

УДК 547.915:665.33

ЛИПИДЫ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ СЕМ. FABACEAE

© С.Г. Юнусова^{1*}, Н.И. Федоров², М.С. Юнусов¹, Р.Ю. Мулагулов³

¹Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия), e-mail: msyunusov@anrb.ru

²Институт биологии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия)

³Башкирский государственный аграрный университет, Зауральский филиал, ул. Пушкина, 17, Сибай, Республика Башкортостан, 453833, (Россия)

Многие растения сем. *Fabaceae* (*Leguminosae*) являются источниками хинолизидиновых алкалоидов, отдельные представители которых нашли применение в медицине.

С целью комплексного использования растительного сырья проведено сравнительное исследование липидного состава семян растений *Thermopsis schischkinii* (термопис Шишкина) (**1**), *Chamaecytisus ruthenicus* (раkitник русский) (**2**), а также *Caragana frutex* (карагана кустарниковая) (**3**) представителей сем. *Fabaceae*, произрастающих на территории Российской Федерации в Республике Башкортостан, которые широко используются в народной медицине. Данные по липидному составу семян этих растений в литературе отсутствуют.

Цель работы для всех образцов семян – выделение нейтральных (масличность) (НЛ), полярных (ПЛ): глико- (ГЛ) и фосфолипидов (ФЛ), определение их содержания, установление состава и содержания жирных кислот, определение наличия алкалоидов в липидах.

Для **1, 2, 3** (соответственно в % от массы семян) с использованием различных методов (экстракции, КХ, ПТСХ, химических превращений) выделены липиды, определено их содержание и идентифицирован состав нейтральных (НЛ – 4,9; 8,9; 16,6) и полярных липидов (ПЛ – 1,7; 2,6; 3,3), в том числе глико- (ГЛ – 0,2; 1,0; 0,8) и фосфолипидов (1,5; 1,6; 2,5). С помощью ГЖХ анализа метиловых эфиров жирных кислот (ЖК) установлен состав всех ацилсодержащих классов НЛ и ПЛ и показано, что мажорными компонентами ненасыщенных жирных кислот являются 18:1 и 18:2 (основная), а среди насыщенных – 16:0.

Методом ГЖХ-МС идентифицированы липорастворимые компоненты НЛ в **1, 2, 3**: стигмастерол, эластерол, β-ситостерол, фукостерол, α-амирин, β-амирин, ланостерол, ацетат лупеола, высокомолекулярный спирт фитол. В **2** присутствовали пигменты – коратиноиды (3,9 мг%) и хлорофилы (4,2 мг%).

В ПЛ и в шроте **1, 2, 3** обнаружены алкалоиды (содержание в шроте % от исходной массы семян, соответственно: 1,4; 0,18; 1,9), а также в НЛ **2** (4,7% от массы НЛ).

Экспериментальные данные сравнительного изучения липидного состава семян трех видов растений (*Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex*) сем. *Fabaceae*, произрастающих на территории Башкортостана, показали, что при достаточно близком составе и содержании нейтральных, полярных липидов, жирных кислот наиболее перспективными для дальнейшего использования являются семена *Caragana frutex*, которые обладают значительно большей масличностью и не содержат в масле алкалоидов, причем этот вид растения имеет и очень широкое распространение в степной и лесостепной зонах Республики Башкортостан.

Ключевые слова: липиды *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Caragana frutex* сем. *Fabaceae*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для ведущих научных школ №НШ-1700.2014.3 «Химия веществ растительного происхождения, структура, свойства, биологическая активность».

Введение

Ряд растений семейства *Fabaceae* (*Leguminosae*) содержат хинолизидиновые алкалоиды, среди которых наиболее значимыми являются цитизин и *d*-спартеин. На основе этих алкалоидов созданы лекарственные

Юнусова Светлана Григорьевна – старший научный сотрудник лаборатории биоорганической химии, кандидат химических наук, доцент, e-mail: msyunusov@anrb.ru

Продолжение на с. 84.

препараты, которые используются как ганглиоблокаторы и применяются главным образом при спазмах периферических сосудов. Цитизин –

* Автор, с которым следует вести переписку.

дыхательный analeптик центральной нервной системы. Пахикарпин – способен повышать тонус и усиливать сокращение мускулатуры матки, применялся для усиления родовой деятельности при слабости родовых схваток [1].

