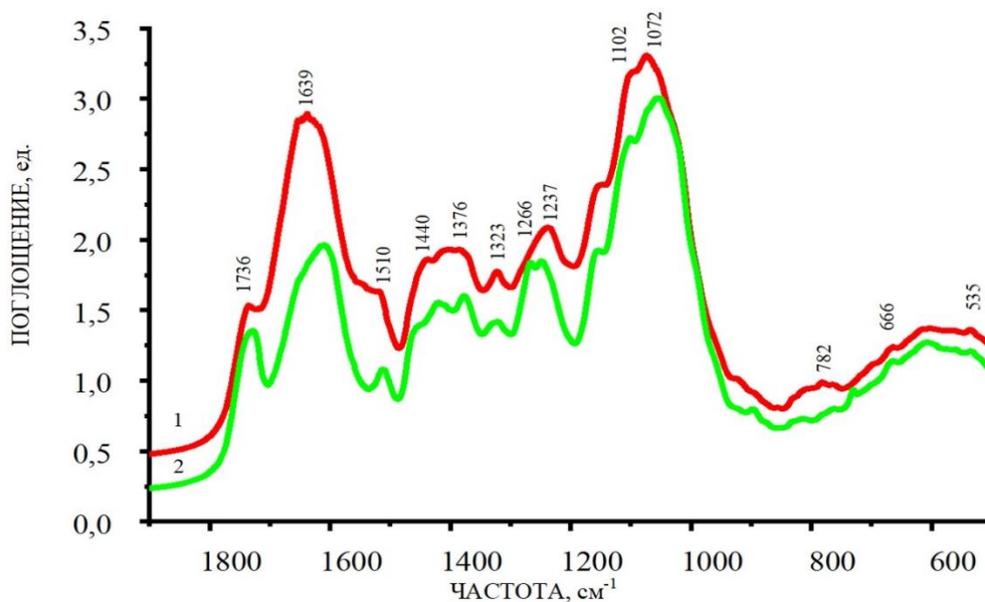


Рис. 1. ИК спектры лекарственного сырья *Achillea millefolium*:
1 – образец, собранный в условиях г. Твери; 2 – аптечный образец

Помимо этого, выделяется полоса $1085\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, отвечающая за присутствие α -ненасыщенных или циклических третичных спиртов,

насыщенных вторичных спиртов (валентные колебания $\nu_{\text{C-OH}}$), а также групп карбоновых кислот ($1740\text{-}1650\text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Интерпретация полос поглощения ИК спектров образцов

Achillea millefolium

Частоты, см^{-1}		Отнесение полосы поглощения
Образец 1*	Образец 2**	
~3390	~3390	Валентные колебания -ОН группы (ν_{OH})
~2925	~2925; ~2864	Валентные колебания CH_3 метильной группы, присоединенной к бензольному кольцу (ν_{CH_3}), насыщенные углеводороды
~2855	–	Симметричные валентные колебания CH_2 (ν_{CH_2}), насыщенные углеводороды
~1639; ~1736	~1610; ~1730	Валентные колебания C=O группы ($\nu_{\text{C=O}}$), карбонильные соединения, Амид I
~1517	~1510	Деформационные колебания N–H (δ_{NH}), Амид II, ароматические нитросоединения
~1440	~1420	Деформационные колебания C–H в группе -C=C-H (δ_{CH}), целлюлоза
~1380	~1376	Плоские деформационные колебания C–H в бензольном кольце ($\delta_{\text{C-H}}$)
~1323	~1323	Ассиметричные валентные колебания группы сульфонов, (ν_{ASO_2})
~1237; ~1102	~1247; ~1266; ~1102	Деформационные колебания N–H (δ_{NH}), Амид III
~1072	~1053	Валентные колебания гидроксильной группы -C-OH ($\nu_{\text{C-OH}}$), α -ненасыщенные или циклические третичные спирты, насыщенные вторичные спирты
~923	~920	Деформационные колебания группы -C-H в бензольном кольце ($\delta_{\text{C=C-H}}$)
~782; ~666; ~535	~666	Сульфоны, деформационные колебания сульфогруппы $\text{R-SO}_2\text{-R}$ (δ_{SO_2})
–	~730	Сульфокислоты, валентные колебания $\text{R-SO}_2\text{-OH}$ ($\nu_{\text{SO}_2\text{-OH}}$)

