

ISSN 1995-0152



Научный журнал

Серия: ХИМИЯ

ВЕСТНИК
Тверского
Государственного
Университета

№ 3, 2014

ВЕСТНИК

ТВЕРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Научный журнал

Основан в 2003 г.

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

ПИ №ФС77-51592 от 2 ноября 2012 г.

Серия «Химия»

№ 3, 2014

Учредитель

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Редакционный совет:

Председатель д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Белоцерковский

Зам. председателя д-р техн. наук, проф. И.А. Кашунов

Члены редакционного совета:

д-р филол. наук, проф. Е.Н. Брызгалова, д-р филос. наук, проф. Б.Л. Губман,
д-р филол. наук, проф. А.А. Залевская, д-р пед. наук, проф. И.Д. Лельчицкий,
д-р ист. наук, проф. Т.Г. Леонтьева, канд. экон. наук, доцент Д.И. Мамагулашвили,
канд. физ.-мат. наук, доцент Б.Б. Педько, д-р хим. наук, проф. Ю.Г. Папулов,
д-р биол. наук, проф. А.Я. Рыжов, д-р геогр. наук, проф. А.А. Ткаченко,
д-р юр. наук, проф. Л.В. Туманова, д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Язенин

Редакционная коллегия серии:

Д-р хим. наук Ю.Г. Папулов (*ответственный редактор*)
акад. РАН, д-р хим. наук Н.С. Зефирова, чл.-кор. РАН, д-р физ.-мат. наук
Л.А. Грибов, д-р хим. наук Л.И. Ворончихина, д-р хим. наук В.М. Никольский,
канд. хим. наук А.С. Павлов (*ответственный секретарь*)

Журнал «Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия» включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий (решение Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России от 25 мая 2012 года № 22/49)

Адрес редакции:

Россия, 170100, Тверь, Студенческий пер., д.12, корпус Б
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63

*Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть
репродуцирована без письменного разрешения издателя.*

© Тверской государственной университет, 2014

УДК 615.322

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАГРЯЗЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО И ПОДОРОЖНИКА БОЛЬШОГО

Н.А. Соловьева, Д.М. Торопова, Ю.Г. Оленева, С.Д. Хижняк,
П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Методами Фурье-ИК, УФ и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) исследован химический состав лекарственных растений тысячелистника обыкновенного и подорожника большого, собранных в зонах с различной степенью экологической напряженности. Установлено, что анализируемые растения чувствительны к воздействию антропогенных факторов, причем их чувствительность к тому или иному источнику загрязнения зависит от видовой принадлежности.

Ключевые слова: тысячелистник обыкновенный *Achillea millefolium*, подорожник большой *Plantago major*, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, ААС.

Растения способны накапливать из окружающей среды несвойственные для них химические вещества либо вещества в несвойственных растениям концентрациях. В то же время при неблагоприятных условиях в растениях повышается концентрация фенольных соединений, которые играют роль защитных барьеров растения на пути механических, химических, термических факторов среды, а также болезнетворных воздействий [1]. В связи с этим актуальными являются исследования изменений химического состава растений, происходящих под влиянием экологических факторов, для оценки как качества лекарственного сырья, так и уровня экологической обстановки. Объектами исследования в данной работе являлись образцы тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*) и подорожника большого (*Plantago major*) – многолетних травянистых растений, широко использующихся в медицине и обладающих многосторонним целебным действием. Тысячелистник и подорожник служат официальными лекарственными растениями фармакопей разных стран [2; 3].

Цель работы – провести сравнительный анализ химического состава образцов тысячелистника обыкновенного и подорожника большого, произраставших в местах повышенной производственной активности, с помощью методов Фурье-ИК, УФ и атомно-абсорбционной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе являлись 5 образцов тысячелистника обыкновенного, 5 образцов подорожника большого, собранных на территории г. Твери в местах с различной антропогенной нагрузкой (табл. 1). Для контроля использовали образцы готовой аптечной формы ЗАО «Здоровье». Сбор растений производился в августе 2013 г., пробоподготовку образцов осуществляли согласно правилам заготовки лекарственных растений [4].

Таблица 1

Места сбора тысячелистника и подорожника

№ образца	Места сбора
1	Вагоностроительный завод
2	ТЭЦ-1
3	ТЭЦ-3
4	Лакокрасочный завод
5	Полиграфический комбинат детской литературы
6	Аптечная форма ЗАО «Здоровье»

ИК-спектры образцов лекарственных растений регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» с использованием стандартной методики подготовки таблеток с бромидом калия [5]. Навеска образца составляла 2,3 мг на 0,7 г KBr.

Интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах образцов тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*) и подорожника большого (*Plantago major*) на основе данных [6–10] представлена в табл.2.

Таблица 2

Интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах образцов *Achillea millefolium* и *Plantago major*

Частота, см ⁻¹	Тип колебания
~1740–1734	$\nu_{C=O}$
~1653–1620	Амид I, ν_{C-N}
~1560	ν_{NO_2} , ν_{C-NO_2}
~1541–1516	Амид II
~1455–1415	δ_{CH_2} , δ_{OH}
~1384	δ_{CH_3} , δ_{OH}
~1255–1242	Амид III
~1097–1035	ν_{C-OH} , ν_{C-O-C} , ν_{CH} , δ_{CH}
~877–875	δ_{CH}

УФ-спектры спиртовых экстрактов (96 %) исследуемых растений были получены на спектрометре «Evolution Artau» фирмы «Thermo Sci-

entific». Спектры регистрировали в диапазоне 200–800 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Содержание тяжелых металлов в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2», используя методики [11; 12]. Образец массой ~1 г сжигали до полного обугливания и после охлаждения обрабатывали 1% раствором азотной кислоты.

Результаты и их обсуждение

Метод Фурье-ИК спектроскопии

Для определения общих изменений в химическом составе тысячелистника обыкновенного и подорожника большого под действием различных антропогенных факторов были получены ИК-спектры образцов, представленные на рис. 1 и 2.

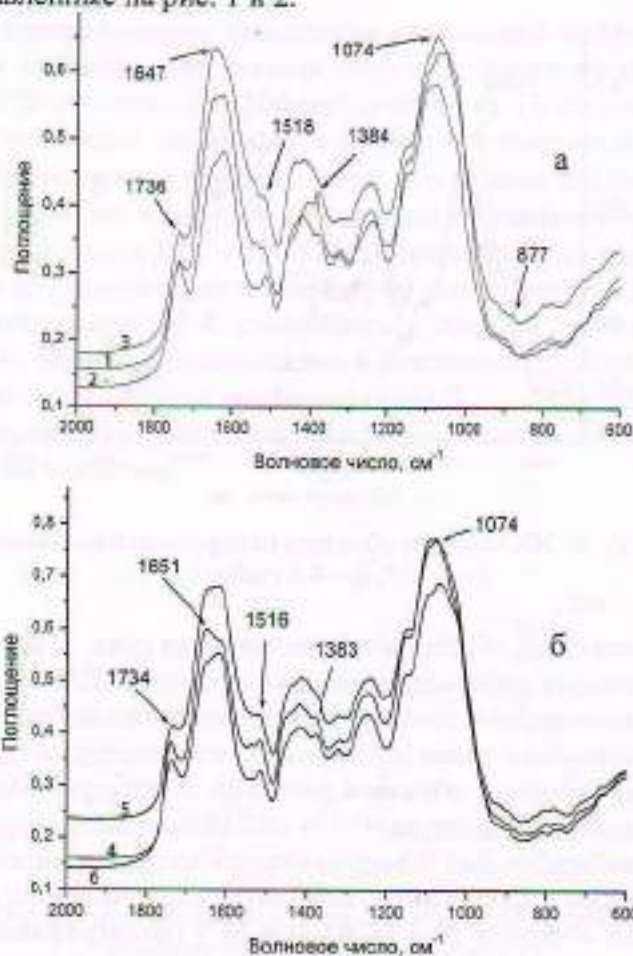


Рис. 1. ИК-спектры образцов тысячелистника обыкновенного: а – 1-3, б – 4-6 (табл. 1)