Растения *Thermopsis lanceolata* (термопсис ланцетный) и *Chamaecytisus ruthenicus* (син. *Cytisus ruthenicus*, раkitник русский) сем. *Fabaceae* являются источниками хинилизидиновых алкалоидов [2, 3]. В лаборатории биоорганической химии ИОХ УНЦ РАН проводятся работы по поиску растительных источников хинолизидиновых алкалоидов, произрастающих на территории Российской Федерации в Республике Башкортостан. С целью комплексного использования растительного сырья нами проведено сравнительное исследование липидного состава семян видов *Thermopsis schischkinii* (термопсис Шишкина, являющегося в широком понимании подвидом официального вида *T. lanceolata* [4]) (1), *Chamaecytisus ruthenicus* (раkitник русский) (2), а также *Caragana frutex* (карагана кустарниковая) (3) (сем. *Fabaceae* – бобовые), которые широко используются и в народной медицине. Данные по липидному составу семян этих растений в литературе отсутствуют. Целью работы для всех образцов семян было выделение нейтральных (масличность) (НЛ), полярных (ПЛ): глико- (ГЛ) и фосфолипидов (ФЛ), липорастворимых (неомыляемых) компонентов, определение их содержания, идентификация, установление состава и содержания жирных кислот, определение наличия алкалоидов в липидах.

Экспериментальная часть

Сбор растительного сырья и условия произрастания. Объектами изучения были семена трех видов семейства *Fabaceae* Lindl.: караганы кустарниковой (*Caragana frutex* (L.) (*Caragana frutescens* (Pall.)DC.)), раkitника русского (*Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Klaskova (*Cytisus ruthenicus* Fisch. ex Woloszcz., *Chamaecytisus caucasicus* (Grossh.) Holub, *Chamaecytisus ratisbonensis* ssp. *ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Zielinski, *Cytisuscaucasicus* Grossh.)) и термопсиса Шишкина (*Thermopsis schischkinii* Czefr. (*Thermopsis mongolica* Czefr. ssp. *schischkinii* (Czefr.) Yakovl.)).

Thermopsi schischkinii – многолетнее травянистое растение, внесенное в Красную книгу Республики Башкортостан [5] с категорией 3 – редкий вид. На Южном Урале этот вид находится на западной границе своего ареала и встречается преимущественно в Зауралье. Растет *T. schischkinii* по низменным солонцеватым или песчаным местам, пологим склонам, в степях и предгорьях, по остепненным лугам в долинах рек.

Caragana frutex – невысокий кустарниковый вид, широко распространенный в степных и лесостепных районах Республики Башкортостан. Встречается в степных сообществах, на остепненных лугах, в светлых сухих лесах и на их опушках [6].

Chamaecytisus ruthenicus – невысокий кустарниковый вид, встречающийся по всему Южному Уралу, за исключением наиболее возвышенных частей хребтов и настоящих степей. Наибольшее распространение этот вид имеет в степных, лесных и луговых растительных сообществах горно-лесной и горно-лесостепной зон [7].

Семяна *T. schischkinii* собраны 10.09.2012 на восточной окраине г. Сибая (Баймакский район РБ) на сильно нарушенном выпасом выровненном участке низкотравно-типчаковой степи.

Семяна *C. frutex* собраны 25.07.2012 на крутом южном остепненном склоне, в 2 км южнее д. Булгаково (Кармаскалинский район РБ).

Семяна *C. ruthenicus* собраны 20.07.2012 на опушке широколиственного сосново-березового леса у подножья хребта Большой Сука, в 2 км северо-западнее поселка Меседа (Катав-Ивановский район Челябинской области).

Образцы растений собранных видов были определены Н.И. Федоровым. Гербарные образцы хранятся в гербарии Института биологии УНЦ РАН (UFA).

Фракционирование липидного комплекса. Выделение НЛ и ПЛ проводили в аппарате Сокслета последовательной экстракцией измельченного растительного сырья гексаном (НЛ) и смесью CHCl_3 -MeOH 2 : 1 (ПЛ) [8] Для удаления водорастворимых компонентов суммарный экстракт ПЛ концентрировали в вакууме до половины объема, после чего обрабатывали 0,01% NaCl. Разделение ГЛ и ФЛ осуществляли препаративной ТСХ на стеклянных пластинках 20×20 см с активированным сили-

Федоров Николай Иванович – заведующий лабораторией экологии растительных ресурсов, доктор биологических наук, e-mail: fedorov@anrb.ru

Юнусов Марат Сабирович – директор института, заведующий лабораторией биоорганической химии, академик РАН, e-mail: msyunusov@anrb.ru

Муллагулов Рагиз Юмагилдеевич – заместитель директора по учебно-воспитательной работе, кандидат биологических наук, доцент, e-mail: ragiz@mail.ru

довательной экстракцией измельченного растительного сырья гексаном (НЛ) и смесью CHCl_3 -MeOH 2 : 1 (ПЛ) [8] Для удаления водорастворимых компонентов суммарный экстракт ПЛ концентрировали в вакууме до половины объема, после чего обрабатывали 0,01% NaCl. Разделение ГЛ и ФЛ осуществляли препаративной ТСХ на стеклянных пластинках 20×20 см с активированным сили-

кагелем MN-Kieselgel G (Macherey-Nagel GmbH & Co.KG) в ацетоне (трехкратный подъем). Десорбцию с силикагеля осуществляли смесью хлороформ – метанол 2 : 1, ФЛ обнаруживали реактивом Дитмера – Лестера – Васьковского [9]; ГЛ – проявляли α -нафтолом [10]

Разделение и идентификацию липидов проводили так, как описано [11].

Щелочной гидролиз ацилсодержащих фракций липидов осуществляли 10% КОН в MeOH (1 : 10) при 60 °С в течение 30 мин. Сложных эфиров тритерпеновых соединений – 20% КОН в MeOH (1 : 10). Метиловые эфиры ЖК получали их метилированием diazometаном [12, 13].

Определение состава жирных кислот проводили после многократной и тщательной очистки их метиловых эфиров от сопутствующих компонентов с использованием методов КХ и ПТСХ.

Анализ ГЖХ метиловых эфиров ЖК проводили на хроматографе «GC-2014» (Shimadzu), капиллярная колонка «Omegawax™-250» длиной 30,0 м, диаметром 0,25 мм, сорбент – полиэтиленгликоль L, температура колонки – 205 °С, температура испарителя – 250 °С, температура детектора – 260 °С, газ-носитель – гелий, скорость подачи газа – 30 мл/мин.

Хромато-масс-спектрометрические исследования. Масс-спектры получены с использованием системы хроматограф-масс-спектрометр – ЭВМ: хроматограф HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5972A. Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка Ultra – 250 м × 0,2 мм, привитая фаза 5% PhMeSiO₂, начальная температура – 30 °С, скорость подъема – 10°/мин, конечная – 300 °С, расход газа-носителя He – 1 мл/мин, температура испарителя – 305 °С. Сканирование спектров со скоростью 1 спектр/с, диапазон сканирования – 39–500 а.е.м., компьютерная обработка данных – ChemStation HPMS, интерпретация масс-спектров – при помощи библиотечных данных на основе спектро-структурных корреляций, а также на основании закономерностей и особенностей фрагментации тритерпеновых соединений, как описано в [14–16]; индекс достоверности Q для всех исследованных с помощью этого метода соединений был в интервале от 90 до 99%.

Пигменты (каротиноиды и хлорофилы) определяли по методике [17].

Выделение алкалоидов. Растворы НЛ в СНCl₃ экстрагировали 1% H₂SO₄ до отрицательной реакции с кремневольфрамовой кислотой. Объединенные извлечения нейтрализовали 20% КОН до pH 12 и экстрагировали СНCl₃. Полученные извлечения объединяли, сушили над Na₂SO₄, концентрировали в вакууме и определяли содержание алкалоидов гравиметрическим методом. Для выделения алкалоидов из обезжиренного сырья (шрота) применяли экстракцию смесью ацетон – вода (8 : 2). Водно-ацетоновый экстракт концентрировали до полного удаления ацетона, приливали 5% H₂SO₄ до pH 2 и обрабатывали полученный раствор, как указано выше.

Обсуждение результатов

Липиды из семян извлекали в аппарате Сокслета: НЛ – гексаном; ПЛ – смесью хлороформ – метанол (2 : 1); из оставшегося шрота извлекали алкалоиды системой растворителей ацетон – вода (8 : 2).

Содержание НЛ с учетом влажности было соответственно для **1, 2, 3** (% от массы абсолютно сухого сырья) 4,9, 8,9, 16,6; кислотное число (мг КОН/г) – 5,6; 6,8; 2,3. То есть наибольшее содержание НЛ и наименьшее кислотное число было в *Caragana frutex* (табл. 1).

НЛ всех образцов с помощью КХ были разделены на составляющие их классы соединений, проведена их идентификация [11], определено содержание (табл. 2).

Идентифицировали семь классов соединений: углеводороды, сложные эфиры тритерпеновых соединений (СЭТС), триацилглицериды (ТАГ), свободные жирные кислоты (СЖК), свободные стеринны (СС), диацил- (ДАГ) и моноацилглицериды (МАГ). По набору и содержанию отдельных классов НЛ исследуемых образцов (табл. 2) мало различались, за исключением **1**, где количество СЭТС было выше, и **2**, где идентифицировали алкалоиды. Во всех изученных образцах масел основным классом НЛ были ТАГ, которые содержались практически в одинаковых количествах.

Таблица 1. Характеристика сырья и содержание липидов в семенах *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex*

| Образцы семян | Влажность, % | К.ч., мг КОН/г | НЛ, % ^a (масличность) | Группа липидов, % ^b | | | |
|-------------------------------------|--------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|------|-------|--------|
| | | | | НЛ* | ПЛ** | ГЛ*** | ФЛ**** |
| <i>Thermopsis schischkinii</i> | 6,8 | 5,6 | 4,9 | 4,5 | 1,7 | 0,2 | 1,5 |
| <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> | 7,4 | 6,8 | 8,9 | 8,2 | 2,6 | 1,0 | 1,6 |
| <i>Caragana frutex</i> ^c | 4,4 | 2,3 | 16,6 | 15,9 | 3,3 | 0,8 | 2,5 |

Примечания: a – от массы абсолютно сухого сырья; b – от массы воздушно сухого сырья; *НЛ – нейтральные липиды; **ПЛ – полярные липиды; ***ГЛ – гликолипиды; ****ФЛ – фосфолипиды.

Таблица 2. Состав нейтральных липидов семян *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex* (содержание % от Σ НЛ)

| Класс липида | <i>Thermopsis schischkinii</i> | <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> | <i>Caragana frutex</i> |
|--|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Углеводороды + сложные эфиры тритерпеновых соединений (СЭТС) | 8,3 | 2,6 | 3,5 |
| Триацилглицериды (ТАГ) | 82,6 | 82,4 | 84,7 |
| Свободные жирные кислоты (СЖК) | 2,8 | 3,4 | 1,4 |
| Стерины (свободные - СС) | 2,1 | 1,4 | 2,2 |
| Диацилглицериды (ДАГ) | 3,4 | 4,1 | 4,0 |
| Моноацилглицериды (МАГ) | 0,8 | 1,4 | 4,2 |
| Алкалоиды | – | 4,7 | – |

Состав жирных кислот суммарных НЛ и выделенных из них ацилсодержащих классов определяли методом ГЖХ после гидролиза и получения метиловых эфиров жирных кислот (табл. 3). Как видно из таблицы 3, жирные кислоты Σ НЛ **2** наиболее разнообразны по компонентному набору кислот. Они, в сравнении с жирными кислотами **1** и **3**, содержали и большее суммарное количество насыщенных ЖК (22,7%). Состав жирных кислот **1** и **3** практически не различался ни по компонентному набору ЖК, ни по их содержанию. Основными жирными кислотами **1**, **2**, **3** были ненасыщенные – 18:1; 18:2 и 18:3; среди представленных мажорной была 18 : 2 – линолевая кислота. Суммарное количество ненасыщенных жирных кислот в **1** и **3** достигало 92%, а в **2** – 79% от Σ ЖК. Основной насыщенной кислотой была 16:0 – пальмитиновая с преимущественным содержанием в **2**. В составе и содержании жирных кислот в триацилглицеридах – основном классе НЛ всех представленных образцов (табл. 2) – наблюдались те же закономерности, что и в суммарных ЖК НЛ (табл. 3).

Согласно данным таблицы 2, СЭТС, СЖК, ДАГ, МАГ не являются мажорными компонентами НЛ, состав их ЖК (табл. 3) в сравнении с составом ЖК НЛ и ТАГ был более разнообразен (от 7 до 16 компонентов), в большей степени это утверждение относится к ацилсодержащим классам НЛ ракичника русского. Характерной особенностью вышеперечисленных классов липидов являлось повышенное суммарное содержание насыщенных жирных кислот (табл. 3), особенно в СЭТС, СЖК и МАГ преимущественно за счет 16:0, 18:0 и более высокомолекулярных (в СЭТС всех образцов – 22:0; а в МАГ ракичника русского – 23:0). Основными ненасыщенными ЖК, как и в ТАГ, остаются 18:1 и 18:2 кислоты.

Таблица 3. Состав жирных кислот ацилсодержащих фракций нейтральных липидов семян *Thermopsis schischkinii* (**1**), *Chamaecytisus ruthenicus* (**2**) и *Caragana frutex* (**3**) (содержание, % от Σ ЖК)

| Кислота | СЭТС | | | ТАГ | | | СЖК | | | ДАГ | | | МАГ | | | Σ НЛ | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12:0 | – | – | – | 0,2 | 0,2 | – | 1,0 | – | 12,4 | 0,4 | 0,2 | – | 11,2 | – | 1,2 | – | 1,2 | – |
| 14:0 | 0,5 | 0,5 | 3,3 | – | – | – | 0,4 | 0,3 | 4,5 | – | 0,4 | – | 3,1 | 2,3 | 3,6 | – | 0,3 | – |
| 15:0 | – | 0,2 | 4,9 | – | 0,2 | – | 0,4 | 0,2 | 1,6 | – | 0,4 | 2,1 | 2,1 | 2,2 | 7,3 | – | 1,2 | – |
| 16:0 | 6,2 | 4,0 | 16,9 | 2,1 | 9,2 | 4,2 | 14,3 | 13,7 | 17,0 | 8,2 | 12,4 | 10,4 | 7,0 | 7,7 | 22,2 | 2,7 | 12,8 | 4,6 |
| 16:1 | 0,7 | 0,5 | 4,6 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 1,4 | 5,6 | 0,6 | 0,8 | – | – | – | 1,4 | – | 0,4 | 0,2 |
| 17:0 | – | – | – | – | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 1,3 | – | 0,5 | – | 4,0 | 0,9 | 4,2 | 0,2 | – | 0,3 |
| 18:0 | 9,8 | 5,2 | 12,9 | 0,4 | 2,7 | 2,8 | 5,5 | 4,0 | 6,4 | 2,6 | 3,2 | 4,9 | 3,0 | 3,2 | 7,2 | 2,0 | 3,7 | 2,8 |
| 18:1 | 14,2 | 13,6 | 14,8 | 19,7 | 21,3 | 23,9 | 20,5 | 37,5 | 12,1 | 24,8 | 20,4 | 26,6 | 15,1 | 5,8 | 21,7 | 18,6 | 26,7 | 23,7 |
| 18:2 | 38,2 | 37,1 | 13,8 | 74,2 | 58,7 | 62,2 | 35,9 | 33,8 | 17,2 | 56,7 | 50,9 | 41,1 | 31,7 | 20,5 | 20,2 | 67,1 | 49,3 | 64,8 |
| 18:3 | 0,7 | 3,8 | – | 2,6 | 5,8 | 5,9 | 1,2 | 5,0 | 6,6 | 2,0 | 5,6 | 7,3 | 2,2 | 8,5 | 1,8 | 6,4 | 4,8 | 2,6 |
| 20:0 | 5,9 | 4,1 | – | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 0,4 | 2,5 | 0,2 | 0,3 | 2,4 | – | 0,7 | 3,9 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| 20:1 | 3,1 | 4,7 | 8,4 | – | 0,2 | 0,1 | 1,0 | 0,1 | 12,8 | 0,8 | 0,2 | – | 19,3 | 2,0 | 5,3 | 0,3 | – | – |
| 21:0 | 2,3 | 0,4 | – | – | 0,1 | – | 5,7 | – | – | – | 0,4 | – | – | – | – | 1,1 | – | 0,5 |
| 21:1 | – | 11,9 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 22:0 | 11,4 | 10,4 | 12,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 4,6 | 0,9 | – | 2,0 | 1,4 | – | – | 2,0 | – | – | 1,0 | – |
| 22:1 | – | – | – | – | – | – | – | 1,4 | – | – | 2,7 | – | 1,3 | 3,2 | – | – | 0,3 | 0,1 |
| 23:0 | 2,6 | 3,6 | 3,3 | – | – | – | 1,2 | 0,7 | – | 0,4 | 0,2 | – | – | 22,3 | – | 0,2 | – | – |
| 23:1 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 15,6 | – | – | – | – |
| 24:0 | 4,4 | – | 4,7 | – | – | – | 7,1 | 0,3 | – | 1,3 | – | 5,2 | – | 1,6 | – | 0,6 | – | – |
| Σ Насыщ. | 43,1 | 28,4 | 58,4 | 5,9 | 17,6 | 10,1 | 41,4 | 25,0 | 45,7 | 15,1 | 23,7 | 25,0 | 31,5 | 42,9 | 49,6 | 7,6 | 22,7 | 10,6 |
| Σ Ненасыщ. | 56,9 | 71,6 | 41,6 | 94,1 | 82,4 | 89,9 | 58,6 | 75,0 | 54,3 | 84,9 | 76,3 | 75,0 | 68,5 | 57,1 | 50,4 | 92,4 | 77,3 | 89,4 |

В сравнении с жирными кислотами нейтральных липидов полярные липиды – ГЛ и ФЛ (табл. 4) – содержали большие количества насыщенных кислот. В ЖК ГЛ их содержание снижалось от **1** к **3** более чем в 1,5 раза, а в ФЛ, наоборот, возрастало. Жирные кислоты полярных липидов **1**, **2**, **3** в сравнении с таковыми НЛ содержали значительные количества 16:0 и 18:0 кислот. Основными ненасыщенными кислотами, также как и в НЛ, были 18:1 и 18:2.

Как правило, нейтральные липиды из семян извлекаются вместе с липорастворимыми соединениями – углеводородами, высокомолекулярными жирными спиртами, тритерпеновыми спиртами и стеринами, которые вносят определенный вклад в биологическую активность липидов. Находятся они в НЛ как в свободном виде, так и в связанном – в виде их эфиров с жирными кислотами – СЭТС. Для выделения спиртов из СЭТС эфиры подвергали гидролизу. Используя метод ГЖХ-МС, определяли их состав и содержание (табл. 5).

Согласно полученным данным в НЛ **1**, **2**, **3** присутствовали как 4,4'-десметилстеролы (стерины), так и 4,4'-диметилстеролы (табл. 5). Составы липорастворимых компонентов **1** и **2** были близки как в свободном, так и в связанном виде. В **1** более половины количества от всех стеринов приходилось на долю β-ситоситостерола, а в **2** – эластерола и β-ситоситостерола. Компонентный набор **3** в сравнении с **1** и **2** был более разнообразен (до 8 соединений). В отличие от последних, в его составе отсутствовал β-ситоситостерол, основное содержание составлял эластерол. Состав липофильных компонентов в **3** в свободном и связанном виде был близок.

В спиртовой части СЭТС **1**, **2**, **3** кроме тритерпеновых спиртов присутствовал высокомолекулярный спирт – фитол, а в **2**, **3** дополнительно были идентифицированы алкановые углеводороды ряда C₁₄–C₃₃.

Таблица 4. Состав жирных кислот полярных липидов семян *Thermopsis schischkinii* (**1**), *Chamaecytisus ruthenicus* (**2**) и *Caragana frutex* (**3**) (содержание % от Σ ЖК)

| Кислота | Гликолипиды | | | Фосфолипиды | | |
|-----------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12:0 | 5,4 | – | – | – | 0,9 | – |
| 14:0 | 3,3 | 1,0 | – | 1,1 | 2,1 | 4,1 |
| 15:0 | 5,2 | 5,2 | 0,7 | 0,7 | 3,3 | 7,8 |
| 16:0 | 17,9 | 13,8 | 20,9 | 20,4 | 19,8 | 21,6 |
| 16:1 | 3,2 | 0,4 | – | – | 2,9 | 3,0 |
| 17:0 | 3,1 | 3,4 | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 1,8 |
| 18:0 | 9,7 | 4,2 | 5,9 | 9,0 | 7,4 | 8,9 |
| 18:1 | 10,1 | 12,1 | 19,7 | 15,5 | 16,4 | 13,7 |
| 18:2 | 15,1 | 43,3 | 41,0 | 49,8 | 42,0 | 19,5 |
| 18:3 | 10,3 | 5,8 | 7,3 | 1,8 | 4,1 | 9,8 |
| 20:0 | 1,3 | 2,2 | 0,8 | – | – | – |
| 20:1 | 9,4 | 3,8 | – | – | – | 1,8 |
| 22:0 | 6,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | – | – |
| 22:1 | – | – | 2,2 | – | – | 4,7 |
| 23:0 | – | 4,3 | – | – | – | – |
| 23:1 | – | – | – | – | – | 3,3 |
| Σ _{Нас.} | 51,9 | 34,6 | 29,8 | 32,9 | 34,6 | 44,2 |
| Σ _{Ненасыщ.} | 48,1 | 65,4 | 70,2 | 67,1 | 65,4 | 55,8 |

Таблица 5. Липорастворимые компоненты нейтральных липидов семян *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex* (% от Σ стеринов)

| Стерины | <i>Thermopsis schischkinii</i> | | <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> | | <i>Caragana frutex</i> | |
|------------------|--------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| | свободные | связанные | свободные | связанные | свободные | связанные |
| Холестерол | 1,0 | – | 0,6 | – | 3,4 | 10,2 |
| Стигмастерол | 16,9 | 5,2 | 22,2 | 14,2 | 8,4 | 8,2 |
| Эластерол | 0,5 | – | 30,7 | 39,7 | 71,3 | 53,2 |
| β-ситоситостерол | 52,9 | 57,5 | 19,1 | 19,9 | – | – |
| Кампестерол | 23,7 | 22,9 | 17,9 | 11,2 | 10,8 | 10,0 |
| Фукостерол | 5,0 | – | – | – | – | – |
| α-амирин | – | – | – | – | 3,7 | 6,3 |
| β-амирин | – | 14,4 | 9,5 | 15,0 | 2,4 | 5,3 |
| Ланостерол | – | – | – | – | – | 3,9 |
| Ацетат лупеола | – | – | – | – | Сл, | 2,9 |

НЛ *Chamaecytisus ruthenicus* были окрашены в зеленый цвет, в них обнаружили пигменты: каротиноиды – 3,9 мг % и хлорофиллы – 4,2 мг %.

Во всех группах липидов из семян *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex* определяли наличие алкалоидов, а также в шроте, оставшемся после их извлечения. Алкалоиды были обнаружены в ПЛ (сравнительные качественные реакции с реактивом Васьяковского [9] и Драгендорфа [10]), количество их не определяли из-за незначительного содержания последних, и в шротах **1, 2, 3** их содержание составило (в % от исходной массы семян соответственно) 1,4; 0,18; 1,9. Алкалоиды также присутствовали в НЛ *Chamaecytisus ruthenicus* (4,7% от массы НЛ) (табл. 2).

Таким образом, впервые исследован состав липидов и липофильных компонентов семян трех видов растений (*Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* и *Caragana frutex*) сем. *Fabaceae*, произрастающих на территории Башкортостана. Полученные экспериментальные данные показали, что липиды (нейтральные и полярные) семян этих растений близки по составу. В составе жирных кислот нейтральных липидов в достаточных количествах присутствует биологически активная ω -6-линолевая кислота (18:2), что делает эти масла привлекательными для использования. Однако семена *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* имеют низкую масличность, а в масле семян *Chamaecytisus ruthenicus* обнаружены токсичные алкалоиды.

С учетом этого, на наш взгляд, наиболее перспективным для дальнейшего возможного комплексного использования являются семена *Caragana frutex*, которые обладают значительно большей масличностью, не содержат в масле алкалоидов, имеют более разнообразный состав биологически активных липорастворимых компонентов, причем этот вид растения, в сравнении с другими известными, имеет и очень широкое распространение в степной и лесостепной зонах Республики Башкортостан.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 1993. Т. 2. 157 с.
2. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент, 1981. 418 с.
3. Асланов Х.А., Садыков А.С., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. М., 1975. 304 с.
4. Чефранов З.В. Род *Thermopsis* R. Вг. // Флора Европейской части СССР. Л., 1987. С. 212–213.
5. Абрамова Л.М. Термописис Шишкина // Красная книга Республики Башкортостан. Т. 1: Растения и грибы. Уфа, 2011. С. 826–831.
6. Федоров Н.И., Хазиев Ф.Х., Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Жигунова С.Н., Лугманова М.Р., Михайленко О.И., Гарипов Т.Т. Биологические ресурсы Южного Урала: фундаментальные основы рационального использования. Уфа, 2009. 260 с.
7. Жигунова С.Н., Федоров Н.И., Михайленко О.И. Распространение и сырьевая продуктивность *Chamaecytisus ruthenicus* (*Fabaceae*) в растительных сообществах Республики Башкортостан // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49, № 3. С. 353–359.
8. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Can. J. Biochem. Physiol. 1956. Vol. 37. Pp. 911–917.
9. Vaskovsky V.E., Kostetsky E.Y., Vasendin I.M. Universal reagent for phospholipid analysis // Chromatography. 1975. Vol. 114. Pp. 129–141.
10. Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов : пер. с англ. М., 1975. С. 158–159. [Kates M. Techniques of lipidology. Isolation, analysis and identification of lipids, Amsterdam ; London ; New York. 1972].
11. Юнусова С.Г., Юнусов М.С., Каримова А.Р., Миронов В.Ф., Минзанова С.Г., Коновалов А.И., Ефремов Ю.Я., Денисенко О.Н., Чернова Е.В. Липиды семян *Oenothera L.* с различных мест произрастания. Сообщение I // Химия природных соединений. 2007. №5. С. 430–433.
12. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. М., 1965. 147 с.
13. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М., 1970. Т. 1. 242 с.
14. Головкина Л.С., Русинова Г.В., Петров А.А. Масс-спектрометрия насыщенных углеводов // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1493–1522.
15. Netman E. In modern methods of steroid analysis. New York, 1973. 138 p.
16. Вулфсон Н.С., Закин В.Г. Масс-спектрометрический метод определения положения двойной связи в непредельных стероидах // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1379–1414.
17. Методы биохимического анализа растений / под ред. В.В. Полевого, Г.Б. Максимова. Л., 1978. 192 с.

Поступило в редакцию 27 октября 2014 г.

После переработки 26 июня 2015 г.

Yunusova C.G.^{1*}, Fedorov N.I.², Yunusov M.S.¹, Mulagulov R.Yu.³ LIPIDS OF SEEDS OF SOME PLANT SPECIES
FAM. *FABACEAE*

¹*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, October ave., 71, Ufa, 450054, (Russia), e-mail: msyunusov@anrb.ru*

²*Institute of Biology, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, October ave., 71, Ufa, 450054 (Russia)*

³*Bashkir State Agrarian University, Zauralsky branch, Pushkin Street, 17, Sibai, Republic of Bashkortostan (Russia)*

Many plants have seeds. *Fabaceae* (*Leguminosae*) are sources of quinolizidine alkaloids, some representatives of which have found application in medicine.

A comparative study of the lipid composition of plant seeds *Thermopsis schischkinii* (**1**), *Chamaecytisus ruthenicus* (**2**) and *Caragana frutex* (**3**) representatives of the family. *Fabaceae* growing on the territory of the Russian Federation in the Republic of Bashkortostan and are widely used in folk medicine. Data on the lipid composition of the seeds of these plants in the literature are missing.

The aim of work for all seed samples were isolated neutral lipids (NL), polar lipids (PL) glycolipids (GL) and phospholipids (PL); the definition of their content, the establishment of the composition and content of fatty acids, determination of the presence of alkaloids in lipids.

Using various methods (TLS, CC, chemical reactions) isolated, determine the content and the identified the composition of the NL and PL. For **1**, **2** and **3** (respectively in % by weight of the seeds), contained NL – 4,9, 8,9, 16,6 and PL – 1,7, 2,6, 3,3, including the GL – 0,2, 1,0, 0,8 and PhL – 1,5, 1,6, 2,5.

Using GLC analysis of the methyl esters of fatty acids (FA) of the set of all classes NL and PL determined their composition. Majeure were unsaturated fatty acids 18:1 and 18:2 (basic) and saturated – 16:0.

GLC-MS identified liposoluble components NL **1**, **2**, and **3** were found – stigmasterol elasterol, β -sitosterol, fucosterol, α -amyrin, β -amyrin, lanosterol acetate, lupeol, a high alcohol phytol. In **2** – pigments - koratinody and chlorophylls. Determine the composition of fatty acids NL and PL.

In PL (determined qualitatively), seed meal **1**, **2**, **3** (as % of initial seed weight, respectively: 1,4, 0,18, 1,9) and NL **2** (4,7% by weight of NL) detected alkaloids.

Thus according to our data on the comparative study of the lipid composition of the seeds of three plant species (*Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus* and *Caragana frutex*) fam. *Fabaceae*, growing on the territory of Bashkortostan, we assume that a sufficiently close composition and content neutral, polar lipids, fatty acids, the most promising for future use are the seeds of *Caragana frutex*, which have much higher oil content and contain no alkaloids in oil, and this kind of plant is and very widespread in the steppe and forest-steppe zones of the Republic of Bashkortostan.

Keywords: lipids *Thermopsis schischkinii*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Caragana frutex* family *Fabaceae*.

References

1. Mashkovskii M.D. *Lekarstvennye sredstva*. [Drugs]. Moscow, 1993, vol. 2, 157 p. (in Russ.).
2. Yunusov S.Iu. Alkaloidy. [Alkaloidy]. Tashkent, 1981, 418 p. (in Russ.).
3. Aslanov Kh.A., Sadykov A.S., Kushmuradov Iu.K. *Alkaloidy khinolizidinovogo riada*. [Alkaloids quinolizidine series]. Moscow, 1975, 304 p. (in Russ.).
4. Chefranov Z.V. *Flora Evropeiskoi chasti SSSR*. [Flora of the European part of the USSR]. Leningrad, 1987, pp. 212–213. (in Russ.).
5. Abramov L.M. *Krasnaia kniga Respubliki Bashkortostan. T. 1. Rasteniia i griby*. [The Red Book of the Republic of Bashkortostan. Vol. 1. Plants and fungi]. Ufa, 2011, pp. 826–831. (in Russ.).
6. Fedorov N.I., Khaziev F.Kh., Gabbasova I.M., Suleimanov R.R., Zhigunova S.N., Lugmanova M.R., Mikhailenko O.I., Garipov T.T. *Biologicheskie resursy Iuzhnogo Urala: fundamental'nye osnovy ratsional'nogo ispol'zovaniia*. [Biological resources of the Southern Urals: the fundamentals of rational use]. Ufa, 2009, 260 p. (in Russ.).
7. Zhigunova S.N., Fedorov N.I., Mikhailenko O.I. *Rastitel'nye resursy*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 353–359. (in Russ.).
8. Bligh E.G., Dyer W.J. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 1956, vol. 37, pp. 911–917.
9. Vaskovsky V.E., Kostetsky E.Y., Vasendin I.M. *Chromatography*, 1975, vol. 114, pp. 129–141.
10. Kates M. *Techniques of lipidology. Isolation, analysis and identification of lipids*, Amsterdam ; London ; New York. 1972.
11. Yunusova S.G., Yunusov M.S., Karimova A.R., Mironov V.F., Minzanova S.G., Kononov A.I., Efremov Iu.Ia., Denisenko O.N., Chernova E.V. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 2007, no. 5, pp. 430–433. (in Russ.).
12. Shtal' E. *Khromatografiia v tonkikh sloiakh*. [Chromatography in thin layers]. Moscow, 1965, 147 p. (in Russ.).
13. Fizer L., Fizer M. *Reagenty dlia organicheskogo sinteza*. [Reagents for Organic Synthesis]. Moscow, 1970, vol. 1, 242 p. (in Russ.).
14. Golovkina L.S., Rusinova G.V., Petrov A.A. *Uspekhi khimii*, 1984, vol. 53, pp. 1493–1522. (in Russ.).
15. Hetman E. *In modern methods of steroid analysis*, New York, 1973, 138 p.
16. Vulfson N.S., Zaikin V.G. *Uspekhi khimii*, 1973, vol. 42, pp. 1379–1414. (in Russ.).
17. *Metody biokhimicheskogo analiza rastenii*. [Methods of biochemical analysis of plants]. Ed. V.V. Field, G.B. Maksimov. Leningrad, 1978, 192 p. (in Russ.).

Received October 27, 2014

Revised June 26, 2015

* Corresponding author.