Примечания: * - образец, собранный в условиях г. Твери; ** - аптечный образец

При сравнении спектров *A. millefolium* обнаружено, что образец, собранный в условиях г. Твери, характеризуется полосами с большей амплитудой, чем у аптечного образца (рис. 1). Это может

свидетельствовать о повышенном содержании антиоксидантных веществ в растении (фенольных соединений, флавоноидов, терпенов и эфирных масел), которые являются вторичными метаболитами, не участвующими в основных реакциях обмена веществ растений. Подобные БАВ могут образовываться в качестве ответной реакции на окислительный стресс в результате сильной антропогенной нагрузки, в том числе, загрязнения атмосферного воздуха (Кайгородов, 2010; Пояркова, Сапарклычева, 2019).

В спектре культивируемого сырья полосы $\sim 1517 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания N–H) и $\sim 1266 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания C–N) сглажены, что может указывать на повреждение белковых соединений (рис. 1).

В спектрах *A. millefolium* появляются изменения на частотах образования сульфонов ($\sim 535 \text{ см}^{-1}$, $\sim 666 \text{ см}^{-1}$, $\sim 782 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1323 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания R–SO₂–R) и сульфокислот ($\sim 731 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания R–SO₂–OH), что говорит о чувствительности растения к выбросам диоксида серы, источником которых является ТЭЦ-3.

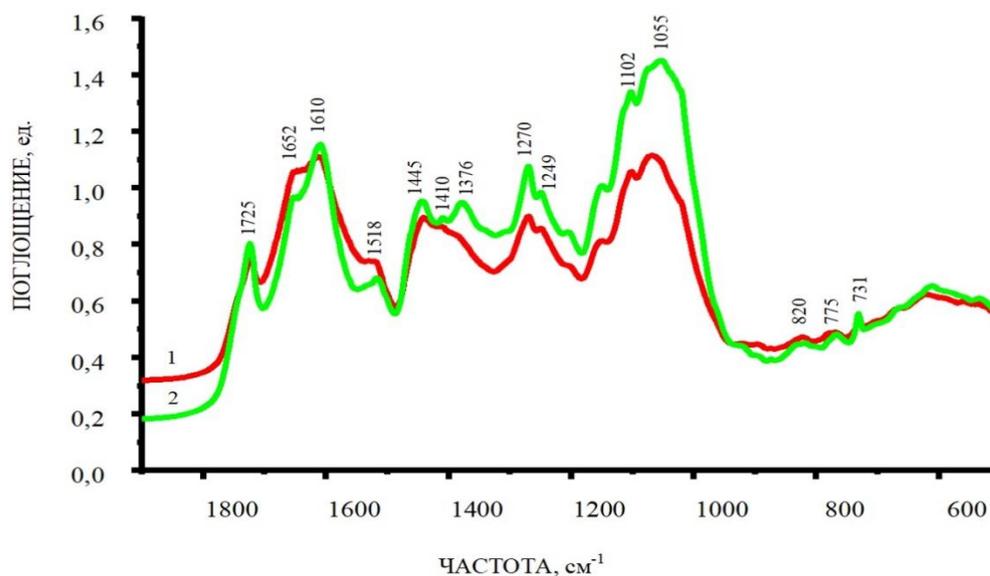


Рис. 2. ИК спектры лекарственного сырья *Hypericum perforatum*:
1 – образец, собранный в условиях г. Твери; 2 – аптечный образец

Эфирные масла, а также фенольные соединения, в том числе, флавоноиды в спектрах *H. perforatum* представлены следующими полосами поглощения: $3380\text{-}2850 \text{ см}^{-1}$ (фенольные оксигруппы), $1725\text{-}1652 \text{ см}^{-1}$ (колебания C=O в карбонильных соединениях), $\sim 1376 \text{ см}^{-1}$, $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ (колебания –C–H бензольного кольца), $\sim 1270 \text{ см}^{-1}$ (сложные эфиры), $1068\text{-}1055 \text{ см}^{-1}$ (алифатические эфиры) (табл. 2).