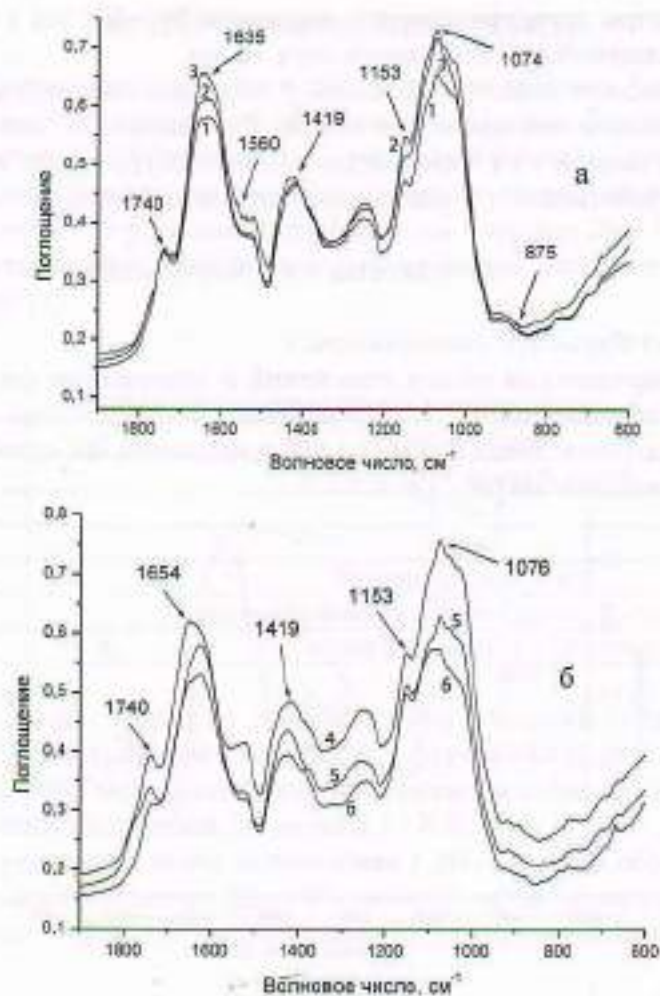


Рис. 2. ИК-спектры образцов подорожника большого: а – 1-3, б – 4-6 (табл. 1)

В ИК-спектрах образцов тысячелистника (рис. 1) и подорожника (рис. 2) в диапазоне деформационных колебаний $\sim 1800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ основные полосы поглощения различаются по интенсивности, наблюдается смещение максимумов полос поглощения, что свидетельствует о разном композиционном составе образцов растений. В спектрах образцов тысячелистника полосы на частотах $\sim 1384\text{ см}^{-1}$ (вагонный завод), $\sim 1541\text{ см}^{-1}$, $\sim 1651\text{ см}^{-1}$ (лакокрасочный завод) оказались наиболее интенсивными. В спектрах образцов подорожника большого в области частот $\sim 1560\text{--}1541\text{ см}^{-1}$ только для образцов № 3 (ТЭЦ-3) и № 5 (полиграфический комбинат) наблюдаются два максимума. Вместе с тем для образца № 3 полоса $\sim 1541\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивна по сравнению с другими образцами на этой частоте.

Таким образом, можно сделать вывод, что каждое растение по-своему реагирует на разные виды экологического загрязнения. Так, из

спектров тысячелистника видно, что на него в большей мере оказывают воздействие химические выбросы лакокрасочного и вагонного заводов, а подорожник менее устойчив к загрязнениям ТЭЦ-3.

Метод УФ-спектроскопии

Биологически активные вещества (флавоноиды, эфирные масла, дубильные вещества, пигменты, витамин С), содержащиеся в лекарственных растениях, придают им ценные свойства и обеспечивают многостороннее действие на организм. Фенольные соединения являются доминирующими, именно они определяют основной фармакологический эффект лекарственных растений [13]. Согласно [14] отдельные группы фенольных соединений (флавононы, флавоны, флавонолы, изофлавоны, антоцианы, оксибензойные кислоты и др.) различаются по спектральным характеристикам.

Для идентификации фенольных соединений получены спектры поглощения спиртовых экстрактов образцов тысячелистника и подорожника в УФ области (200–500 нм) (рис. 3, 4). Поскольку в спектрах спиртовых экстрактов наблюдается полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} \sim 333\text{--}335$ нм, можно предположить, что во всех анализируемых образцах присутствуют флавоны, флавонолы и оксибензойные кислоты. Полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} \sim 406\text{--}413$ нм может указывать на присутствие ауранов и обнаруживается в спектрах всех образцов. В спектре образца тысячелистника № 4, собранного у лакокрасочного завода, и в спектрах всех образцов подорожника наблюдаются полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 296$ нм – для образца тысячелистника, $\lambda_{\text{max}} \sim 287\text{--}288$ нм – для образцов подорожника), соответствующие флавононам, оксибензойным и оксикоричным кислотам.