В спектре *H. perforatum* основная часть полос образца аптечного материала имеет бóльшую амплитуду, что может свидетельствовать о бóльшем содержании в нем антиоксидантных веществ (рис. 2). При этом спектр культивируемого образца зверобоя более сглаженный, некоторые полосы отсутствуют: $\sim 1376 \text{ см}^{-1}$ полоса колебаний бензольного кольца (деформационные колебания C–H), $\sim 1410 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания C–H в $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$). Помимо этого, в образце, собранном в условиях города, сильных изменений в полосе $\sim 731 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания R–SO₂–OH), характерной для сульфокислот, и полосе $\sim 775 \text{ см}^{-1}$ поглощения сульфонов не наблюдается.

Таблица 2

Интерпретация полос поглощения ИК спектров образцов
Hypericum perforatum

Частоты, см^{-1}		Отнесение полосы поглощения
Образец 1*	Образец 2**	
~ 3380	~ 3380	Валентные колебания -ОН группы (v _{OH})
~ 2962 ; ~ 2920 ; ~ 2876 ;	~ 2960 ; ~ 2926 ; ~ 2876 ;	Валентные колебания CH ₃ метильной группы, присоединенной к бензольному кольцу (v _{CH3}), насыщенные углеводороды
~ 2853	–	Симметричные валентные колебания CH ₂ (v _{CH2}), насыщенные углеводороды
~ 1725 ; ~ 1652	~ 1725 ; ~ 1652	Валентные колебания C=O группы (v _{C=O}), карбонильные соединения, Амид I
~ 1610	~ 1610	Ножничные колебания –NH ₂ , ассиметричные деформационные колебания –NH ₃
~ 1518	~ 1518	Валентные колебания N–H (v _{N–H}) Амид II, тритерпеновые соединения
~ 1445 ; ~ 1410	~ 1445 ; ~ 1410	Деформационные колебания C–H в группе $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (δ_{CH}), целлюлоза, углеводороды
–	~ 1376	Плоские деформационные колебания C–H в бензольном кольце ($\delta_{\text{C–H}}$)
~ 1270	~ 1270	Ассиметричные валентные колебания C–O–C (v _{C–O–C}), сложные эфиры
~ 1249	~ 1249	Деформационные колебания N–H (δ_{NH}), Амид III
~ 1102	~ 1102	Валентные колебания гидроксильной

		группы $-C-OH$ (ν_{C-OH}), α -ненасыщенные или циклические третичные спирты, насыщенные вторичные спирты
~1068	~1055	Ассиметричные валентные колебания $C-O-C$ (ν_{C-O-C}), алифатические эфиры, целлюлоза
~920	~920	Деформационные колебания группы $-C-H$ в бензольном кольце (δ_{C-H})
~820	~820	Деформационные колебания группы алкилнитратов (δ_{N-O})
~775	~770	Сульфоны, деформационные колебания сульфогруппы $R-SO_2-R$ (δ_{SO_2})
~731	~731	Сульфокислоты, валентные колебания $R-SO_2-OH$ (ν_{SO_2-OH})

Примечания: * - образец, собранный в условиях г. Твери; ** - аптечный образец

Заключение. В результате исследования в материале *A. millefolium* и *H. perforatum* выявлены полосы, подтверждающие содержание в атмосфере диоксида серы (выбросы ТЭЦ-3) и накопление его в растительных тканях. Повышение содержания БАВ, в частности фенольных соединений, у культивируемых в городе растений *A. millefolium*, указывает на реакцию, вызванную окислительным стрессом.

В отличие от *A. millefolium* содержание БАВ в материале *H. perforatum* ниже, чем в эталонном аптечном образце. Таким образом, можно сделать предположение о большей устойчивости зверобоя к стрессу, вызванному, в том числе, высокой антропогенной нагрузкой.

ИК-спектроскопия является перспективным экспресс-методом, позволяющим быстро в лабораторных условиях определить химический состав лекарственных растений. Это важно при учёте поступающего сырья для производства препаратов, а также для проведения мониторинговых исследований влияния антропогенного загрязнения на растения.

Список литературы

- Борисова Г. Г., Ермошин А. А., Малева М. Г., Чукина Н. В. 2014. Основы биохимии вторичного обмена растений: учебно-методическое пособие / под общ. ред. Г. Г. Борисовой. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 128 с.
- Жохова Е. В., Гончаров М. Ю., Повыдыш М. Н., Деренчук С. В. 2019. Формокогнозия: учебник для студентов фармацевтических колледжей и техникумов. М.: ГЭОТАР-Медиа. 379 с.

- Ильяшенко В. Д., Ильяшенко Н. В., Дементьева С. М., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.* 2008. Устойчивость химического состава надземных частей *Nuregicum perforatum* L. к антропогенному воздействию. Данные метода Фурье-ИК спектроскопии // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. Вып. 8. С. 71-76.
- Ильяшенко Н. В.* 2012. Влияние антропогенных факторов на химический состав лекарственного и кормового сырья: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тверь. 20 с.
- Кайгородов Р. В.* 2010. Устойчивость растений к химическому загрязнению: учеб. пособие. Пермь: Перм. гос. ун-т. 151 с.
- Мейсунова А. Ф., Хижняк С. Д., Нотов А. А., Пахомов П. М.* 2013. Идентификация кислотного загрязнения с помощью Фурье-ИК спектрального анализа индикаторных лишайников // Фундаментальные исследования. Вып. 10. С. 785-792.
- Постраш И. Ю.* 2021. Трава зверобоя продырявленного: химический состав, свойства, применение // Вестн. АПК Верхневолжья. Сер. Биохимия и физиология. Вып. 1. С. 53-63.
- Пояркова, Н. М., Сапарклычева С. Е.* 2019. Физиологическая роль фенольных соединений // Аграрное образование и наука. Вып. 4. С. 14-19.
- Смирнова Н. Н., Чухланов В. Ю.* 2021. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учебное пособие. Владимир: Изд-во ВлГУ. 84 с.
- Тринеева О. В., Рудая М. А., Гудкова, А. А., Сливкин А. И.* 2018. Применение ИК-спектроскопии в анализе лекарственного растительного сырья // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Формация. Вып. 4. С. 187-194.
- Чусовитина К. А., Карпунин М. Ю.* 2019. Фармакологические особенности тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.) // Аграрное образование и наука. Вып. 4. С. 31-35.
- Brangule A., Šukele R., Bandere D.* 2020. Herbal Medicine characterization perspectives using advanced FTIR sample techniques – diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic spectroscopy (PAS) // Front. Plant Sci. Vol.11: 356. doi: 10.3389/fpls.2020.00356.
- Environmental pollution and medicinal plants.* 2022. / ed. A. Husen. 1st ed. Boca Raton: CRC Press. 282 p. doi.org/10.1201/9781003178866.
- Socrates G.* 2004. Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3rd ed. Germany: Wiley. 368 p.

THE EFFECT OF ATMOSPHERIC POLLUTION ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF CULTIVATED MEDICINAL PLANTS

E.V. Ulichkina¹, U.N. Spirina^{1,2}

¹Tver State University, Tver

²Tsitsin Main Botanical Garden, Russian Academy of Sciences, Moscow

The chemical composition of two species of medicinal plants (*Achillea millefolium* L. and *Hypericum perforatum* L.) was studied using the method of infrared-Fourier spectroscopy (FTIP). FTIP analysis showed an increase in the intensity of the bands responsible for the bioactive compounds such as phenolic compounds, essential oils and terpenes. These changes in chemical compositions indicate an active antioxidant response of plants to the stress caused by the environmental pollution. Changes were caused by sulfur dioxide emitted from the CHP-3 to the atmosphere.

Keywords: *Achillea millefolium*, *Hypericum perforatum*, FTIR spectroscopy, medicinal plants, bioactive compounds, air pollution.

Об авторах:

УЛИЧКИНА Елена Вадимовна – магистр направления 06.04.01 Биология (профиль Экология), ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: evulichkina@tversu.ru.

СПИРИНА Ульяна Николаевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», старший научный сотрудник лаборатории Гербарий ГБС РАН, 170100, Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: Spirina.UN@tversu.ru

Уличкина Е.В. Влияние атмосферного загрязнения на химический состав культивируемых лекарственных растений / Е.В. Уличкина, У.Н. Спирина // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2024. № 1(73). С. 200-208.

Дата поступления рукописи в редакцию: 10.05.23

Дата подписания рукописи в печать: 01.03.24