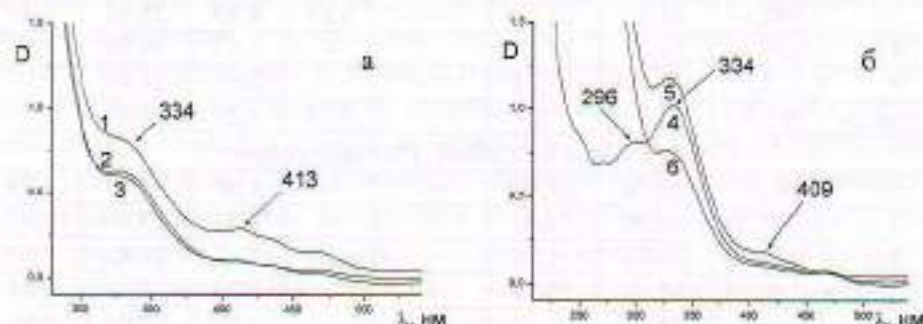


Рис. 3. УФ-спектры спиртовых экстрактов образцов тысячелистника обыкновенного: а (1–3), б (4–6) (табл. 1)

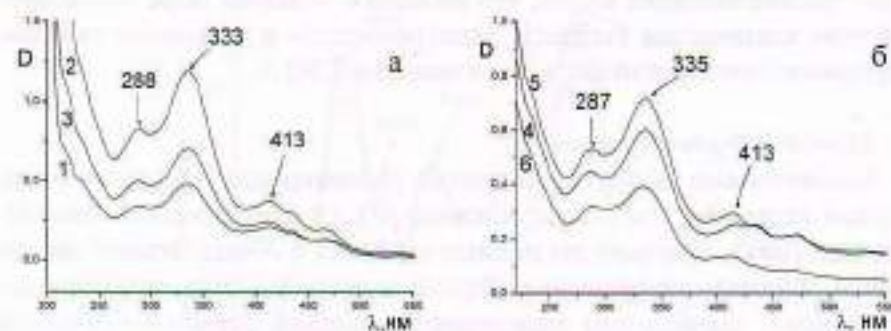


Рис. 4. УФ-спектры спиртовых экстрактов образцов подорожника большого: а (1–3), б (4–6) (табл. 1)

Атомно-адсорбционная спектроскопия

С помощью ААС было определено содержание металлов в образцах тысячелистника и подорожника. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Содержание металлов в образцах
Achillea millefolium и *Plantago major*

Номер образца	Содержание металлов, мг/кг, погрешность измерения, %							
	Fe, ±2%	Zn, ±2%	Cu, ±10%	Co, ±20%	Cd, ±20 %	Cr, ±20 %	Mn, ±2%	Pb, ±20 %
Тысячелистник обыкновенный (<i>Achillea millefolium</i>)								
1	115,74	49,36	10,67	0,33	-	1,60	24,37	-
2	191,03	41,87	16,26	-	0,15	3,28	31,96	1,05
3	740,67	44,45	14,29	-	0,27	4,39	35,51	2,35
4	436,13	41,77	19,14	-	-	3,67	30,80	0,77
5	213,57	44,74	13,72	-	-	2,65	31,44	-
Контроль	105,94	26,91	7,59	-	0,07	1,25	33,49	-
Подорожник большой (<i>Plantago major</i>)								
1	98,87	40,76	12,47	-	-	1,89	14,08	2,73
2	103,75	40,20	13,87	-	-	1,87	13,45	2,67
3	368,63	39,78	11,69	-	0,07	1,62	28,83	2,65
4	162,82	37,64	13,96	-	-	0,94	13,43	2,35
5	98,70	41,37	11,48	-	-	0,96	12,05	0,95
Контроль	213,33	43,16	9,57	-	-	0,97	22,32	2,18

В соответствие с данными таблицы ряд накопления металлов тысячелистником и подорожником совпадает и может быть представлен следующим образом: Fe>Zn>Mn>Cu>Cr при условии, что содержание Co, Cd и Pb не учитывается. В большинстве исследуемых образцов концентрация кобальта и кадмия оказалось ниже порога детектирования.

методом ААС, что касается свинца, то он также был обнаружен не во всех образцах тысячелистника.

Наибольшая аккумулирующая способность у исследуемых лекарственных растений проявляется по отношению к железу, содержание которого изменяется в широком интервале: например, в образцах тысячелистника от ~106 мг в аптечном образце (контроль) до ~740 мг/кг в образце № 3, в образцах подорожника от ~98 мг (образцы № 1 и 5) до ~368 мг/кг в образце № 3. Следует отметить, что у тысячелистника и подорожника концентрация Fe максимальна в образцах № 3 и 4 (контрольный образец подорожника исключается из рассмотрения, т.к. его место сбора неизвестно); наибольшее содержание Zn обнаружено в образцах № 1 и 5; меди – в образцах № 2 и 4, марганца – в образце № 3.

Среди анализируемых мест сбора растений как источников экологического загрязнения особо выделяется ТЭЦ-3. В образцах тысячелистника, собранных в районе ТЭЦ-3, концентрация Fe, Cd, Cr, Mn, Pb оказывается максимальной; в образцах подорожника из района ТЭЦ-3 обнаружено максимальное содержание Fe, Cd, Mn. Следовательно, аккумулирующая способность растений к определенным металлам зависит от их видовой принадлежности.

В контрольном образце тысячелистника концентрация всех детектируемых металлов, кроме Mn, минимальна, т.е. сбор данного растения проводился в экологически чистом месте. Однако в аптечном образце подорожника содержание Fe, Zn, Mn и Pb оказалось повышенным. Вероятно, сбор этого образца осуществлялся в местности, подверженной интенсивному антропогенному воздействию.

Итак, с помощью различных физико-химических методов (Фурье-ИК, УФ-спектроскопии и ААС) установлена способность тысячелистника обыкновенного и подорожника большого активно реагировать на изменение экологической обстановки. Химический состав исследуемых растений оказался чувствителен к загрязняющим веществам, особенно к воздействию вагонного и лакокрасочного заводов, ТЭЦ-3. Установлено, что количество биологически активных веществ – фенольных соединений, определенных в образцах, зависит от места произрастания, кроме того, исследуемые лекарственные растения проявляют способность к накоплению металлов. Результаты исследования, полученные с помощью различных методов, взаимно дополняют друг друга и позволяют наиболее полно охарактеризовать воздействие внешних факторов на химический состав лекарственных растений. Это необходимо учитывать при оценке качества сырья в производстве лекарственных препаратов, с одной стороны, и уровня экологической безопасности окружающей среды – с другой.

Список литературы

1. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М.: Наука. 1964. 250 с.
2. Кузнецова М.А. Лекарственное растительное сырье и препараты. /М.А. Кузнецова – М.: Высш. школа, 1987. – 190с.
3. Калинкина Г.И., Дембицкий А.Д., Березовская Т.П. // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 13–18.
4. Лекарственное растительное сырье. Государственные стандарты Союза ССР. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 196 с.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М., 1982. 93 с.
6. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts. London, 1994.
7. Schulz H., Baranska M. // Vibrational Spectroscopy. 2007. V. 43. P. 13–25.
8. Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В., Соловьева Н.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2012. Вып. 18. С. 225.
9. Оленева Ю.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн. ТвГУ. 2013. Сер. «Химия». № 30. С. 150.
10. Соловьева Н.А., Оленева Ю.Г., Торопова Д.М., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров Тверь, 2014. Вып. 20. С. 165.
11. ГОСТ 30178-96. Межгосударственный стандарт. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. ГОСТ 30178-96.
12. ГОСТ 26929-94. Межгосударственный стандарт. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.
13. Запрометов М.Н. // Биохимия. 1977. Т. 42, вып. 1. С. 3–20.
14. Биохимия фенольных соединений / под ред. Харборна Дж. М., 1968.

INFLUENCE OF INDUSTRIAL POLLUTION ON A CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF YARROW AND PLANTAIN

N. A. Solovyeva, D. M. Toropova, Y. G. Oleneva,
S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University

The chemical composition of the medicinal herbs - yarrow and plantain collected in areas with different degrees of environmental stress is investigated by means of FTIR, UV and atomic adsorption spectroscopy (AAS). It is established that composition of the analyzed herbs depends on the anthropogenic impact. Sensitiveness of the samples to a particular source of pollution is defined by the plant species.

Keywords: *yarrow* *Achillea millefolium*, *plantain* *Plantago major*, *atomic adsorption spectroscopy (AAS)*, *Fourier transform infrared and UV spectroscopy*.

Об авторах:

СОЛОВЬЕВА Наталья Алексеевна – магистр II курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, кафедры физической химии, e-mail: natalka511u@mail.ru

ТОРОПОВА Дарья Михайловна – аспирантка I года обучения химико-технологического факультета Тверского государственного университета, кафедры физической химии

ОЛЕНЕВА Юлия Григорьевна – аспирантка II года обучения химико-технологического факультета Тверского государственного университета, кафедры физической химии

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, вед. инженер лаборатории спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru