Федеральное агентство по образованию
Алтайский государственный университет
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Сибирский государственный технологический университет
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ IV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Книга 2



Барнаул
Издательство Алтайского государственного университета
2009

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы IV Всероссийской конференции. 21–23 апреля 2009 г. : в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 2. – 293 с.

ISBN 978–5–7904–0903–5

В сборнике опубликованы доклады, представленные на IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». В первую книгу вошли материалы по направлениям работы конференции: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов и их компонентов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Экология и химическая переработка растительного сырья».

Во вторую книгу включены доклады по направлению «Состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья».

Сборник предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов и всех, кто интересуется химией растительного сырья.

ББК 24я431+35я431

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу:
http://www.chem.asu.ru/conf-2009/

Информационная поддержка журнала
«Химия растительного сырья»

ISBN 978–5–7904–0903–5 © Оформление. Издательство Алтайского университета, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ IV. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Племенков В.В. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ОСНОВНОЙ БАЗИС ПОИСКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ 11

Салахутдинов Н.Ф. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ 14

Семенов А.А., Луцкий В.И., Громова А.С., Неретина О.В., Толстихина В.В. ВОЗМОЖНОСТИ НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ 15

Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Медведева Е.Н., Трофимова Н.Н., Иванова С.З., Иванова Н.В., Федорова Т.Е. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ СИБИРСКОЙ ЛИСТВЕННИЦЫ В МЕДИЦИНЕ 17

Адекенов С.М. ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОРИГИНАЛЬНЫХ ФИТОПРЕПАРАТОВ 20

Мельникова Е.И., Богданова Е.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Рудниченко Е.С. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОЛОЧНО-РАСТИТЕЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ЯКОНА (*POLYMNIA SONCHIFOLIA POEPP. & ENDL.*) 21

Мисин В.М., Сажина Н.Н., Завьялов А.Ю. СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В СМЕСЯХ ЭКСТРАКТОВ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ 23

Назарова А.Ж., Зейнульдина А.С., Казбекова А.Т., Тулеуов Б.И., Адекенов С.М., Сейтембетов Т.С. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 25

Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ЭФИРНЫМИ МАСЛАМИ ГВОЗДИКИ, КАРДАМОНА, МУСКАТНОГО ОРЕХА, МАЦИСА, ЛИСТЬЕВ КОРИЦЫ И ЛАВРА 26

Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ЭФИРНЫМИ МАСЛАМИ ЧЕСНОКА, ИМБИРЯ, МАЙОРАНА, ТМИНА, ФЕНХЕЛЯ, МОЖЖЕВЕЛЬНИКА, ЧЕРНОГО И БЕЛОГО ПЕРЦА 28

Музычкина Р.А. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ АНТРАХИНОНОВ И ИХ БИОАКТИВНОСТЬ 30

Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Левчук А.А., Бабкин В.А. О ВЛИЯНИИ ВИДА СЫРЬЯ И УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ НА СВОЙСТВА АРАБИНОГАЛАКТАНА ЛИСТВЕННИЦЫ 31

Офицеров Е.Н., Щепоткина Ю.В., Мирошниченко Л.А. ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА СКВАЛЕНА ИЗ МАСЛА АМАРАНТА 33

Мирошниченко Л.А., Исаева О.В., Офицеров Е.Н. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА АМАРАНТА 35

Ощепкова Ю.И., Рогожин Е.А., Смирнов А.Н., Мусолямов А.Х., Егоров Ц.А., Салихов Ш.И., Гришин Е.В. ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИМИКРОБНЫХ ПЕПТИДОВ ИЗ СЕМЯН ЧЕРНУШКИ ПОСЕВНОЙ (*NIGELLA SATIVA* L.) – ЭНДЕМИЧНОГО РАСТЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН 37

Павлова О.С., Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С. СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА 38

Пашенова Н.В., Лоскутов С.Р., Пермякова Г.В., Анискина А.А. ВЛИЯНИЕ ОТВАРА ЧИСТОТЕЛА НА БИОКОНВЕРСИЮ СОСНОВЫХ ОПИЛОК КУЛЬТУРАМИ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ-КСИЛОТРОФОВ 39

Куковинец О.С., Салимова Е.В., Ямансарова Э.Т., Касрадзе В.Г., Плакушкина Д.Ю., Абдуллин М.И. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛОГАМ ФОСФО- И СФИНГОЛИПИДОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ 41

Плынская Ж.А., Величко Н.А. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *EPHEDRA MONOSPERMA* 43

Ум Б.Х., Ким С.Н., Кан С.В., Шмидт Э.Н., Попов С.А. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИТЕРПЕНОИДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ И ДАУРСКОЙ 44

Речкина Е.А., Губаненко Г.А., Рубчевская Л.П. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ 45

Рыжова Г.Л., Кравцова С.С., Хасанов В.В., Дычко К.А. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НАЗЕМНОЙ И ПОДЗЕМНОЙ ЧАСТЕЙ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО 46

Саитмуратова О.Х., Сагдиев Н.Ж., Шохидоятов Х.М. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ 47

Сизова Н.В., Петренко Т.В., Попов С.А. СВОЙСТВА ТРИТЕРПЕНОВЫХ ЭКСТРАТОВ КЛЮКВЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ 47

Жигжитжапова С.В., Соктоева Т.Э., Раднаева Л.Д. ЭФИРНОЕ МАСЛО ПОЛЫНИ ГМЕЛИНА ФЛОРЫ БУРЯТИИ И МОНГОЛИИ 49

Якубова М.Р., Сотимов Г.Б., Маматхонов А.У. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТИЗИНА В ТРАВЕ *THERMOPSIS ALTERNIFLORA* 50

Судакова И.Г., Гарынцева Н.И., Павленко Н.И., Кузнецов Б.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО И СПИРТО-ЩЕЛОЧНОГО СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ 51

Судакова И.Г., Гарынцева Н.И., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ И СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО И СПИРТО-ЩЕЛОЧНОГО СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ 53

Султанова Н.А. ФИТОТОКСИЧЕСКАЯ И ИНСЕКТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ РОДА *TAMARIX* 55

Шульц Э.Э., Тараскин В.В., Комарова Н.И., Петрова Т.Н., Царенко Д.В., Раднаева Л.Д., Аненхонов О.А., Толстиков Г.А. КУМАРИНЫ В ПОДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ *PHLOJODICARPUS SIBIRICUS (STEPH.)* ИЗ ВОСТОЧНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ 57

Тилябаев К.З., Юлдашев А.М., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т., Камаев Ф.Г. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП ГОССИПОЛА – ЖЁЛТОГО ПИГМЕНТА ХЛОПЧАТНИКА: СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 58

Тилябаев З., Абдувахабов А.А. ЕЖОВНИК БЕЗЛИСТНЫЙ – ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 59

Турмухамбетов А.Ж. НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАЛОИДОВ ИНДОЛЬНОГО, ИЗОХИНОЛИНОВОГО И ПИРРОЛИДИНОВОГО РЯДА 61

Хазиев Р.Ш., Тынчерова А.А., Гарусов А.В., Петрова И.В. СОЗДАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ И ВЫХОДУ МЕНТОЛА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЛИСТЬЕВ МЯТЫ 64

Тынчерова А.А., Хазиев Р.Ш., Абдуллина С.Г. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ ОКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ТРАВЫ ПОЛЫНИ ЭСТРАГОН 65

Ульянова О.А., Тарабанько В.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КОМПОСТАХ ИЗ КОРЫ РАЗНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ И ИХ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ 67

Тожибоев М.М., Усманова Г.А., Ботиров Э.Х. ГЛИКОЗИДЫ КСАНТОНОВ И ФЛАВОНОИДОВ ИЗ *GENTIANA ALGIDA* И *GENTIANA KARELINII* 69

Фролова Н.А., Колычев И.А., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А. ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ 71

Хазиев Р.Ш., Мухарямов К.Р., Заппарова А.А., Валиуллина Л.З. ВИДЕОХРОМАТОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕНТОЛА В ЛИСТЬЯХ МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ 72

Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОВ 73

Халилов Р.М., Котенко Л.Д., Нигматуллаев А.М., Маматханов А.У. ХАРАКТЕРИСТИКА КОРНЕЙ С КОРНЕВИЩАМИ *PSEUDOSOPHORA ALOPECUROIDES* 75

Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Слижов Ю.Г., Хасанов Вч.В. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНУЛИНА В СУХИХ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ИЗ КОРНЕЙ ОДУВАНЧИКА И ЛОПУХА 76

Хведелидзе В.Г., Буцхрикидзе Б.А., Хведелидзе Г.В., Горгодзе Г.З., Гегешидзе М.Г., Квантидзе В.А. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКЦИОННОГО МАСЛА ЧАЙНОГО ЛИСТА 78

Хохленкова Н.В., Буряк М.В. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – КОРЫ ДУБА 80

Храмова Е.П. ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ *PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA* (L.) O.SCHWARZ В УСЛОВИЯХ КУЛЬТУРЫ 82

Чернов С.В., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А. СИНТЕЗ 5Н-ПИРРОЛО[2,1-а]ИЗОИНДОЛОВ И 5,6-ДИГИДРОПИРРОЛО[2,1-а]ИЗОХИНОЛИНОВ ИЗ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ 84

Чернышева О.А., Анашенков С.Ю., Рощин В.И. ГРУППОВОЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ ПОСЛЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ 85

Черняк Е.И., Вялков А.И., Кошелева Н.В., Морозов С.В. ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ 86

Чибиряев А.М. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ 87

Шаполова Е.Г., Королёв К.Г., Политов А.А., Ломовский О.И. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧАЯ ДЛЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ 87

Шарова Н.Ю., Каменькова Н.В., Пилькина Ю.А., Баракова Н.В. ИК-ИЗЛУЧЕНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ДЕСТРУКЦИИ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ 90

Шарова Н.Ю., Каменькова Н.В., Пилькина Ю.А., Палаев А.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПОДГОТОВКЕ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ К ФЕРМЕНТАЦИИ В ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ 92

Шелеметьева О.В., Макаренко М.А. ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И СТАНДАРТИЗАЦИИ ЭКСТРАКТА КОРЫ ИВЫ 93

Чепелева Г.Г., Шин Г.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ, ИНТРОДУЦИРОВАННОЙ В РЕСПУБЛИКЕ ТЫВА 94

Шмидт Э.Н., Сальникова О.И., Остронков В.С., Лашин С.А. ТЕРПЕНОИДЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ДАУРСКОЙ (*LARIX DAHURICA TURC*) 95

Сысоева М.А., Юмаева Л.Р., Гамаюрова В.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА СПИРТОВЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ ШРОТА ЧАГИ 96

Ющенко Д.Ю., Конев В.Н., Хлебникова Т.Б., Пай З.П. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА. 97

Яковлева М.П., Мингалеева Г.Р., Муслухов Р.Р., Вырыпаев Е.М., Галкин Е.Г., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков А.Г. *L*-МЕНТОЛ В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАКРОЛИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ 98

Яковлева М.П., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОЛЕФИНОВ В МЕТАНОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА И ГИДРАЗИНА 100

Ардашов О.В., Ильина И.В., Карпова Е.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-6-(1-МЕТИЛЭТЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКС-3-ЕН-1,2-ДИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 103

Ефремов Е.А., Зыкова И.Д., Ефремов А.А. ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОЦВЕТИЙ, СЕМЯН И ЛИСТЬЕВ СИРЕНИ ОБЫКНОВЕННОЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА 104

Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Невзорова Т.В. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАПКИ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА СИБИРСКОГО ИЗ ЭВЕНКИИ 106

Ефремов А.А., Зыкова И.Д. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ И СТЕБЛЕЙ ЛУКА ПОБЕДНОГО – *ALLIUM VICTORIALIS* L 109

Ефремов А.А., Оффан К.Б., Нарчуганов А.Н., Федянина Е.П. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ЛАПКИ ХВОЙНЫХ ИЗ ЭВЕНКИИ СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ 111

Ефремов А.А., Голубев С.В., Зыкова И.Д. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАПКИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ИЗ ЭВЕНКИИ 113

Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Федянина Е.П., Терещенко Е.Г. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛЕПЕСТКОВ РОЗ 115

Костыро Я.А. ИЗУЧЕНИЕ АНТИТРОМБОТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОРИГИНАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА 117

Женис Ж., Бурашева Г.Ш., Хаджиакбар А., Усманова С.К., Ескалиева Б.К. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ РОДА *ATRIPLEX.* L *(A. TATARICA, A. HASTATA)* И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.. 118

Султанова И.К., Петрова С.Н., Захарова С.Н. ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ ШИПОВНИКА 120

Зубов К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В БИОМАТРИЦЕ ОГУРЦА 121

Зубов К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В ЖИВИЧНОЙ КАНИФОЛИ..... 122

Карпицкий В.И., Карпицкая Л.Г. СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АЦЕТАТОВ ПОЛИПРЕНОЛОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД..... 124

Карпицкий В.И., Карпицкая Л.Г. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ 125

Косолапова А.С., Ламберова М.Э. ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСТИМУЛЯТОРОВ ИЗ СОИ ДЛЯ КУЛЬТУРЫ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ *IN VITRO* 126

Костыро Я.А., Ганенко Т.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Верещагина С.А., Фадеева Т.В. НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА 128

Бобылева М.С., Куликов Н.С., Вьюков А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОКРИТИЧЕСКОГО CO_2-ЭКСТРАКТА *ROSA GALLICA L.* МЕТОДОМ ГХ/МС. 129

Курганов А.К., Карпицкий В.И., Рощин В.И. УГЛЕКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ..... 130

Михайленко М.А., Шахтшнейдер Т.П., Брезгунова М.Е., Дребущак В.А., Дребущак Т.Н., Кузнецова С.А. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ БЕТУЛИНА С ПОЛИМЕРАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ 131

Ожимкова Е.В., Сидоров А.И., Плащина И.Г., Мартиросова Е.И., Ущаповский И.В. НИЗКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И АНАЛИЗ ПОЛИУРОНИДОВ *LINUM USITATISSIMUM* 134

Дубинская В.А., Поляков Н.А., Быков В.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ВЛАГОУДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ 136

Горячева И.Ю., Русанова Т.Ю., Басова Е.Ю., Юрасов Н.А. НОВЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКОТОКСИНОВ В ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 138

Федянина Е.П., Ефремов А.А., Соколова Л.С. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ТИМЬЯНА ЕНИСЕЙСКОГО 140

Климашина Н.А., Степычева Н.В. ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ПАЛЬМОВОГО МАСЛА..... 142

Терещенко Е.Г., Ефремов А.А., Качин С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ 143

Тимофеев Н.П., Чухчин Д.Г. НАКОПЛЕНИЕ И СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НАДЗЕМНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ОРГАНОВ ЛЕВЗЕИ САФЛОРОВИДНОЙ 145

Тимофеев Н.П. ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭКДИСТЕРОИДОВ В ФИТОМАССЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ *RHAPONTICUM CARTHAMOIDES* И *SERRATULA CORONATA* 147

Тимошин А.В., Чепелева Г.Г. ИЗУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА НОВЫХ ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ СОРТОВ ЖИМОЛОСТИ 150

Тимошина Л.Г., Ефремов А.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ, МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ И ВОДНЫХ НАСТОЕВ НА ИХ ОСНОВЕ..... 151

Тихонова Е.В., Итжанова Х.И., Адекенов С.М. ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ГЕЛЕВОЙ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ ФОРМЫ АРГЛАБИНА..... 152

Цыпышева И.П., Касрадзе В.Г., Ермолаева Н.А., Спирихин Л.В., Юнусов М.С. (1*R*,6*S*)-7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-3-ОКСАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТ-4-ЕН-4-КАРБАЛЬДЕГИД В СИНТЕЗЕ 4,5-ДИГИДРОИЗОКСАЗОЛОВ 153

Щипицына О.С., Ефремов А.А. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ANGELICA ARCHANGELICA СИБИРСКОГО РЕГИОНА 155

Коренман Я.И., Суханов П.Т., Маслова Н.В. ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ВАНИЛИНОВ 156

Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТУЛИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ 158

Рыжова Г.Л., Дычко К.А., Хасанов В.В., Кравцова С.С., Тюнина М.А. ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ И САПРОПЕЛЕЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ 160

Букреева Т.В., Шаварда А.Л., Матусевич О.В., Морозов М.А., Кирьялов Н.П. ТЕРПЕНОИДЫ ЛИСТЬЕВ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО (LEDUM PALUSTRE *L.* CEM. ERICACEAE) 162

Земнухова Л.А. КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАСТЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА 163

Кузнецова С.А., Скворцова Г.П. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ КОРЫ БЕРЁЗЫ 165

Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И 5-БРОММЕТИЛФУРФУРОЛА 167

Гасилова Е.Р., Торопова А.А., Хрипунов А.К., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОКОМПОЗИТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ 169

Шепель Ф.Г., Баев О.М., Шепель Д.Ф., Земшман А.Я., Сорочинская Т.Г., Мешалкин А.Ю., Макаев Ф.З. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДУБОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЬЯЧНЫМ СПИРТОМ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 170

Асроров А.М., Султанова Э.М., Узбеков В.В., Вешкурова О.Н., Ходжаев Ш.Т. ВЛИЯНИЕ ИНСЕКТИЦИДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЕРПЕНОИДНЫХ АЛЬДЕГИДОВ В ЛИСТЬЯХ ХЛОПЧАТНИКА *GOSSYPIUM HIRSUTUM* 172

Лютикова М.Н., Туров Ю.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЯГОД КЛЮКВЫ И КЛЮКВЕННОГО АРОМАТИЗАТОРА, ПРИМЕНЯЕМОГО В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 173

Абдурахимов Р.Ш., Арзанова И.А., Султанова Э.М., Вешкурова О.Н., Салихов Ш.И. ТЕРПЕНОИДЫ И БИОАКТИВНЫЕ ПЕПТИДЫ ПРОСВИРНИКА ЛЕСНОГО *MALVA SYLVESTRIS* КАК ЗАЩИТНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОТИВ ПАТОГЕНОВ И НАСЕКОМЫХ-ВРЕДИТЕЛЕЙ 175

Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Чипанина Н.Н., Аксаментова Т.Н., Метелева Е.С., Душкин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 176

Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В., Багдасарян Е.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ И АНТИБИОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ОМЕЛЫ БЕЛОЙ *VISCUM ALBUM* L. 178

Ивасенко С.А., Родичев М.А., Морозова О.В., Ахметова С.Б., Ткачев А.В., Гатилов Ю.В., Адекенов С.М. СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ ХАНДЕЛИИ ВОЛОСОЛИСТНОЙ И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 179

Краснов Е.А., Горина Я.В., Каминский И.П., Кадырова Т.В. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВИДОВ ФЛОРЫ СИБИРИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 181

Кукина Т.П., Сальникова О.И., Фролова Т.С. ТРИТЕРПЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ И ГЕНЕРАТИВНЫХ ОРГАНОВ *CHAMANERION ANGUSTIFOLIUM* 183

Матистов Н.В., Бешлей И.В., Ширшова Т.И. ЛИПИДЫ И ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В ПРИРОДНЫХ И КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЯХ РОДА *ALLIUM* L. ИЗ ФЛОРЫ РЕСПУБЛИКИ КОМИ 184

Кукина Т.П., Сальникова О.И. ТРИТЕРПЕНОИДЫ И СТЕРИНЫ *PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA* (L.) O. SCHWARZ 185

Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Тищенко Л.Я., Задорожный П.А., Ковалёва Е.В. АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ РИСА, ГРЕЧИХИ И ПОДСОЛНЕЧНИКА 186

Кузнецова О.Ю., Сысоева М.А., Гамаюрова В.С., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. АНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТОВ «БЕФУНГИН» РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ .. 189

Мелкадзе Р.Г. АРБУТИН ЛИСТЬЕВ РОДОДЕНДРОНА КАВКАЗСКОГО (*RHODODENDRON CAUCASICUM PALL.*) 190

Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. I. КАРОТИНОИДЫ И ХЛОРОФИЛЛ 191

Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. II. ТОКОФЕРОЛЛЫ 193

Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. III. ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ 194

Ивасенко С.А. ВЭЖХ ДИЕНОНОВЫХ ГВАЙАНОЛИДОВ ПОЛЫНИ БЕЛОВАТОЙ 195

Никитина Л.Е., Старцева В.А., Вакуленко И.А., Дорофеева Л.Ю., Лисовская С.А., Глушко Н.П. МОНОТЕРПЕНОИДЫ С ПРОТИВОГРИБКОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ (+)-3-КАРЕНА 196

Никитина Л.Е., Старцева В.А., Сиразиева Е.В., Дорофеева Л.Ю., Лисовская С.А., Глушко Н.П. ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ МОНОТЕРПЕНОИДОВ МЕНТАНОВОГО РЯДА И ИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 198

Башилов А.В. АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕМЕЙСТВА *BEGONIACEAE* В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БРОМИД-АНИОНОВ 200

Зияев Х.Л., Барам Н.И., Исмаилов А.И., Режепов К.Ж. ИНДУКТОРЫ ИНТЕРФЕРОНА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 202

Итжанова Х.И. ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКДИСТЕРОНА В КАПСУЛАХ «ЭКДИФИТ» 204

Султанова И.К., Петрова С.Н., Мальцева Н.В. ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ КАЛИНЫ 206

Маматханова М.А., Халилов Р.М., Котенко Л.Д., Ахмедходжаева Х.С., Маматханов А.У. ПОЛУЧЕНИЯ ЭСТРАГЕННОГО ПРЕПАРАТА КУФЭСТРОЛ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *FERULA KUHISTANICA* ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ КУР-НЕСУШЕК 207

Мамедов Р.М., Макасчы (Афаджан) А., Гюндоган Т. ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ЭНДЕМИЧНОГО ВИДА ТУРЦИИ *CYCLAMEN TROCHOPTERANTHUM* O. SCHWARZ 208

Бабаева Е.Ю., Загуменников В.Б., Волобуева В.Ф. К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА КАЧЕСТВО СЫРЬЯ ЭХИНАЦЕИ ПУРПУРНОЙ 210

Дудко В.В., Хоружая Т.Г., Бабиков В.Ю., Середа О.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ТРАВЫ РЕПЕШКА ВОЛОСИСТОГО 211

Блинникова А.А., Хоружая Т.В., Смакотина Т.А. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ИЗ ЦВЕТКОВ КАЛЕНДУЛЫ И ЕЕ СТАНДАРТИЗАЦИЯ 212

Григорук Е.В. КЛЕТОЧНАЯ КУЛЬТУРА ИЗ МААКИИ АМУРСКОЙ – НОВЫЙ ИСТОЧНИК ИЗОФЛАВОНОИДОВ 213

Гуськов С.А., Душкин А.В., Прибыткова Л.Н., Писарева С.И. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ДИСПЕРСИЙ КВЕРЦЕТИНА 216

Желтоухова Е.П., Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е., Страшнова С.Б. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С КВЕРЦЕТИНОМ 217

Дренин А.А., Ботиров Э.Х. НОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗОФЛАВОНОИДОВ И (+)-ПИНИТОЛ ИЗ КЛЕВЕРА 218

Зибарева Л.Н., Лафон Р., Мунхжаргал Н. НОВЫЕ ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ В ВИДАХ РОДА *SILENE* L. *(CARYOPHYLLACEAE)* 220

Курбатова Н.В., Музычкина Р.А. ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ РОДА *POLYGONUM* L. 223

Куркин В.А., Правдивцева О.Е., Зимина Л.Н. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ЗАГОТОВКИ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ 224

Кашина А.А. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ПОБЕГАХ ВОСКОВНИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *MYRICA GALE* L. 225

Кириллова Л.П., Плынская Ж.А., Величко Н.А. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ОРТИЛИИ ОДНОБОКОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ МАНСКОГО РАЙОНА КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ 227

Козлов А.И., Долинский Т.И., Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Радбиль А.Б. ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПИНАНА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ПИНЕНА 228

Андрусенко С.Ф., Аванесян С.С., Кравцова Е.Ю., Кристаллинская М.В. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОЛИФЕНОЛСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 229

Литвиненко Ю.А., Музычкина Р.А. АНТРАХИНОНЫ КОРНЕЙ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ ЩАВЕЛЕЙ (*RUMEX* L.) 230

Ломовский И.О., Королев К.Г. ЭКСТРАКЦИЯ ГИПЕРИЦИНА ИЗ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ 232

Зяблова О.Н., Азарова О.В., Брюханов В.М., Зверев Я.Ф., Лампатов В.В., Булгаков В.П., Федореев С.А., Веселова М.В. КЛЕТОЧНАЯ КУЛЬТУРА ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ *BORAGINACEAE* КАК ИСТОЧНИК ПОЛИФЕНОЛОВ СО СПЕЦИФИЧЕСКОЙ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ 234

Игамбердиева П.К., Ибрагимов А.А. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФЕРГАНСКИХ ВИДАХ ПОЛЫНИ: *ARTEMISIA FERGANENSIS*, *A. ANNUA*, *A. SCOPARIA* 236

Игамбердиева П.К., Ибрагимов А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФЕРГАНСКОГО ВИДА *ARTEMISIA FERGANENSIS* KRASCH. EX POLJAK 238

Буцхрикидзе Б.А., Хведелидзе В.Г., Хведелидзе Г.В., Горгодзе Г.З., Гегешидзе М.Г. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ТУНГОВОГО МАСЛА 240

Иванов О.С., Василишин М.С., Ахмадеев И.Р. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ШРОТА ОБЛЕПИХИ 241

Дейнека Л.А., Анисимович И.П., Лапшова М.С., Дейнека В.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО СОСТАВА СОКОВ ПЛОДОВ РАСТЕНИЙ ТРЕМЯ МЕТОДАМИ: КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ И ВЭЖХ 243

Дейнека В.И., Гостищев Д.А., Гостищев И.А., Анисимович И.П., Дейнека Л.А. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ АЦИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ SOLANUM MELONGENA, CAPSICUM ANNUUM И SOLANUM NIGRUM 245

Кадырова Т.В., Ермилова Е.В., Краснов Е.А., Ларькина М.С. УГЛЕВОДНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА CENTAUREA ФЛОРЫ СИБИРИ 247

Губин К.В., Ханина М.А. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *URTICA CANNABINA L.* С МАКСИМАЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БАВ 248

Алаудинова Е.В., Миронов П.В. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ СОСТАВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТИПА C_{18} В СТРУКТУРЕ ФОСФОЛИПИДОВ МЕРИСТЕМ ХВОЙНЫХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИБИРИ 251

Алаудинова Е.В., Миронов П.В. ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕРИСТЕМ ЗИМУЮЩИХ ХВОЙНЫХ: РОЛЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ 253

Жовнер О.В., Садырбеков Д.Т., Рахимова Б.Б., Атажанова Г.А., Адекенов С.М., Ткачев А.В. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ *TANACETUM SCOPULORUM* 255

Ковехова А.В., Рыбин В.Г., Земнухова Л.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПИДОВ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА 257

Косман В.М., Фаустова Н.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Галамбози Б. ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАЦИИ НА ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЯ ТРАВЫ ЧЕРЕДЫ 258

Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. АНТОЦИАНЫ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ SEDUM И PSEUDOSEDUM . 260

Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА CRASSULACEAE 262

Гончаров Н.Ф., Клейненберг Е.А. ГИДРОКСИКОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ ВИКАРНЫХ ВИДОВ РОДА БОЯРЫШНИК 264

Баяндина И.И., Пунегов В.В., Сычёв Р.Л. СООТНОШЕНИЕ ГИПЕРИЦИНА И ПСЕВДОГИПЕРИЦИНА У *HYPERICUM PERFORATUM* L. И *H. HIRSUTUM* L. 266

Алексеева Л.И., Быструшкин А.Г., Груздев И.В., Тетерюк Л.В. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *THYMUS GUBERLINENSIS* ILJIN 268

Атажанова Г.А. ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА 270

Кувачева Н.В., Шилова И.В., Буйко Е.В., Лосев В.Н. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИИ АЛЬФРЕДИИ ПОНИКШЕЙ, ОБЛАДАЮЩЕЙ НООТРОПНОЙ АКТИВНОСТЬЮ 271

Макарова Д.Л., Ханина М.А., Домрачев Д.В. ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА *ARTEMISIA PONTICA L.*, ВЫРАЩЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ИНТРОДУКЦИИ 272

Ведерников Д.Н., Рощин В.И. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОЧЕК БЕРЕЗЫ *BETULA GRANDIFOLIA LITV.* 274

Ведерников Д.Н., Хоромская А.Р., Рощин В.И. РАЗЛИЧИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КОРКИ ВЕТОК И БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ 275

Величко Н.А., Берикашвили З.Н. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО 275

Беловодский А.В., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А. НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ α-МЕТИЛЕН-γ-ЛАКТОНОВ. ПОВЕДЕНИЕ ИЗОАЛАНТОЛАКТОНА И АЛАНТОЛАКТОНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ХЕКА 276

Гайдуков И.Н., Попова Л.М. МОДИФИКАЦИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СПИРТАМИ 278

Галайко Н.В., Толмачева И.А., Гришко В.В. СИНТЕЗ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ ОЛЕАНАНОВЫХ И ЛУПАНОВЫХ 2,3-*СЕКО*-АЛЬДЕГИДОНИТРИЛОВ 279

Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. РАСТИТЕЛЬНЫЕ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛЫ В ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПИРРОЛА, ИЗОТИАЗОЛА И КАРБОРАНОВ 280

Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. АМИНОВЫЕ И ТРИФЕНИЛФОСФИНОВЫЕ СОЛИ 3- И 4-АЗОМЕТИНБЕНЗОЙНЫХ И N-АЛКИЛИМИДОМАЛЕОПИМАРОВЫХ КИСЛОТ 282

Илькевич Н.С., Рыбаченко В.И., Шредер Г., Дмитрук А.Ф., Чотий К.Ю. АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ 284

Лебедкова О.С., Федосеева А.А., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОДНЫХ НАСТОЕВ ЧАЯ 286

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 288

ЧАСТЬ IV. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ОСНОВНОЙ БАЗИС ПОИСКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

В.В. Племенков

Российский государственный университет им. Иммануила Канта, ул. Университетская, 2, Калининград, 236040 (Россия) E-mail: plem-kant@yandex.ru

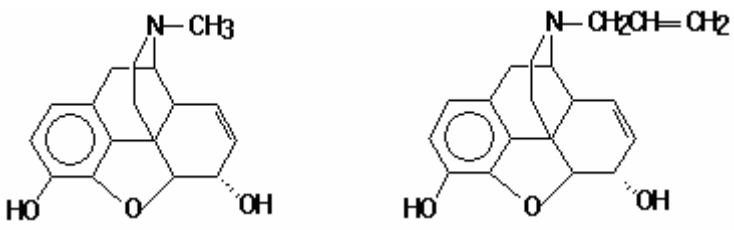
Вся история фармации и фармакологии свидетельствует о приоритетности соединений природного происхождения в ходе создания и применения лекарственных веществ самого разнопланового действия – при этом используются как собственно нативные индивидуальные соединения, выделенные из различных природных источников, так и их полусинтетические производные и синтетические аналоги. На фоне всего арсенала фармации принято выделять три поколения лекарственных средств такого происхождения: а) алкалоиды, б) стероиды и их производные, в) антибиотики – покрывающие основное пространство требований медицины. Следует отметить, что здесь «поколения» не сменяют друг друга, как это принято вообще, в других сферах человеческой деятельности, а дополняют – поскольку разные препараты действуют в организме человека по разным биохимическим каналам и разным физиологическим системам.

Процесс поиска, или создания, лекарственных веществ может быть представлен тремя протоколами: во-первых (I), выделение из природных источников индивидуальных соединений с определенной активностью и использование их в нативном виде; во-вторых (II), химическая модификация природных соединений с целью улучшения их свойств; в-третьих (III), синтез новых веществ «по образу и подобию» природных. При этом следует отметить, что все три подхода не исключают друг друга, а кроме того, часто связаны между собой по следующей схеме

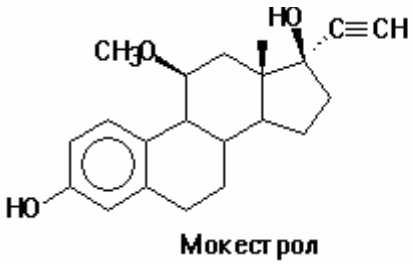


Поиск нативных веществ (I группа) с определенной медико-биологической активностью проводится обычно по методу «экстрагирования – хроматографирования – испытания», суть которого сводится к следующим последовательным мероприятиям: растительное сырье с предполагаемой (подозреваемой) активностью, информация о которой зачастую извлекается из источников народной медицины, экстрагируется, и экстракт фракционируют хроматографией на несколько фракций; после испытания каждой фракции на искомую активность отбирают наиболее активную из них, и ее подвергают повторному хроматографическому фракционированию; вновь полученные фракции снова испытывают на биологическую активность, и т.д.

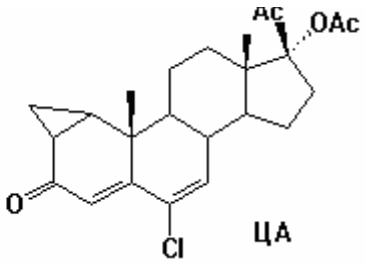
Следует отметить, что ряд природных соединений остались в медицинской практике до настоящего времени в своем нативном виде, поскольку не нашли себе адекватной замены ни их химическими модификациями (вещества II группы), ни синтетическими аналогами – в первую очередь это относится к алкалоидам (хинин, морфин, папаверин и др.). Характерно, что все попытки улучшить приемлемость алкалоидов-анальгетиков, т.е. снять их наркотический эффект, как побочный, путем химических модификаций, не привели к желаемым результатам – вместе с наркотическим эффектом всегда терялся и анальгетический (анестезирующий). Но при этом часто были найдены производные с совершено иными биологическими свойствами, например, введение в молекулу морфина N-аллильной группы привело к препарату налоксону, антагонисту наркотических анальгетиков.



В то же время в ряду стероидов химические модификации нативных соединений привели в ряде случаев к получению субстанций с улучшенными гормонально регулируемыми функциями вместе с активностью несколько иного типа: мокэстрол, например, самый активный из всех эстрогенов; или ципростерон ацетат (ЦА), антиандроген, используемый при лечении рака простаты. Химически модифицированные стероиды образовали целую группу фармацевтических субстанций разнообразного типа действия – лекарственных препаратов второго поколения.



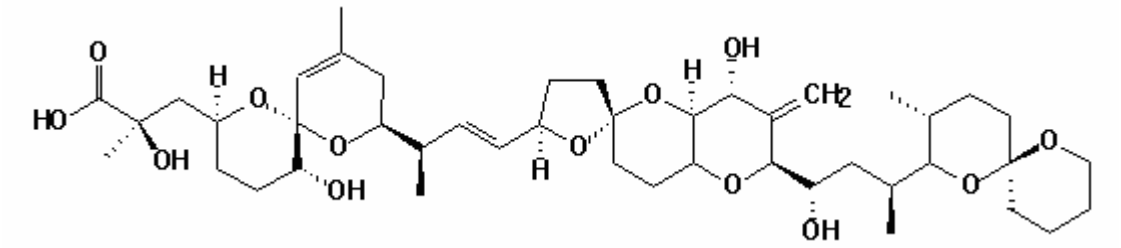
Мокестрол



ЦА

Третье поколение лекарственных веществ представлено огромной и стуктурно разнообразной группой антибиотиков, значение которых для медицинской практики трудно переоценить – спектр их действия чрезвычайно широк: от всех видов инфекций до антитумор активности. Здесь одинаково интенсивно внедряются как нативные продукты, так и их полусинтетические производные, которые достаточно доступны выращиванием соответствующих микроорганизмов в модифицированных химическими добавками бульонах. Наращивание этого арсенала лекарств интенсивно продолжается и в настоящее время – особенно перспективны разработки в области циклополипептидных, депсипептиных и макролидных антибиотиков, извлекаемых из различных природных объектов и синтезируемых *de novo.*

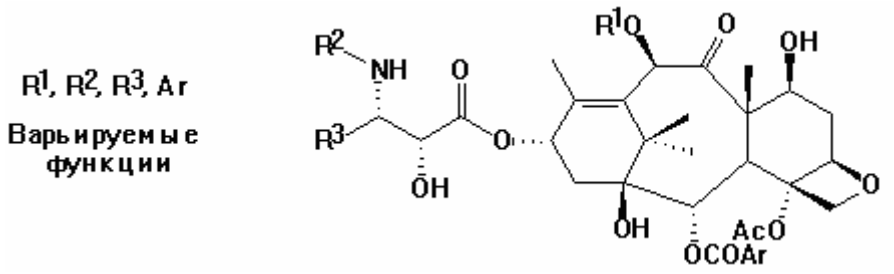
В последнее время большие успехи достигнуты при исследовании химического состава всего царства морских организмов, из которых выделено и выделяется основное количество новых веществ самой различной структуры, от очень простых до самых сложных. Среди последних выделяется группа полициклоэфирных токсинов (такие как сигуатоксин, бревеотоксины, маитотоксин), отличающихся предельно высокой токсичностью к разным организмам – LD_{50} маитотоксина для мышей 50 нг/кг. Эта группа соединений отличается высокими для мономерных молекул значениями молекулярной массы (состав маитотоксина $C_{164}H_{258}O_{68}S_2$) и характерными фармакофорными группами, образованными сочетанием циклоэфирных фрагментов от C_5 до C_9 – предполагаемая база для создания лекарств четвертого поколения. Типичное, можно сказать, ключевое и самое «маленькое» соединение в этом ряду – окадаевая кислота.



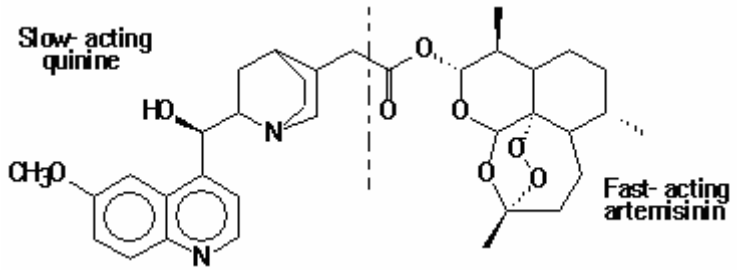
Природные лекарственные соединения, несмотря на всю их преемственность, имеют два основных недостатка: во-первых, ограниченность природных источников, крупномасштабное использование которых влечет за собой вполне определенные экологические проблемы; а во-вторых, редко какое лекарство являет собой совершенство (побочные эффекты, неселективность действия, недостаточная активность, дороговизна) – всегда хочется лучшего.

В связи с этим к настоящему моменту сформировались два принципиально близких подхода при поиске новых фармакологических (фармацевтических) субстанций – разнообразная химическая модификация известного лекарственного вещества с последующим исследованием типа «структура–активность»; либо формирование новых соединений-гибридов из двух или трех нативных природных с известными или потенциальными медико-биологическими свойствами.

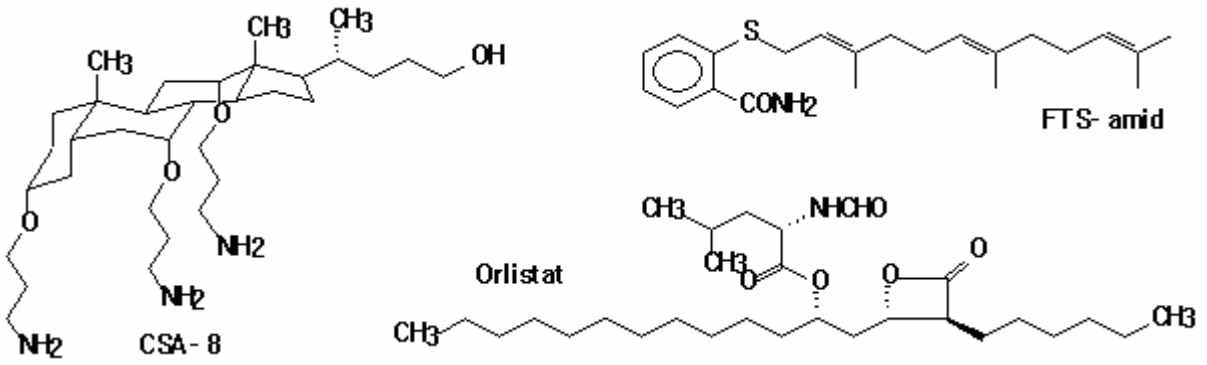
Характерным примером улучшения свойств лекарственной субстанции путем ее химической модификации служит природный противоопухолевый препарат таксол, обширными химико-фармакологическими исследованиями различных функциональных производных которого были определены его активные, «обязательные», функции и найдены те из них, которые существенно лучше исходного нативного препарата.



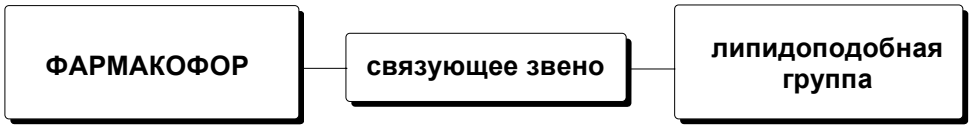
Намечается интересный и качественно продуктивный подход к формированию эффективных лекарственных веществ сочетанием двух нативных субстанций с образованием гибридных лекарств с двумя простыми фармакофорными группами, действующими в одном направлении (в плане патологии), но различными путями (механизмами) – по принципу «две головы лучше, чем одна». Красивый пример образования такого гибрида из двух противомалярийных веществ (хинина и артемизинина) представлен на нижеследующей схеме – кроме повышенной активности препарат проявляет пониженную цитотоксичность сравнительно с простыми исходными. Способ действия лекарственных препаратов такого типа можно определить как «сопряженный синергизм», обязанный структуре соответствующих рецепторов, скорее всего, на основе белковых молекул, дважды интегрирующих мембрану.



Другой подход образования гибридных субстанций основан на сочетании двух фрагментов, один из которых является фармакофором, тогда как второй выглядит достаточно инертным в этом плане, но существенно влияет на физико-химические свойства гибрида в целом. Поскольку фармакофор – это обычно достаточно гидрофильный фрагмент, то объединение его с нейтральным липофильным фрагментом приводит к образованию бифильной молекулы с повышенным селективным сродством к клеточным мембранам (PTS-амид, орлистат). Иногда, но реже, образуют гибриды с обратным характером липо-гидрофильности (CSA-8).

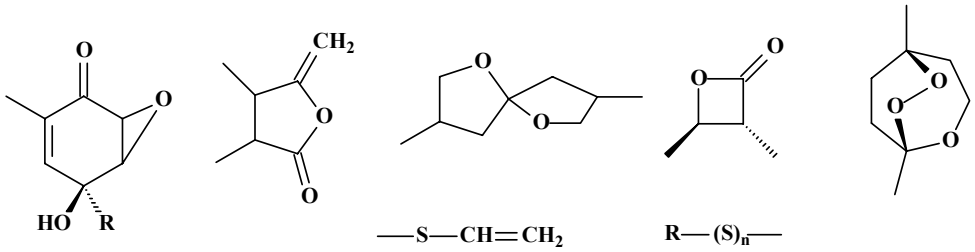


На основании всего накопленного материала по химии и фармакологии природных лекарственных веществ наиболее оптимальной можно считать схему их формирования как бифильную систему, составленную из фармакофора, липофильного носителя и связующего звена. К последнему также предъявляется условие оптимальной стабильности – это звено, устойчивое в обычных условиях, должно энзиматически разрушаться в сроки, исключающие его накопление, обеспечивающие лечебный эффект и своевременный вывод из организма.

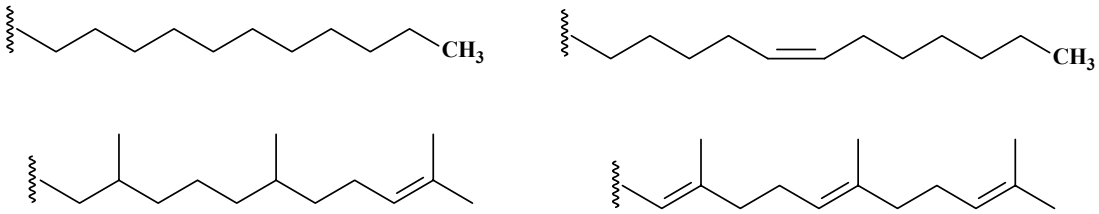


Теперь, на основании все того же материала, имеет смысл и имеется возможность определить типичные и перспективные фармакофорные функции и группы, о которых в первую очередь следует сказать, – это должны быть электрофильные фрагменты, поскольку абсолютное большинство клеточных рецепторов и ферментов образованы белковыми молекулами, боковые функции которых – типичные нуклеофилы (меркапто функция, имидазольный цикл, спиртовая функция, карбоксилат анион, амидная и аминная функции).

Следует, очевидно, различать фармакофорные функции – это обычно типичные органические функционалы (карбонильная, эпоксидная, спиртовая аллильная, фенольная, меркаптанная, аминная функции) – и фармакофорные группы, представленные сопряженным сочетанием двух или нескольких простых функций (эпоксихинолы, метилен-γ-лактоны, спироацетали, β-лактоны, циклические перекиси, сульфиды разные).



Липофильная часть таких гибридов, как природных, так и полусинтетических, обычно представлена либо углеводородной цепочкой жирной кислоты (насыщенной и ненасыщенной), либо фрагментом ациклического терпеноида, фарнезильного или геранил-геранильного, например.



Наиболее удобными функциями для роли связывающего звена можно считать сложноэфирную, амидную и дисульфидную, поскольку в животных клетках всегда имеются в достатке ферменты, осуществляющие расщепление препарата на компоненты (гидролазы и редуктазы), что способствует их эвакуации из организма.

F—CO—O—L	F—CO—NH—L	F—S—S—L
L—CO—O—F	L—CO—NH—F	F - фармакофор L - липид

Безусловно, возможны и существуют другие схемы построения гибридных лекарственных субстанций, но приведенная здесь выглядит наиболее универсальной и выводит на широкий спектр веществ с медико-биологической активностью.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Н.Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: anvar@nioch.nsc.ru

Интерес к растительным объектам возник на самых ранних стадиях становления химической науки и не ослабевал, а только усиливался с ее развитием. Престижность и важность исследования растительных метаболитов следует из присуждения в течение XX в Нобелевских премий по химии 17 крупным ученым, особо отличившимся на этом поприще.

Российская и советская наука представлена именами исследователей, работавших на нобелевском уровне и, что самое главное, чьи исследования позволили впервые обеспечить независимость страны от импорта ле-

карственных препаратов. Трудами школ этих ученых создана фармацевтическая промышленность, обеспечившая производство 92% лекарств, поступающих в здравоохранение страны. В 1930 – 1950-е гг. в стране была создана крупная фитохимическая промышленность, развилась государственная система заготовки дикорастущих и культурных растений – продуцентов ценных для медицинской промышленности индивидуальных соединений. В стране выпускались несколько десятков наименований метаболитов, для производства которых заготавливалось растительное сырье в объемах десятков тысяч тонн в год. К сожалению, в настоящее время фитохимическая и фармацевтическая промышленность России находится в глубоком кризисе, что привело к обратному соотношению импортных и отечественных лекарств в нашем здравоохранении.

Созданный в Сибирском отделении РАН Отдел химии природных и биологически активных соединений НИОХ СО РАН имеет целью разработку научных основ создания биологически активных препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначений, развитие химии и технологии соединений растительного и животного происхождения, медицинской химии. Это тем более актуально, учитывая, что из созданных за последние 25 лет лекарственных препаратов около половины так или иначе связаны с природными соединениями. Стратегия исследований ученых отдела предусматривает:

- создание банка данных о запасах ценных растительных метаболитов и разработку технологичных методов их выделения;
- синтетические трансформации растительных метаболитов с целью усиления их природной фармакологической активности и/или получения агентов с новыми фармакологическими свойствами;
- исследование фармакологической активности полученных агентов.

В результате ниже перечислены некоторые метаболиты, ставшие доступными в результате работ, осуществленных в отделе: терпеноиды хвойных растений, терпеноиды лиственных и ландшафтных растений, алкалоиды, фенольные соединения. Всего в арсенале мы имеем около двадцати структур, наличие исходной биологической активности которых, природная подготовленность к применению различных методов функционализации дало основание рассматривать эту группу молекул как поистине золотой фонд целенаправленного органического синтеза.

Далее в докладе приводятся конкретные примеры функционализации растительных метаболитов с получением целого ряда агентов, обладающих разнообразной фармакологической активностью.

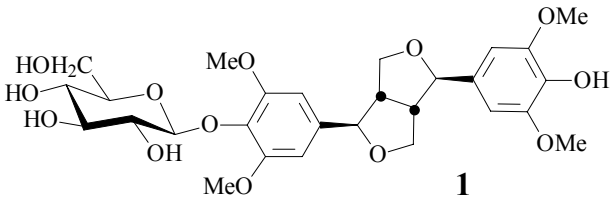
ВОЗМОЖНОСТИ НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.А. Семенов[2], В.И. Луцкий[1], А.С. Громова[1], О.В. Неретина[1], В.В. Толстихина[1]

[1]Иркутский государственный технический университет, Иркутск (Россия)

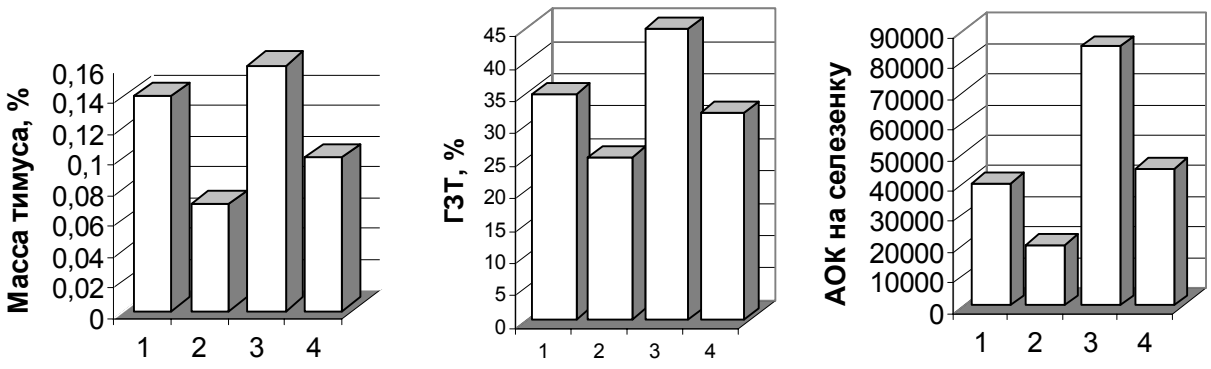
[2]ООО «НПО Байкал-Биосинтез», ул. Лермонтова, 89, оф. 333, Иркутск, 664033 (Россия)
E-mail: solvey@irk.ru

Концепции современной медицины состоят в том, что с инфекциями следует бороться с помощью антибиотиков и других противобактериальных веществ, рак побеждать цитотоксинами, гормональные расстройства исправлять гормонами и антигормонами. На втором плане стоят вопросы стимуляции или подавления иммунитета. Несмотря на все успехи таких подходов, остается множество болезней, эффективное лечение которых составляет проблему.



1

Работая в области химии биологически активных растительных веществ, мы вышли к соединениям с уникальным действием на основные регуляторные системы организма – иммунную и гормональную, которые тесно связаны между собой. Необычность этих соединений проявляется в том, что они в одной и той же, причем очень малой, дозе корригируют отклонения в названных системах, приводя их в пределы нормы, независимо от знака отклонения. Например, моноглюкозид сирингарезинола (**1**), производимый суспезионной культурой клеток *Scorzonera hispanica*, выступает как стимулятор при подавленном иммунитете [1] и как супрессор при аутоиммунном заболевании – неспецифическом полиартрите (рис. 1 и 2 соответственно).



(эксперимент на крысах)

Рис. 1. Стимуляция иммунных реакций препаратом К214 при иммуносупрессии: 1 – контроль; 2 – азатиоприн; 3 – Азатиоприн + К214; 4 – азатиоприн + элеутерококк

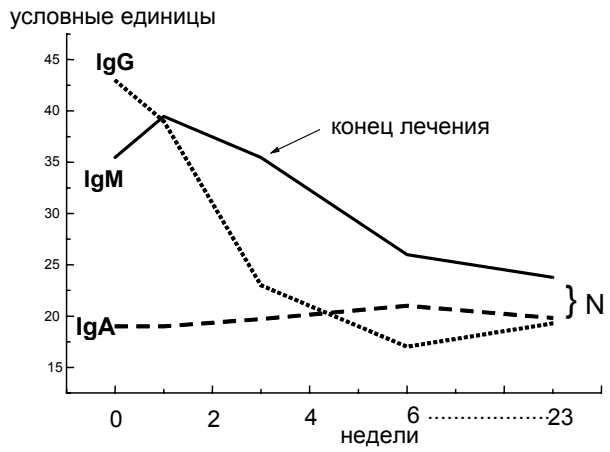


Рис. 2. Иммуносупрессорное действие препарата К214 при неспецифическом полиартрите

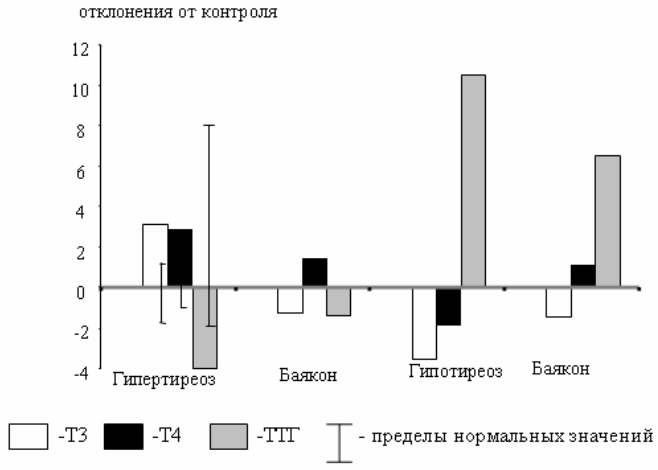
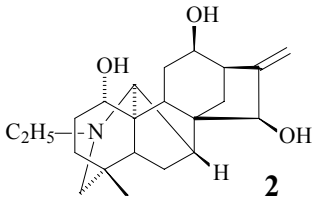


Рис. 3. Содержание тиреоидных гормонов в крови крыс после 4-недельного лечения баяконом

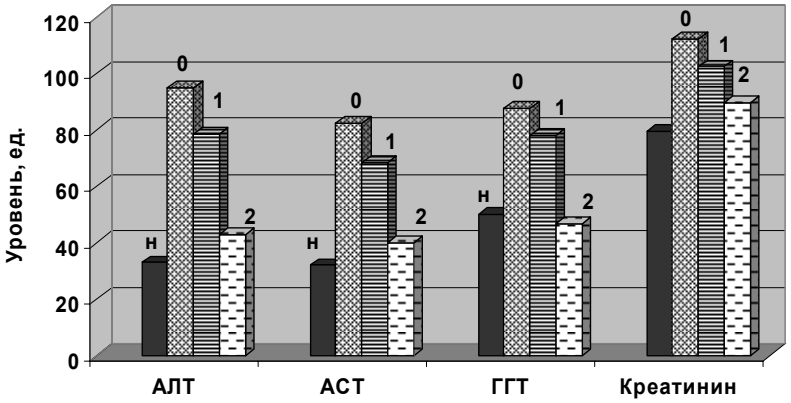


2

Видно, как в случае иммунодефицита, так и при аутоиммунной активности, характеристики функции иммунной системы препаратом К214 доводятся до границ нормы. Аналогичная картина наблюдается при действии экстракта надземной части *Aconitum baicalense* на поврежденную гормональную систему. На рисунке 3 показан эффект этого препарата (баякон) на секрецию гормонов щитовидной железы при экспериментальном гипо- и гипертиреозе [2]. В обоих случаях секреторные аномалии приближаются к норме. Одновременно закономерным образом изменяется секреция тиреотропного гормона гипофиза, и можно думать, что эффект баякона опосредуется через гипоталамо-гипофизарную систему. Действующие гормонорегулирующие вещества баякона пока не установлены. Можно только предположить, что ранее выявленные [3] антиметастатические свойства его связаны со способностью корригировать гормональный баланс. А за способность ингибировать метастазирование отвечают алкалоиды эпинапеллин **(2)** и зонгорин.

Нарушения в функционировании иммунной и гормональной систем лежат в основе множества проблемных заболеваний. И предпринимаемые усилия регулировать одну из них имеют мало успеха. С открытием описанных регуляторов появилась возможность одновременной нормализации. Дополнительно следует учитывать роль печени в метаболизме гормонов и компонентов иммунной системы. И если для нормализации защитных сил организма использовать комплекс названных препаратов и гепатопротектора салсоколлин, то становится возможным успешно и без побочных действий бороться со следующими болезнями: терминальные стадии рака, миомы и мастопатии, кисты, полипы, эндометриоз, болезни щитовидной железы, хронические инфекции, артриты, артрозы, аллергии, бронхиты, астма, раны и ожоги, псориаз, гнойные процессы.

Вирусный гепатит С – тяжелое, смертельно опасное заболевание. Его далеко не всегда успешное, противовирусное лечение обходится пациенту в несколько сот тысяч рублей и сопровождается многими побочными действиями. Задавшись целью найти средство эффективного лечения болезни, мы не стали искать противовирусные вещества, а обратились к сибирской народной медицине. Вскоре обнаружили, что несколько растений, не показывающих противовирусных свойств, но применяющихся для этой цели, отличаясь химическим составом, все содержат сложные эфиры *о*-фталевой кислоты.



н – норма, 0 – до лечения, 1 – через 1 месяц, 2 – через 2 месяца

Рис. 4. Биохимические показатели сыворотки больных вирусным гепатитом С на фоне двухмесячного курса лечения препаратом сольвирис

Естественно было предположить, что именно эти простые вещества и ответственны за лечебный эффект. Адекватной экспериментальной модели вирусного гепатита С не существует. Поэтому, разработавши лекарственную форму (сольвир [4]) и убедившись в безопасности для человека, провели ограниченные клинические испытания. На рисунке 4 показано, как улучшились биохимические показатели крови больных за двухмесячный курс лечения. При этом важно то, что наблюдалось резкое снижение вирусной нагрузки, вплоть до полного устранения инфекционного начала у некоторых испытуемых. В дальнейших планах – продлить лечебный курс до нескольких месяцев в надежде, что это приведет к полному излечению большинства больных.

Таким образом, подход, основанный на принципе нормализации основных регулирующих систем организма с помощью веществ-нормализаторов, оправдал себя на практике и может быть положен в основу развития новых медицинских технологий.

Список литературы

1. Хобракова В.Б., Николаев С.М., Толстихина В.В., Семенов А.А. // Хим.-фарм. журнал. 2003. № 7. С. 10–11.
2. Поветьева Т.Н., Пашинский В.Г., Жапова Ц., Погодаева Н.Н. и др. // Сиб. онкол. журнал. 2002. № 4. 138–41.
3. Васильева Л.С., Изатуллин В.Г. Манюк Е. С., Семенов А. А. // Хим.-фарм. журнал. 2005. 39. № 5. 23–25.
4. Пат. РФ RU 2 322 975 (2008) / Семенов А.А., Громова А.С., Луцкий В.И., Неретина О. В. и др.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ СИБИРСКОЙ ЛИСТВЕННИЦЫ В МЕДИЦИНЕ

В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Е.Н. Медведева, Н.Н. Трофимова, С.З. Иванова, Н.В. Иванова, Т.Е. Федорова

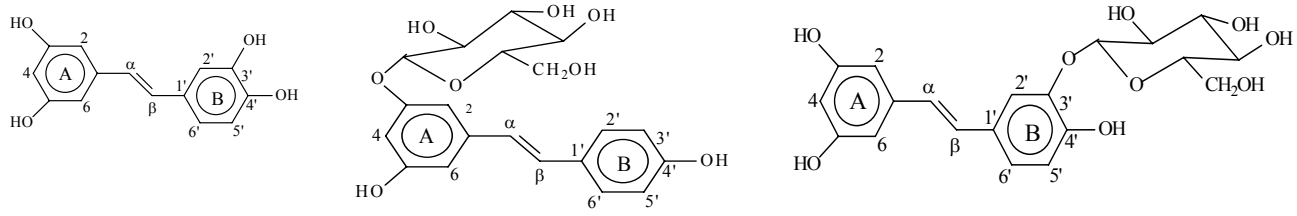
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: babkin@irioch.irk.ru

Продолжая изучать химический состав биомассы лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина (древесины и коры), мы все более расширяем потенциал биологической активности экстрактивных веществ, выделенных из названных природных объектов.

На текущем этапе исследований были осуществлены работы по изучению химического состава луба и корки лиственницы Гмелина *(Larix gmelinii (Rupr.)*, из которых нами впервые выделены и идентифицированы стильбеновые соединения.

Стильбены представлены сравнительно небольшой группой фенольных соединений, и ранее считалось, что их распространение ограничивается несколькими семействами и родами растений, в число которых лиственница не входит. Стильбены обладают биологической активностью: проявляют антимикробное и фунгицидное действие по отношению к разрушающим древесину грибам [1]. В последнее десятилетие в связи с обнаружением этого класса соединений в достаточно обширном количестве природных объектов был изучен и значительно расширен спектр их биологической активности. Так, для широко известного представителя стильбенов резвератрола обнаружены кардиопротекторные, антибактериальные, противовирусные, антиоксидантные, противоопухолевые и другие свойства [2].

Из эфирного и бутанольного экстрактов луба колоночной хроматографией нами выделены следующие стильбены (рис. 1): астрингенин, астрингенин-3'-O-β-D-глюкопиранозид и резвератрол-3-O-β-D-глюкопиранозид. В корке обнаружен астрингенин. Структура новых для коры лиственницы соединений установлена спектральными методами (УФ, ЯМР ^{1}H и ^{13}C) [3]. Обнаружение в коре лиственницы ещё одного класса биологически активных фенольных соединений может внести существенный вклад в практическое применение продуктов из биомассы лиственницы.



астрингенин резвератрол-3-O-β-D-глюкопиранозид астрингенин-3′-O-β-D-глюкопиранозид

Рис. 1. Стильбены луба и корки лиственницы Гмелина

Перспективным объектом для исследования биологической активности являются полисахариды древесины и коры лиственницы. Достаточно большое содержание полисахарида арабиногалактана (АГ) в древесине (до 15–20% от веса абсолютно сухой древесины) и пектина в коре лиственницы (4–7% от веса а.с.д.) обеспечивают экономическую целесообразность осуществления на практике разработанной ранее технологии производства этих продуктов [4].

Потенциал арабиногалактана, обладающего пребиотическим и иммунокорригирующим действием, далеко не исчерпан [5]. На основе АГ в России уже сейчас производятся биологически активные добавки к пище фибролар, пробаланс, лакбин, араглин Д и др., которые могут успешно конкурировать с дорогостоящими импортными продуктами аналогичного действия.

Обнаруженная недавно мембранотропная активность АГ по отношению к клеткам печени и спинного мозга может оказаться особенно эффективной в случаях, требующих направленного переноса лекарственного средства в клетки ретикулоэндотелиальной системы. Наличием способности участвовать в рецептор-индуцированном эндоцитозе АГ выгодно отличается от таких распространенных полисахаридов, как декстран, целлюлоза, гидроксиэтилкрахмал, гепарин, крахмал, декстрансульфат, КМЦ. Конъюгат на основе АГ внедряет терапевтическое средство в клетки, обладающие асиалогликопротеиновыми рецепторами.

Исследована способность АГ лиственницы сибирской проявлять восстанавливающие, стабилизирующие, комплексообразующие свойства в реакциях с ионами благородных и переходных металлов в водных растворах с образованием наноразмерных металлосодержащих композитов [6].

Применение АГ в качестве матрицы-носителя биогенных металлов позволит реализовать новые подходы в лекарственной терапии металлодефицитных состояний. Полученный нами нанокомпозит АГ с серебром был испытан на противовирусную активность в ГУ НИИ гриппа РАМН. Изучено влияние прямой противовирусной активности композита. Композит внесен в культуральную среду за 1 ч до заражения на полный период репликации вируса (48 ч).

Показано, что препарат проявляет выраженную дозозависимую противовирусную активность в отношении вируса гриппа, снижая уровень его репликации более чем на 5 порядков. Наибольшая противовирусная активность композита проявляется, когда он непосредственно вступает в контакт с внеклеточными вирусными частицами. Внесение препарата на разных сроках до или после заражения клеток не приводило к существенному снижению инфекционной активности вируса.

Учитывая полученные данные, можно рекомендовать нанокомпозиты арабиногалактана с серебром для разработки на их основе высокоэффективных противовирусных средств для местного применения.

Полимерная природа, водорастворимость, проницаемость через клеточные мембраны организма может существенно расширить фармакокинетические возможности иммобилизованных на его матрице лекарственных средств – изменить распределение в организме, пролонгировать действие и увеличить их избирательность. Эти данные открывают новый путь развития химии АГ, связанный с синтезом на его основе физиологически активных соединений.

Наиболее изученным и уже широко применяемым фитопрепаратом, производимым по нашей технологии из древесины лиственницы [4, 7], является биофлавоноид дигидрокверцетин (ДКВ). Однако фармакокинетика этого представителя природных флаванонов изучена еще очень слабо. В ГУ НИИ фармакологии РАМН были проведены доклинические исследования фармакокинетики препарата в эксперименте на крысах.

Показано, что после перорального введения ДКВ животным вещество всасывается из желудочно-кишечного тракта со скоростью 0,399–0,430 $ч^{-1}$ и определяется в плазме крови на протяжении 6 ч исследования (в интервале 8–24 ч после введения препарата исследуемое вещество не регистрировалось даже в следовых количествах). Учи-

тывая, что период полуэлиминации не превышал 1,25 ч, ДКВ можно отнести к группе «короткоживущих» лекарственных препаратов. Абсолютная биодоступность его составляет 24% [8]. Поэтому для поддержания эффективных концентраций ДКВ в системном кровотоке рекомендуется применение таблетированной лекарственной формы через короткие временные интервалы и в течение длительного времени. Это не может привести к передозировкам, так как препарат вследствие особенностей своего химического строения и величин тканевой доступности не способен к кумуляции в органах. В то же время для упрощения режима дозирования ДКВ можно предложить разработку лекарственной формы с пролонгированным действием, что является задачей наших дальнейших исследований. Для этой цели предполагается создание конъюгатов арабиногалактана с дигидрокверцетином.

Важным этапом при проведении фармакокинетических исследований является изучение тканевой доступности новых лекарственных средств. Основным результатом процессов распределения является транспорт лекарственного средства в зону действия, где оно взаимодействует со структурами, определяющими эффект препарата. На основании определения величины тканевой доступности возможна количественная оценка интенсивности проникновения действующего вещества в периферические ткани и орган-мишень.

Распределение ДКВ изучали в органах и тканях, отличавшихся друг от друга различной степенью кровоснабжения, а также в органах, обеспечивающих элиминацию, и в органе – зоне потенциального действия. В распределении препарата по органам прослеживается значительная гетерогенность. Анализ абсолютных величин тканевой доступности ДКВ показал, что исследуемое соединение интенсивно распределяется в сильно васкуляризированных тканях органов (почки). В то же время его содержание в умеренно васкуляризированных тканях (мышца, сердце, мозг) – значительно ниже, что указывает на отсутствие эффекта кумуляции препарата в тканях органов.

На факультете фундаментальной медицины МГУ им. М.В. Ломоносова получены новые данные, свидетельствующие о тормозящем действии дигидрокверцетина на развитие апоптоза – программируемой гибели клеток. Основное биологическое значение апоптоза сводится к поддержанию оптимального количества клеток в тканях путем удаления «избыточных» и/или функционально аномальных форм [9]. Известно, что многие продукты радикал-зависимых окислительных реакций могут индуцировать апоптоз. Изучалось действие ДКВ на три стадии образования свободных радикалов в митохондриях клеток печени, приводящие к запуску апоптоза:

1) образование супероксида дыхательной цепью митохондрий;

2) радикалы комплекса цитохрома *C* с кардиолипином в присутствии пероксида водорода или липидов (цепное окисление липидов);

3) перекисное окисление липидов.

Все три радикал-образующие реакции в митохондриях, ответственные за апоптоз, подавляются ДКВ. Наиболее чувствительна реакция цепного окисления липидов. Концентрации ДКВ, вызывающие 50%-ное угнетение радикал-образования, составляли 0,11; 1,3 и 250–300 мкМ для реакций (3), (2), (1) соответственно. Уменьшение хемилюминесценции примерно в 2 раза обеспечивалось ~90 мкМ концентрацией токоферола, ~20 мкМ рутина и всего 2 мкМ дигидрокверцетина, т.е. концентрация последнего была в 45 раз меньше концентрации токоферола. Таким образом, антиапоптический потенциал ДКВ достаточно высок. Эти результаты дают надежду управлять апоптозом, регулируя образование радикалов антиоксидантами, в частности, показавшим наиболее эффективные антиоксидантные свойства дигидрокверцетином.

Список литературы

1. Запромётов М.Н. Фенольные соединения. М.: Наука. 1993. 272 с.
2. Патент РФ №22944919 // Шульц Э.Э., Петрова Т.Н., Комарова Н.И., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. // 2007. БИ №7.
3. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Стильбены коры лиственницы Гмелина // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 83–88.
4. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З. и др.Ресурсосберегающая и экологически безопасная переработка древесины и коры лиственницы // Наука – производству. 2004. Вып. 1. С. 52–58.
5. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27–37.
6. Грищенко Л.А. Металлосодержащие нанокомпозиты на основе арабиногалактана: дисс. канд. хим. наук. Иркутск, 2007. 158 с.
7. Патент РФ №2174403. Способ получения диквертина – нового фитопрепарата широкого терапевтического действия // Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В. // 2001. БИ №28.
8. V. Zherdev, G. Kolyvanov, A. Litvin, A. Sariev, Yu. Kolesnik. Pre-clinical pharmacokinetics of dihydroquercetin. 11 International Congress «PHYTOPHARM 2007», Netherlands. P. 76.
9. Фильченков А.А., Абраненко И.В. Апоптоз в патогенезе заболеваний человека. Киев, 2001. 324 с.

ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОРИГИНАЛЬНЫХ ФИТОПРЕПАРАТОВ

С.М. Адекенов

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

Комплексная переработка растительного сырья как возобновляемого материала является одним из приоритетных подходов при химическом изучении растений в плане получения практически ценных веществ.

В АО «НПЦ «Фитохимия» в течение ряда лет разрабатывается и внедряется в производство комплексный способ химической переработки растительного сырья. Так, эндемичное растение Казахстана полынь гладкая (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.) является источником таких биологически активных соединений, как арглабин; арголид; бонанзин; пектолинаригенин; цирсилинеол; кастицин; лютеолин; 1,8-цинеол; линалоол; терпинеол-4; α-терпинеол; сабинол; цирсилинеол; пектолинаригенин; умбеллиферон; глутамин; триптофан; аргинин; тирозин; пролин; лейцин; глутаминовая кислота; глюкоза; дульцит; рамноза; галловая, протокатеховая, кофейная, салициловая кислоты. Следует отметить, что на основе сесквитерпенового лактона арглабина создан уникальный отечественный противоопухолевый препарат «Арглабин», по ряду характеристик не имеющий аналогов в мире (РК-ЛС-5 №000726; РФ-ЛС-№001578). Другой вид полыни – полынь беловатая (*Artemisia leucodes* Schrenk.) – оказался перспективным источником таких соединений, как камфора; камфен; 1,8-цинеол; аустрицин; леукомизин; ахиллин; гроссмизин; ангидроаустрицин; матрикарин; 5β(H)-аустрицин.

Разнообразный химический состав растений создает определенные трудности при выделении индивидуальных соединений, что требует соответствующей адаптации технологических процессов производства новых препаратов. Нами разработан способ получения эфирных масел из различных видов растений на специализированной установке УЭМ-Э при температурном режиме от 48 до 100 °С и давлении до 0,9 кгс/см^2, позволяющий сохранить в составе извлекаемого продукта ценные биологически активные компоненты.

По результатам проведенных экспериментов, достигнуто существенное повышение выхода сесквитерпенового лактона арглабина – основы нового противоопухолевого препарата – при соблюдении соответствующих условий извлечения эфирного масла из полыни гладкой. Полученное при этом эфирное масло полыни гладкой обладает высокой антимикробной и противотуберкулезной активностью, и на его основе разработан новый фитопрепарат «Эферол» (РК-ЛС-3-№004787). Все это позволило предложить регламент комплексного безотходного способа получения из сырья полыни гладкой эфирного масла и арглабина.

При химическом изучении почек тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) обнаружены такие ценные соединения, как сабинол; гермакрен D; фарнезол; пиностробин, пиноцембрин, тектохризин, хризин, апигенин, кверцетин, мирицетин. На основе биологически активных веществ почек тополя бальзамического разработан фитопрепарат «Тополин», используемый при лечении пародонтоза (РК-ЛС-3-№-009755).

При изучении химического состава солянки холмовой (*Salsola collina* Pall.) установлено, что указанный вид богат такими биологически активными веществами, как трицин, кверцетин, изорамнетин-3-О-β-*D*-глюкопиранозид, рутин, фенолокислоты, аминокислоты, углеводы и липиды. На основе суммарного экстракта солянки холмовой создано гепатопротекторное средство «Салсоколлин», эффективность которого доказана при заболеваниях печени и желчевыводящих путей (РК-ЛС-5-№000625). Потенциальные возможности данного препарата как цитопротекторного и антиоксидантного средства еще до конца не изучены.

Перспективным источником биологически активных веществ является также соссюрея солончаковая (*Saussurea salsa* (Pall.) Spreng.), в надземной части которой установлено содержание таких соединений, как цинаропикрин, цебеллин, 15-дезхлоро-15-гидроксихлорянерин. Последовательное сочетание CO_2-экстракции сырья соссюреи солончаковой со спиртовым извлечением позволило повысить выход целевого вещества – сесквитерпенового лактона цинаропикрина в 2 раза.

Большинство фенольных гликозидов растворимо в воде, низших спиртах, ацетоне, этилацетате; агликоны растворимы в диэтиловом эфире, хлороформе и других неполярных растворителях. Поскольку флавоноиды и полигидроксилированные стероиды довольно близки по полярности, то для их фракционирования применяют дробную жидкость–жидкостную экстракцию, основанную на селективном экстрагировании. Преимуществом данного метода перед хроматографическим разделением является простота аппаратурного исполнения, дешевизна и экспрессность.

Применение дробной жидкость–жидкостной экстракции позволило разработать и успешно апробировать в опытном производстве комплексную химическую переработку сырья надземной части левзеи сафроловидной (*Rhaponticum carthamoides* (Willd) Iljin.) и левзеи серпуховидной (*Rhaponticum serratuloides* (Georgi) Bobr). Данные растения содержат в своем составе полигидроксилированные сесквитерпеновые лактоны, по строению мо-

лекулы близкие цинаропикрину и обладающие выраженной цитостатической, противовирусной, антипротозойной активностями, а также экдистерон, обладающий адаптогенной и анаболической активностью и являющийся основой препарата «Экдифит» (РК-ЛС-3-№000497). В технологии переработки вышеназванного сырья применена экстракция водным этанолом с последующей жидкость-жидкостной экстракцией, последовательно смесью петролейного эфира и этилацетата для отделения сесквитерпеновых лактонов, и изобутанолом – для отделения стероидов и полифенольных соединений. Комбинация методов жидкость-жидкостной экстракции использована также в технологии комплексной переработки сырья серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.) с получением в качестве целевых продуктов экдистерона, макистерона А, витикостерона Е, 25-инокостерона, α-экдизона, лютеолина, апигенина, 3-метилового эфира кемпферола, 3-О-метилового эфира кверцетина.

Наряду с достоинствами жидкостная экстракция имеет ряд недостатков, основным из которых является использование токсичных растворителей, что не соответствует международным стандартам GMP в условиях фармацевтического производства.

Одним из путей в решении данной проблемы является применение метода сверхкритичной флюидной экстракции (СФЭ) биологически активных веществ с использованием сжиженного диоксида углерода. Данный способ экстракции эффективен для выделения ряда компонентов растений, но широкое распространение метода сдерживается недостаточной аппаратурной обеспеченностью.

В НПЦ «Фитохимия» проведены работы по извлечению сесквитерпеновых лактонов методом СФЭ из полыни гладкой и полыни беловатой, в ходе которых установлено, что углекислотная экстракция обеспечивает исчерпывающее извлечение суммы биологически активных веществ гидрофобной природы, с полным отсутствием экстрагента в конечном продукте, и позволяет сохранить нативную структуру молекулы и ее биологическую активность, что открывает широкие перспективы в использовании метода СФЭ в фитохимическом производстве. Также впервые внедрена в производство технология выделения и очистки индивидуальных сесквитерпеновых лактонов арглабина и леукомизина с применением быстрой центробежной распределительной хроматографии в комбинации с препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографией в соответствии с международными требованиями GMP.

Эффективны способы выделения и очистки экстрактивных веществ с использованием ускоренного разделения компонентов экстракта методом жидкостно-жидкостной хроматографии и препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии, преимуществом которых является высокая производительность, полная автоматизация и значительное сокращение продолжительности процесса производства, отсутствие токсичных растворителей, соответствие требованиям GMP. При этом усовершенствованные методы выделения компонентов растительного сырья позволяют получать их в нативном виде, используя избирательные методы экстракции жидким диоксидом углерода и органическими растворителями при щадящем режиме извлечения (низкая температура и давление). Остающиеся после выделения биологически активных веществ очищенные от экстрактивных составляющих отходы переработки (шрот) представляют собой природный биополимер, который является ценным сырьем для получения других природных соединений. Реализация такого подхода позволяет создать экологически безопасное, энергоэкономичное производство, обеспечивающее комплексное использование всей биомассы сырья.

В результате многоаспектного подхода при химическом изучении растительных объектов в лабораториях АО «НПЦ «Фитохимия» из более 500 видов растений выделено и идентифицировано более 1500 соединений, на основе молекул которых синтезированы около 2000 новых соединений. Среди них более 1500 моно- и сесквитерпеноидов эфирных масел, 120 сесквитерпеновых лактонов, более 50 экдистероидов, 25 алкалоидов и 40 флавоноидов.

Разработанные в лабораториях АО «НПЦ «Фитохимия» лабораторные и опытно-промышленные регламенты выделения биологически активных веществ из растительного сырья позволили организовать на Карагандинском фармацевтическом заводе производство таких оригинальных фитопрепаратов, как «Арглабин», «Салсоколлин», «Эферол», «Дарменин», «Атеролид», «Саусалин», «Экдифит» и др.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОЛОЧНО-РАСТИТЕЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ЯКОНА (*POLYMNIA SONCHIFOLIA POEPP. & ENDL.*)

Е.И. Мельникова, Е.В. Богданова, Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Е.С. Рудниченко

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции, 19, Воронеж, 394000 (Россия) E-mail: ekaterina2619@rambler.ru

К одному из приоритетных направлений развития агропромышленного комплекса относится широкое применение инноваций, прогрессивных технических средств и технологий в растениеводстве, животноводстве, на

предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности. При этом для сохранения и укрепления здоровья нации особое значение приобретает полноценное питание с дифференцированной по регионам структурой с учетом природных и экономических условий, национальных традиций, медико-биологических требований.

Нами разработан и запатентован способ получения новой вкусоформирующей добавки-подсластителя путем экстрагирования физиологически ценных компонентов растительного сырья (якона) депротеинизированной творожной сывороткой и последующей биоконверсией полученного молочно-растительного экстракта [1].

Якон *(Polymnia Sonchifolia Poepp. & Endl)* – многолетнее растение, в его корнеплодах содержатся фруктоза, инулин, олигофруктаны, клетчатка, жир, белок, свободные аминокислоты, макро- и микроэлементы. Корнеплоды якона способны накапливать важнейший антиоксидант – селен (до 1,1 мкг/кг).

В качестве экстрагента физиологически ценных нутриентов якона нами предложено применять депротеинизированную творожную сыворотку, полученную методами молекулярно-ситовой фильтрации. Она характеризуется более высокой биологической и коллоидной стабильностью в сравнении с исходной творожной сывороткой, присутствием лактозы – активного редуцирующего сахара со слабыми кислотными свойствами и повышенной химической активностью. Активная кислотность сыворотки не требует дополнительного расхода пищевых кислот, повышает эффективность экстрагирования и растворяет такие вкусоароматические соединения, как полисахариды, пигменты, дубильные вещества, циклические спирты, антиоксиданты, микроэлементы и витамины. Кроме того, способность лактозы к сорбции осмофорических компонентов якона позволяет маскировать специфический сывороточный запах.

С применением метода центрального композиционного ротатабельного униформ-планирования установлены оптимальные параметры процесса экстрагирования пищевых компонентов якона: температура 60 °С, продолжительность процесса 60 мин, соотношение объемов твердой и жидкой фаз 1 : 6, pH экстрагента 4,4, степень измельчения клубней 2 мм.

Изучен химический состав, физико-химические и органолептические свойства полученного молочно-растительного экстракта, исследование проводили в соответствии со схемой:



Содержание инулина определяли по адаптированному методу Бертрана, основу которого составляет способность оптически активных углеводов гидролизоваться в кислой среде с образованием исходных моносахаридов. Они, в свою очередь, окисляются под действием мягких окислителей (реактив Фелинга) до одноосновных альдоновых кислот, восстанавливающих Cu^{2+} до Cu^{+}. Предварительно находили содержание всех сахаров по известной методике [2], затем олиго- и полисахариды подвергали кислотному гидролизу действием 10%-ной HCl на кипящей водяной бане в течение 40 мин, затем повторно определяли содержание сахаров по методу Бертрана. Массовую долю инулина в экстракте находили по разности содержания сахаров до и после гидролиза.

Углеводный состав экстракта пищевых компонентов из клубней якона представлен инулином, фруктозой, глюкозой, а также лактозой (табл.).

Эти углеводы участвуют в обмене веществ без инсулина, что нормализует уровень глюкозы в крови. Наряду с энергетическими функциями лактоза является структурным углеводом, способствует всасыванию в организм кальция, магния, марганца, является источником галактозы, участвующей в формировании галактоцереброзидов – структурных компонентов центральной нервной системы и сетчатки глаза. При умеренном поступлении в толстую кишку лактоза стимулирует рост бифидобактерий, вследствие образования при ее расщеплении молочной и уксусной кислот снижает pH кишечного содержимого и ингибирует рост патогенной микрофлоры. Молочный сахар снижает риск развития кариеса и ожирения.

Определяли аминокислоты в депротеинизированной творожной сыворотке и экстракте из клубней якона методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105». Установлено, что при экстрагировании происходит обогащение депротеинизированной творожной сыворотки аминокислотами, в том числе незаменимыми – главным критерием биологической ценности продукта (табл.).

Содержание основных пищевых нутриентов в молочно-растительном экстракте якона по сравнению с депротеинизированной творожной сывороткой

Наименование нутриента	Депротеинизированная творожная сыворотка	Молочно-растительный экстракт якона
Аминокислоты, в т.ч.:		
Аргинин	0,0087	0,0092
Лизин	0,0044	0,0065
Тирозин	0,0012	0,0046
Фенилаланин	0,0027	0,0036
Гистидин	0,0028	0,0051
Лейцин	0,0043	0,0068
Изолейцин	0,0043	0,0068
Метионин	0,0018	0,0032
Валин	0,0034	0,0042
Пролин	0,0088	0,0094
Треонин	0,0042	0,0060
Серин	0,0037	0,0051
Аланин	0,0033	0,0041
Глицин	0,0018	0,0031
Цистин	–	0,0016
Глутаминовая кислота	0,0034	0,0039
Аспарагиновая кислота	0,0032	0,0041
Кальций	0,10	0,16
Фосфор	0,05	0,08
Витамин B_1	0,27	0,000029
Витамин B_2	1,46	0,00015
Витамин Е	1,7	0,00021
Олигосахара (глюкоза, фруктоза, лактоза), мг/100 г	–	218,3
Инулин, %	–	11,02
Антиоксидантная активность в пересчете на дигидрат кверцетина, мг/дм^3	5,67	122

Кальций и фосфор в молочно-растительном экстракте определяли по ГОСТ 26570 и ГОСТ 26657 соответственно. Витаминный состав экстракта и экстрагента анализировали по стандартным методикам (ГОСТ Р 50929–96 и ГОСТ Р 50928–96). Модифицированная форма творожной сыворотки характеризуется богатым набором макро-, микроэлементов и витаминов.

Амперометрическим методом на приборе «Цвет Яуза-01-АА» установлена высокая антиоксидантная активность экстракта якона, обусловленная содержанием биофлавоноидов, катехинов, витаминов С и Е, селена.

Применение ультрафильтратат в качестве экстрагента позволяет объединить ценные свойства творожной сыворотки и дефицитные компоненты, входящие в состав клубней якона. Все нутриенты, содержащиеся в молочно-растительном экстракте якона, в соответствии с ГОСТ Р 52349-2005 относятся к функциональным, что позволяет рекомендовать его как добавку-подсластитель в производстве пищевых продуктов, в частности, при производстве безалкогольных напитков, мороженого и желе.

Список литературы

1. Решение о выдаче патента РФ. № 2007134140/13 (037297); заявл. 05.07.07, от 09.09.08. Способ получения молочно-растительного экстракта из клубней якона / Мельникова Е.И., Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Рудниченко Е.С., Корнеева М.М., Колесникова Е.О., Богданова Е.В.
10. Государственный стандарт Российской Федерации. Определение массовой доли углеводов в молочных продуктах. ГОСТ 3628–78.

СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В СМЕСЯХ ЭКСТРАКТОВ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ

В.М. Мисин, Н.Н. Сажина, А.Ю. Завьялов

Институт биохимической физики им Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 (Россия)
E-mail: misin@sky.chph.ras.ru

В настоящее время большое внимание уделяется изучению содержания антиоксидантов (АО) в лекарственных растениях, пищевых продуктах, напитках, БАДах и т.д. Научно обоснована связь между ростом содержания

свободных радикалов в организме человека и возникновением опасных заболеваний. АО относятся к классу биологически активных веществ, которые связывают излишние свободные радикалы, препятствуют ускоренному окислению липидов и образованию нежелательных продуктов окисления. Поэтому измерение содержания АО в различных продуктах питания и лекарственных травах представляет несомненный практический интерес.

Лекарственные растения содержат сложный комплекс химических соединений, оказывающих различное и многостороннее действие на организм человека. Значительное количество природных АО фенольного типа, содержащихся в лекарственных травах, образуется вследствие метаболизма растений [1]. Такие соединения являются эффективными ингибиторами цепных свободно-радикальных процессов, происходящих в жидкой фазе. В литературе имеются разнообразные публикации, посвященные исследованию различными методами содержания и активности фенольных антиоксидантов в лекарственных травах, например [2, 3]. Однако эти методы достаточно сложны и трудоемки, а полученные по разным методикам результаты плохо сопоставимы между собой. Публикации, посвященные исследованию суммарного содержания фенольных АО в смесях экстрактов трав, вообще отсутствуют. Подобные исследования могли бы обнаружить и оценить возможное влияние природных фенолов из разных экстрактов друг на друга, так как известно, что АО фенольного типа могут проявлять эффекты синергизма и антагонизма [4], усиливая или ослабляя тем самым свое действие.

Целью настоящей работы является определение суммарного содержания АО фенольного типа в смесях экстрактов некоторых распространенных лекарственных растений с помощью амперометрического метода для обнаружения возможного взаимного влияния компонентов экстрактов растений друг на друга. Предварительно было измерено суммарное содержание фенолов в индивидуальных экстрактах этих растений.

Известно, что природные фенолы не являются достаточно стабильными соединениями. Поэтому использование амперометрического метода [5, 6] позволило оперативно сравнить суммарное содержание фенольных соединений в свежеприготовленных экстрактах растений и в их смесях. Другие, достаточно широко применяемые методы измерений, мало пригодны для таких целей, так как трудоемки и не оперативны. За время подготовки и хранения образцов, а также за время проведения измерений могут появляться значительные ошибки, связанные с нестабильностью природных фенолов, в частности с их окислением.

Объектами исследования являлись водные экстракты следующих широко распространенных лекарственных трав: зверобоя (*Hypericum perforatum L.*), мяты (*Mentha piperita L.*), мелиссы (*Melissa officinalis L.*), ромашки (*Matrikaria regulita L.*) и тысячелистника (*Achillea millefolium L.*), собранных в 2007 г. в Западнодвинском районе Тверской области. Для проведения исследований высушенные травы измельчали в ступке до размера частиц 1–2 мм. Далее были приготовлены водные экстракты этих трав. Для этого 1 г каждой из трав заливали 100 мл дистиллированной воды с температурой 95 °С. После экстрагирования трав в течение 30 мин (без термостатирования) экстракты тщательно отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» и при необходимости разбавляли при проведении измерений. Для определения суммарного содержания фенольных АО в бинарных смесях экстрактов парные экстракты перемешивали в течение 5 мин в соотношении 1 : 1. В работе использовали оперативный амперометрический метод определения суммарного содержания АО фенольного типа в исследуемых образцах, который реализован в приборе «Цвет Яуза-01-АА» разработки НПО «Химавтоматика» [5, 6]. Сущность данного метода заключается в измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого вещества (или смеси веществ) на поверхности рабочего электрода при определенном потенциале. При этом потенциале происходит окисление только ОН-групп природных антиоксидантов фенольного типа. Полученный сигнал сравнивался с сигналом стандарта-антиоксиданта кверцетина с известной концентрацией, измеренного в тех же условиях. Погрешность измерения (относительное среднеквадратичное отклонение) суммарного содержания фенолов составила не более 5% [6]. Метод не требует использования модельной реакции, а время измерения одного образца составляет 10–15 мин при наличии градуировки.

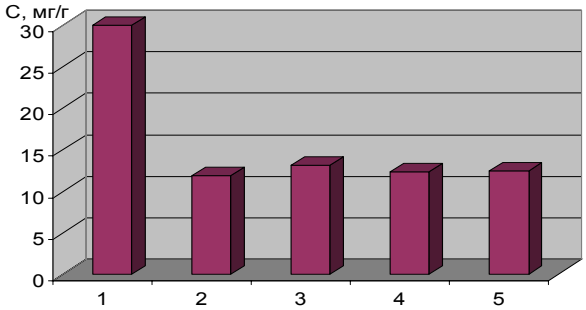


Рис. 1. Суммарное содержание фенолов С в экстрактах трав: 1 – зверобой, 2 – мята, 3 – мелисса, 4 – ромашка, 5 – тысячелистник

На рисунке 1 приведена диаграмма, показывающая суммарное содержание АО фенольного типа *С* в экстрактах указанных трав. Как видно из рисунка, оно достигает наибольшего значения для экстракта зверобоя. И это не случайно, так как зверобой содержит большое количество биологически активных веществ, в том числе кверцетин, рутин и другие флавоноиды, аскорбиновую и никотиновую кислоты.

На рисунке 2 приведена диаграмма, построенная по результатам измерения суммарного содержания

фенолов в 10 комбинациях смесей экстрактов этих трав (левые столбики). Правые столбики – значения содержания фенолов *C*, вычисленные из условия аддитивности содержания фенолов в отдельных парах экстрактов (значения взяты из рис. 1). Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что в некоторых бинарных смесях экстрактов трав наблюдается отклонение экспериментально полученных значений суммарного содержания фенолов от вычисленных значений как в сторону увеличения измеренных значений (12–15% в смесях 9 и 10), так и в сторону уменьшения (10–20% в смесях 1, 6–8). Величины отклонений превышают ошибку эксперимента (5%) [6].

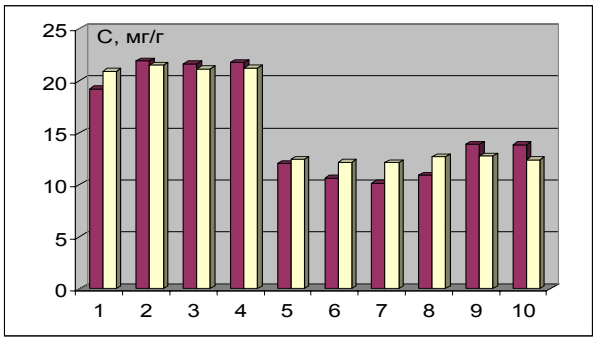


Рис. 2. Суммарное содержание фенолов *C* в 10 бинарных смесях водных экстрактов трав: левый столбик – измеренное значение в указанных смесях, правый – вычисленное значение из условия аддитивности содержания АО в парах экстрактов; 1 – зверобой + мята; 2 – зверобой + мелисса; 3 – зверобой + ромашка; 4 – зверобой + тысячелистник; 5 – мята + мелисса; 6 – мята + тысячелистник; 7 – мята + ромашка; 8 – мелисса + ромашка; 9 – мелисса + тысячелистник; 10 – ромашка + тысячелистник

По-видимому, в смесях этих экстрактов происходят сложные химические превращения, приводящие к появлению других, более (менее) активных фенольных соединений или комплексов, которые увеличивают (уменьшают) общую окисляемость на аноде амперометрического детектора (величину выходного сигнала), т.е. повышают (понижают) «эффективное» содержание фенолов. Возможно, что повышение эффективности смеси достигается также за счет регенерации радикалов активных фенолов менее активными фенолами или другими составляющими смеси (например, аскорбиновой кислотой). Такие процессы известны как разновидности химического синергизма и антагонизма [4]. А, возможно, эти результаты объясняются неустойчивостью во времени природных фенолов, которые, как известно, достаточно быстро окисляются на воздухе. Объяснение наблюдаемого отклонения от аддитивности требует проведения дополнительного исследования экстрактов методами хроматографии с учетом устойчивости экстрагируемых компонентов во времени.

Список литературы

1. Dillard C.J., German J.B. Phytochemicals: nutraceuticals and human health // J. Sci. Food Agric. 2000. V. 80. P. 1744–1756.
2. Proestos C., Chorianopoulos N., Nychas G.-J. E., Komaitis M. RP-HPLC analysis of the phenolic compounds of plant extracts. Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity // J. Agric. Food Chem. 2005. V.53. №4. P. 1190–1195.
3. Katalinic V., Vilos M., Kulisic T., Jukic M. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols // Food Chem. 2006. V. 94. №4. P. 550–557.
4. Карпухина Г.В., Эмануэль Н.М. Классификация синергических смесей антиоксидантов и механизмов синергизма // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1163–1167.
5. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И., Пахомов В.П. Экспрессный электрохимический метод определения антиоксидантной активности пищевых продуктов // Пиво и воды. 2004. №6. С. 44–46.
6. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 2. С. 130–135.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Ж. Назарова[2], А.С. Зейнульдина[2], А.Т. Казбекова[2], Б.И. Тулеуов[1], С.М. Адекенов[1], Т.С. Сейтембетов[2]

[1]АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

[2]АО «Медицинский университет «Астана», Астана (Республика Казахстан)

В настоящее время в Казахстане, как и в других странах, отмечается тенденция повышения интереса к потреблению пищевых продуктов и лечебно-профилактических препаратов на основе экологически безопасного растительного сырья. В этом плане природные фенольные соединения рассматриваются как потенциальный источник антиоксидантных, гепато- и радиопротекторных средств.

Значительную роль флавоноидов в метаболизме растительной клетки связывают с их способностью образовывать прочные хелатные комплексы с различными ионами металлов, взаимодействовать со свободными радикалами, участвовать в транспорте электронов, связываться с различными ферментами, изменяя их активность [1].

Флавоноиды могут встраиваться в клеточные мембраны, где подавляют образование первичных и вторичных продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) [2]. Как известно, многие патологические состояния организма в той или иной степени тесно связаны с процессами ПОЛ.

Нами проведены исследования сравнительного изучения влияния индивидуальных соединений рутина, кверцетина, пиностробина, мирицетина, тектохризина и фитопрепаратов на основе топинамбура, боярышника кроваво-красного (*Grataegus Sanguinea Pall.*), солянки холмовой (*Salsola collina Pall.*) и серпухи венценосной (*Serratula coronata L.*) на динамику перекисного окисления липидов при острой гипоксии у лабораторных крыс [3].

Состояние ПОЛ определено по содержанию малонового диальдегида (МДА) и динамике фосфолипидов сыворотки крови и органов (мозг, печень, почки) лабораторных крыс. Антиоксидантную активность оценивали по изменению активности каталазы в сыворотке крови, а также по ингибированию перекисного окисления липосом в присутствии экзогенных веществ. В качестве сравнения применен синтетический антиоксидант ионол.

Следует отметить, что изменения активности каталазы адекватны антиоксидантному эффекту исследованных препаратов. В ряду полифенольных соединений более выраженную антиоксидантную активность проявил кверцетин, что может быть объяснено большим числом ОН-групп по сравнению с рутином и другими соединениями.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности поиска новых высокоэффективных фитопрепаратов с антиоксидантным свойством на основе относительно доступного растительного сырья Казахстана.

Список литературы

1. Gabor M., Srent-Gyorgyl A. The anti-inflammatory action of flavonoids. Budapest Akademia Kiado, 1972.
2. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск, 1990. 327 с.
3. Методическое пособие по изучению перекисного окисления липидов и системы антиоксидантной защиты организма у животных / под ред. В.С. Бузлама. Воронеж, 1997. С. 14–16.

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ЭФИРНЫМИ МАСЛАМИ ГВОЗДИКИ, КАРДАМОНА, МУСКАТНОГО ОРЕХА, МАЦИСА, ЛИСТЬЕВ КОРИЦЫ И ЛАВРА

Т.А. Мишарина, М.Б. Теренина, Н.И. Крикунова

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 (Россия)
E-mail: tmish@rambler.ru

В качестве защиты от инфекций и паразитов, а также в ответ на стрессовые ситуации в растениях синтезируются низкомолекулярные летучие терпеноиды, смесь которых называют эфирными маслами. Эфирные масла многих растений обладают интенсивным и приятным ароматом, а также биологической активностью, в том числе антиоксидантной [1–5]. Изучение индивидуальных компонентов различных эфирных масел показало, что антирадикальной и антиоксидантной (АОА) активностью обладают замещенные фенолы, а также многие терпены [6–7]. Как правило, АОА эфирных масел выше, чем индивидуальных компонентов, содержащихся в маслах, что указывает на наличие синергетических эффектов за счет сложного многокомпонентного состава масел [8–10].

Для оценки антиоксидантных свойств веществ используют большое число различных методов. В основе одного из простых и информативных методов лежит ингибирование автоокисления низшего альдегида, например, гексаналя, в присутствии антиоксидантов [4, 5, 10, 11]. Этот метод был успешно использован для оценки и сравнения АО свойств ряда эфирных масел [10–14].

Цель работы – изучение и сравнение антиоксидантных свойств 6 эфирных масел в модельной системе автоокисления 2-гексеналя, оценка влияния состава эфирных масел на их антиоксидантную активность и на стабильность компонентов масел.

Исследовали свежие образцы эфирных масел почек гвоздики (*Caryophyllus aromaticus* L.), сухих листьев корицы (*Cinnamomum zeylanicum* Bl.), кардамона (*Elettaria cardamomum* L.), лавра *(Laurus nobilis* L.), мускатного ореха (*Myristica fragrans* Houtt.) и мациса (оболочки мускатного ореха *Myristica fragrans* Houtt.) (компания «Plant Lipids Ltd.», Индия). В 200 мл *н*-гексана растворяли 600 мкл *транс*-2-гексеналя (3 мкл/мл) и 400 мкл *н*-ундекана (2 мкл/мл), который служил внутренним стандартом. Аликвоты раствора по 3 мл помещали в стеклянные пробирки и добавляли по 10 мкл (3,33 мкл/мл), 50 мкл (16,5 мкл/мл) или 210 мкл (70 мкл/мл) эфирных масел. В контрольный образец масло не добавляли. Образцы в закрытых пробками пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 60 суток. Количественное содержание 2-гексеналя и компонентов эфирных масел в пробирках определяли методом капиллярной газовой хроматографии через каждые 10–12 суток с начала хранения. Газохроматографический анализ (ГЖХ) проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» (Россия) на капил-

лярной колонке SPB-1 (50 м × 0,32 мм, слой фазы 0,25 мкм) при программировании температуры колонки от 60 до 250 °С со скоростью 8 °С/мин. Количественное содержание 2-гексеналя и компонентов эфирных масел рассчитывали по отношению площадей пиков, соответствующих веществам и внутреннему стандарту. Степень окисления 2-гексеналя и компонентов эфирных масел (%) определяли по отношению к их содержанию в исходных образцах.

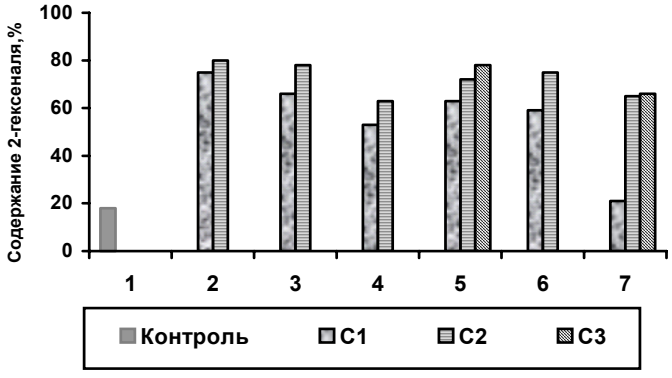
Масла, выбранные нами, содержали ряд общих компонентов, в том числе производные фенола, но различались по их составу. Применение метода капиллярной ГЖХ дало возможность оценить изменения в содержании каждого компонента масла в модельных системах, а также определить продукты окисления основных компонентов. Более того, сравнение состава масел и скоростей окисления отдельных компонентов позволило нам найти некоторые закономерности, позволяющие прогнозировать и регулировать состав масел для получения стабильных композиций. Этот вопрос крайне важен, так как эфирные масла широко используются в промышленности и медицине.

В качестве критерия для оценки антиоксидантных свойств эфирных масел выбрано количество 2-гексеналя, оставшегося не окисленным через 40 суток по отношению к исходному количеству (в %). На рисунке приведены полученные величины относительной АОА изученных эфирных масел. Видно, что для всех масел увеличение активности не было пропорционально росту концентрации эфирного масла. Системы с минимальным содержанием масел листа корицы, лавра, мациса и мускатного ореха (3,3 мг/мл) имели достаточно высокую АОА – более 60%. Увеличение содержания этих масел в 5 раз сопровождалось увеличением АОА на 10–20%. Увеличение АОА с 21% до 45 и 66% с увеличением концентрации масла в 5 и 4 раза найдено только для масла кардамона (рис.).

Ингибирование окисления 2-гексеналя эфирным маслом гвоздики слабо зависело от его концентрации и составляло 75–78%. Эфирное масло листьев корицы сохраняло 2-гексеналя на 66–78%. Это масло отличалось от масла гвоздики более богатым составом. В нем присутствовало около 10% монотерпеновых углеводородов и спиртов, коричный альдегид, циннамилацетат. Содержание основного компонента эвгенола было меньше на 5%, чем в масле гвоздики. АОА и стабильность состава обоих масел была высокой. В гексановом растворе оба масла за 60 суток практически не изменили свой состав, не найдено окисления даже терпеновых углеводородов.

АОА эфирного масла мускатного ореха была ниже, чем мациса, она увеличивалась до 69 и 78% с увеличением концентрации масел. Оба масла имели близкий состав, основными компонентами в них были монотерпеновые углеводороды и 4-терпинеол. Аромат этих пряностей обеспечивали фенольные производные – сафрол, миристицин и элемицин, их содержание составляло от 0,9 до 2,6%. Эти же соединения вместе с терпеновыми углеводородами отвечали за АОА масел. При автоокислении масел в гексановом растворе за 40 суток в 3–4 раза уменьшалось содержание только α- и γ-терпиненов и увеличивалось содержание продукта их окисления *p*-цимена.

Эфирные масла лавра и кардамона имели близкий состав основных компонентов, но масло лавра ингибировало окисление 2-гексеналя в 1,5 раза эффективнее, чем масло кардамона. Эфирное масло лавра было стабильным в процессе окисления. Степень окисления компонентов масла кардамона зависела от его концентрации в гексановом растворе. Так, при концентрации 3,3 мг/мл масло существенно изменяло состав, количество сабинена уменьшалось в 5 раз, терпинилацетата в 2 раза, полностью окислялись α- и γ-терпинены. В более концентрированных растворах полному окислению подвергались только α- и γ-терпинены. Причиной различий в поведении эфирных масел лавра и кардамона, вероятно, являлось то, что масло лавра содержало около 2% метилэвгенола, который обладает сильными антиоксидантными свойствами. Благодаря его наличию масло лавра имело высокую АОА и было устойчиво к окислению. Действительно, добавление к эфирному маслу кардамона даже 0,5% масла гвоздики, содержавшего около 80% эвгенола, значительно увеличивало устойчивость всех компонентов к окислению по сравнению с индивидуальным маслом кардамона.



Содержание 2-гексеналя через 40 суток автоокисления в модельных системах, содержащих эфирные масла: 1 – контроль, 2 – гвоздика, 3 – лист корицы, 4 – мускатный орех, 5 – мацис, 6 – лавр, 7 – кардамон. Концентрация эфирных масел (мг/мл): С1 – 3,3, С2 – 16,5, С3 – 70

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что эфирные масла, содержащие производные фенола даже в небольших количествах, являются эффективными природными антиоксидантами, способными конкурировать с синтетическими. Они способны существенно ингибировать окисление лабильных ненасыщенных альдегидов в модельных системах.

Список литературы

1. Madsen L.H., Nielsen B.R., Bertelsen G. // Food Chem. 1996. V. 57. P. 331–337.
2. Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability / Ed. R.G. Berger. New York: Springer Verlag. 2007. P. 43–116.
3. Bauer K., Garbe D., Surburg H. // Common Fragrance and Flavor Materials. Weinheim: VCH Verlag, 1990. 218 p.
4. Lee K.G., Shibamoto T. // Food Chem. 2001. V.74. P. 443–448.
5. Lee K.W., Kim Y.J., Kim D.-O., Lee H.J., Lee C.Y. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 22. P. 6516–6520.
6. Ruberto G., Baratta M. // Food Chem. 2002. V. 69. P. 167–174.
7. Foti M.C., Ingold K.U. // J. Agric. Food Chem. 2003.V. 51. №9. P. 2758–2765.
8. Singh G., Marimuthu R., Heluani C.S. // J. Food Sci. 2005. V. 70. №3. P. 141–144.
9. Agnanient H., Makani T., Akagah A., Menut C., Bessiere J.M. // Flavour Fragrance J. 2002. V. 20. №1. P. 34–37.
10. Lee K.G., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. №15. P. 4947–4952.
11. Yanagimoto K., Ochi H., Lee K.G., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. №25. P. 7396–7401.
12. Bozin B., Milica-Dukic N., Simin N., Anachov G. // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. №5. P. 1822–1828.
13. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. // Прикл. биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. №6. С. 693–702.
14. Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. // Прикл. биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №4. С. 482–486.

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ЭФИРНЫМИ МАСЛАМИ ЧЕСНОКА, ИМБИРЯ, МАЙОРАНА, ТМИНА, ФЕНХЕЛЯ, МОЖЖЕВЕЛЬНИКА, ЧЕРНОГО И БЕЛОГО ПЕРЦА

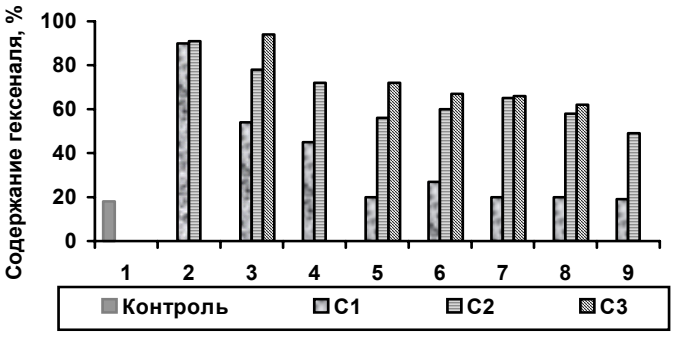
Т.А. Мишарина, М.Б. Теренина, Н.И. Крикунова

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 (Россия)
E-mail: tmish@rambler.ru

Известно, что эфирные масла являются сложной смесью органических веществ с различными функциональными группами, в основном моно- и сесквитерпеноидами. Состав эфирных масел определяет их органолептические свойства и биологическую активность, в том числе антиоксидантную [1–3]. Показано, что антиоксидантные свойства эфирных масел обеспечивают производные фенола. Однако при изучении индивидуальных компонентов найдено, что антирадикальной и антиоксидантной (АОА) активностью обладают многие терпены, при этом циклические монотерпеновые углеводороды с двумя двойными связями по активности сопоставимы с фенолами и α-токоферолом [4–6]. Так, α-терпинен, γ-терпинен, сесквитерпеновые углеводороды, в том числе кариофиллен, ингибировали окисление метиллинолеата [7, 8]. Сабинен, α-терпинен, γ-терпинен и α-терпинолен являются активными донорами водорода по отношению к 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилрадикалу, который используют для оценки антирадикальной активности [5, 9]. Антирадикальной активностью обладают цитронеллаль, нераль и гераниаль [5, 9, 10], входящие в состав многих эфирных масел.

Цель работы – изучение и сравнение антиоксидантных свойств 8 эфирных масел, не содержащих фенольных производных, в модельной системе автоокисления 2-гексеналя, оценка влияния состава эфирных масел на их АОА и стабильность состава.

Исследовали свежие образцы эфирных масел: плодов черного и белого перца (*Piper nigrum* L.), можжевельника (*Juniperus communis* L.), семян фенхеля (*Foeniculum vulgare* Mill., var. *dulce* Thelling), тмина (*Carvum carvi* L.), майорана (*Origanum majorana* L.), имбиря (*Zingiber officinale* L.) и чеснока (*Allium sativum* L). В 200 мл *н*-гексана растворяли 600 мкл *транс*-2-гексеналя (3 мкл/мл) и 400 мкл *н*-ундекана (2 мкл/мл), который служил внутренним стандартом. Аликвоты раствора по 3 мл помещали в стеклянные пробирки и добавляли по 10 мкл (3,33 мкл/мл), 50 мкл (16,5 мкл/мл) или 210 мкл (70 мкл/мл) эфирных масел. В контрольный образец масло не добавляли. Образцы в закрытых пробками пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 40 суток. Количественное содержание 2-гексеналя и компонентов эфирных масел в пробирках определяли мето-



Содержание 2-гексеналя в модельных системах через 40 суток автоокисления в присутствии эфирных масел: 1 – контроль (2-гексеналь), 2 – чеснок, 3 – имбирь, 4 – майоран, 5 – тмин, 6 – фенхель, 7 – можжевельник, 8 – черный перец, 9 – белый перец. Концентрация эфирных масел (мг/мл): С1 – 3,3, С2 – 16,5, С3 – 70

дом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) через каждые 10–12 суток с начала хранения. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» (Россия) на капиллярной колонке SPB-1 (50 м × 0,32 мм, слой фазы 0,25 мкм) при программировании температуры колонки от 60 до 250 °С со скоростью 8 °С/мин. Количественное содержание 2-гексеналя и компонентов эфирных масел рассчитывали по отношению площадей пиков, соответствующих веществам и внутреннему стандарту. Степень окисления 2-гексеналя и компонентов эфирных масел (%) определяли по отношению к их содержанию в исходных образцах.

В качестве критерия для оценки АОА эфирных масел использовали количество 2-гексеналя, оставшегося не окисленным через 40 суток по отношению к его исходному количеству (в %, рис.). Для всех масел, за исключением масла чеснока, найдено увеличение их АОА с увеличением концентрации масла. Эфирные масла тмина, фенхеля, можжевельника, черного и белого перца при их концентрации 3,3 мг/мл не ингибировали окисление гексеналя, но при концентрации 16,5 мг/мл их АОА составляла 58–76% (рис.). Дальнейшее увеличение концентрации эфирных масел до 70 мг/мл либо не изменяло АОА, например для эфирного масла можжевельника, либо приводило к ее увеличению на 7–15%. В отличие от эфирных масел, содержащих производные фенола, для этой серии масел найдена существенная зависимость их АОА от концентрации.

Самой высокой активностью (90%), не зависящей от концентрации, обладало эфирное масло чеснока. Состав эфирного масла в течение 40 суток изменялся, концентрация дисульфидов увеличивалась, а три- и тетрасульфидов уменьшалась, т.е. происходило диспропорционирование.

Очень высокой активностью (до 94%) обладало эфирное масло имбиря. Это масло не содержало производных фенола, но его АОА была такой же высокой, как у масла гвоздики.

Основные компоненты этого масла – сесквитерпеновые углеводороды, окислялись при хранении масла. Быстрее других окислялся зингиберен, при этом скорость его окисления уменьшалась с увеличением концентрации масла в модельной системе. Из продуктов окисления мы обнаружили только один – α-куркумен, который входит в состав масла имбиря и является ароматическим продуктом окисления зингиберена, его содержание увеличивалось по мере уменьшения содержания зингиберена.

В эфирном масле сладкого майорана (АОА 72%) значительному окислению подвергались моно- и сесквитерпеновые углеводороды, увеличивалось содержание продукта окисления терпиненов – *p*-цимена. Значительное влияние концентрации на АОА и стабильность состава найдено для эфирных масел черного перца, белого перца и ягод можжевельника. В разбавленных растворах за 40 суток окислялись практически все компоненты этих эфирных масел. В растворах с концентрацией 16,5 мг/мл эфирного масла содержание α- и γ-терпиненов уменьшалось в 5–6 раз, а β-кариофиллена в 2,5–3 раза, при этом окисление кариофиллена начиналось после окисления большей части α- и γ-терпиненов. Продукты окисления – *p*-цимен и кариофиллен оксид, поэтому содержание α- и γ-терпиненов и кариофиллен оксида может служить индикатором в оценке степени свежести и качества эфирного масла черного и белого перца.

С увеличением в 3 раза концентрации эфирных масел фенхеля и тмина в гексановом растворе их АОА также увеличивалась в 2,7–3 раза и достигала 60% для фенхеля и 56% для тмина. В растворе с концентрацией масел 70 мг/мл АОА составляла 71 и 67% соответственно (рис.). В разбавленном растворе масла фенхеля за 40 суток *транс*-анетол полностью окислялся в анисовый альдегид, с увеличением концентрации степень его окисления уменьшалась и составляла 46–50%. Аналогичное окисление анетола в анисовый альдегид было найдено при изучении стабильности индивидуального масла фенхеля на свету и без доступа света [11]. В масле тмина нестабилен был лимонен. В разбавленном растворе через 40 суток его осталось только 6%, карвона – 51%, в более концентрированных растворах лимонен сохранялся на 78–82%, а карвон – на 94–95%. Было показано, что в смеси масел фенхеля, лавра и кориандра окисление всех компонентов, в том числе лимонена и анетола, не происходило, и эта смесь оставалась стабильной в течение 12 месяцев [11].

Таким образом, проведенное нами исследование, а также литературные данные свидетельствуют о том, что эфирные масла являются эффективными природными антиоксидантами. Антиоксидантные свойства эфирных масел, состоящих из моно- и сесквитерпеновых углеводородов, кетонов, сложных эфиров и спиртов, определяются содержанием в них α- и γ-терпиненов, а также их сесквитерпеновых аналогов. Для таких эфирных масел найдено значительное влияние концентрации на антиоксидантные свойства и стабильность их состава.

Список литературы

1. Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability / Ed. R.G. Berger. New. York: Springer Verlag. 2007. P. 43–116.
2. Dorman H.J.D., Figueiredo A.C., Barroso J.G., Deans S.G. // Flavour and Fragrances J. 2000. V. 15. № 1. P. 12–15.
3. Lee K.W., Kim Y.J., Kim D.-O., Lee H.J., Lee C.Y. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 22. P. 6516–6520.
4. Bowry V.W., Ingold K.U. // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. № 1. P. 27–34.
5. Ruberto G., Baratta M. // Food Chem. 2002. V. 69. P. 167–174.
6. Foti M.C., Ingold K.U. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 9. P. 2758–2765.
7. Ruberto G., Baratta M.T., Deans S.G., Dorman H.J.D. // Planta Med. 2000. V.66. № 3. P. 687–690.

8. El-Ghorab AH, Mansour AF, El-Massry KF. // Flavour Fragrance J. 2004. V. 19. № 3. P. 54–58.
9. Wei A., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55. № 5. P. 1737–1742.
10. Minica-Dukic N., Bozin B., Sokovic M., Simin N. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. № 7. P. 24.5–24.89.
11. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. // Прикл. биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. № 6. С. 693–702.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ АНТРАХИНОНОВ И ИХ БИОАКТИВНОСТЬ

Р.А. Музычкина

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай Батыра, 95А, Алматы, 050012 (Республика Казахстан) E-mail: rmuz@webmail.kz

К настоящему времени имеется достаточно данных, позволяющих утверждать, что фенольные соединения, в том числе оксиантрахиноны, выполняют активные физиологические функции в организме, как человека, так и растений, легко окисляясь или восстанавливаясь, и тем самым участвуют в обмене веществ, в процессах дыхания, деления клеток, снижают скорость размножения вирусов и бактерий, являются субстратами для ферментов.

Димерные формы антрахинонов действуют как фотосенсибилизаторы, усиливают действие света при кормлении животных листьями зверобоев, в зависимости от дозы они усиливают или снимают пигментацию кожи.

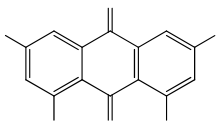
Катехины, лейкосоединения, антрахиноны и их гликозиды тормозят рост опухолей животных более чем на 80%, усиливают противоопухолевый эффект рентгеновских лучей, вдвое и более увеличивая продолжительность жизни облученных животных.

Растительные комплексы на основе флавоноидов, антрахинонов и дубильных веществ применяют при лечении язвенной болезни, для нормализации функции печени, почек при разрушении камней в указанных органах.

Растения могут быть сырьем не только для создания лекарственных препаратов, но и пищевых красителей, эфирных масел и ароматизаторов, витаминов, пектинов, белков, полисахаридов, дубильных веществ, алкалоидов и т.д., и сфера возможного использования растительного сырья, особенно самовозобновляемого дикорастущего, непрерывно расширяется.

Не менее интересным направлением исследований является химическая модификация структур природных полифенолов для целенаправленного изменения активности и выявления ее взаимосвязи со структурами полифенолов.

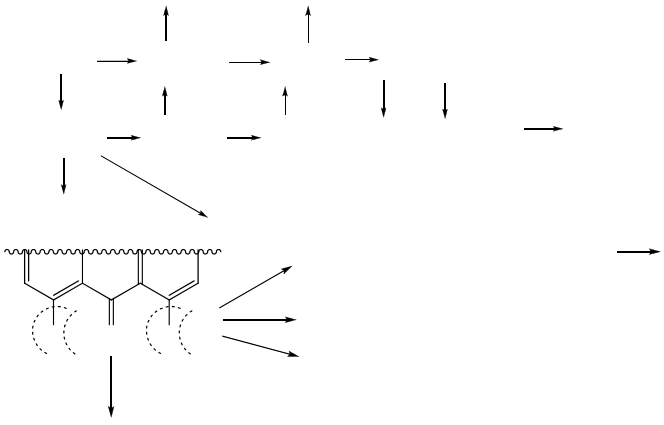
И, поскольку природные полифенолы изначально являются БАВ, модификация – это путь к созданию новых БАВ с новыми свойствами.



Наиболее распространенными антрахинонами растений являются их гликозидированные, пренилированные и димерные формы с С–О–С и С–С-типами связей.

В 23 казахстанских видах щавелей сумма антрахинонов составляет от 1,89 до 6,68% при содержании в ней хризофанола до 85%.

Нами осуществлены следующие пути трансформации по структурным фрагментам:



Структуры всех полученных соединений доказаны комплексом спектральных данных.

Каталитическое восстановление C=O групп привело к созданию антидерматического препарата Рамон широкого спектра действия, разрешенного к медицинскому применению в России, а затем в Казахстане, включенному в Государственные реестры этих государств.

Технология его получения адаптирована к условиям АО «Химфарм» (г. Шымкент), утверждены промышленные регламенты его производства и мази на его основе.

N- и S-алкилпроизводные проявили высокую противоопухолевую активность, особенно винил, аллил, пропаргил; фосфорсодержащие производные – микоцидные, фунгицидные и инсектицидные свойства; O-алкенил (алкинил) производные – противовоспалительную активность.

Способы получения веществ, обладающих высокой биологической активностью, запатентованы в России и Казахстане.

Пять соединений изучены как средства радиопрофилактики при пролонгированном облучении γ-квантами ^{137}Cs; в опытах на животных изучена острая токсичность $ЛД_{16–50–84/3}$, способы введения, время до тотального облучения, % выживаемости. Эти исследования продолжаются.

О ВЛИЯНИИ ВИДА СЫРЬЯ И УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ НА СВОЙСТВА АРАБИНОГАЛАКТАНА ЛИСТВЕННИЦЫ

Н.А. Неверова, Е.Н. Медведева, А.А. Левчук, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

В последнее время водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), получаемый из древесины лиственницы, является объектом фундаментальных и прикладных исследований, благодаря ряду уникальных свойств (низкой токсичности и высокой биологической активности: иммуностимулирующей, пребиотической, гиполипидемической, гастро- и гепатопротекторной и др.). В Сибири распространено два вида лиственницы – лиственница сибирская (*Larix sibirica* L.) и лиственница Гмелина (*Larix Gmelinii* (Rupr.) Rupr). Содержание АГ в древесине лиственницы составляет до 15% [1]. Биологические свойства арабиногалактана во многом определяются молекулярной массой (ММ) его макромолекул. Имеющиеся в литературе данные о молекулярных массах АГ лиственницы весьма противоречивы. Определения ММ различными методами дают результаты, отличающиеся в два и более раз [1].

Известно, что моносахаридный состав и ММ макромолекул АГ меняются не только от вида лиственницы, но и в пределах одного вида, а также зависят от способа выделения и очистки продукта [2].

Разработанная Лабораторией химии древесины ИрИХ СО РАН технология производства АГ доведена до опытно-промышленного уровня [3].

С целью оптимизации технологической схемы получения продукта высокой степени чистоты нами исследованы свойства АГ, выделенного из различных видов лиственничного сырья в разных условиях. Для экспериментов использовались образцы сырья из лиственницы сибирской, отобранные в различных районах Иркутской области, и лиственницы корейской (*Larix olgensis* var. koreana) из Южной Кореи. Исследовалось также влияние влажности сырья и температуры экстракции на свойства продукта.

Водные экстракты были получены двумя методами:

- лабораторной экстракцией при комнатной температуре и 80 °C, в течение 30 мин; гидромодуль 1 : 5–1 : 7 (опыты 1–7);
- на опытно-промышленной установке экстракцией щепы в течение 2 ч при 80–90 °C после удаления из нее дигидрокверцетина (ДКВ) и смолистых веществ [4] (опыт 8).

Экстракты отделяли фильтрацией от древесного остатка, высаживали АГ в пятикратный объем этилового спирта, отфильтровывали и сушили до постоянной массы.

Молекулярную массу макромолекул АГ определяли методом гельпроникающей хроматографии в стеклянной колонке (650 × 10 мм) на сефадексе G 100, откалиброванной по декстранам. В качестве элюента использовался 1 М раствор NaCl. Отбирали фракции по 1 мл со скоростью элюирования 15–17 мл/ч. Содержание АГ во фракциях определяли фенол-сернокислотным методом [5]. Степень полидисперсности рассчитывали по соотношению среднемассовой ($\overline{M}_w$) и среднечисловой ($\overline{M}_n$) ММ.

ИК-спектры регистрировали в таблетках с KBr на спектрофотометре «Specord 75 IR» в интервале 500–4000 $см^{-1}$, УФ-спектры – на спектрофотометре «Specord UV VIS». Спектры ЯМР ^{13}C образцов АГ получены на спектрометре «Bruker DPX 400» с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D_2O, внутренний стандарт – дейтероацетон. Содержание ДКВ в образцах АГ определяли спектрофотометрическим методом, регистрируя его комплекс с $AlCl_3$ [6].

Данные ИК-спектров полученных образцов идентичны и совпадают с представленными в работе [7]. В УФ-спектрах всех исследованных продуктов наблюдается интенсивный максимум поглощения в области 202–206 нм, плечо в области 230 нм и менее интенсивный максимум при 285 нм, обусловленные присутствием в АГ незначительного количества примесей ДКВ и лигнина [7].

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что выход АГ (на абс. сух. сырье) в большей степени определяется происхождением сырья, а не условиями экстракции. Более низкий выход продукта в опыте 8 объясняется тем, что опытно-промышленное производство пока не оптимизировано по выходу АГ, так как основным продуктом в применяемой технологической схеме является ДКВ. Экстракция при 80–90 °С приводит к незначительному увеличению остаточного содержания ДКВ в сухих образцах АГ, что обусловлено более высокой растворимостью ДКВ при повышенной температуре. Однако во всех случаях содержание фенольных примесей в продуктах достаточно низкое, что свидетельствует о высокой селективности водной экстракции.

Свойства арабиногалактана, выделенного из различного сырья

№	Вид сырья	Размер сырья, мм	Влажность, %	Температура экстракции, °С	Выход к а.с.с., %	*Gal*/*Ara*	*ММ*	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Содержание ДКВ, %
1	Опилки (Иркутский р-н)	2–3	41,7	23	10,0	13,67 : 1	14730	1,04	0,09
2	Опилки (Иркутский р-н)	2–3	41,7	80	10,7	7,26 : 1	14520	1,10	0,15
3	Опилки (Качугский р-н)	2–3	45,6	23	11,9	16,1 :1	15010	1,12	0,13
4	Опилки (Качугский р-н)	2–3	45,6	80	12,6	7,94 : 1	14940	1,20	0,15
5	Опилки (Качугский р-н)	2–3	4,6	23	13,9	8,57 : 1	15920	1,08	0,08
6	Опилки (Качугский р-н)	2–3	4,6	80	14,3	7,94 : 1	15192	1,31	0,15
7	Щепа (Ю. Корея)	8 × 6 × 2	21,9	80	8,3	6,46 : 1	18620	1,43	0,22
8	Щепа (Иркутский р-н)	15 × 10 × 2	45,0	90	7,1	7,4 : 1	13490	1,37	0,35

Средняя молекулярная масса полисахарида зависит как от вида сырья, так и от температуры экстракции. Вероятно, при повышенной температуре происходит частичная деструкция макромолекул АГ. Незначительное увеличение полидисперсности характеризует невысокую степень деструкции.

Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в составе макромолекул АГ рассчитаны из спектров ЯМР ^{13}C по соотношению интегральных интенсивностей сигналов аномерных атомов углерода галактозы и арабинозы.

Образцы, полученные низкотемпературной экстракцией, характеризуются более высоким соотношением *Gal*/*Ara*. Эти данные пока не нашли объяснения, так как известно, что при деструктивных процессах в первую очередь происходит отщепление арабинозных звеньев макромолекулы АГ [2].

Список литературы

12. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27–37.
11. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. / Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. 2006. № 1. С. 25–32.
12. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Иванова С.З., Медведева Е.Н. и др. Продукты глубокой химической переработки биомассы лиственницы. Технология получения и перспективы использования // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3. С. 62–69.
13. Бабкин В.А., Колзунова Л.Г., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Способ получения арабиногалактана // Патент РФ № 2 256 668. Опубл. 20.07.2005. Бюл. № 20.
14. Dubous M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Pebers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // Analyt. Chem. 1956. V. 28. №. 3. P. 350–356.
15. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids // Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970. 631 p.
16. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Получение высокочистого арабиногалактана из древесины лиственницы // Химия древесины. 1976. № 4. С. 60–62.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА СКВАЛЕНА ИЗ МАСЛА АМАРАНТА

Е.Н. Офицеров, Ю.В. Щепоткина, Л.А. Мирошниченко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва (Россия)

ООО «Олива», Воронеж (Россия)

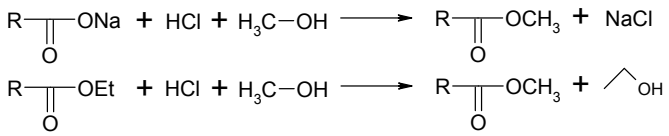
Масло амаранта является уникальным источником сквалена, влияние которого на состояние здоровья людей в полной мере не осознано до настоящего времени. Укоренившийся блеф в СМИ о вреде холестерина катастрофически сказывается на здоровье подрастающего поколения. Использование хроматографических методов выделения сквалена из масла амаранта в промышленных условиях представляется экономически не целесообразным и малопроизводительным, а опубликованные в литературе В.Ф. Мироновым с сотрудниками условия не позволяют получать концентрат сквалена с содержанием последнего более 50%. Поэтому нами был предпринят комбинированный подход, сочетающий в себе метод интенсифицированного химического гидролиза, позволяющий разделить масло амаранта на гидрофильную и гидрофобную части, и метод селективной экстракции.

В ходе работы оптимизировался состав гидролизующей смеси и условия гидролиза. Основная проблема заключается в том, что при гидролизе образуется мыло, препятствующее как ПАВ расслоению экстракта. Поэтому мы были вынуждены ввести в состав гидролизующей смеси низшие спирты (метанол, этанол, пропанол), которые к тому же позволили гомогенизировать реакционную смесь и сократить время гидролиза.

Полученные в результате оптимизации условия гидролиза позволяют получать концентрат сквалена с содержанием последнего от 80 до 85%. Проблем с расслоением двух фаз при этом не возникает.

Варьируя количество воды при постоянном соотношении спирта и алкана (5 : 1), наблюдаем следующую закономерность: оптимальное соотношение спирт – вода – гексан = 5 : 3,3 : 1 с содержанием сквалена около 70%. При увеличении количества воды раствор становится негомогенным, содержание сквалена в экстракте значительно падает (до 20%), что, можно предположить, является следствием образования мицелл, которые включают в свой состав сквален.

Хромато-масс-анализ проводился после обработки образца гидролиза метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты. В том случае, если для гидролиза брали этиловый спирт, то после анализа получали набор этиловых и метиловых эфиров кислот масла амаранта в соответствии со схемой:



Этиловые эфиры отсутствуют при соотношении спирт – вода – гексан = 2 : 1 : 1. При других соотношениях закономерности в различиях количеств метиловых и этиловых эфиров не наблюдается.

При замене этилового спирта на изопропиловый спирт оптимальное соотношение спирт – вода – гексан изменяется. При увеличении количества воды и уменьшении количества спирта возникают трудности с разделением фаз при экстракции, не считая гетерогенности смеси при гидролизе, что подтверждает образование мицелл.

Таким образом, необходима гомогенность раствора при гидролизе за счёт алкана и спирта и ограниченного количества воды.

Интенсификация процесса экстракции. В отличие от технологии мыла, когда гидролиз жира или масла проводится стехиометрическим количеством щелочи, избыток щелочи в реакционной смеси в нашем случае нежелателен, так как он приводит к гидроксилированию сквалена и запуску реакций циклизации, что нами было показано специальными опытами и данными хромато-масс-спектрометрии. При увеличении количества щёлочи в 2 раза (0,12 моль) обнаруживаются производные сквалена 34,7%, стеролы 26,08%, сквалена концентрат содержит 25,67%, остальное составляют эфиры жирных кислот. При увеличении гидроксида натрия в 3 раза (0,18 моль) концентрат содержит 20,21% сквалена (производных сквалена 6,25%).

В процессе побочных реакций возможно образование эргостенола, циклических производных холестерина. С другой стороны, недостаток щелочи увеличивает содержание эфиров в неомыляемой части амаранта, тем самым уменьшая содержание сквалена в концентрате.

При кипячении концентрата с большим избытком щёлочи в условиях гидролиза по данным хромато-масс-спектрометрии структурных изменений сквалена не происходит. Следовательно, увеличение температуры ускоряет реакцию гидролиза при соблюдении прочих оптимальных характеристик и способствует образованию побочных продуктов.

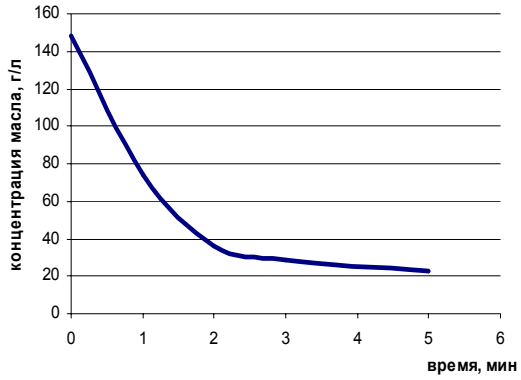


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции гидролиза при воздействии СВЧ-излучения

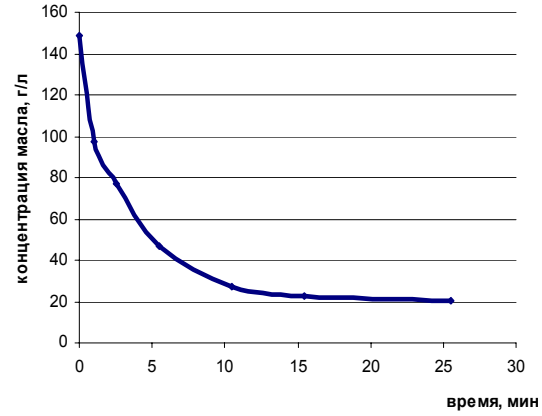


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции гидролиза при воздействии УЗД-облучения

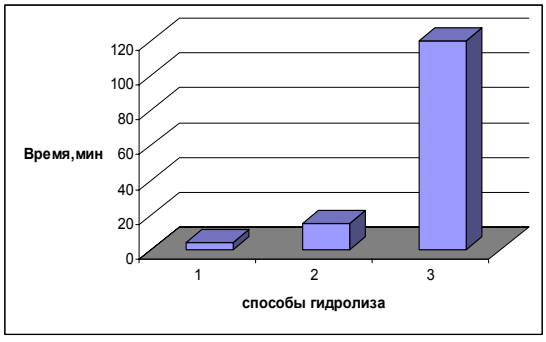


Рис. 3. Диаграмма сопоставления способов гидролиза и времени его протекания
1 – СВЧ-облучение; 2 – УЗД-облучение; 3 – термический гидролиз

Влияние СВЧ-излучения на процесс гидролитического экстрагирования масла амаранта. Как следует из литературных данных, микроволновое излучение, генерируемое бытовыми микроволновыми печами, может использоваться для ускорения многих химических процессов, в первую очередь тех, в которых принимает участие вода либо как растворитель, либо как реагент, например процессов гидроксилирования (присоединения воды по кратным связям) или гидролиза. Процесс гидролитического экстрагирования, применяемый нами для получения концентрата масла амаранта, относится именно к таким. После каждого облучения в течение одной минуты (время было выбрано исходя из того, что при таком режиме (время и мощность) реакционная смесь не перегревалась и не выбрасывалась из колбы, а максимальная температура соответствовала максимальной температуре проводимого нами химического гидролиза) отбиралась проба и разбавлялась, как описано выше, дистиллированной водой. Разведенный образец титровался раствором соляной кислоты. На кривых титрования можно наблюдать две точки эквивалентности, соответствующие эквивалентным количествам щелочи и соли.

На основании полученных экспериментальных данных была построена кинетическая кривая гидролиза (рис. 1).

Как следует из рисунка 1, половинное время гидролиза составляет чуть меньше одной минуты, что существенно меньше времени, необходимого для проведения химического гидролиза, а полный гидролиз завершается за 4 мин, в отличие от 3 ч химического гидролиза. Таким образом, микроволновое воздействие на частоте 2,45 ГГц ускоряет процесс гидролиза в 45 раз. Необходимо отметить, что нами использовалась не максимальная мощность печи.

Как было нами установлено экспериментально, в отсутствие воздействия СВЧ-излучения при комнатной температуре реакция гидролиза не идет. Кривые титрования проб, взятых через час и полтора часа, практически полностью совпадают. Поэтому можно утверждать, что СВЧ-излучение воздействует на скорость реакции не термической компонентой, а электромагнитной.

Таким образом, полученные нами факты свидетельствуют о положительном воздействии на процесс гидролиза СВЧ-излучения.

Гидролитическое экстрагирование при воздействии ультразвука. Аналогично экспериментам с воздействием СВЧ мы рассматривали ход гидролитического экстрагирования масла амаранта при воздействии ультразвука. Как известно, под воздействием ультразвука наблюдается явление кавитации, что должно способствовать эмульгированию реакционной смеси и увеличению скорости гидролиза масла. Смесь подвергалась воздействию звука частотой 22,4 кГц, при силе тока 0,5 А. Полученные нами результаты приведены на рисунке. 2.

Из рисунка 2 видно, что при воздействии на реакционную смесь ультразвуком гидролиз проходит полностью примерно за 15 мин, что меньше в 12 раз нестимулированного гидролиза.

На рисунке 3 приведено сопоставление различных способов гидролиза амарантового масла.

Проблемы концентрирования и образования мицелл. При гидролизе масла неизбежно образование мицелл, в связи с этим фактом необходимо использовать спирт, хотя из-за этого не удаётся получить сквален без примесей. При большом количестве воды образуются нормальные мицелллы, и сквален оказывается включенным в ядро мицеллы.

К тому же возникает проблема расслоения фаз при экстракции. Поэтому необходима гомогенность раствора при гидролизе за счёт определенного соотношения воды, спирта и алкана.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛА АМАРАНТА

Л.А. Мирошниченко, О.В. Исаева, Е.Н. Офицеров

ООО «Олива», Воронеж (Россия)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва (Россия)

Семена амаранта отличаются довольно низким содержанием масла (5–8%) и наличием большого количества крахмалистых веществ, наличие которых затрудняет процессы влаготепловой обработки и прессования семян. Получить масло непосредственно из семян или муки амаранта на шнековых прессах практически невозможно.

Для получения масла и других продуктов из семян амаранта первоначально была исследована прямая экстракция сырья органическими растворителями. Экстракционный способ кроме максимального извлечения масла из низкомасличных семян амаранта имеет дополнительное преимущество в том, что получающийся в результате экстракции шрот является ценным кормовым продуктом, отличается более высоким уровнем протеина, чем в исходных семенах, и не прогоркает, может использоваться в качестве кормовой добавки.

Традиционно в масло-экстракционной промышленности в качестве растворителя используются экстракционные бензины, относящиеся к ароматическим углеводородам и являющиеся продуктами крекинга нефти. Применение их обуславливается тем, что они сравнительно дешевы, нейтральны по отношению к аппаратуре и обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к маслу. Технический гексан, являясь неполярным экстрагентом, наиболее полно растворяет углеводороды, к которым относятся сквален, а также стеролы, токоферолы.

Для разработки способа, позволяющего получить масло с высоким содержанием питательных и лечебных свойств в качестве исходного сырья, была взята мука амаранта. Цельносмолотая мука амаранта была получена с помощью вальцовой лабораторной мельницы, без предварительной обработки семян.

Мука далее обрабатывалась гексаном в экстракторе погружного типа. Продолжительность экстрагирования гексаном цельносмолотой муки амаранта составляла 60 мин при температуре 25–40 ºС и соотношении материал – растворитель, равном 1 : 5, при постоянном перемешивании в среде углекислого газа. Более высокие температуры приводят к распаду ценных компонентов масла, а применение температур ниже комнатной снижает эффективность экстракции. Экстракт (мисцеллу) отделяют от осадка декантацией с последующим фильтрованием через фильтр Шотта. Растворитель отгоняют в вакууме на ротационном испарителе ИР-10 М при температуре бани не выше 40 ºС и барботировании углекислого газа. Для удаления следов растворителя масло обрабатывается этанолом, и азеотропная смесь отгоняется в прежнем режиме. Полученное масло обладает приятным запахом и темно-вишневым цветом. Физико-химические показатели даны в таблице 1. Исследовалось влияние газовой среды на процессы получения масла. Данные по использованным в экспериментах газовым средам приведены в таблице 2.

Анализ таблицы 2 свидетельствует о том, что углекислотный режим способствует большему выходу фракций стеринов, их эфиров и токоферолов, а также сквалена, являющихся основными биологически активными соединениями. Анаэробное и ингибирующее действие углекислого газа на окислительные процессы позитивно влияет на стабилизацию сквалена и токоферолов и увеличение их выхода. Сравнительные данные показателей образцов масел, полученных экстрагированием в среде углекислого газа, гелия, азота, приведены в таблице 3.

Жирнокислотный состав экстракционного масла из семян амаранта. Данные, приведенные в таблице 4, показывают, что действие углекислого газа на увеличение содержания токоферолов и сквалена является специфическим и не связано только с созданием анаэробных условий в процессе выделения масла. Повышенный выход токоферолов в варианте с гелием может быть объяснен присутствием кислорода в газообразном азоте. Известно, что их критические температуры сжижения близки.

Токоферолы (витамин Е) играют важную роль в физиологии человека. Их недостаток вызывает в организме глубокие морфологические и функциональные изменения. Токоферолы не синтезируются в организме человека. Основным источником их поступления являются растительные масла. Токоферолы являются естественными антиоксидантами

Таблица 1. Физико-химические показатели масла из семян амаранта ($n = 3$, $p \geq 0{,}05$)

Наименование показателя	Значение
Цветное число, мг йода	100
Йодное число, мг йода	110
Кислотное число, мг КОН/г	4,2
Массовая доля нежировых примесей, %	0,2
Массовая доля фосфорсодержащих веществ в пересчете на P_2O_5, %	0,1
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	0,1
Температура вспышки, ºС	220
Перекисное число, ммоль/кг активного кислорода	2,4

Таблица 2. Состав масла амаранта, полученного экстракцией в среде N_2 и CO_2 ($n = 3$, $p \geq 0{,}05$)

Фракции	Среда азота	Среда углекислого газа
Фосфолипиды	10,0	10,5
Стерины	0,6	1,8
Эфиры стеринов и токоферолы	7,2	8,6
Углеводороды (сквален)	6,2	7,1

Таблица 3. Содержание сквалена и токоферолов в образцах масла ($n = 3$, $p \geq 0{,}05$)

Показатель	В среде углекислого газа	В среде гелия	В среде азота	Стандартный образец рапсового масла
Токоферолы, мг/100 г	464	349	245	134
Сквален, %	7,2	5,8	5,9	–

Таблица 4. Изомерный состав токоферолов, выделенных из амарантового масла, по сравнению с рапсовым маслом ($n = 3$, $p \geq 0{,}05$)

Образец масла	Сумма токоферолов, мг/100 г	α-токоферол		β + γ-токоферол	
		мг/100 г	% от суммы	мг/100 г	% от суммы
Масло амаранта, выделенное в среде гелия	349	202	57,8	147	42,2
Масло амаранта, выделенное в среде азота	245	129	52,6	116	47,4
Масло амаранта, выделенное в среде углекислого газа	197	118	60,0	79	40,0
Рапсовое масло	134	36	26,8	98	73,2

Таблица 5. Жирнокислотный состав масла из семян амаранта ($n = 3$, $p \geq 0{,}05$)

Условное обозначение кислоты	Тривиальное наименование жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты (% от суммы жирных кислот)
$C_{14:0}$	Миристиновая	0,15
$\Sigma C_{15:0}$	Пентадекановые	0,08
$C_{16:0}$	Пальмитиновая	18,59
$C_{16:1}$	Пальмитолеиновая	0,08
$\Sigma C_{17:0}$	Маргариновые	1,37
$C_{18:0}$	Стеариновая	4,45
$C_{18:1}$	Олеиновая	22,69
$C_{18:2}$	Линолевая	48,00
$C_{18:3}$ ω 6	γ-линоленовая	0,35
$C_{18:3}$ ω 3	α-линоленовая	0,92
$C_{20:0}$	Арахидоновая	0,27
$\Sigma C_{20:1}$	Эйкозеновые	1,49
$C_{22:0}$	Докозановая (бегеновая)	0,24
$C_{24:0}$	Тетракозановая (лигноцериновая)	0,08
$\Sigma C_{22:1}$	Доказеновые	0,70
$C_{24:1}$	Нервоновая	0,54

и предотвращают свободно-радикальное окисление липидов в организме человека.

Из известных 7 токоферолов наибольшей витаминной и антирадикальной активностью обладает α-токоферол. Из таблицы 4 видно, что этот изомер токоферолов преобладает в исследуемых образцах амаранта.

Характеристика жирнокислотного состава масла приведена в таблице 5. По составу триглицеридов амарантовое масло относится к группе линолевой кислоты (до 50% от суммы жирных кислот). Содержание наиболее биологически активной омега-3-линолевой кислоты достигает 1%. По содержанию жирных кислот масло амаранта подобно хлопковому маслу.

Особенностью масла амаранта является достаточно высокое содержание C_{20}–C_{24} кислот.

Как нами установлено, микроволновое излучение влияет не только на скорость гидролиза при получении концентрата сквалена, но и на скорость экстракции масла амаранта из жмыха. Для определения этого влияния были проведены соответствующие эксперименты. 100 г жмыха после холодного прессования поместили в полипропиленовую банку с завинчивающейся крышкой, залили 200 мл петролейного эфира, и затем выдержали в СВЧ печи 1 и 2 мин. Полученный экстракт упарили и получили 5,426 г масла.

К влажному жмыху добавили еще 100 мл петролейного эфира, выдержали в СВЧ печи 2 мин. Проделывали те же процедуры. Объем полученного фильтрата составил 94 мл. Масса выделенного масла – 1,942 г. Третью экстракцию проводили так же, но выдерживали смесь в СВЧ 2 раза по 2 мин. Получили 84 мл жидкости и 0,782 г масла.

Суммарно в ходе трех экстракций жмыха получили 8,15 г масла, или 8,15% от массы жмыха, при исходном гидромодуле 2 : 1 (растворитель – жмых) и последующих 1 : 1.

Исчерпывающей экстракцией показано, что используемый жмых амаранта содержит 9,3% масла. Таким образом, использование микроволнового излучения позволяет извлечь 87,43% масла из жмыха амаранта при времени экстрагирования около 10 мин.

Полученные нами данные свидетельствуют о перспективности применения для выделения масла из жмыха амаранта противоточной экстракции, стимулированной микроволновым излучением.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИМИКРОБНЫХ ПЕПТИДОВ ИЗ СЕМЯН ЧЕРНУШКИ ПОСЕВНОЙ (*NIGELLA SATIVA* L.) – ЭНДЕМИЧНОГО РАСТЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Ю.И. Ощепкова[1], Е.А. Рогожин[2], А.Н. Смирнов [3], А.Х. Мусолямов[2], Ц.А. Егоров[2], Ш.И. Салихов[1], Е.В. Гришин[2]

[1]Институт биоорганической химии им. академика А.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо-Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан)

[2]Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, ул. Миклухо-Маклая, 16/10, Москва, 117997 (Россия) E-mail: rea21@list.ru

[3]Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127550 (Россия)

В ходе эволюции растения выработали множество защитных механизмов для борьбы с фитопатогенными организмами. Антимикробная активность была продемонстрирована для разнообразных органических соединений (фитоалексинов и фитоантисипинов), PR-белков и антимикробных пептидов (АМП). Антимикробные пептиды – важные компоненты врожденной системы защиты от патогенов всех живых организмов. В настоящее время известно более 800 таких соединений. Большинство из них обладают широким спектром действия и могут рассматриваться как новый класс перспективных антимикробных агентов. По сравнению с традиционными антибиотиками антимикробные пептиды проявляют более высокую селективность по отношению к патогенным микроорганизмам и в большинстве случаев не токсичны для животных и человека. Патогенные микроорганизмы постоянно видоизменяются, приобретая устойчивость к применяемым против них антибиотикам. Как показывают последние исследования, большинство патогенов не в состоянии выработать механизмы защиты от антимикробных пептидов. Известно несколько семейств АМП растений (молекулярная масса менее 10 кДа), различающихся по пространственной структуре и расположению остатков цистеина в молекуле. К ним относятся: липид-переносящие белки, дефензины, тионины, гевеино- и ноттиноподобные пептиды, а также макроциклические пептиды. Подавляющее большинство АМП содержат дисульфидные связи, обеспечивающие стабильность молекул и несущие общий положительный заряд, что облегчает взаимодействие с клетками-мишенями. Целый ряд АМП являются амфипатическими молекулами, что можно считать предпосылкой эффективного взаимодействия с мембранными структурами. Считается, что мишенью действия этих эффекторов являются клеточные мембраны патогенов. Предложен ряд механизмов, объясняющих нарушение функции мембран-мишеней за счет избирательного взаимодействия антимикробных пептидов с поверхностными структурами клеток патогена и последующего встраивания эффекторов в мембраны. Трансгенные растения с конститутивной экспрессией генов антимикробных пептидов в ряде случаев проявляют повышенную устойчивость к патогенам.

Цель настоящей работы состояла в выделении и характеристике антимикробных пептидов – дефензинов и липид-переносящего белка (LTP) – из семян чернушки посевной *Nigella sativa* L. – однолетнего травянистого растения семейства лютиковых (*Ranunculaceae*). Данное растение обладает лекарственными свойствами и используется в пищевой промышленности. Кроме того, была определена биологическая активность данных веществ по отношению к ряду фитопатогенных организмов – грибам и оомицетам. В результате с применением методов жидкостной хроматографии были выделены два гомологичных пептида, названные Ns-D1 и Ns-D2 и содержащие по восемь остатков цистеина в консервативных положениях. Для них с использованием метода МАЛДИ масс-спектрометрии были определены молекулярные массы и N-концевые аминокислотные последовательности автоматическим белковым секвенированием по Эдману. Поиск гомологий по базе данных UniProt выявил высокую идентичность пептидов Ns-D1 и Ns-D2 с выделенными и охарактеризованными ранее из семян ряда растений семейства капустных (*Brassicaceae*) дефензинами D типа, обладающими высокой ингибирующей активностью по отношению к широкому спектру фитопатогенных грибов. Для дефензинов чернушки характерна полная идентичность N-концевых участков молекул с 1-го по 35-е положение полипептидной цепи. Таким образом, различия в молекулярных массах между D1 и D2 могут быть обусловлены заменами аминокислотных остатков в С-концевом участке молекул. Выделенные дефензины способны ингибировать рост фитопатогенных грибов родов *Bipolaris, Fusarium, Aspergillus in vitro* при концентрациях менее 10 мкМ.

Также разработана схема выделения методами жидкостной хроматографии нового полипептида, названного Ns-LTP1. Для данного вещества определены число остатков цистеина в молекуле, молекулярная масса, N-концевая аминокислотная последовательность и аминокислотный состав (табл.). Поиск гомологий в базе данных UniProt с использованием алгоритма BLAST показал, что данный полипептид относится к антимикробным пептидам, к подсемейству 9-кДа липид-переносящих белков.

Аминокислотный состав Ns-LTP1

Аминокислота	Число аминокислотных остатков	Мол. %
Асп	8	8,6
Трн	4	4,3
Сер	10	10,75
Глу	6	6,46
Про	8	8,6
Гли	9	9,67
Ала	10	10,75
Цис	8	8,6
Вал	4	4,3
Мет	0	0
Иле	4	4,3
Лей	6	6,46
Тир	2	2,15
Фен	2	2,15
Лиз	6	6,46
Гис	2	2,15
Арг	4	4,3
Трп	–	–
Всего:	93	100,00

Из таблицы видно, что в Ns-LTP1 не обнаружен Мет, основные аминокислоты (Лиз, Арг, Гис) составляют 13% от общего числа аминокислотных остатков. Состав выделенного белка сходен с составом LTP, выделенных из других видов растений. Число остатков цистеина в молекуле Ns-LTP1 определяли по разности масс восстановленного и алкилированного белка (10 440 Да) и нативного белка (9602 Да). Обнаружено, что в молекуле Ns-LTP1 имелось 8 остатков цистеина; при алкилировании невосстановленного белка молекулярная масса LTP не изменилась, что означает, что в белке нет свободных SH-групп, а все 8 сульфгидрильных групп участвуют в образовании внутримолекулярных дисульфидных связей. Для того чтобы подтвердить, что выделенный белок относится к группе липид-переносящих, была определена его N-концевая аминокислотная последовательность (рис.).

Сравнение N-концевой последовательности LTP чернушки с аминокислотными последовательностями LTP других видов растений показало, что они гомологичны, таким образом, выделенный полипептид относится к семейству липид-переносящих белков.

При сравнении с известными аминокислотными последовательностями растительных 9-кДа LTP видно, что, помимо консервативных остатков Цис, Вал6, Тир16 (нумерация по Ns-LTP1), присутствующих у всех сравниваемых видов, ряд аминокислотных остатков обнаруживается у большинства видов растений (Лей10, Ала11, Про12). При исследовании антифунгальной активности Ns-LTP1 установлено, что выделенный белок эффективно подавлял прорастание конидий гриба *Fusarium oxysporum* и зооспорангиев оомицета *Phytophthora infestans* при IC_{50}, равной 60 и 115 мкг/мл, соответственно. Кроме того, Ns-LTP1 вызывал частичный лизис 8–12% зооспорангиев оомицета *Phytophthora infestans* в концентрации 115 мкг/мл.



Сравнение N-концевых аминокислотных последовательностей Ns-LTP1 с 9 кДа LTP некоторых растений

*по базе данных UniProt; **белым шрифтом на черном фоне отмечены идентичные аминокислотные остатки, серым цветом – остатки, имеющие высокую степень консервативности и консервативные замены

СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

О.С. Павлова, А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов, В.С. Голикова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия) E-mail: zakora@mail.ru

Производство синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различных классов с каждым годом возрастает. Они находят самое разнообразное применение во многих областях промышленности, сельском хозяйстве и быту. В связи с этим встает вопрос получения СПАВ, которые не оказывают вредного воздействия на организм человека и окружающую среду при их утилизации. Особое место занимают алкилимидазолины и соли на их основе, которые менее вредны для организма человека по сравнению с большинством СПАВ, что предполагает возможность широкого их использования при производстве моющих, косметических и фармацевтических средств. Для получения подобного рода соединений часто используются высшие жирные кислоты. Перспективным возобновляемым источником жирных кислот является талловое масло – побочный продукт сульфатцеллюлозного производства. В то же время поиск новых путей использования талловых продуктов является акту-

альной задачей лесопромышленного комплекса. На кафедре органической химии СПбГТУРП проводятся исследования по синтезу коммерчески востребованных веществ на основе жирных и смоляных талловых кислот.

Имидазолиниевые соли получали по следующей методике. На первой стадии взаимодействием жирных кислот таллового масла (или их метиловых эфиров) с этилендиамином либо гидроксиэтилэтилендиамином получали 2-алкенилимидазолин (1-гидроксиэтил-2-алкенилимидазолин). Синтез проводили в различных условиях: в присутствии гидрохлоридов соответствующих аминов при повышенных температурах; без катализатора; в присутствии катализатора КУ-2 в *о*-ксилоле. Алкилированием имидазолинов бензилхлоридом получали соответствующие хлориды, кипячением которых с тетрафторборатом натрия в ацетоне получили тетрафторбораты имидазолиния. Строение промежуточных и конечных продуктов подтверждено методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Полученные имидазолиниевые соли представляют собой жидкости, т.е. их можно рассматривать как вид ионных жидкостей (RTIL). Таким образом, синтезированные соли могут найти применение не только в традиционных областях использования алкилимидазолинов и их солей как СПАВ, но и в качестве растворителей и сред в органическом и биоорганическом синтезе.

ВЛИЯНИЕ ОТВАРА ЧИСТОТЕЛА НА БИОКОНВЕРСИЮ СОСНОВЫХ ОПИЛОК КУЛЬТУРАМИ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ-КСИЛОТРОФОВ

Н.В. Пашенова, С.Р. Лоскутов, Г.В. Пермякова, А.А. Анискина

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: pasnat@ksc.krasn.ru

Биотехнологическая переработка хвойной древесины осложнена особенностями химического состава и строения данного типа субстрата. По этой причине даже дереворазрушающие базидиомицеты при культивировании на древесине демонстрируют медленный рост, редкий мицелий, а процессы разложения древесины протекают медленно и требуют несколько месяцев для завершения. Для увеличения интенсивности биоконверсии практикуют механическую (измельчение), термическую и химическую предобработки древесины, а также обогащение основного субстрата минеральными компонентами и органическими питательными добавками (как правило, отходами сельского хозяйства и пищевой промышленности) [1].

При изучении ингибирования роста плесеней и деревоокрашивающих грибов на древесине хвойных было обнаружено, что водный отвар зелени чистотела (*Chelidonium majus* L.) оказывает стимулирующее воздействие на грибной мицелий, в том числе и на культуры базидальных грибов-ксилотрофов. Целью данной работы являлось изучение влияния отвара чистотела на биоконверсию древесины хвойных дереворазрушающими грибами.

Основной субстрат культивирования был представлен сосновыми опилками с преобладающим размером частиц от 0,5–2,0 мм. Для увлажнения опилок использовали: 1) разбавленное пивное неохмеленное сусло (1,5ºБ) (С, контроль) и 2) разбавленный отвар зелени чистотела, приготовленный по нашей методике (Ч, опыт). В качестве агентов биоконверсии были отобраны сибирские изоляты дереворазрушающих грибов: 1) траметес разноцветный *Trametes versicolor* (L. ex Fr.)Pil. (B18) и 2) трутовик окаймленный *Fomitopsis pinicola* (Sw.: Fr.) P. Karst (B5). Материал для инокулирования субстратов получали, выращивая колонии грибов на сусло-агаре (4ºБ) в чашках Петри в течение 5 суток.

После стерилизации в автоклаве опилки (влажность 75–80%) в чашках Петри инокулировали агаровыми блоками с мицелием соответствующего гриба (*d* – 8 мм), вырезанными из краевой зоны колонии пробочным сверлом. Засеянные чашки инкубировали в термостате при 24 ºС. Пробы для измерений и анализов отбирали в 3-кратной повторности после 20, 30, 40 и 60 суток инкубирования (на опилках, смоченных суслом, культивирование продлили до 90 суток). Для каждой повторности отдельно определяли влажность и потери веса субстратно-мицелиальной массы (СММ) общепринятыми методами. Содержание экстрактивных веществ, целлюлозы и лигнина определяли по общепринятым методикам [2]. Проведен термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия – TG (DTG) 209 *F1 Iris*®; DSC 204 *F1 Phoenix*®,«NETZSCH») высушенных стерильных субстратов и отдельных образцов субстратно-мицелиальной массы.

Полученные результаты показали, что вид пропитки, использованной для увлажнения, не влиял на первичную колонизацию субстратов, но водный отвар чистотела оказал позднее стимулирующее действие на процессы деструкции опилок обоими грибами. Если в опытных вариантах после 60 суток культивирования потери веса субстратно-мицелиальной массы составляли 20,5 и 28,2% соответственно для трутовика окаймленного и траметеса разноцветного, то в контроле этот уровень был достигнут только спустя 90 суток.

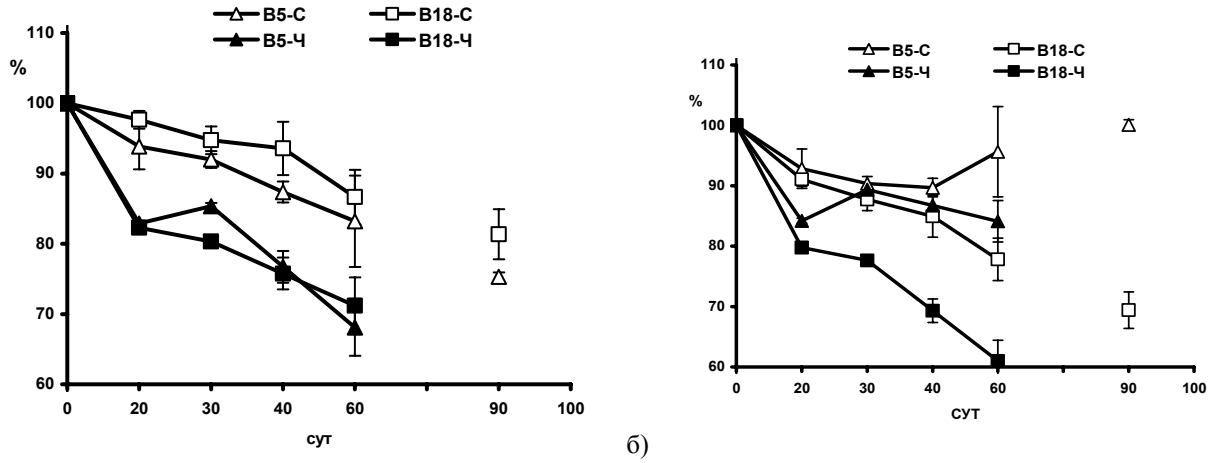
Данные химического анализа не выявили значительных изменений в процентном содержании целлюлозы и лигнина в продуктах культивирования: варьирование этих показателей за время эксперимента не превышало

5–6%. Однако пересчет показателей с учетом потери веса свидетельствует о более существенных изменениях количества целлюлозы и лигнина по сравнению с исходным субстратом. Наибольшее снижение целлюлозы – на 31,9 и 28,8% по сравнению к исходному количеству (100%) отмечалось при росте культур В5 и В18 в течение 60 суток на опилках, увлажненных отваром чистотела (рис.). На опилках, увлажненных суслом, после 90 суток роста соответствующие показатели составили 24,7 и 18,6% соответственно. Существенное уменьшение количества лигнина было отмечено только в культурах траметеса разноцветного: на 39,0 (60 суток) и на 30,6% (90 суток) при росте на опилках, увлажненных отваром чистотела и суслом соответственно (рис.).

Профили ДТГ исходных стерильных субстратов и продуктов культивирования грибов указывали на то, что при разложении древесины помимо минерализации и удаления компонентов происходила модификация структуры полисахаридной и ароматической составляющих древесины. Это выражалось в сдвиге пиков ДТГ по шкале температуры, изменении максимальной скорости термического разложения. Так, в процессе культивирования целлюлозоразрушающего гриба (В5) на опилках, увлажненных суслом, максимальная скорость потери массы при разложении полисахаридов сдвигалась в область низких температур, а пик ДТГ, обусловленный термическим разложением ароматических компонентов, наоборот, проявил тенденцию сдвига в область более высоких температур. При росте В5 на опилках, смоченных отваром чистотела, различия профилей ДТГ в области разложения полисахаридов отсутствовали, но «ароматический» пик отчетливо сдвигался в высокотемпературную область. В продуктах культивирования лигнин-разрушающего гриба (В18) различия кривых ДТГ проявились только в отношении «ароматической» составляющей древесины. Здесь наблюдалась тенденция сдвига пиков в область более низких температур, что наиболее отчетливо проявилось при анализе продукта 60-суточного культивирования В18 на опилках, смоченных отваром чистотела, причем максимальная скорость термического разложения в продукте культивирования также немного увеличивалась по сравнению с субстратом.

Следует также отметить, что различия профилей ДТГ проявились для субстратов культивирования еще до начала их биодеградации грибными культурами. Для опилок, увлажненных отваром чистотела, вершины пиков разложения полисахаридного и ароматического компонентов смещались в область более низких температур: соответственно 301 и 411 °С против 311 и 431 °С для опилок, обработанных суслом. Кроме того, максимальная скорость потери массы при термическом разложении составляла 0,995 и 0,835 (полисахаридный компонент), 0,378 и 0,480 %/мин (ароматический компонент) соответственно для опилок, увлажненных суслом и отваром чистотела. Все это позволяет предположить, что химическая модификация структуры древесины имела место еще на стадии подготовки субстратов.

Таким образом, выполненные исследования показали, что увлажнение сосновых опилок отваром чистотела приблизительно на 1 месяц ускоряло процессы деструкции древесины по сравнению с использованием такой благоприятной для грибов-ксилотрофов питательной среды, как неохмеленное пивное сусло. Представляется маловероятным, что стимулирующий эффект был связан только с количеством легко утилизируемых питательных веществ, вносимых в опилочные субстраты вместе с пропиткой. Механизм стимулирования биоконверсии сосновой древесины отваром чистотела остается пока невыясненным. Возможно, определенную роль в этом сыграла химическая модификация древесины, вызванная обработкой растительными отварами и последующим автоклавированием. Кроме того, в литературе имеются сведения, что растительные экстракты, содержащие сапонин, способны стимулировать накопление биомассы и активность лакказы у траметеса разноцветного при росте на жидкой среде [3]. Как известно, в растениях чистотела, сапонины также присутствуют [4], что, возможно, объясняет более быструю деструкцию сосновой древесины лигнин-разрушающим грибом, но не целлюлозо-разрушающим. Для выяснения этих вопросов необходимы дальнейшие исследования.



Снижение количества целлюлозы (а) и лигнина (б) при культивировании грибов *Fomitopsis pinicola* (В5) и *Trametes versicolor* (В18) на сосновых опилках, увлажненных разбавленным суслом (С) или отваром чистотела (Ч)

Список литературы

1. Александрова Г.П., Медведева С.А., Бабкин В.А., Балахчи Г.К. Делигнификация лигноцеллюлозных субстратов базидиомицетом Phanerochaete sanguinea // Превращения древесины при энзиматическом и микробиологическом воздействиях. Тезисы докладов третьего научного семинара. Рига. 1988. С. 114–115.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
3. Jarosz-Wilkolazka A., Malarczyk E., Iarzysta M., Biali Z., Leonowicz A. Effect of saponin from Medicago sativa extracts on biological activity of Trametes versicolor // New Horizon of Bioscience in Forest Products Field. Proc.of the 2nd International Symposium, April 19–20, 2003, Cheongju, Korea. Cheongju:Chungbuk National University. 2003. P. 213–220.
4. Лавренов В.К., Лавренова Г.В. Современная энциклопедия лекарственных растений. СПб., 2006. 272 с.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛОГАМ ФОСФО- И СФИНГОЛИПИДОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

О.С. Куковинец, Е.В. Салимова, Э.Т. Ямансарова, В.Г. Касрадзе, Д.Ю. Плакушкина, М.И. Абдуллин

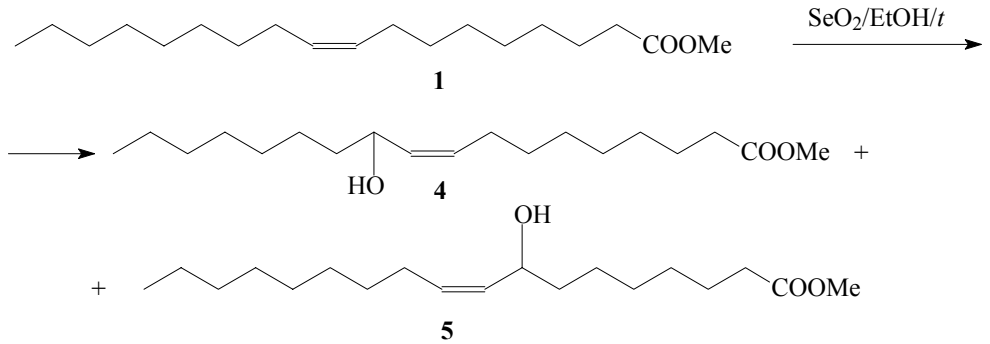
Институт органической химии УНЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия)
E-mail: salimovaev@mail.ru

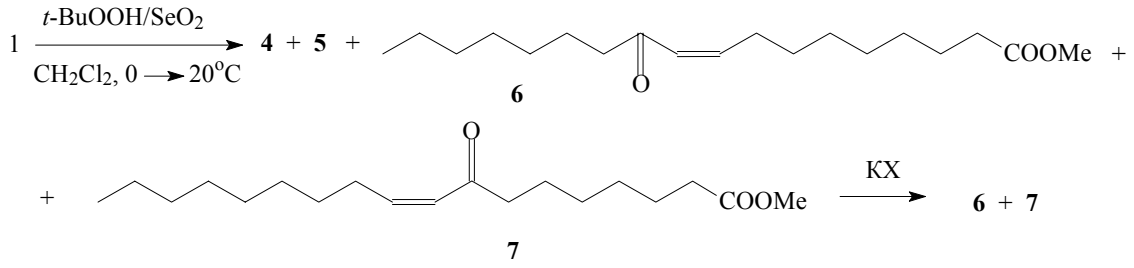
Башкирский государственный университет, ул. Заки-Валиди, 32, Уфа, 450074 (Россия)

Исследования, проводимые по изучению фармакологической активности окисленных форм липидов, показали, что они обладают бактерицидным, ранозаживляющим и регенеративным действием на ткани живых организмов. Известно также, что перекисные соединения, образующиеся в результате дозированного окисления озоном ненасыщенных жирных кислот, модифицируют структурно-функциональное состояние клеточных мембран, обеспечивают интенсификацию ферментных систем и тем самым способствуют регулированию обменных процессов. Существенное влияние на направление физиологического действия оказывает как вид полярной головки, так и структура гидрофобной части липида.

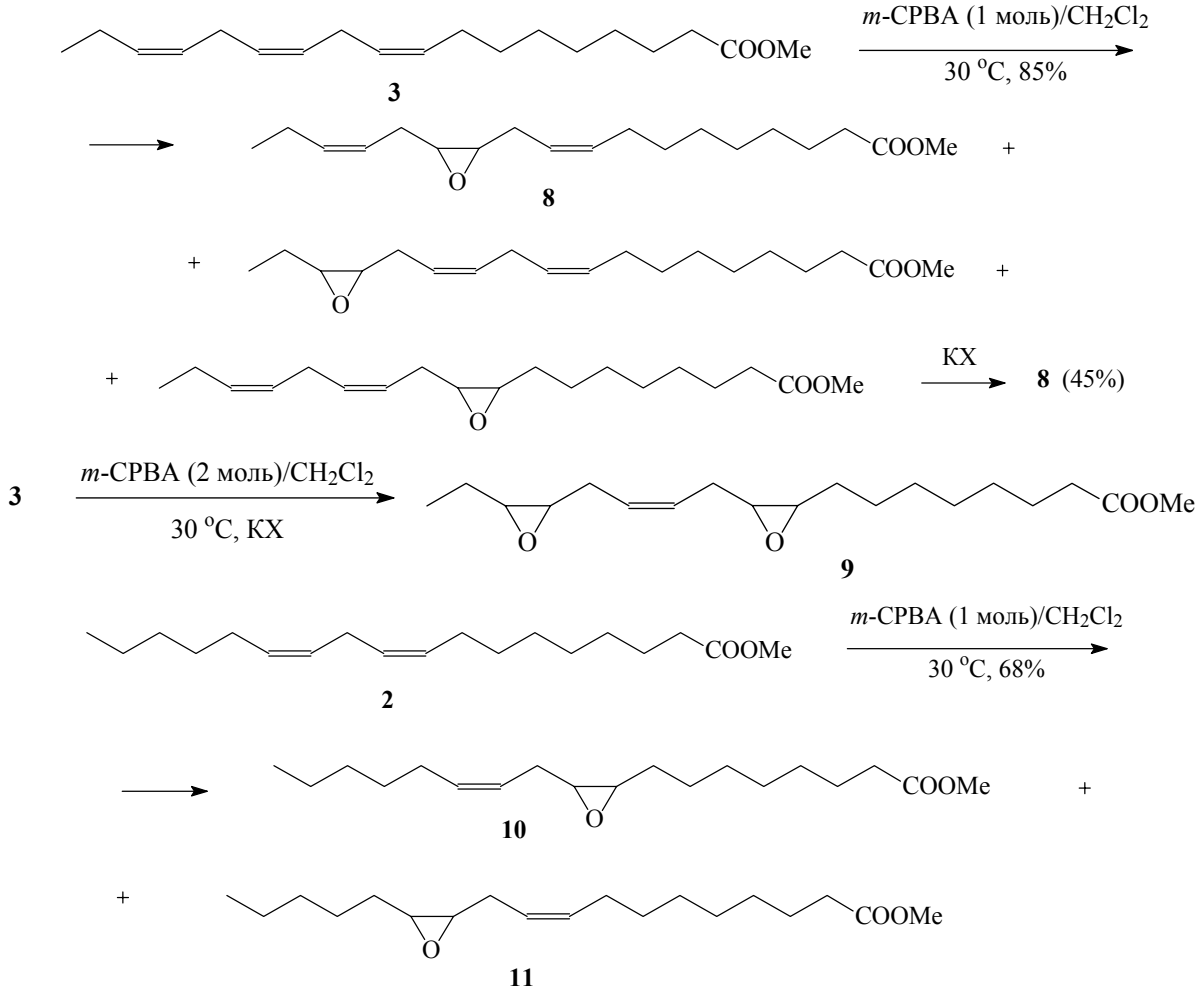
Целью настоящей работы явилась разработка методов модификации и реструктурирования ненасыщенных жирных кислот с целью получения аналогов фосфо- и сфинголипидов. В качестве исходных субстратов использовались метиловые эфиры олеиновой (1), линолевой (2) и линоленовой (3) кислот. Линолевую и линоленовую кислоты выделяли из подсолнечного и льняного масел соответственно последовательными реакциями гидролиза жиров и отделения насыщенных кислот в виде комплекса с мочевиной. Дополнительную очистку перегонкой осуществляли в виде метиловых эфиров, получая метиловые эфиры (1)–(3) с чистотой 99,5; 95 и 97%. Модификацию осуществляли путем эпоксидирования, циклопропанирования, окисления по аллильному положению или озонолиза.

Для введения гидроксильной группы в аллильное положение к двойной связи метиловый эфир олеиновой кислоты окисляли действием SeO_2/EtOH при нагревании или t-BuOOH/SeO_2 при комнатной температуре. Обнаружение в спектре ЯМР ^{13}C продукта окисления эфира (1) SeO_2/EtOH сигналов при 61,26 и 61,44 м.д. и отсутствие поглощения в области карбонильной группы свидетельствует в пользу того, что образуется α-гидроксипроизводное, а наличие двух сигналов углеродных атомов, связанных с гидроксильной группой, показывает, что получается смесь двух региоизомеров. Окисление t-BuOOH/SeO_2 протекает более глубоко и наряду с α-гидроксипроизводными (минорный компонент) образуются α-оксофункционализированные производные эфира (1), выделенные из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии. Последовательные реакции фосфорилирования, гидроксилирования и ацилирования эфиров (4) и (5) открывают путь к аналогам фосфолипидов, в то время как оксо-функция оказывается полезной для разработки путей выхода к аналогам сфингозинов.

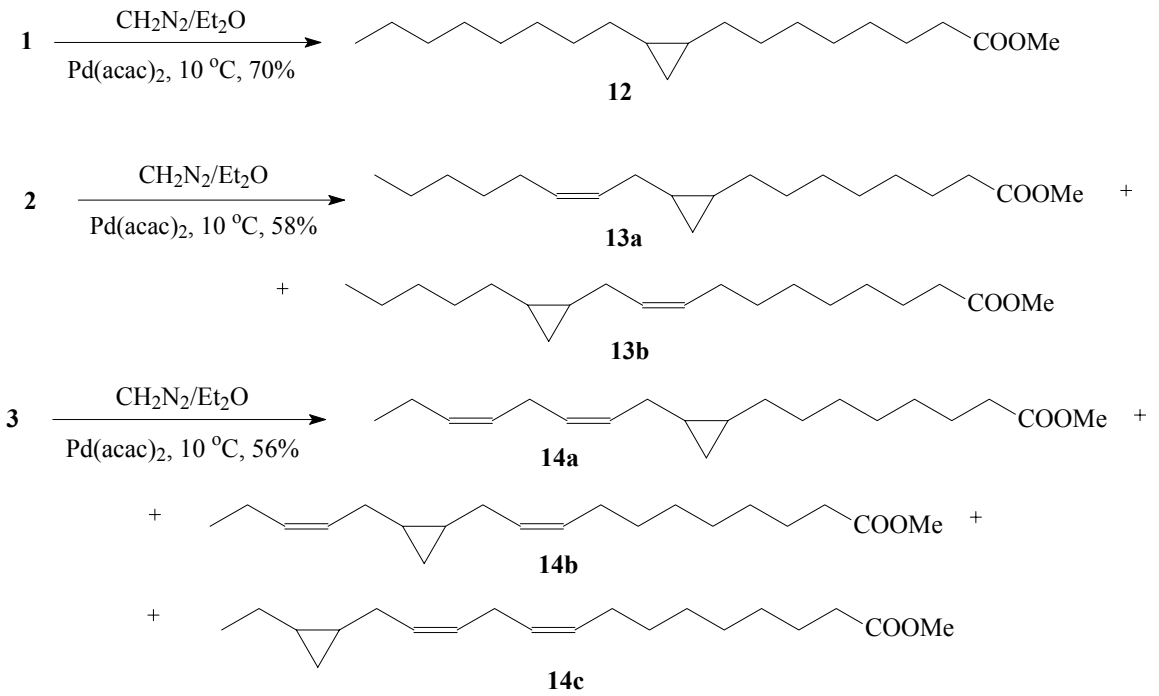




Другим подходом для конструирования полярной головки для модифицированных аналогов фосфолипидов и сфингозинов является первоначальное эпоксидирование метиловых эфиров линолевой (2) и линоленовой (3) кислот. В качестве эпоксидирующего агента выбрана m-CPBA. Эпоксидирование осуществляли при 30 °C на одну и две двойные связи. И если эпоксидирование соединения (2) не региоселективно, то на основании данных ЯМР ^{13}C для основного эпоксипроизводного линоленовой кислоты, выделенного колоночной хроматографией, подтверждена структура эпоксида (8). Большая реакционная способность Δ^{12}-двойной связи, по-видимому, связана с определенной конфигурацией молекулы (3) в растворе. Конформационными изменениями, по-видимому, объясняется также тот факт, что эпоксидирование на две двойные связи метилового эфира линоленовой кислоты приводит в основном к диэпоксиду с сохранившейся Δ^{12}-двойной связью. Подтверждением является одинаковый химический сдвиг углеродных атомов сохранившейся двойной связи при 126,8 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C соединения (9).



Циклопропанирование метиловых эфиров (1–3) проводили с помощью 0,45 М раствора диазометана при 10 °C в присутствии $Pd(acac)_2$. Хроматографически, с выходом 70–58%, выделены моноциклопропанпроизводные (12–14). Реакция как в случае линолевой, так и линоленовой кислоты не региоспецифична.



Озонирование эфиров (1–3) проводили мольным количеством озона в апротонном растворителе ($CHCl_3$) при –25 °С. Изучение динамики изменения перекисного кислорода в продуктах озонирования показало, что озонид олеиновой кислоты неустойчив, в то время как наличие нескольких метиленразделенных двойных связей способствует аутоокислению по аллильному положению (табл.) и, как следствие, увеличению активного кислорода.

В продуктах озонирования олеиновой кислоты практически сразу обнаруживаются сигналы в области 162,4, 202,4 и 202,6 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C (карбонильные группы). Исходя из общих представлений о механизме озонолиза олефинов и с учетом данных физико-химического метода анализа, очевидно, что образуется смесь альдегидов, моно- и дикарбоновых кислот.

Концентрации перекисного кислорода озонированных образцов (моль/л)

Образец	Временной интервал титрования, ч				
	0	24	96	144	264
Метиловый эфир олеиновой кислоты	0,125	0,108	0,095	0,090	0,090
Метиловый эфир линолевой кислоты	0,208	0,208	0,204	0,204	0,204
Метиловый эфир линоленовой кислоты	0,191	0,199	0,196	0,216	0,258

*исходная концентрация метиловых эфиров ненасыщенных карбоновых кислот 0,337 моль/л

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА EPHEDRA MONOSPERMA

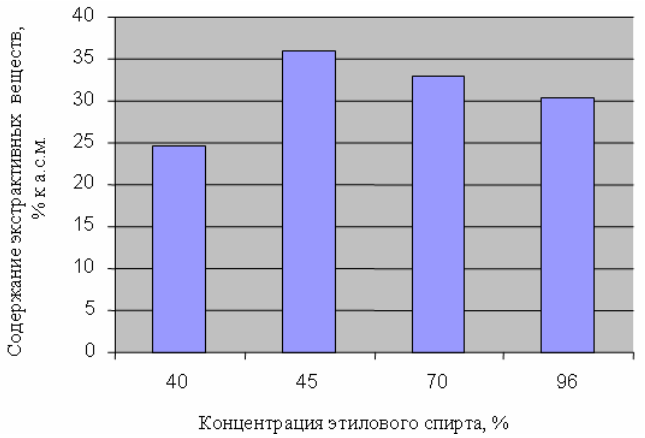
Ж.А. Плынская, Н.А. Величко

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск (Россия)
E-mail: jannetta-83@mail.ru

Эфедра односемянная (Ephedra monosperma) – двудомный густоветвистый кустарник. Растение занесено в Красную книгу. Цветки мелкие, однополые, собраны небольшими колосками. Плоды шаровидные, более чем на половину закрывают семя. Зрелые семена достигают в длину 6–7 мм, красные или оранжевые, мясистые, односемянные. Цветет во второй половине мая – первой половине июня, семена созревают в конце августа. Место произрастания – сухие каменистые склоны, каменные степи. Различные виды эфедры распространены в умеренных и субтропических зонах всего земного шара [1].

В народной медицине Ephedra monosperma используется при кашле и высокой температуре, бронхиальной астме, крапивнице, гипотонии, ринитах. Алкалоиды эфедры – антагонисты наркотиков, снотворных и употребляется при отравлении ими.

Многие виды, эфедры помимо алкалоидов, содержат также дубильные вещества, лейкоантоцианиды, флавоновые красители, ароматические кислоты и другие соединения. Комплексное использование эфедры для получения алкалоидов, лейкоантоцианидов, антоцианидов и таннидов, несомненно, будет способствовать расширению сырьевой базы для изготовления фармацевтических препаратов, пищевых красителей и высококачественных дубителей [2, 3].



Зависимость выхода экстрактивных веществ от концентрации растворителя

Целью работы было определить содержание экстрактивных веществ в эфедре односемянной, в зависимости от концентрации растворителя.

В качестве растворителя был использован этиловый спирт, который является экологически безопасным и переводит в растворимое состояние водо- и жирорастворимые вещества. Содержание экстрактивных веществ, извлекаемых 40% этанолом, в эфедре односемянной составило 24,62%.

Для определения наибольшего извлечения экстрактивных веществ использовали различную концентрацию этилового спирта, зависимость выхода экстрактивных веществ от концентрации растворителя приведена на рисунке.

Полученные результаты показали, что наибольшее извлечение экстрактивных веществ достигается при использовании 45% раствора этилового спирта (35,94%).

Список литературы

13. Новиков В.С., Губанов И.А. Популярный атлас-определитель. Дикорастущие растения. 2-е изд., стереотип. М., 2004.
14. Абдувахабов А.А. Алкалоиды и их производные как инструмент для изучения холиэнергетической системы. М., 1976. 209 с.
15. Грандберг И.И. Органическая химия. М., 1987. 480 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИТЕРПЕНОИДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ И ДАУРСКОЙ

Б.Х. Ум[1], С.Н. Ким[1], С.В. Кан[1], Э.Н. Шмидт[2], С.А. Попов[2]

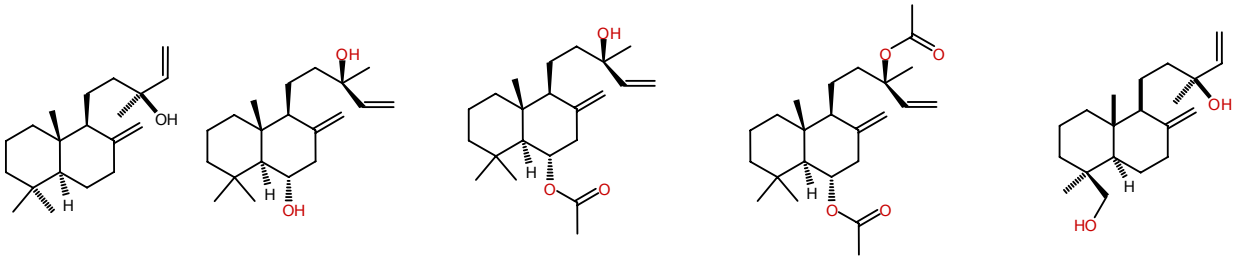
[1]Исследовательский центр природных веществ, Корейский институт науки и технологии, 290, Даэджон-донг, Гангнюнг, 210-703, (Республика Корея) E-mail: albertum@kist.re.kr

[2]Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия) E-mail: spopov@nioch.nsc.ru

Лиственница – основная лесообразующая порода России. Хорошо изучена биологическая активность флавоноидов древесины и коры лиственницы сибирской и даурской [1–3], а также полисахарида арабиногалактана [4].

Особенностью живиц лиственниц является высокое содержание нейтральных высококипящих веществ (~20%), среди которых преобладают бициклические лабдановые дитерпеноиды: в живице лиственницы сибирской эпиманоол, эпиторулозол и его ацетат, а в смоле лиственницы даурской эпиманоол, лариксол, лариксола ацетат и диацетат лариксола [5, 6].

Изучались различные виды биологической активности бициклических лабдановых дитерпеноидов *in vitro*.



эпиманоол лариксол лариксол ацетат лариксол диацетат эпиторулозол

Заметный уровень биоактивности был обнаружен в экспериментах по изучению NO-суппрессорной активности и тестах по подавлению фактора хеморезистентности (MDR-тестах). NO-суппрессорная активность минимального уровня среди исследованных производных диолов характерна для свободных диолов лариксола и эпиторулозола. В ряду лариксол – лариксол ацетат – лариксол диацетат отмечен рост NO-суппрессорной активности.

Свободные дитерпеновые диолы лариксол и эпиторулозол демонстрируют наилучшую активность в тестах по подавлению фактора хеморезистентности, активность соответствующих ацилированных производных незначительна.

Биоактивность тестированных соединений с учетом доступности нейтральных лиственничных смол (а также их низкой токсичности) позволяет рассматривать нейтральные смолы в качестве перспективных компонентов косметических средств и нутрицевтиков.

Список литературы

1. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27–43.
2. Патент РФ № 2150853 / Бабкин, В.А., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В.
3. Патент РФ № 2188031 / Бабкин В.А., Иванова Н.В., Малков Ю.А. / БИ №24.
4. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванин А.С., Рощин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. // Химия растительного сырья. 2006. № 1. С. 25–26.
5. Шмидт Э.Н., Пентегова В.А. // Изв. СО АН СССР. 1966. №11. Вып. 3, С. 84–87.
6. Шмидт Э.Н., Пентегова В.А. // Химия природных соедин. 1974. №5. С. 675–676.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Е.А. Речкина, Г.А. Губаненко, Л.П. Рубчевская

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Лидии Прушинской, 2, Красноярск (Россия) E-mail: kroha0701@mail.ru.

Проблема сбережения и рационального использования лесов в последнее время становится все более актуальной. Постоянно растущий спрос на древесное сырье желательно удовлетворять не только, увеличивая объемы лесозаготовок, но и за счет комплексной переработки хвойных растений, с целью максимального выхода полезных продуктов. Комплексная переработка лесных ресурсов предусматривает утилизацию всей биомассы дерева, включая древесные отходы, которые служат сырьем для производства многих ценных веществ.

Одним из видов растительного сырья является древесная зелень сосны обыкновенной. В древесной зелени содержатся ценные биологически активные вещества, эфирное масло и воска, что позволяет использовать их в парфюмерно-косметической промышленности и в лечебно-профилактических целях. Традиционно продуктами переработки древесной зелени сосны обыкновенной являются: воск, эфирные масла, хлорофилло-каротиновая паста, витаминная мука и т.д.

В целях развития комплексной переработки древесной зелени и расширения ассортимента выпускаемой продукции разрабатывается способ получения пектиновых веществ с дальнейшим применением в пищевой промышленности.

В растениях пектиновые вещества присутствуют в виде нерастворимого протопектина, связанного с арабаном или ксиланом клеточной стенки. Протопектин переходит в растворимый пектин при кислотном или ферментативном гидролизе под действием кислоты или фермента протопектиназы. Пектиновые вещества в растительных тканях располагаются неравномерно. Вместе с другими полисахаридами протопектин входит в состав клеточных стенок и средних пластинок молодых тканей, а растворимый пектин содержится главным образом в клеточном соке.

В настоящее время для пищевых целей производят четыре вида пектиновых веществ: яблочные, цитрусовые, свекловичные, из корзинок подсолнечника. Наряду с классическими производят комбинированные пектиновые вещества, которые выделяют из смешанного сырья.

Пектиновые вещества, полученные из разных источников сырья, отличаются величиной молекулы и степенью этерификации, что и обусловливает проявление ими различных функциональных свойств.

Желирующие свойства пектиновых веществ в зависимости от степени этерификации E делятся на низко- ($E < 50\%$) и высокоэтерифицированные ($E > 50\%$). Пектиновые вещества свеклы и подсолнечника относятся к низкоэтерифицированным ($E < 50\%$), а из яблок и цитрусовых – к высокоэтерифицированным ($E > 50\%$). Низкоэтерифицированные пектиновые вещества образовывают гель независимо от количества сахара в среде, подвергаемой желированию, но в присутствии солей двухвалентных металлов при pH 2,5–6,5. Для высокоэтерифицированных пектиновых веществ процесс образования геля протекает при высокой (50–60%) концентрации сахара в присутствии кислоты.

Дифференцированные желирующие свойства пектиновых веществ определяют область их использования:

– высокоэтерифицированных пектиновые вещества применяют для приготовления желе, конфитюров, мармеладов, повидла, зефира, фруктовых соков мороженого, майонезов, соусов и т.п.;

– низкоэтерифицированные пектиновые вещества идут на производство диетических продуктов с низким содержанием сахара – желе, конфитюров, повидла, паштетов, молочных пудингов пониженной калорийности.

Нами была исследована степень этерификации *E* пектиновых веществ древесной зелени сосны обыкновенной. Результаты исследований показали, что пектиновые вещества древесной зелени сосны обыкновенной относятся к высокоэтерифицированным ($E > 50\%$).

Изучена возможность использования пектиновых веществ древесной зелени сосны обыкновенной в качестве желирующей добавки для приготовления желе, мармеладов, повидла и зефира.

Полученные пектиновые вещества древесной зелени сосны обыкновенной по технологическим свойствам могут быть рекомендованы для пищевой промышленности.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НАЗЕМНОЙ И ПОДЗЕМНОЙ ЧАСТЕЙ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО

Г.Л. Рыжова, С.С. Кравцова, В.В. Хасанов, К.А. Дычко

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия) E-mail: dk@xf.tsu.ru

Лабазник вязолистный широко используется в народной медицине при различных заболеваниях в качестве противоязвенного, противовоспалительного, ранозаживляющего, антимикробного и седативного средства. Большая сырьевая база, доступность сырья, высокая продуктивность, широкие возможности культивирования позволяют считать лабазник вязолистный перспективным объектом исследований при создании новых эффективных препаратов растительного происхождения.

Ранее нами был определен компонентный состав спиртовых извлечений из наземной и подземной частей лабазника вязолистного методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) [1–3]. Целью данной работы явилось более детальное изучение химического состава наземной и подземной частей лабазника вязолистного, а именно качественное и количественное содержание флавоноидов, витамина С и суммарной антиокислительной активности.

Выделение флавоноидов проводили по схеме, предложенной Э.В. Гелла с соавт. [4]. Методом ТСХ на пластинках Silufol проводили разделение флавоноидов в системе «фенол – вода» (73 : 27, по массе). Хроматограммы обрабатывали парами аммиака и 10%-ным этанольным раствором хлорида железа (III). Идентификацию проводили по величине R_f стандартных соединений. В результате удалось обнаружить и в наземной части, и в подземной части следующие флавоноиды: кверцетин, кемпферол и лютеолин. Кроме того, в наземной части обнаружены фенолкарбоновые кислоты: кофейная, галловая и салициловая.

Количественное определение флавонолов проводили спектрофотометрически методом Фирордта [5]. Сумма флавоноидов в наземной части составила 3,78 ± 0,14%, в подземной части 0,46 ± 0,02%.

Количественное определение витамина С проводили методом Тильманса [6]. Установлено, что в корнях растений витамина С содержится больше, чем в наземной части, а именно – 33,2 ± 0,15 и 7,78 ± 0,08 мг/100 г соответственно.

В ультразвуковых водных экстрактах частей растений определяли суммарную антиокислительную активность методом свободнорадикального окисления сульфита [7]. В пересчете на воздушно-сухое сырье она составила 18,8 и 14,4 $мг^{-1}$ в подземной и надземной частях растения соответственно. В суммарную антиокислительную активность образцов, наряду с витамином С, вносят вклад также полифенольные и другие соединения.

Таким образом, основываясь на результатах химического состава, для создания новых лекарственных препаратов можно использовать как наземные, так и подземные части лабазника вязолистного.

Список литературы

1. Кравцова С.С., Дычко К.А., Хасанов В.В. и др. Компонентный состав спиртового извлечения из наземной части *Filipendula Ulmaria (Rosaceae)* // Растительные ресурсы. 2005. Вып. 3. С. 95–99.
2. Кравцова С. С., Дычко К. А., Хасанов В. В. и др. Химический состав экстрактов лабазника вязолистного *Filipendula Ulmaria L. (Maxim)* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы 2-й Всеросс. конф. Барнаул, 2005. С. 362–366.
3. Пашинский В.Г. и др. Фармакологическая активность и компонентный состав экстракта из подземной части *Filipendula Ulmaria (Rosaceae)* // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42. Вып. 1. С. 114–119.
4. Патент СССР №904710. Способ получения суммы флавоноидов, иридоидов и оксикоричных кислот / Гелла Э.В., Вавилова Н.К., Громова Т.А. / БИ №6. 15.02.82. 3 с.
5. Фетхуллина Т.А. Спектрофотометрическое определение флавоноидов и изофлавонов в настойке софоры японской // Фармация. 1984. № 2. С. 8.
6. Биохимия. Практикум. Киев, 1988. 186 с.
7. Хасанов В. В. и др. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 77–85.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ

О.Х. Саитмуратова, Н.Ж. Сагдиев, Х.М. Шохидоятов

Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АНРУз, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан)

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан) E- mail: ibchem @ uzsci.net

Известно, что в эукариотических клеточных ядрах происходит синтез специфических низкомолекулярных белков – гликопротеидов. Роль этих белков как у животных, так и у растений, до конца не выяснена. Хотя растительные и животные клетки отличаются определенными органоидами, но протекающий процесс в них одинаков.

Цель нашего исследования – найти наиболее сильные ингибиторы либо активаторы из растений и животных, влияющих на синтез специфического белка в ядрах. Активность этих соединений исследовали на ядрах растительных и животных *in vitro* модельных системах.

Для исследования были использованы растительные изопреноиды и их фракции (α-токоферол и ситостерол), выделенные из листьев хлопчатника, и цельный яд кобры. Изопреноиды и их отдельные фракции использовали в концентрациях 50, 100 и 150 мкг/мл, а яд кобры – в концентрации 0,1 мг/кг.

Показано, что максимальное образование белка по включению ^{14}C аминокислот под влиянием суммы изопреноидов, α-токоферола и ситостерола составляет 197, 252 и 225% по сравнению с контролем. Наиболее активными среди их оказался α-токоферол. Яд кобры в использованной концентрации, введенный в/в через 15 мин и 18 ч, оказался достаточно сильным ингибитором синтеза как низкомолекулярного, так и среднемолекулярного специфического ядерного гликопротеида. Подавляющий эффект составляет 70% для животных клеток.

Таким образом, из полученных данных видно, что изопреноиды являются активаторами синтеза специфического белка для хлопчатника, а яд кобры – сильным ингибитором для животного белка. Такие исследования необходимы в дальнейшем для изучения роли новых специфических белков как растений, так и животных.

СВОЙСТВА ТРИТЕРПЕНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ КЛЮКВЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ

Н.В. Сизова[1], Т.В. Петренко[1], С.А. Попов[2]

[1]Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634055 (Россия) E-mail: sizovaNV@mail.ru

[2]Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: spopov@nioch.nsc.ru

Использование природных пентациклических тритерпеновых кислот и их производных в косметических препаратах представляется перспективным трендом благодаря широкому диапазону полезных свойств тритерпеноидов. Доступная урсоловая кислота, согласно данным литературы [1, 2], является одним из самых эффективных компонентов для омоложения и восстановления кожи и все более широко используется для введения в косметические средства. Производители декларируют следующие свойства урсоловой кислоты:

1. Противовоспалительные свойства: благодаря своей способности подавлять некоторые ферменты, урсоловая кислота очень эффективна в качестве средства, снижающего раздражение (в случае повышенной чувствительности кожи и покраснениях).

2. Урсоловая кислота известна как эффективный ингибитор эластазы (фермента, который разрушает волокна эластина). Урсоловая кислота обеспечивает подавление эластазы и поддержание упругости кожи и поэтому считается важным «омолаживающим» фактором. При обработке кожи урсоловой кислотой отмечается не только уменьшение морщин, но и восстановление эластичности, что придает коже намного более естественный и здоровый вид.

3. Благодаря своей способности восстанавливать естественным образом поврежденные коллагеновые волокна, урсоловая кислота восстанавливает поврежденную солнечным излучением (фотостареющую) кожу.

Целью работы являлось изучение возможности использования экстрактов клюквы, содержащих тритерпеновые кислоты, в качестве компонентов косметических средств на жировой основе.

Объекты исследования. В работе были изучены экстракты клюквы, получаемые из отходов от производства сока (кожура и семена клюквы *Oxicoccus Palustris*) экстракцией неполярным органическим растворителем. В качестве жировой основы было использовано масло рыжика (*Camelina sativa* (L.) *Crantz*) [3], на базе которого ООО ПКП «Провансаль» (Томск) выпускает серию оригинальных косметических масел.

Получение, состав и свойства экстрактов. Ягодные шроты экстрагируют органическим растворителем, получается суммарный экстракт клюквы (СЭК), из раствора высаживают осадок тритерпеновых кислот (ТТК), концентрируя маточные растворы, получают восковые части клюквы (ВЧК). В работе изучена возможность применения полученных экстрактов клюквы в качестве компонентов косметических масел.

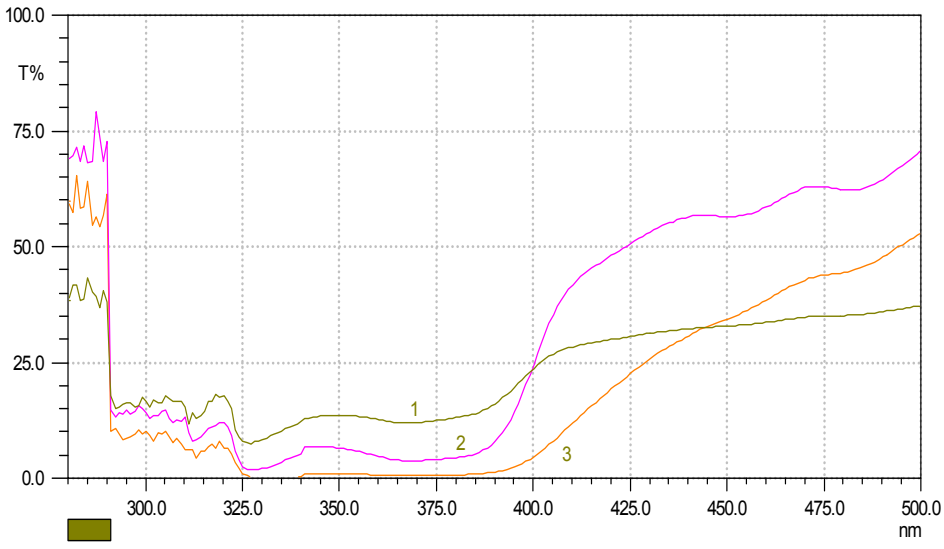
Восковые части клюквы содержат около 20% пентациклических тритерпеновых кислот и их производных, обнаружено также значительное содержание производных фенолкарбоновых кислот, в том числе производных кумаровой и бензойной. Преобладающей среди алифатических кислот, как свободных, так и связанных, является олеиновая кислота, содержится заметное количество предельных кислот. Неомыляемый остаток, составляющий около 30% суммарного веса образца, характеризуется высоким (2500 мг%) содержанием суммы токоферолов, алифатических спиртов и углеводородов (до 30%), моретенола (10–13%), обнаружены также эритродиол и уваол. Восковые части содержат каротиноиды (свыше 60 мг/100 г) и флавоноиды (1200–1800 мг/100 г, в расчете на кверцетин).

В СЭК содержание каротиноидов составляет ~26 мг/100 г, содержание флавоноидов – около 1420 мг/100 г. Соответственно, содержание каротиноидов в ТТК – 14 мг/100 г, содержание флавоноидов – 800 мг/100 г.

Одним из востребованных компонентов в производстве косметики являются растительные экстракты, выполняющие роль фильтров УФ-А и УФ-В излучения. Высокое содержание в экстрактах клюквы фенольных соединений, поглощающих УФ-излучение, предполагает наличие фотозащитных свойств. Для того, чтобы оценить исследуемые экстракты на способность быть солнцезащитными ингредиентами в косметических средствах, мы сняли спектры поглощения в интервале длин волн от 290 до 500 нм. Растворы экстрактов были приготовлены растворением в рыжиковом масле из расчета 3% вес. Сопутствующие примеси ВЧК хорошо эмульгируют тритерпеновые кислоты и их производные (например кумараты), поэтому тритерпеновые кислоты, содержащиеся в ВЧК, растворимы, в масле в отличие от СЭК и концентрата ТТК. Визуально СЭК и ТТК давали осадок на дне колбы, поэтому для этих образцов концентрация была меньше расчетной.

Приготовленные растворы без разбавления заливали в кюветы (0,1 см) УФ-спектрометра UVIKON-943, в рабочей кювете – раствор экстракта, в ячейке сравнения – исходное масло. Максимально поглощающими УФ-свойствами обладает ВЧК. Как показано на рисунке, очень хорошая адсорбция в области 290–400 нм позволяет сделать вывод о том, что все экстракты являются УФ-фильтром широкого спектра.

Итак, из исследованных экстрактов для приготовления косметических масел, в том числе масел для загара, возможно применение только фракции ВЧК, помимо защиты от солнца производные фенольного ряда и токоферолы выполняют также роль антиоксидантов, что всегда востребовано для производства омолаживающей косметики. Перечисленные факторы, наряду с достаточным содержанием тритерпеновых кислот, позволяют рассматривать восковые части клювы в качестве перспективных ингредиентов для косметики. Суммарный экстракт, и тритерпеновые кислоты, возможно, найдут применение в эмульсионных системах, в которых допустимо введение спиртовых растворов.



Разностные спектры электронного поглощения ТТК (1), СЭК (2), ВЧК (3) в масле рыжика. В ячейке сравнения рафинированное, дезодорированное масло рыжика, в рабочей – ячейке – масляные растворы экстрактов

Список литературы

1. Dawn M. Both, Karina Goodtzova, Daniel B. Yarosh, David A. Brown Liposome-encapsulated ursolic acid increases ceramides and collagen in human skin cells // Arch Dermatol Res. 2002.V. 293. P. 569–575.
2. Yong Soo Lee, Da-QingJin, Sung-Mok Beak, Eung-Seok Lee, Jung-Ae Kim. Inhibition of ultraviolet-A-modulated signaling pathways by Asiatic acid and ursolic acid in HaCaT human keratinocytes // European Journal of Pharmacology. 2003. V. 476. P. 173–178.
3. Сизова Н.В., Чикунова Т.М., Пикулева И.В. Жирнокислотный состав масла *Camelina sativa* (L.) *Crantz* и выбор оптимального антиоксиданта // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 27–31.

ЭФИРНОЕ МАСЛО ПОЛЫНИ ГМЕЛИНА ФЛОРЫ БУРЯТИИ И МОНГОЛИИ

С.В. Жигжитжапова[1], Т.Э. Соктоева[1], Л.Д. Раднаева[1,2]

[1]Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24 а, Улан-Удэ, 670000 (Россия)

[2]Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 8, Улан-Удэ, 670047 (Россия)
E-mail: stuyana85@mail.ru

В настоящей работе приводятся данные по химическому составу эфирного масла *Artemisia gmelinii* Web. et Stechm, перспективного для медицины вида полыни.

Artemisia gmelinii Web. et Stechm. – крупный полукустарник с толстым одревесневающим корнем. Произрастает по скалам, крутым каменистым склонам, в степях, зарослях степных кустарников, по опушкам. В Бурятии полынь Гмелина встречается на Восточном Саяне, в Саяно-Байкальском районе, на берегах и островах Байкала, а также в степных и лесостепных районах в бассейне р. Селенги [1, 2].

Полынь Гмелина популярна в народной и традиционной медицине при лечении широкого спектра заболеваний [3–5]. Масло может найти применение в парфюмерии, мыловарении, трава – в винном и ликерном производстве [6].

Химический состав эфирного масла данного вида полыни, произрастающей в Бурятии, не изучен. В литературе имеются данные по химическому составу эфирного масла полыни Гмелина, собранной в некоторых регионах Сибири [7] и Монголии [8]. Ханина и соавт. среди исследованных образцов, собранных на Алтае, в Красноярском крае и Томской области, выделили два хемотипа. К первому они отнесли образец с большим количеством хризантилацетата (73%) от цельного масла, ко второму – образцы со следующими константными компонентами: *n*-цимол (0,6–4%), 1,8-цинеол (4–32%), γ-терпинен (0,2–1,2%), камфора (13–40%), изоборнеол (0,2–0,6%), пинокарвон (0,2–0,6%), борнеол (12–24%), терпинеол-4 (1,8-4,5%), α-терпинеол (1,0–1,7%), борнилацетат (0,5–3,5%), спатчуленол (0,5–1,9%) и окись кариофиллена (0,2–2,5%) [7].

Материал для анализа был собран во второй и третьей декадах июля и августа 2007–2008 гг. в Бурятии (Селенгинский район), Иркутской области (п. Култук, о. Ольхон, Приморский хребет) и в Монголии (Булганский аймак) в фазу цветения. Образцом для исследования стала надземная часть растения. Эфирное масло получали перегонкой с водяным паром из воздушно-сухого сырья [9]. Наибольшее содержание масла в образце, собранном в Монголии.

Эфирное масло исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890 N с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973) в качестве детектора так, как описано в [10].

Эфирное масло, полученное из надземной части растения, представляет собой маслянистую прозрачную жидкость с характерным запахом. В эфирном масле обнаружено свыше 70 соединений, из них идентифицировано 60 соединений. Доминирующими компонентами исследованных нами образцов эфирного масла являются 1,8-цинеол (21–37%), камфора (10–30%), борнеол (5–18%), терпинеол-4 (5–8%). Сравнение полученных данных с ранее опубликованными сведениями о составе различных образцов масла *Artemisia gmelinii* Web. et Stechm. [7, 8] показывает, что наблюдается сходство между полученными данными и составами эфирных масел образцов, собранных на Алтае, в Красноярском крае, Томской области [7] и Монголии [8]. Исследованные образцы эфирных масел относятся ко второму хемотипу с преобладанием в составе масла камфоры.

Список литературы

1. Флора Центральной Сибири. Новосибирск, 1979, 851 с.
2. Определитель растений Бурятии / под ред. О.А. Аненхонова Улан-Удэ, 2001. С. 533.
3. Блинова К.Ф., Куваев В.Б. Лекарственные растения тибетской медицины Забайкалья // Вопросы фармакогнозии. 1965. Т. 3. С. 163–178.
4. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. Иркутск, 1985. 382 с.
5. Хайдав Ц., Алтанчимэг Б., Варламова Т.С. Лекарственные растения в монгольской медицине. Улан-Батор, 1985. 200 с.

6. Михайлова Т.Н., Березовская Т.П., Усынина Р.В., Данилевич Л.С. Антимикробные свойства эфирных масел некоторых видов полыней сибирской флоры // Некоторые вопросы фармакогнозии дикорастущих и культивируемых растений Сибири. Томск. 1969. С. 32–39.
7. Ханина М.А., Серых Е.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Результаты химического исследования *Artemisia gmelinii* Web. et Stechm. Флоры Сибири // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 77–84.
8. Shatar S. Chemical investigation of essential oil from Mongolian flora. Ulaan-Baatar, 1998. 166 p.
9. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье МЗ СССР. 11-е изд. М. 1990. 400 с.
10. Жигжитжапова С.В., Рабжаева А.Н., Звонцов И.В., Раднаева Л.Д. Химический состав эфирного масла тимьяна байкальского *Thymus baicalensis* Serg., произрастающего в Забайкалье // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 73–76.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТИЗИНА В ТРАВЕ *THERMOPSIS ALTERNIFLORA*

М.Р. Якубова, Г.Б. Сотимов, А.У. Маматхонов

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Республика Узбекистан) E-mail: dr.sotimov@mail.ru

Цитизин (1,2,3,4,5,6-гексагидро-1,5-метано-8Н-пиридо-[1,2-б][1,5]-диазоцин-8-ОН) получают из травы термопсиса очередноцветкового *Thermopsis alterniflora* Rgl. et Schmalh., сем. бобовых – *Fabaceae*.

По фармакологическому действию цитизин является оригинальным средством и практически незаменим в качестве дыхательного аналептика. Применяют цитизин в виде 0,15% раствора под названием Цититон (Машковский М.Д. Лекарственные средства). Применяют Цититон в случае рефлекторных остановок дыхания при операциях и травмах, в случае ослабления дыхательной и сердечно-сосудистой деятельности, при различных интоксикациях и инфекционных заболеваниях, при угнетении дыхания, кровообращения и послеоперационном периоде, асфиксии новорожденных. Цититон также используется для определения скорости кровотока.

Алкалоид цитизин также является активной субстанцией известного препарата Табекс (производство фирмы «Софарма», Болгария), обладающего холиномиметическим действием. Препарат Табекс применяется при хроническом никотинизме (табачной зависимости) для отвыкания от курения.

Нами разработана технология производства цитизина, которая исключает применение дефицитных, дорогих растворителей. Экологичность и безопасность технологии обеспечены очисткой субстанции путем перекристаллизации чистым спиртом. Сущность предлагаемого способа заключается в экстракции надземной части термопсиса очередноцветкового 80%-ным спиртом, сгущении экстракта, осаждении и отделении фенольной фракции, подщелачивании водного раствора и экстракции хлороформом, сгущении хлороформного экстракта, растворении кубового остатка спиртом и подкислении азотной кислотой, отделении осадка и растворении водой, подщелачивании и извлечении технического цитизина хлороформом, сгущении хлороформного извлечения и перекристаллизации из спирта.

Проведен выбор рационального растворителя на всех стадиях получения цитизина и установлено, что метанол и этанол примерно одинаково извлекают цитизин и превосходят по извлекающей способности остальные изученные растворители.

При определении длительности экстрагирования выявлено, что необходимое время настаивания при первом контакте фаз 4 ч, при втором, третьем и четвертом – 3 ч.

Для получения субстанции цитизина мы использовали надземные части термопсиса очередноцветкового, произрастающего в Ташкентской области Республики Узбекистан.

Для определения содержания цитизина в траве термопсиса разработан хромато-спектрофотометрический метод анализа.

Около 10 г сырья, измельченного и просеянного через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещали в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл, приливали 100 мл хлороформа, подщелачивали 5 мл концентрированного раствора аммиака, закрыли пробкой и встряхивали на вибрационном аппарате в течение 2 ч. Хлороформное извлечение фильтрировали через вату в мерный цилиндр; 50 мл фильтрата переносили в коническую колбу вместимостью 100 мл и хлороформ отгоняли до объема 1–2 мл. Осток хлороформа удаляли продуванием воздуха. К остатку приливали пипеткой 2 мл 0,1 раствора едкого натра и растирали стеклянной палочкой до полного удаления комочков, затем прибавляли пипеткой 8 мл воды и перемешивали. К содержимому приливали пипеткой 20 мл 0,2 н раствора соляной кислоты, перемешивали 5–6 мин и фильтрировали через тройной складчатый фильтр диаметром 7 см.

По 0,04 мл фильтрата (70–90 мкг) наносили микропипеткой на линию старта (на 4 средние полосы) хроматографической пластинки; первую полосу оставляли контрольной; на шестую полосу наносили в качестве сви-

детеля 0,04 мл (80 мкг) 0,2% спиртового раствора цитизина – основания. Растворы наносили полосками длиной 1–1,2 см каждая. Во время нанесения проб пластинку подсушивали теплым воздухом.

Пластинку с нанесенными пробами высушивали на воздухе в течение 15 мин, затем помещали в предварительно насыщенную (не менее 2 ч) камеру со смесью растворителей 95% спирт – хлороформ – концентрированный раствор аммиака (40 : 80 : 0,05) и хроматографировали восходящим методом.

Когда фронт растворителей пройдет около 16 см, пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе в течение 20 мин и просматривают в УФ-свете при длине волны 360 нм. Участки с пятнами на уровне свидетеля отмечали. Цитизин просматривали на синем фоне пластинки в виде фиолетовых пятен. Для проверки полосу со свидетелем и одну полосу с испытуемым раствором проявляли реактивом Драгендорфа.

Участки сорбента с пятнами, находящимися на уровне проявленного пятна цитизина испытуемого раствора (и пятна свидетеля), и такой же участок сорбента с контрольной полосы количественно переносили в колбы со шлифом, заливали 10 мл 95% спирта и встряхивали на вибрационном аппарате в течение 1 ч. Затем фильтровали через стеклянный фильтр пор 16.

Оптическую плотность полученных элюатов измеряли на спектрофотометре при длине волны 311 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют элюат с контрольной полосы.

По результатам анализа 5 серии травы термопсиса выявили, что содержание цитизина в траве колеблется от 0,38 до 0,5% от массы абсолютно сухого сырья, поэтому мы рекомендуем регламентировать содержание цитизина в сырье не менее 0,4%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО И СПИРТО-ЩЕЛОЧНОГО СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ

И.Г. Судакова[1], Н.И. Гарынцева[1], Н.И. Павленко[1], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Побочным продуктом процесса выделения бетулина из бересты коры березы является суберин – полимерное вещество неоднородного состава, в котором гидроксикислоты и фенольные кислоты связаны между собой простыми эфирными и сложноэфирными связями с образованием сетчатой структуры. Его содержание в бересте достигает 30% вес. [1].

Реакционная способность суберина определяется условиями его выделения из бересты коры березы. Поэтому для выбора наиболее рациональных путей использования суберина необходимо исследовать влияние способов выделения на состав и свойства суберина.

Целью данной работы являлось определение функционального состава образцов суберина, полученных методами спирто-щелочного и водно-щелочного гидролиза бересты коры березы, и изучение их термохимических превращений.

Получение водно-щелочного суберина осуществляли гидролизом измельченной бересты (фракция ≥ 0,315 мм); 3% КОН при 87 °С в течение 60 мин. Спирто-щелочной суберин получали путем гидролиза измельченной бересты 40% КОН при кипячении в течение 120 мин, с последующим охлаждением до 70 °С, добавлением изопропилового спирта и кипячением смеси еще 15 мин. Суберин осаждали подкислением раствора 1 М HCl до pH = 4–5, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом.

Некоторые характеристики исследуемых образцов суберина бересты коры березы приведены в таблице.

Характеристики образцов суберина

Показатели	Водно-щелочной суберин	Спирто-щелочной суберин
Внешний вид	порошок коричневого цвета	вязкая аморфная масса коричневого цвета
Влажность, %	8,3	10,7
Плотность, кг/м^3	1,15	1,05
Температура плавления, °С	145	118
Элементный состав, %		
C	70,12	67,32
H	6,57	8,84
O	22,37	23,80

Как следует из полученных данных, метод выделения существенно влияет на внешний вид, химический состав и температуру плавления образцов суберина. Повышенное соотношение водород/углерод (составляет 1,58) и пониженная температура плавления (118 °С), вероятно, указывают на более низкую степень конденсации спирто-щелочного суберина по сравнению с водно-щелочным.

Наличие в ИК-спектрах образцов суберина интенсивной полосы поглощения в области 3400–3300 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии значительного количества гидроксильных групп, связанных водородными связями [2]. Полоса поглощения при 1710 $см^{-1}$ относится к колебаниям связей С=О в карбоксильных и карбонильных группах, полоса поглощения при 1266 $см^{-1}$ – к валентным колебаниям С–О карбоксильных групп, полосы в области 1180–1030 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связи С–О спиртовых групп. Присутствие этих полос указывает на наличие различных кислородсодержащих функциональных групп в образцах суберина.

ИК-спектры водно-щелочного и спирто-щелочного образцов суберина не имеют существенных различий, за исключением небольшого уширения полосы поглощения в области 3400–3300 $см^{-1}$ у суберина, выделенного спирто-щелочным гидролизом бересты, и появления дополнительной полосы поглощения при 1128 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям простой эфирной связи –С–О–С–, у образца водно-щелочного суберина. По-видимому, при гидролизе бересты водной щелочью не происходит полного разрушения мостиковых эфирных связей, в то время как более глубокий гидролиз спиртовой щелочью приводит к образованию смеси субериновых кислот.

Методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа были изучены термохимические превращения образцов суберина.

Из кривых ДТГ, характеризующих скорость потери массы (рис. 1), следует, что уменьшение массы суберина в образцах в интервале температур 25–600 °С происходит в несколько этапов.

На первом этапе при подъеме температуры до 200 °С потеря массы водно-щелочного суберина составляет 3,2%. Основная потеря массы водно-щелочного суберина (до 64% вес. от исходной навески) происходит в температурном интервале 200–400 °С. Этому этапу соответствует четыре минимума на кривой ДТГ, характеризующей скорость деструкции водно-щелочного суберина, (рис. 1, кривая 1).

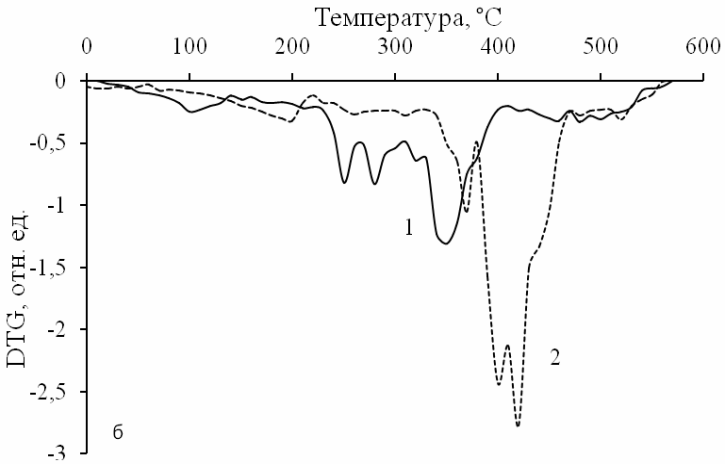


Рис. 1. Кривые ДТГ образцов суберина, выделенных из бересты водно-щелочным (1) и спирто-щелочным (2) гидролизом

По сравнению с водно-щелочным суберином, ДТГ-минимумы спирто-щелочного суберина расположены в более высокотемпературных областях. Основная потеря массы спирто-щелочного суберина (до 91% вес. от исходной навески) происходит в температурном интервале 340–460 °С.

Третий этап потери массы образцов суберина, полученных водно-щелочным и спирто-щелочным гидролизом бересты березы протекает в интервале температур 400–560 и 460–560 °С соответственно и заканчивается полным сгоранием суберина.

Различия протекания процесса термодеструкции образцов водно-щелочного и спирто-щелочного суберина наблюдаются при изучении их тепловых эффектов (рис. 2).

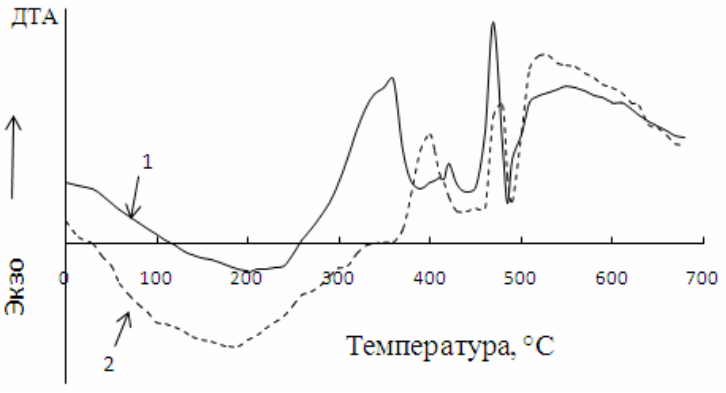


Рис. 2. Кривые ДТА образцов суберина, выделенных из бересты водно-щелочным (1) и спирто-щелочным (2) гидролизом

Для спирто-щелочного суберина в температурном интервале 40–360 °С наблюдается более значительный эндотермический эффект по сравнению с суберином, полученным водно-щелочным гидролизом (рис. 2, кривая 2).

Очевидно, на первом этапе термоокислительной деструкции происходит десорбция воды, содержащейся в образцах суберина. Однако суберин, выделенный спирто-щелочным гидролизом, претерпевает значительные изменения, вероятно, и за счет протекания реакций поликонденсации между субериновыми кислотами, входящими в его состав. Можно предполагать, что потеря мас-

сы в интервале температур 40–200 °С происходит в результате удаления влаги, а в интервале 200–360 °С – за счет реакций поликонденсации.

Экзотермические эффекты, наблюдаемые для спирто-щелочного суберина с температурными максимумами при 400, 480 и 530 °С также, вероятно, являются результатом протекания реакций окислительной деструкции суберина и сгорания образующихся продуктов.

Таким образом, результаты исследования показывают, что образцы суберина, полученные спирто-щелочным и водно-щелочным гидролизом бересты коры березы обладают различным функциональным составом, что обуславливает различия в протекании процессов их термохимических превращений.

Список литературы

1. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. № 3. С. 10.
2. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 319 с.

СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ И СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО И СПИРТО-ЩЕЛОЧНОГО СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ

И.Г. Судакова[1], Н.И. Гарынцева[1], Н.М. Иванченко[1], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Содержащийся в бересте коры березы суберин имеет ряд потенциальных направлений практического использования. Продукты его гидролиза – субериновые кислоты проявляют антибактериальную и антигрибковую активность [1], а также могут применяться в качестве пластифицирующего материала.

Была показана возможность получения путем термической поликонденсации суберина, выделенного щелочной экстракцией бересты, пленкообразующих смол [2], огнезащитных составов [3] и связующих веществ [4].

Реакционная способность суберина зависит от его химического строения, которое определяется способом выделения суберина из коры березы.

Целью настоящей работы являлось изучение возможных направлений использования термоконденсированных образцов суберина, выделенного методами водно-щелочной и спирто-щелочной обработкой бересты коры березы.

Получение водно-щелочного суберина осуществляли гидролизом измельченной бересты (фракция ≥ 0,315 мм) 3% КОН при 87 °С в течение 60 мин. Спирто-щелочной суберин получали путем гидролиза измельченной бересты 40% КОН при кипячении в течение 120 мин, с последующим охлаждением до 70 °С, добавлением изопропилового спирта и кипячением смеси еще 15 мин. Суберин осаждали подкислением раствора 1 М HCl до pH = 4–5, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом.

Получение пленкообразующих полимерных смол проводили поликонденсацией образцов суберина во вращающемся стеклянном реакторе объемом 500 мл при температурах 110–220 °С с выдержкой в изотермических условиях в течение 15 мин. Продукты термоконденсации охлаждали до температуры 20 °С и растворяли в стироле.

В полученных лаковых композициях на основе поликонденсированных образцов водно-щелочного и спирто-щелочного суберина определяли эластичность пленки при изгибе и время высыхания покрытия до степени 3 при температуре 20 °С по ГОСТ 28196-89.

Для получения древесных плитных материалов в лабораторных условиях применяли сосновые опилки фракционного состава < 2,5 мм, с влажностью 3,8% масс. Субериновые связующие и древесный наполнитель в соотношении 30 : 70 тщательно смешивали при температуре 85 °С. Затем полученную массу прессовали на лабораторном прессе при 10 МПа в интервале температур 130–150 °С.

Качество древесных плитных материалов оценивали по плотности, водостойкости, прочности при статическом изгибе по ГОСТу 10632-89.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты влияния температуры на степень поликонденсации образцов суберина, выделенных спирто-щелочным и водно-щелочным гидролизом бересты.

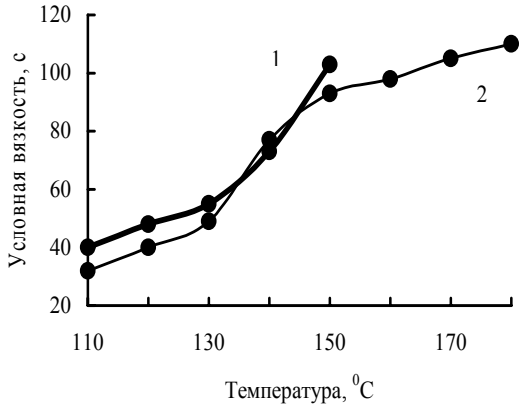


Рис. 1. Зависимость условной вязкости раствора поликонденсированного водно-щелочного (1) и спирто-щелочного (2) суберина от температуры

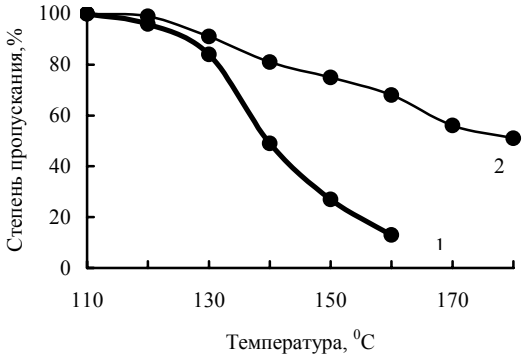


Рис. 2. Зависимость степени пропускания раствора поликонденсированного водно-щелочного (1) и спирто-щелочного (2) суберина от температуры

Как следует из рисунка 1, при повышении температуры процесса со 110 до 150 °С условная вязкость 25%-ных растворов поликонденсированных образцов суберина в стироле возрастает с 40 и 32 до 103 и 93 с для водно-щелочного и спирто-щелочного суберина соответственно. Образец поликонденсированного водно-щелочного суберина, полученный обработкой при 160 °С, практически не растворяется в стироле, а происходит его набухание с образованием коллоидного раствора. Повышение температуры поликонденсации спирто-щелочного суберина до 180 °С приводит к повышению условной вязкости стирольного раствора до 110 с.

Из представленных на рисунке 2 данных следует, что прозрачность 25%-ных растворов образцов водно-щелочного и спирто-щелочного суберина, поликонденсированных в интервале температур 110–130 °С, уменьшается незначительно. При дальнейшем повышении температуры поликонденсации водно-щелочного суберина до 155 °С происходит резкое уменьшение его растворимости. Степень пропускания значительно уменьшается и составляет 24%. Повышение температуры поликонденсации спирто-щелочного суберина до 180 °С снижает степень пропускания стирольного раствора до 51%. Образец полимерной смолы, полученный поликонденсацией спирто-щелочного суберина при температуре 215 °С, практически не растворим в стироле.

Поликонденсированные при температуре 150 °С образцы водно-щелочного и спирто-щелочного суберина, были использованы в качестве пленкообразующих компонентов в лаковых композициях (25%-ный раствор смолы в стироле), показатели качества которых представлены в таблице 1. Для сравнения здесь же приведены основные показатели качества товарного лака ПФ-060 (ТУ 6-10-612-76).

Таблица 1. Основные показатели качества лаковых композиций

Наименование показателей	Водно-щелочной суберин	Спирто-щелочной суберин	Лак ПФ-060 (ТУ 6-10-612-76)
Внешний вид	Светло-коричневый, опалесцирующий	Светло-желтый, прозрачный	Прозрачный
Условная вязкость, с	103	93	90
Эластичность пленки при изгибе, мм	0,7	1,2	1,0
Время высыхания до степени 3 при 20 °С, ч	46	18	24

Изучена возможность использования образцов водно-щелочного и спирто-щелочного суберина в качестве связующих материалов.

Влияние температуры прессования на физико-механические характеристики образцов плитных материалов, полученных при содержании субериновых связующих в пресс-композиции 30% масс. представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние температуры прессования на физико-механические характеристики древесных плитных материалов

Связующее	Температура прессования, °С	Характеристики плитных материалов		
		плотность, кг/м^3	предел прочности при изгибе, МПа	водопоглощение за 2 ч, %
Водно-щелочной суберин	130	621	29	21
	140	664	31	15
	150	745	34	11
Спирто-щелочной суберин	130	609	27	24
	140	635	35	17
	150	711	31	19

Анализ полученных данных, показывает, что увеличение температуры прессования со 130 до 150 °С при давлении прессования 10 МПа приводит к возрастанию плотности плитных материалов с 609 до 745 кг/м^3, а также их прочности при статическом изгибе и водостойкости.

При прессовании в условиях повышенной температуры, очевидно, происходит образование сетчатой структуры за счет возникновения новых химических связей (вероятнее всего, сложноэфирных) между суберином и древесным наполнителем, что приводит к улучшению физико-механических характеристик древесных плитных материалов.

При использовании в качестве связующего суберина, полученного спирто-щелочным гидролизом бересты, температурные зависимости прочности и водостойкости получаемых плитных композитов имеют экстремальную зависимость. Максимальными прочностными свойствами обладают древесные композиционные материалы, полученные при температуре прессования 140 °С, дальнейшее же увеличение температуры несколько снижает эти характеристики. По-видимому, повышение температуры прессования способствует протеканию реакций поликонденсации между субериновыми кислотами, в результате чего часть связующего не участвует в формировании древесного композита, а значит, происходит ухудшение прочностных характеристик плитных материалов.

Результаты выполненного исследования позволяют дать определенные практические рекомендации по применению водно-щелочного и спирто-щелочного суберинов. С учетом более низкой термической устойчивости, водно-щелочной суберин целесообразно использовать в термопластичных композициях, получаемых и эксплуатируемых в интервале температур 40–310 °С. Спирто-щелочной суберин может быть рекомендован для использования при получении более термостойких материалов и покрытий.

Список литературы

1. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Иванченко Н.М. Защитные составы для древесины на основе суберина коры березы // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 59.
2. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П, Иванченко Н.М. Получение пленкообразующих материалов из суберина коры березы повислой // Химия растительного сырья. 2004. № 1. С. 31.
3. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Иванченко Н.М. Получение огнезащитных составов для древесины на основе суберина коры березы // Вестник КГУ. 2006. С. 101.
4. Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Получение древесных топливных брикетов с использованием связующих из суберина березовой коры // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 31–34.

ФИТОТОКСИЧЕСКАЯ И ИНСЕКТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ РОДА *TAMARIX*

Н.А. Султанова

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай Батыра, 95 а, Алматы (Республика Казахстан) E-mail: nureu@mail.ru

Отечественное сельскохозяйственное производство нуждается в разработке биологических средств защиты растений. В настоящее время проводится достаточно исследований по совершенствованию ассортимента используемых пестицидов. Пестициды имеют широкое применение против вредителей, сорняков и различных грибковых болезней, но тем не менее выявлено их неблагоприятное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Наряду с синтетическими, встречаются растительные средства, бесспорным преимуществом которых является их низкая токсичность и накапливаемость.

Фитопатогенное действие грибов объясняют фитотоксической активностью. Наличие в продуктах метаболизма веществ, вызывающих фитотоксический эффект, выражается в значительном снижении всхожести семян или отставание в развитии растений, подсыхание листьев, некрозы, искривление стеблей. В ряде случаев отмечается на верхушках листьев появление хлоротичных пятен, а сами листья приобретают светло-зеленую окраску.

В связи с этим поиск безопасных средств защиты для здоровья человека и окружающей среды растительного происхождения из отечественных объектов является целесообразным.

Как источник перспективных средств защиты представляют растения рода *Tamarix* (*T. hispida, T. ramosissima*) семейства *Tamaricaceae*, широко произрастающие на территории Республики Казахстан. Растения издавна используются при ревматизме, сифилисе, желудочно-кишечных заболеваниях и для лечения бесплодия [1].

Ранее изучены около 18 видов *Tamarix*, произрастающие на территории Индии, Африки, Пакистана и Китая, которые содержат богатый биологически активный комплекс: углеводы, аминокислоты, фенолкарбоновые кислоты, окисленные формы флавоноидов, танины гидролизуемого типа и терпеноиды. Выявлены антивирусная, цитотоксическая, антиоксидантная и другие виды активности исследуемых видов растений [2].

Нами из отечественных видов *T. hispida, T. ramosissima* в индивидуальном состоянии выделены и охарактеризованы химическими (кислотный, щелочной гидролиз, щелочная деструкция) и спектральными (ИК-, УФ-,

ЯМР ^{13}C-, ^{1}H-, 2М-ЯМР, масс-спектрометрия) методами анализа 10 фенолокислот, 3 гидролизуемых дубильных вещества, 11 окисленных форм флавоноидов и 2 циннамильных производных [3, 4].

Полученные из исследуемых видов экстракты (водно-спиртовые, этилацетатные, бутанольные) показали высокую антибактериальную, антигрибковую, антиоксидантную и цитотоксическую активность. Кроме того, из исследуемых экстрактов выделены индивидуальные флавоноиды – рамназин и тамариксетин, которые проявили достаточно высокую антиоксидантную и противоопухолевую активность [5, 6].

В данной статье будет сообщено о фитотоксической и инсектицидной активности экстрактов НС-14, НС-11, НС-6, N7 и N6, полученных из *T. hispida* и *T. ramosissima*. Исследуемые экстракты получены экстракцией 70%-ным водно-этиловым спиртом, затем дробной экстракцией различными органическими растворителями: хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом. Используя специфические проявители (пары аммиака, хлористый алюминий, железоаммониевые квасцы, нитрит натрия, диазотированный *n*-нитроанилин), установлен химический состав экстрактов, который представлен в основном полифенольными соединениями (флавоноиды, фенолокислоты, дубильные вещества).

Данные биологического скрининга исследуемых экстрактов из отечественных видов растений рода *Tamarix* приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Фитотоксическая активность экстрактов растений рода Tamarix

Наименование растения	Концентрация экстракта мкг/мл	Рост, %		
		Экстракты		Стандарт (Paraquat)
		N7	N6	
Lemna aequinoctialis	500	100,00	76,47	100
	50	55,00	50,00	
	5	38,88	77,77	

Таблица 2. Инсектицидная активность экстрактов растений рода Tamarix

Инсектициды	% ингибирования			
	Стандарт Pyrethnoids	НС-14	НС-11	НС-6
Sitophilus anyral	100	40	0	0
Phyzopertha dominica	100	20	0	20
Callosobuchus analis	100	20	20	0

Из данных таблицы 1 следует, что экстракт N7 при концентрации 500 мкг/мл увеличивает рост растения *Lemna aequinoctialis* на 100%, в то время как N6 при концентрациях 500 и 5 мкг/мл – на 76,47 и 77,77% соответственно. То есть экстракты при вышеуказанных концентрациях являются наиболее эффективными. В качестве стандарта использован Paraquat [7].

При концентрации 1512·69 μкл/см^2 исследуемые экстракты обладают средней активностью по сравнению со стандартом. Так, экстракт НС-14 ингибирует на 20% *P. dominica, C. analis* и на 40% – *S. anyral;* НС-11 и НС-6 – на 20% *C. analis* и *P. dominica* соответственно.

Из литературных данных выявлено, что галловая и эллаговая кислоты, выделенные из *T. troupii* и *T.gallica,* проявляют ингибирующее действие инсектицида *Heliothis virercens* (табачный червяк) [2].

Биологический скрининг проведен в рамках Пакистано-Казахстанского соглашения научно-исследовательского проекта «Studies on the biologically active metabolites from plants of Central Asia».

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР / под редакцией Л.Д. Соколова. Л., 1986. С. 100–105.
2. Sharma S.K., Parmar V.S. Novel constituents of Tamarix species // J. of Scien. and Indus. Res. 1998. V. 57. P. 873–890.
3. Умбетова А.К., Султанова Н.А., Омуркамзинова В.Б., Абилов Ж.А. Фитохимическое исследование растений рода Tamarix // Вестник КазГУ. Серия химическая. 2002. Т. 26. №2. С. 116–121.
4. Умбетова А.К., Чаудри И.М., Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А. Флавоноиды растений рода *Tamarix* // Химия природных соединений. 2005. №6. С. 600.
5. Sultanova N., Makhmoor T., Abilov Zh.A., Omurkamzinova V.B., Atta-ur-Rahman, M.Iqbal Choudhary Antioxidant and antimicrobial activities of Tamarix ramosissima // J. Of Ethnopharmocology. 2001. V. 78. P. 201–205.
6. Предпатент № 11936. Сумма фракций полифенолов Гребенщика многоветвистого семейства Гребенщиковых, обладающих антигрибковой активностью / Султанова Н.А., Абилов Ж.А., Чаудри И.М., Омуркамзинова В.Б., Атта-ур-Рахман, Махмур Т. / БИ 9. 16.09.2002.
7. Atta-ur-Rahman. Studies in Natural Products Chemistry: Bioassay for the Discovery of bioactive Natural Products: an update. Structure and Chemistry (Part B). Vol. 9. Netherland.- Elesevier Science Publishers. 1991. P. 383–409.

КУМАРИНЫ В ПОДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ *PHLOJODICARPUS SIBIRICUS (STEPH.)* ИЗ ВОСТОЧНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

Э.Э. Шульц[1], В.В. Тараскин[2], Н.И. Комарова[1], Т.Н. Петрова[1], Д.В. Царенко, Л.Д. Раднаева[2,3], О.А. Аненхонов[4], Г.А. Толстиков[1]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

[2]Бурятский государственный университет, ул. Смолина,24а, Улан-Удэ, 670000 (Россия) E-mail: vvtaraskin@mail.ru

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 8 Улан-Удэ, 670047 (Россия)

[4]Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 (Россия)

Известно, что биологически активные вещества растений рода вздутоплодник представлены фуро- и пиранокумаринами. Вместе с тем обнаружена повышенная качественная вариабельность в растениях рода *Phlojodicarpus,* обусловленная местом произрастания и климатическими условиями [1].

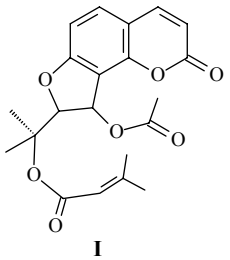
Нами изучался химический состав кумаринов подземных органов вздутоплодника сибирского, собранного в Бурятии в 2007 и 2008 гг. Количественное определение кумаринов проводили по методике [2]. Найдено, что общее содержание кумаринов в корнях вздутоплодника сибирского составляет 3,8–4,12%.

Экстракцию корней растения проводили с использованием последовательности растворителей: петролейный эфир (ПЭ I) (выход экстрактивных веществ 9–13%), диэтиловый эфир (ДЭ II) (выход 1,6–2,3%), *трет*-бутилметиловый эфир (МТБ III) (выход 0,3–1,1%), этилацетат (ЭА IV) (выход 1,0–1,7%), этанол (Э) (V), выход 5,0–11,3%. Из этанольного экстракта получали этилацетатное извлечение (35–42% от массы экстракта).

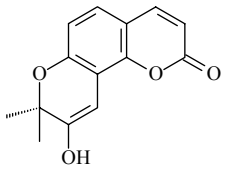
Выделение кумаринов проводили колоночной хроматографией и гидролизом.

При хроматографии ПЭ и ДЭ экстрактов на силикагеле выделили пеуценидин (**I**) и дигидроломатин (**II**). Найденное нами содержание пеуценидина в ПЭ экстракте составляет 8,2% от веса экстракта.

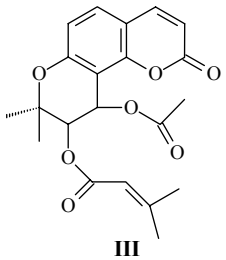
Основным компонентом МТБ и ЭА экстракта является дигидросамидин (**III**), который выделили колоночной хроматографией. Это соединение является также основным кумарином этилацетатного извлечения спиртового экстракта. При обработке ЭА извлечения серной кислотой и последующей хроматографии выделили продукты омыления кумаринов – смесь *цис*- и *транс*-келлактонов (**IV**, **V**). Обработка ЭА извлечения 10% раствором КОН и последующая хроматография позволили выделить метилкеллактон (**VI**).



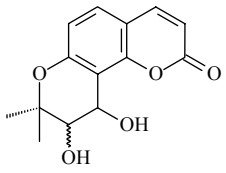
I



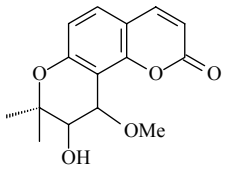
II



III



IV, V



VI

Таким образом, кумарины вздутоплодника сибирского Прибайкалья представлены фуро- и пиранокумаринами. Предложена схема выделения трёх нативных кумаринов – пеуценидина (**I**), дигидроломатина (**II**) и дигидросамидина (**III**), а также продуктов гидролиза исходного – *цис*- и *транс*-келлактонов (**IV**, **V**). Кумарин (**I**) выделен в количествах, пригодных для проведения синтетических трансформаций. Кроме того, показано, что дигидросамидин (а точнее экстракт корней вздутоплодника сибирского) может рассматриваться в качестве источника келлактонов, на основе которых синтезирован ряд противовирусных (анти-ВИЧ) агентов [3, 4].

Список литературы

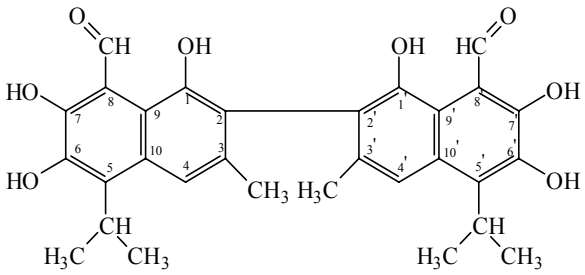
1. Гантимур Д., Сырчина А.И., Семёнов А.А. // Химия природных соединений. 1986. №2. С. 36.
2. Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений / под ред. Л.К. Мамонова и Р.А. Музычкиной. Алматы, 2008. С. 119–120.
3. Lee K.-H. // J. Nat. Prod. 2004. V. 67. 273.
4. Zhang Q., Chen Y., Xia P., Xia Y., Yang Z.-Y., Yu D., Morris-Natschke S. L., Lee K.-H. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. V. 14. P. 5855.

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП ГОССИПОЛА – ЖЕЛТОГО ПИГМЕНТА ХЛОПЧАТНИКА: СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

К.З. Тилябаев, А.М. Юлдашев, С.А. Талипов, Б.Т. Ибрагимов, Ф.Г. Камаев

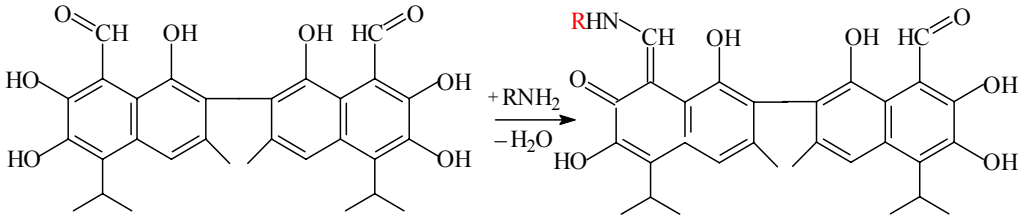
Институт биоорганической химии им. академика А.С. Садыкова АНРУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан) E-mail:tilyabaevzaid@mail.ru

Госсипол [2,2'-бис-(1,6,7-тригидрокси-3-метил-5-изопропил-8-формил)-нафталин] – полифенольный бинафтильный диальдегид, выделяемый из семян хлопчатника, широко известен благодаря своей антифертильной активности. Отмечают также его антивирусную, антипаразитическую и противовоспалительную активность. Госсипол может вести себя и как антиоксидант. Широкому применению госсипола препятствует его токсичность, он способен вызывать гипокалемию, слабость, диарею, отек, одышку, неврит и паралич.

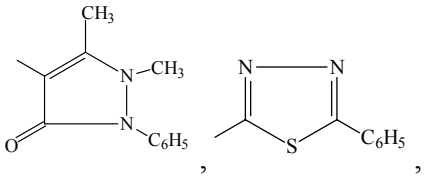


По двум альдегидным группам госсипола могут быть образованы основания Шиффа. Симметричное расположение альдегидных групп в молекуле госсипола долгое время способствовало получению аналогичных по симметрии производных. Однако синтезированный полуапогоссипол проявил большую антифертильную активность, чем сам госсипол. Это, в свою очередь, повысило интерес химиков к синтезу несимметричных производных госсипола. Нам представлялось интересным синтезировать моноаминопроизводные госсипола**,** изучить их химическую структуру, свойства и выявить возможные закономерности между структурой и активностью этих производных.

С помощью гомо- и гетерофазных реакций нам удалось синтезировать целый ряд несимметричных производных госсипола с выходом 30–75%.

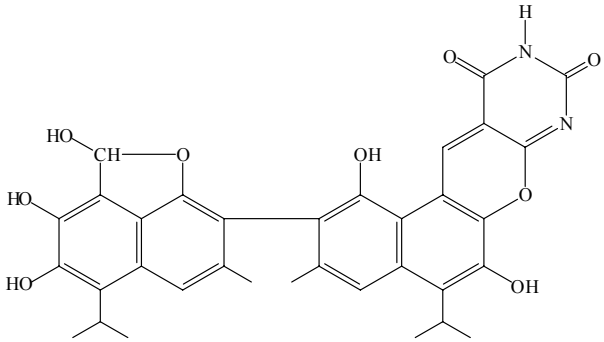


R= –H, –CH_3, –C_2H_5, –C_6H_5, *o*-$C_6H_4CH_3$, 2,4-$C_6H_3(CH_3)_2$, *o*-C_6H_4OH



,

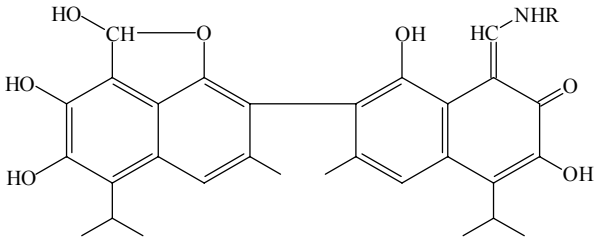
, а также



Выход несимметричных монопроизводных госсипола можно оптимизировать, тщательно подбирая условия для эксперимента. Опытным путём было показано, что для их эффективного получения необходим либо низкотемпературный режим, либо большее разбавление смеси реагентов соответствующим растворителем (хлороформом). Все упомянутые факторы препятствуют быстрому реагированию обеих альдегидных групп госсипола с первичным амином, повышая вероятность образования несимметричного продукта.

Исследованием структуры впервые полученных несимметричных иминов госсипола методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии в различных растворителях для них (точнее, их аминозамещённой части) была доказана преимущественно хиноидная структура в растворах, рентгенграфическое исследование сокристаллизованных

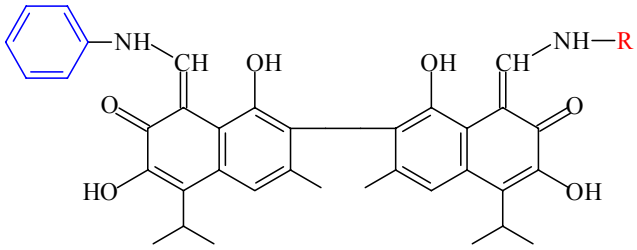
моно- и дипродуктов реакции госсипола с 4-аминоантипирином подтвердило хиноидную структуру в твёрдых образцах. Говоря о незамещённой альдегидной части молекул синтезированных несимметричных производных госсипола, следует отметить тот факт, что для неё в основном сохраняется альдегидная форма, за исключением случаев использования дейтеро-ДМСО, в котором, как и в случае госсипола, наблюдается переход в лактольную таутомерную форму (данные ПМР).



Интересно отметить, что бензоидная таутомерная форма для аминозамещённой части наблюдалась только в случае моноаминопроизводного госсипола с 4-аминоантипирином в хлороформном растворе (10,98 м.д., с., –CH=N–).

Помимо этого на основе моноанилиногоссипола нами были получены несимметричные диаминопроизводные с количественным выходом.

Структуры полученных веществ доказаны с помощью ПМР-спектроскопии.



R = *o*-$C_6H_4CH_3$, 2,4-$C_6H_3(CH_3)_2$, $–C_2H_5$, *n*-C_3H_7

Сравнительные биологические испытания госсипола, а также его симметричных и несимметричных производных по альдегидным группам были проведены с целью определения зависимости «структура – свойство». Проверка синтезированных веществ на предмет проявления фунгицидной (*Verticillium dahliae*), противоопухолевой (К562) и антирадикальной (ДФПГ) активности в сравнении с таковыми для госсипола и соответствующих симметричных производных показала, что во всех случаях активность монопроизводных госсипола выше, чем у соответствующих дианалогов, однако меньше, чем у госсипола, из чего можно сделать вывод о том, что уменьшение числа свободных альдегидных групп в структуре вещества приводит к снижению его биологической активности.

Таким образом, подводя итог проделанной работе, можно сказать, что впервые осуществлён целенаправленный прямой синтез несимметричных производных госсипола по альдегидным группам, включая как несимметричные моно-, так и диаминопроизводные, изучены их структуры различными физико-химическими методами, а также проведено сравнительное изучение их биоактивности, показавшее её зависимость от числа свободных CHO-групп в молекуле вещества.

ЕЖОВНИК БЕЗЛИСТНЫЙ – ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

З. Тилябаев, А.А. Абдувахабов

Институт биоорганической химии им. ак. А.С. Садыкова АН РУз, пр. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан) E-mail: tilyabaevzaid@mail.ru

Источником биологически активных соединений, способных регулировать различные функции человека, животных и растений, являются вещества, входящие в состав растений. Узбекистан располагает большими ресурсами лекарственных растений. Многие из них с древних времен используются в народной медицине, в быту и сельском хозяйстве, а в настоящее время они представляют богатейший источник для получения физиологически активных веществ. Ведущее место в этом отношении занимает ежовник безлистный (*Anabasis aphylla* L.), произрастающий в пустынных и полупустынных зонах. Из этого растения выделено 10 алкалоидов, из которых три относятся к пиридиновому (анабазин, анабазамин, основание 9) и семь – к хинолизидиновому ряду (лупинин, афиллин, оксоафиллидин, метиловый эфир афиллиновой кислоты, оксиафиллин, афиллидин, N-оксид афиллина).

Структурные различия, присутствие реакционно-способных группировок, а также конформационные особенности этих алкалоидов могут играть существенную роль в проявлении биологического эффекта.

Использование этих алкалоидов, представляющих собой отходы фармацевтического производства, наряду с безусловной экономической ценностью, при нахождении оптимальных направлений их модификации привели к получению высокоэффективных препаратов. Так, сульфат анабазина на протяжении ряда лет использовался для борьбы с членистоногими – вредителями хлопчатника и других сельскохозяйственных культур, а после открытия никотиноподобных свойств у анабазина его гидрохлорид был рекомендован как новое средство против курения. Модификацией лупинина были синтезированы эфиры бензоиллупининов, один из которых хлоргидрат *о*-метилбензоиллупинина обладал поверхностным, инфильтрационным и проводниково-анестизирующим действием. По своей активности он не уступает дикаину и в 3 раза превосходит новокаин.

Все исследуемые алкалоиды *Anabasis aphylla* L. являются азотсодержащими гетероциклами, и их структура схожа с аммониевой «головкой» субстрата ацетилхолинэстеразы (ХЭ) – ацетихолина, являющегося медиатором нервного импульса в холинергических синапсах центральной нервной системы. Инактивация активности этого фермента под действием низкомолекулярных физиологически активных соединений является фундаментальной основой создания холинотропных препаратов с заданными свойствами. Анализ литературных сведений позволяет предположить, что специфика структуры алкалоидов может служить основой для поиска регуляторов активности холинэстераз, ингибирование активности которых связано с токсическим эффектом в отношении млекопитающих и членистоногих. С целью выяснения данного предположения, а также установления связи их строения с действием изучены кинетические параметры (K_i) взаимодействия алкалоидов, выделенных из *Anabasis aphylla* L. с холинэстеразами из различных биологических объектов.

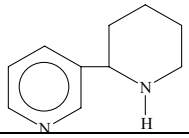
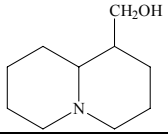
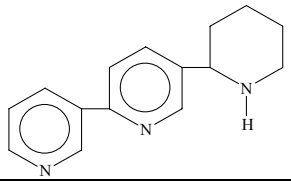
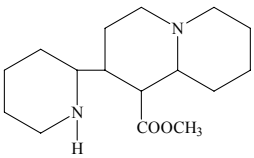
Активность холинэстеразы эритроцитов и сыворотки тормозилась (K_i) всеми вышеприведенными алкалоидами, эффект ингибирования не зависел от времени инкубации, что свидетельствует об обратимом характере их действия на изучаемые гидролитические ферменты.

Хлоргидрат, йодметилат и сульфат анабазина ингибируют активность холинэстеразы эритроцитов с одинаковой силой. В случае холинэстеразы сыворотки хлоргидрат проявляет большую эффективность, чем йодметилат и сульфат анабазина (табл.).

Второй по содержанию в *Anabasis aphylla* алкалоид лупинина тормозит активность обоих типов ХЭ преимущество по смешанному типу. Хлоргидрат наиболее активен по отношению к холинэстеразе сыворотки, тогда как при взаимодействии с холинэстеразой эритроцитов эту роль эффективно выполняет его йодметильный аналог. Отношение констант ингибирования при действии йодметила и хлоргидрата для холинэстеразы эритроцитов и холинэстеразы сыворотки составляет 7,1 т.е. хлоргидрат лупинина более эффективно тормозит каталитическую активность холинэстеразы эритроцитов, чем йодметилат при взаимодействии с холинэстеразой сыворотки.

Анабазамин, алкалоид с тремя конденсированными гетероциклическими кольцами, сильнее влияет на активность холинэстеразы эритроцитов по сравнению с холинэстеразой сыворотки. Йодметилат анабазамина является более

Антихолинэстеразная эффективность алкалоидов *Anabasis aphylla*

Алкалоид		Содержание в растении, %	K_i (М)	
			ХЭ эритроцитов крови человека	ХЭ сыворотки крови лошади
Анабазин (основание) 	хлоргидрат	60–70	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
	йодметилат		$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
	сульфат		$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Лупинин 	хлоргидрат	10–15	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
	йодметилат		$1{,}7 \cdot\cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$
Анабазамин 	хлоргидрат	3–5	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$
	йодметилат		$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
Метиловый эфир афиллиновой кислоты 	хлоргидрат	1–2	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
	йодметилат		$7{,}9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$

сильным ингибитором холинэстеразы эритроцитов и холинэстеразы сыворотки, чем хлоргидрат. Следует отметить, что йодметилат анабазамина проявляет наиболее выраженную ингибирующую активность в ряду изученных алкалоидов *Anabasis aphylla*, он в 8,6 раза эффективнее при взаимодействии с холинэстеразой эритроцитов, по сравнению с холинэстеразой сыворотки. Еще выше эта способность хлоргидрата анабазамина наблюдается при взаимодействия как с холинэстеразой эритроцитов, так и холинэстеразой сыворотки.

При исследовании влияния хлоргидрата и йодметилата метилового эфира афилловой кислоты было установлено, что холинэстераза эритроцитов более чувствительна к этим соединениям, чем фермент сыворотки. Торможение активности холинэстеразы сыворотки данными веществами носит почти одинаковый характер и аналогично по действию на эти ферменты анабазин сульфата.

Несомненно, что важным для сорбции алкалоидов является пространственное соответствие их структуры активному участку фермента эритроцитов и сыворотки. Для связывания с ними, помимо кулоновских сил, важную роль играет гидрофобное взаимодействие циклических структур алкалоидов с гидрофобным окружением анионного пункта холинэстераз. Полученные константы ингибирования позволяют заключить, что сила антихолинэстеразного действия зависит не только от структуры и их конформационных особенностей, но и от источника фермента.

Сопоставление строения и антихолинэстеразного действия алкалоидов *Anabasis aphylla* показывает, что у фермента эритроцитов имеется более обширное пространство в области анионного пункта, который способен вмещать алкалоид анабазамин, состоящий из трех соединенных между собой гетероциклов. По сравнению с холинэстеразой эритроцитов, фермент сыворотки обладает меньшей способностью к сорбции анабазаминовых циклов. Наблюдаемые различия обусловлены химической спецификой строения соединений растительного происхождения, т.е. алкалоидов, использование которых дает возможность регулировать активность ферментов в нужном направлении.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАЛОИДОВ ИНДОЛЬНОГО, ИЗОХИНОЛИНОВОГО И ПИРРОЛИДИНОВОГО РЯДА

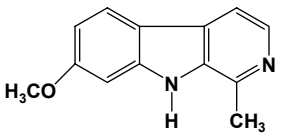
А.Ж. Турмухамбетов

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

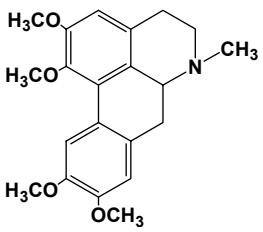
Доступность сырьевой базы для выделения растительных низкомолекулярных веществ – алкалоидов, их высокая биологическая активность и наличие различных реакционных центров делает их перспективными для исследования химических модификаций и наработки на их основе новых биологически активных соединений.

В связи с этим поиск новых высокоэффективных лекарственных препаратов на основе химической модификации молекул известных алкалоидов – гармина, пеганина, глауцина [1], стахидрина, анабазина и лаппаконитина, обладающих высокими ингибирующими [2–4], противокашлевыми [4–5], инсектицидными [6], противотуберкулезными [7] и другими практически полезными свойствами, является актуальным.

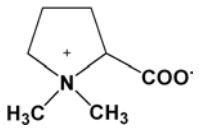
С целью получения новых биологически активных соединений и продолжения наших исследований [8, 9] проведена направленная химическая модификация алкалоидов индольного, изохинолинового (апорфинового) и пирролидинового рядов – гармина (**1**), глауцина (**2**) и стахидрина (**3**).



1



2



3

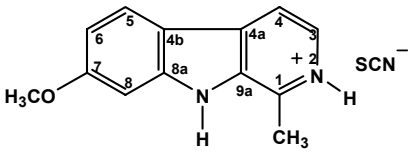
Вышеперечисленные алкалоиды были выделены и наработаны из *Peganum harmala* L. (гармала обыкновенная), *Thalictrum foetidum* L. (василистник вонючий) и *Capparis spinosa L.* (каперс колючий), собранных на территории Центрального и Южного Казахстана.

Гармин (**1**), являющийся одним из распространенных и доступных представителей ряда индольных алкалоидов и проявляющий выраженное психофармакологическое действие [2], показал значительную активность против ряда линий опухолевых клеток, включая три устойчивые к действию лекарств подлинии КВ [10].

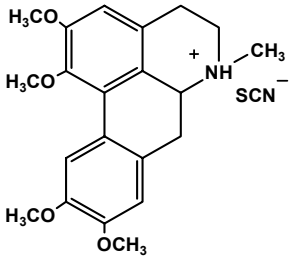
Апорфиновый алкалоид глауцин обладает выраженным противокашлевым действием [1], является основой многих лекарственных препаратов. Его производные обладают широкой фармакологической активностью, проявляют выраженное антибактериальное и фагоцитозстимулирующее действие [11, 12].

Известно, что введение в молекулу вещества серы приводит к снижению токсичности соединения и к появлению либо усилению биологической активности. В медицине серусодержащие производные известны как вещества, обладающие гиполипидемической, гипотензивной активностью, противогрибковым, антигельминтным действием [4]. Анализ литературных данных показывает, что сведения о синтезе производных подобного строения на основе гармина (**1**), глауцина (**2**) и стахидрина (**3**) отсутствуют. Исходя из этого, нами была предпринята попытка введения серусодержащих групп в молекулы ряда природных алкалоидов.

Проведенные исследования показали, что взаимодействие роданида аммония с гармином (**1**) и глауцином (**2**) протекает лишь по высокоосновным азотсодержащим фрагментам и приводит к иминиевой (**4**) и аммониевой (**5**) солям.



4



5

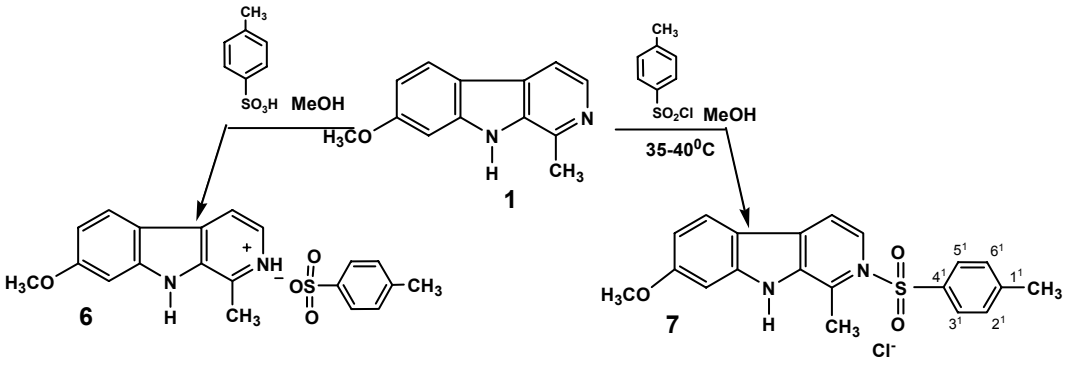
Полученные соли (**4**), (**5**) представляют собой мелкокристаллические вещества желтоватого цвета с температурой плавления 246–249 и 228–231 °С соответственно.

Строение и индивидуальность соединений (**4**), (**5**) подтверждены данными ИК-, ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектроскопии и тонкослойной хроматографией.

В ИК-спектрах соединений (**4**) и (**5**) имеются широкие интенсивные полосы поглощения в области 3418 и 3456 см$^{-1}$, обусловленые валентными колебаниями групп NH. В области 2195 (**4**) и 2052 (**5**) см$^{-1}$ проявляется полоса поглощения C≡N-группы.

В спектре ЯМР ^{1}H соединения (**4**) отмечены сигналы протонов N–H группы в виде синглетов в области 4,17 и 12,5 м.д., сигналы протонов H-6 и H-8 наблюдаются при 7,91 и 7,98 м.д с КССВ J = 2,4 Гц, J = 2,0 Гц, соответственно. Спектр ЯМР ^{13}C соединения (**4**) отразил сдвиг сигнала атома углерода C-1 в сильное поле на Δδ 10,16 м.д. в результате влияния введенного фрагмента SCN. Сдвиг протонов N–CH_3-группы производного (**5**) в область слабого поля на Δδ 0,5 м.д. наблюдается в спектре ЯМР ^{1}H.

При взаимодействии алкалоида гармина с *п*-толуолсульфокислотой и *п*-толуолсульфохлоридом образуются производные (**6**) и (**7**), которые при первичном биоскрининге проявили фагоцитозстимулирующую, цитотоксическую и антихолинэстеразную активность. Соединения (**6**), (**7**) представляют собой белые мелкокристаллические вещества, растворяющиеся в хлороформе и спирте.

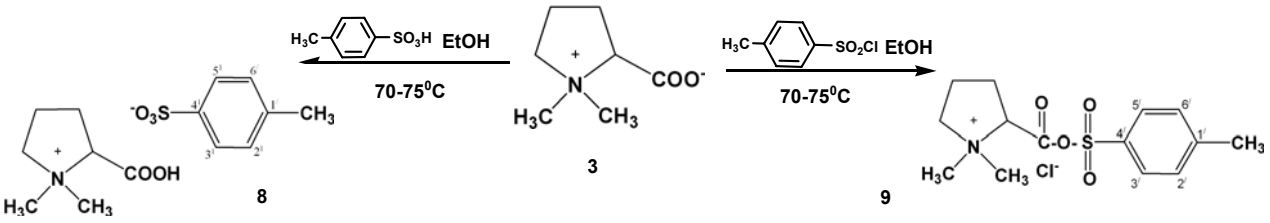


Анализ спектров ЯМР ^{1}H производных (**6**), (**7**) показал присутствие сигналов метильной группы вводимых фрагментов, проявляющихся в области 2,34 (**6**) и 2,36 (**7**) м.д. в виде синглета, а также сигналы протонов фенильного фрагмента (H-2', H-6', H-3', H-5') в виде дублетов в области 7,17; 7,19; 7,71; 7,75 м.д. для (**6**) и 7,9; 7,22; 7,73; 7,75 м.д. для (**7**). В спектре ЯМР ^{13}C соединений (**6**) и (**7**) отмечен сигнал метильной группы в области 21,7 (**6**) и 21,3 (**7**) м.д., а также сигналы атомов углерода ароматического кольца *п*-толуолсульфокислоты и *п*-толуолсульфохлорида в слабопольной области. Сигнал атома углерода при C-1 смещен в область сильного поля

на Δδ 9,64 для (**6**) и 7,55 м.д. для (**7**), по сравнению с аналогичным сигналом в спектре исходных соединений в результате действия объемных заместителей.

Одним из сравнительно интересных, важных и мало изученных представителей пирролидиновых алкалоидов, обладающих выраженной биологической активностью и комплексом других практически полезных свойств, является широко распространенный в растительном мире стахидрин, выделенный нами из подземной и надземной частей каперса колючего (*Capparis spinosa L*), произрастающего в Южном Казахстане и широко используемого в народной медицине [13].

Синтез тозилатов стахидрина (**8**), (**9**) проводили в среде абсолютного этанола с добавлением расчетного количества *n*-толуолсульфокислоты и *n*-толуолсульфохлорида, при нагревании реакционной смеси до 70–75 °С. Полученные производные представляют собой белые кристаллические вещества с т. пл. 162–163 °С (выход 65%, (**8**)) и 188–191 °С (выход 72%, (**9**)).



В спектре ЯМР ^{1}H соединений (**8**) и (**9**), в отличие от стахидрина (**3**), проявляются сигналы, соответствующие протонам введенных заместителей – *n*-толуолсульфокислоты и *n*-толуолсульфохлорида. Синглет в области δ 2,40 (**8**) и 2,39 (**9**) м.д. отнесен к метильным протонам, связанным с фенильным фрагментом, протоны ароматического кольца (Н-5', Н-2', Н-6'и Н-3') проявляются в области слабого поля при δ 7,24–7,75 м.д. для (**8**) и 7,19–7,73 м.д. для (**9**) в виде дублетов.

Вследствие влияния на молекулу стахидрина введенных фрагментов сигнал атома углерода С-6 в спектре ЯМР ^{13}C смещается в сильнопольную область на Δδ 2,04 для (**8**) и 3,94 м.д. для (**9**), также наблюдаются сигналы, соответствующие углеродным атомам *n*-толуолсульфокислоты и *n*-толуолсульфохлорида – атомов углеродов метильной группы и ароматического остатка.

Таким образом, впервые синтезированы производные гармина (**1**), глауцина (**2**) и стахидрина (**3**), содержащие серу и проявляющие биологическую активность.

Список литературы

1. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент: ФАН, 1974. 320 с.
2. Итоги исследования алкалоидоносных растений / Под. ред. Х.Н. Арипова. Ташкент, 1993. С. 221–234.
3. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений // Новосибирск, 2000. 601 с.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Харьков, 1997. Т. 1. 235 с.
5. Садритдинов Ф.С., Курмуков А.Г. Фармакология растительных алкалоидов и их применение в медицине. Ташкент, 1980. 136 с.
6. Газалиев А.М., Журинов М.Ж., Фазылов С.Д. Новые биоактивные производные алкалоидов. Алматы, 1992. 208 с.
7. Тележенецкая М.В. // Химия природных соединений. 1977. №6. С. 731–743.
8. Мукушева Г.К., Турмухамбетов А.Ж., Казанцев А.В., Адекенов С.М. // Химия и биологическая активность азотсодержащих гетероциклов. Черноголовка, 2006. С. 205.
9. Mukusheva Г.К., Turmukhambetov A.Zh., Akhmetova S.B., Kazantsev A.V., Adekenov S.M. // 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Usbekistan, Tashkent, 2007. P. 283.
10. Скакун Н.Н., Казаринов Н.А., Георгиевский В.П. // Химия природных соединений. 1984. №2. С. 255.
11. Мукушева Г.К., Казанцев А.В., Ахметова С.Б., Адекенов С.М. 1,2,9,10-тетраметокси-3-диэтиламиноглауцин, обладающий высокой антибактериальной активностью // Положительное решение о выдаче предварительного патента РК от 11.03.2008 по заявке № 2007/0137.1 от 31.01.2007.
12. Мукушева Г.К., Турмухамбетов А.Ж., Понамарева О.А., Казанцев А.В., Адекенов С.М. // VI Беремжановский съезд по химии и химической технологии. Караганда, 2008. С. 316.
13. Головкин Б.Н., Руденская Р.Н., Трофимова И.А., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения. М., 2001. С. 577.

СОЗДАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ И ВЫХОДУ МЕНТОЛА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЛИСТЬЕВ МЯТЫ

Р.Ш. Хазиев, А.А. Тынчерова, А.В. Гарусов, И.В. Петрова

Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия)

Казанский государственный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия)
E-mail: anastasia-tyncherova@yandex.ru

Листья мяты перечной применяются в виде водного настоя, спазмолитическое действие которого связано с присутствием ментола в составе эфирного масла. Ментол, относящийся по строению к моноциклическим монотерпенам, очень мало растворим в воде, поэтому актуальной задачей является оптимизация по выходу и содержанию ментола технологии приготовления водного извлечения из листьев мяты перечной.

В качестве сырья использовали листья мяты перечной, выращенные и заготовленные в ботаническом саду Казанского государственного медицинского университета в сентябре 2007 г. Содержание ментола в сырье и водных извлечениях определяли методом ГЖХ на хроматографе «Хром-5» (Чехия) в изотермическом режиме.

Задачу поиска оптимальных условий проведения процесса решали на математической эмпирической модели типа «черный ящик» [3]. Для активного эксперимента построили четырехфакторный план на основе матрицы 23, дополненный методом случайного баланса. Экспериментальные данные были обработаны методами дисперсионного и регрессионного анализа с использованием пакета прикладных статистических программ для персонального компьютера. Используя свойство ортогональности плана, от отбора важных факторов перешли к созданию математического описания без постановки дополнительных опытов. Значимость влияния факторов и адекватность математического описания оценивали с помощью критерия Фишера [1].

На основании данных литературы и предварительных экспериментов в модель системы в качестве входных контролируемых и управляемых параметров (X_i) включили следующие факторы: продолжительность экстракции, соотношение сырья и воды, способ нагревания и измельченность сырья (табл. 1). В качестве выходного параметра Y использовали степень экстракции ментола (%). В аптеки листья мяты поступают обмолоченными в фасованном виде в пачках (размер частиц 7 мм) и порошкованными в фильтр-пакетах (размер частиц 2 мм). В бытовых условиях удобно измельчать листья мяты на кофемолке (размер частиц 2 мм). Водные извлечения готовили из сырья, измельченного до размера частиц 2 и 7 мм, с коэффициентом водопоглощения 2,0 нагреванием на кипящей водяной бане и кипячением на плитке в течение 5 и 45 мин с последующим охлаждением в течение 45 мин в соотношении 1 : 10 и 1 : 100.

Таблица 1. Факторы и их уровни в натуральных и кодированных единицах, переменные в модели приготовления водного извлечения из листьев мяты

X_i	Фактор	Уровни	
		нижний (–1)	верхний (+1)
X_1	Количество сырья, взятого для приготовления 100 мл извлечения, г	1	10
X_2	Способ нагревания	на водяной бане	на плитке
X_3	Время нагревания, мин	5	45
X_4	Измельченность сырья	цельное	измельченное в кофемолке (2 мм)

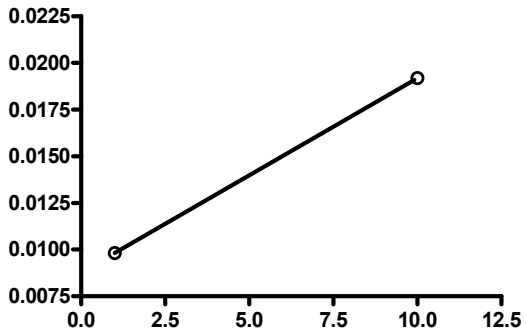
Таблица 2. План эксперимента и результаты испытания водных извлечений из листьев мяты

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{среднее}$
1	–	–	–	+	43,96
2	–	+	–	+	55,33
3	+	–	–	–	8,96
4	+	+	–	–	9,20
5	–	–	+	+	41,87
6	–	+	+	–	56,35
7	+	–	+	+	11,08
8	+	+	+	–	12,20

Многофакторный дисперсионный анализ показал (табл. 2), что из изучаемых факторов статистически достоверное влияние на выходной параметр оказывают первый и второй факторы. Как видно из результатов, с увеличением общего модуля экстракции степень экстракции снижается вследствие уменьшения количества воды, необходимой для сольватации. Для приготовления богатого ментолом водного извлечения рационально брать на 100 мл воды как можно большее количество сырья. Произведение модуля экстракции и соответствующей степени экстракции ментола пропорционально концентрации ментола в извлечениях (%). Рассчитали значения концентрации ментола в приготовленных извлечениях (Y_2) и коэффициенты в уравнении, выражающем зависимость концентрации ментола от первого и второго факторов ($Y_2 = 0{,}01366 + 0{,}004679 \cdot X_1 + 0{,}0008373 \cdot X_2$).

В условиях адекватности построили график этой функции (второй фактор – качественный – зафиксирован на верхнем уровне).

Поскольку график функции образует с положительным направлением оси абсцисс острый угол (рис.), то в исследуемом интервале переменной максимуму функции будет соответствовать наибольшее ее значение (10 г на 100 мл). Третий и четвертый факторы не оказывают значимого влияния на параметр оптимизации, поэтому учитывали только удобство приготовления водного извлечения в домашних условиях (кипячение на плитке или открытом огне вместо использования водяной бани). В выбранных условиях были получены результаты, что 5 мин не достаточно для достижения области оптимальных значений. Методом последовательного перебора установлено, что динамическое равновесие достигается через 15 мин кипячения. В измененных условиях была проведена экстракция и получены результаты, находящиеся в области оптимума 0,0187 ± 0,00048 (не менее 95% от максимального значения) при степени экстракции 10–11%, что подтверждает соответствие созданного математического описания исследуемому процессу. По технологии Государственной фармакопеи получались настои с концентрацией не более 0,015%, т.е. ниже на 20% [2].



Результаты испытаний водных извлечений из листьев мяты и график оптимизационной функции

Как видно из результатов, фактор продолжительности нагревания не оказывает статистически значимого влияния на экстрагируемость ментола в водное извлечение. Мы объяснили это тем, что при длительном нагревании дополнительное количество ментола переходит в раствор, но одновременно часть его теряется вследствие улетучивания. Концентрация ментола в извлечениях всего в 2,5 раза ниже предела растворимости (0,05%), и это при том, что экстракция растительного сырья сопровождается конкуренцией различных сопутствующих соединений за воду для сольватации. Степень измельченности не влияет на степень экстракции вследствие рыхлого гистологического строения листьев мяты перечной.

Таким образом, оптимальная технология приготовления водного извлечения из листьев мяты перечной – это кипячение на плитке или открытом огне в соотношении 1 : 10 (4 столовые ложки обмолоченного или 3 столовые ложки порошкованного сырья на полстакана воды) в течение 15 мин с последующим охлаждением в течение 45 мин.

Список литературы

1. Беликов В.Г. Пономарев В.Д., Коковкин-Щербак Н.И. Применение математического планирования и обработка результатов эксперимента в фармации. М., 1973. 232 с.
2. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М., 1989. Т. 2. 400 с.
3. Ванеев Б.Н. и др. Многофакторные эксперименты при исследовании надежности взрывозащищенных электродвигателей // Взрывозащищенное электрооборудование-2007 : сборник научных трудов / под общ. ред. академика НАН Украины Г.Г. Пивняка. Донецк, 2007. С. 387–394.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ ОКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ТРАВЫ ПОЛЫНИ ЭСТРАГОН

А.А. Тынчерова, Р.Ш. Хазиев, С.Г. Абдуллина

Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия)
E-mail: anastasia-tyncherova@yandex.ru

Трава полыни эстрагон, или тархун, отличается разнообразием входящих в ее состав фенольных соединений: флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, фенилпропаноиды, кумарины, изокумарины и дубильные вещества. В народной медицине трава полыни эстрагон применяется в виде водного настоя как общеукрепляющее, возбуждающее аппетит, улучшающее пищеварение и мочегонное средство [3]. Лечебное действие растительного сырья характеризуется синергическим эффектом нескольких групп биологически активных веществ, в частности, исследователи отмечают, что терапевтические эффекты фенольных соединений во многом обусловлены присутствием в них фенольных гидроксилов. Поэтому при оценке *in vitro* фармакологической активности фенольных соединений корректно использовать интегральные показатели, основанные на свойствах гидроксигрупп, как, например, на их способности окисляться под действием сильных окислителей с образованием оксисоединений и хинонов.

Цель настоящего исследования – разработать оптимальную по содержанию окисляемых веществ технологию приготовления водного извлечения из травы полыни эстрагон методом математического моделирования.

В качестве сырья использовали смесь листьев с цветками, отделенных от стеблей на всей надземной части полыни эстрагон, выращенной и заготовленной в ботаническом саду Казанского государственного медицинского университета в июле 2008 г. Методом кулонометрического титрования электрогенерированным бромом определяли количество пропущенного электричества (*КПЭ*), конечную точку титрования определяли биамперометрически [1]. Для активного эксперимента построили четырехфакторный план на основе матрицы 2^3, дополненный методом случайного баланса. Экспериментальные данные были обработаны с использованием пакета статистических компьютерных программ. Используя свойство ортогональности плана, от отбора важных факторов без постановки дополнительных опытов перешли к созданию математического описания, адекватность которого оценивали с помощью критерия Фишера [2].

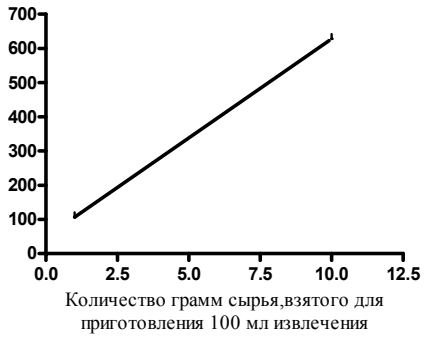
КПЭ в пересчете на 1 г ($КПЭ^{1г}$) абсолютно сухой смеси листьев с цветками полыни эстрагон в условиях исчерпывающей экстракции составило 90 Кл [3]. На основании данных литературы и предварительных экспериментов в модель системы в качестве входных контролируемых и управляемых параметров (X_i) включили следующие факторы: соотношение сырья и воды, способ нагревания, продолжительность экстракции и измельченность сырья (табл. 1). В качестве выходного параметра (Y) использовали $КПЭ^{1г}$ (Кл) (величина, пропорциональная степени экстракции окисляемых соединений). Водные извлечения готовили объемом 100 мл из сырья, измельченного до размера частиц 2 и 7 мм, с коэффициентом водопоглощения 2,0, нагреванием на кипящей водяной бане и кипячением на плитке в течение 5 и 45 мин с последующим охлаждением в течение 45 мин в соотношении 1 : 10 и 1 : 100.

Таблица 1. Факторы в модели приготовления водного извлечения из смеси листьев с цветками полыни эстрагон

X_i	Фактор	Нижний уровень	Верхний уровень
X_1	Количество г сырья на 100 мл настоя	1	10
X_2	Способ нагревания	на водяной бане	на плитке
X_3	Время нагревания, мин	5	45
X_4	Размер частиц сырья	7 мм	2 мм

Таблица 2. План эксперимента и результаты испытания водных извлечений из смеси листьев с цветками полыни эстрагон

№ опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{среднее}$
1	+	–	–	+	60,28
2	+	+	–	+	67,62
3	–	–	–	–	109,39
4	–	+	–	–	101,10
5	+	–	+	+	60,07
6	+	+	+	–	63,18
7	–	–	+	+	114,37
8	–	+	+	–	101,80



Результаты испытаний водных извлечений из смеси листьев с цветками полыни эстрагон и график оптимизационной функции

Многофакторный дисперсионный анализ подтвердил (табл. 2), что из изучаемых факторов статистически достоверное влияние на выходной параметр оказывает только соотношение сырье–вода ($p < 0,05$). Остальные из исследуемых технологических факторов не оказывали статистически значимого влияния на экстрагируемость окисляемых веществ смеси листьев с цветками полыни эстрагон в водные извлечения, поэтому при оптимизации технологии учитывали только удобство приготовления водного извлечения в домашних условиях. Были выбраны следующие условия: кипячение на плитке или открытом огне в течение 5 мин с последующим охлаждением в течение 45 мин.

Как видно из результатов, с увеличением общего модуля экстракции $КПЭ^{1г}$ (степень экстракции окисляемых веществ) снижается вследствие уменьшения количества воды, необходимой для сольватации. Для приготовления богатого фенольными соединениями водного извлечения рационально брать на 100 мл воды как можно большее количество сырья. Перемножили значения модуля экстракции и соответствующего $КПЭ^{1г}$, считая их равнозначными. Полученная величина оказалась в 100 раз меньше, чем $КПЭ^{100мл}$ (величина, аналогичная концентрации фенольных соединений в извлечении). Таким образом, для полного описания модели потребовалось еще одно уравнение, связывающее фактор соотношения сырья и воды (X_1) и $КПЭ^{100мл}$ в качестве выходного параметра (Y_2). Рассчитали значения $КПЭ^{100мл}$ (Кл) извлечения в приготовленных извлечениях и коэффициенты в уравнении, выражающем зависимость этого параметра от X_1 ($Y_2 = 367,26 + 260,6 \cdot X_1$), и в условиях адекватности построили график этой функции.

Поскольку угловой коэффициент $k > 0$, график функции, представляющий собой прямую, образует с положительным направлением оси абсцисс острый угол (рис.), то в исследуемом интервале переменной максимуму функции будет соответствовать наибольшее ее значение (10 г на 100 мл). В выбранных условиях была проведена экстракция и

получены результаты, находящиеся в области оптимума (612,17 ± 15,7) при степени экстракции 85%, что подтверждает соответствие созданного математического описания исследуемому процессу.

Как видно из результатов, в модель приготовления водных извлечений из смеси листьев с цветками полыни эстрагон вошел только фактор соотношения сырья и воды, а факторы режима и продолжительности нагревания, степени измельчения сырья не оказывают статистически значимого влияния. Это, вероятно, объясняется тем, что основная масса окисляемых веществ экстрагируется в мягких условиях, и создание жестких условий не вызывает увеличения степени экстракции. Ранее нами установлено, что сумма флавоноидов (агликоны и гликозиды примерно в равных количествах) смеси листьев с цветками полыни эстрагон сравнительно гидрофильна и по свойствам похожа на сумму флавоноидов-гликозидов листьев березы, и в модель приготовления оптимального по содержанию флавоноидов водного извлечения вошел только фактор соотношения сырье/вода. Следует отметить, что $КПЭ^{1г}$ в условиях исчерпывающей экстракции смеси листьев с цветками полыни эстрагон и листьев березы принимают близкие значения (90 и 74 Кл, соответственно) и существенно отличаются от такового почек березы (296 Кл). Другими словами, наблюдается значительное соответствие между свойствами суммы фенольных соединений и суммы флавоноидов (возможно, доминирующей группы) изученных растений, причем первые более гидрофильны, возможно, за счет присутствия дубильных веществ.

Список литературы

1. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Гайсина Г.Х. и др. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 666–670.
2. Беликов В.Г., Пономарев В.Д., Коковкин-Щербак Н.И.. Применение математического планирования и обработка результатов эксперимента в фармации. М., 1973. 232 с.
3. Супильникова А.В. Качественный и количественный анализ лекарственного сырья и настойки полыни эстрагон // Фармация. 2003. № 3. С. 11–14.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КОМПОСТАХ ИЗ КОРЫ РАЗНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ И ИХ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ

О.А. Ульянова, В.Е. Тарабанько

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: kora64@mail.ru

Введение. Применение регуляторов роста растений является перспективным направлением в современной агрохимии, тем более, если они приготовлены из доступных и дешевых отходов производства. К таким отходам может быть отнесена кора. Ежегодные объемы ее накопления по России составляют 20–30 млн.т. Перерабатывается в целевые продукты только 10% от всей массы образующейся коры, а многие миллионы тонн хранятся в многолетних отвалах или сжигаются [1, 2]. Поэтому проблема ее утилизации весьма актуальна. В то же время она является потенциальным источником дитерпеновых соединений. Известно [3, 4], что дитерпеноиды обладают биологической активностью. Поэтому целью работы являлось исследование содержания дитерпеновых соединений в компостах из еловой, сосновой коры и их ростостимулирующей активности.

Объекты и методы исследования. В качестве исходного сырья для исследования использовали кору сосны (*Pinus*) и ели (*Picea*), прокомпостированную в течение 12 месяцев в аэробных условиях при 60% влажности, при температуре 18–21 °С с NP-удобрениями: $CO(NH_2)_2$ в количестве 1,5% и $Ca(H_2PO_4)_2$ в дозе 0,25% на а.с.м. коры. В компост из еловой коры вносили, кроме указанных добавок, вермикулит $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 \cdot (OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot 4H_2O$. Для изучения ростостимулирующей активности компостов из коры готовили водный экстракт (ВЭ) следующим образом: измельченную до размера частиц 0,5–1 мм пробу коры или компоста заливали горячей водой в соотношении 1 : 20 и настаивали в течение часа, периодически перемешивая полученную смесь. После ее охлаждения фильтровали через бумажный фильтр (белая лента). Полученный экстракт использовали для укоренения черенков фасоли и обработки семян яровой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum L.*). В опытах использовали рулоны из фильтровальной бумаги по ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур: Методы определения всхожести» [5], в которые помещали по 100 шт. семян и выдерживали в течение 7 дней при температуре 21–25 °С. Затем определяли всхожесть, количество и длину образовавшихся корней, общую фитомассу корневой системы. В качестве контроля служил вариант с кипяченой водопроводной водой.

Для изучения химического состава компостов из коры разных пород деревьев, и в частности, для выделения дитерпеновых соединений измельченную до 0,5–1,0 мм пробу коры помещали в колбу на 250 мл и заливали гексаном в соотношении 1 : 20. Затем периодически в течение дня (1 раз в ч) перемешивали подготовленную смесь. Экстракцию проводили в течение 1,5 мес. Далее экстракт отфильтровывали и упаривали в вакууме до 1 мл. Исследование химического состава полученного экстракта проводили на хромато-масс-спектрометре GCD Plus (Hewlett Packard, USA) (ЦКП КНЦ СО РАН). Полученные масс-спектры идентифицировали путем сравнения их с базой данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS.

Полученные результаты исследования обработали методом регрессионного и корреляционного анализов.

Результаты и их обсуждение. Хромато-масс-спектрометрическим методом в гексановом экстракте из коры сосны и компостов на ее основе идентифицированы трициклические и тетрациклические дитерпеновые соединения абиетанового типа (табл. 1). Из трициклических дитерпеноидов – абиетиновая и дегидроабиетиновая кислоты, из которых преобладает дегидроабиетиновая кислота и присутствует в течение всего периода компостирования. Из тетрациклических – каурен-16-ен-18-оиковая кислота.

В гексановых экстрактах из коры ели и компостов на ее основе выявлены бициклические и трициклические дитерпеноиды лабданового и абиетанового типов (табл. 2).

Из бициклических дитерпеновых соединений лабданового типа – маноол, маноилоксид, склареалид, 8,12-эпокси-13-гидроокси-лабд-14-ен. Из трициклических дитерпеноидов абиетанового типа – абиетиновая и дегидроабиетиновая кислоты, из которых также доминирует дегидроабиетиновая кислота. В исходных образцах сосновой и еловой коры идентифицируется абиетиновая кислота в количестве 2,71 и 0,82% соответственно, как известно [5], обладающая ростостимулирующей активностью. Но абиетиновая кислота является нестойким соединением [3], легко окисляется до дегидроабиетиновой кислоты, так как процесс компостирования происходит в аэробных условиях. Дегидроабиетиновая кислота является более стойким соединением, и ее содержание доминирует среди выявленных смоляных кислот в изученных опытных вариантах, что согласуется с данными других авторов [6]. Вероятности идентификации дегидроабиетиновой кислоты, выделенной из гексанового экстракта со спектрами базы данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS, достигают 90–99% в зависимости от вида коры.

Таблица 1. Содержание дитерпеновых соединений в гексановых экстрактах из компостов на основе сосновой коры, %

Соединение	Исходная		Компостированная кора сосны							
			без минеральных добавок				с NP-удобрениями			
			сроки компостирования, суток							
			90		360		90		360	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Каурен-16-ен-18-оевая кислота	7,16	62	3,11	62	–	–	–	–	–	–
Дегидроабиетиновая кислота	16,19	93	18,75	93	5,32	90	12,14	97	4,28	99
Абиетиновая кислота	2,71	75	–	–	–	–	–	–	–	–
Общая сумма дитерпеноидов, %	26,06		21,86		5,32		12,14		4,28	

Примечание. Здесь и далее: 1 – содержание соединения в экстракте, %; 2 – вероятность идентификации, %; прочерк означает, что соединение не обнаружено

Таблица 2. Содержание дитерпеновых соединений в гексановых экстрактах из компостов на основе еловой коры, %

Соединение	Исходная		Компостированная кора ели в течение 360 суток			
			без минеральных добавок		с NP-удобрениями и вермикулитом	
	1	2	1	2	1	2
Маноилоксид	1,56	80	0,68	76	2,24	70
Маноол	7,70	91	3,00	81	12,02	91
Склареалид	2,80	86	–	–	1,29	87
8,12-эпокси-13-гидроокси-лабд-14-ен	4,80	78	–	–	11,79	78
Абиетиновая кислота	0,82	91	–	–	–	–
Дегидроабиетиновая кислота	15,58	99	7,96	99	2,48	99
Общая сумма дитерпеноидов, %	33,26		11,64		29,82	

Характеристики масс-спектров идентифицированных дитерпеновых соединений в коре и компостах разных пород деревьев и спектров базы данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS идентичны. Ниже приводим экспериментальные масс-спектры идентифицированных дитерпеновых соединений, в скобках указана интенсивность пиков: абиетиновая кислота – 302 (30), 285 (29), 239 (40), 213 (17), 197 (21), 121 (50), 105 (86), 91 (100); каурен-16-ен-18-оевая кислота – 302 (21), 287 (36), 241 (21), 187 (21), 133 (50), 119 (54), 105 (91), 91 (100); дегидроабиетиновая кислота – 300 (23), 285 (73), 239 (100), 197 (48), 159 (15), 107 (85), 129 (38), 91 (37); маноол – 272 (7), 257 (29), 203(11), 177 (15), 161 (16), 137 (100), 123 (51), 109 (52), 95 (92), 81 (80); маноилоксид – 275 (80), 257 (73), 192 (53), 177 (61), 137 (67), 81 (100), 43 (98); 8,12-эпокси-13-гидроокси-лабд-14-ен – 235 (9), 217 (13), 191

(100), 137 (42), 123 (19), 109 (38), 95 (29), 69 (46), 43 (28); склареалид – 235 (21), 206 (16), 150 (23), 136 (31), 123 (98), 109 (65), 95 (71), 82 (59), 69 (51), 55 (60), 43 (100).

Выводы. В результате проведенных исследований определены корреляционные зависимости между содержанием дитерпеновых соединений в экстрактах из компостов коры разных пород деревьев и ризогенезом пшеницы и фасоли. Полученные данные показывают, что ризогенез у растений определяется в значительной степени содержанием дегидроабиетиновой кислоты в компостах. Установлены корреляционные зависимости между ростостимулирующей активностью компостов и содержанием в них дегидроабиетиновой кислоты. При использовании компостов на основе сосновой коры коэффициент корреляции r =0,86, а при применении еловых компостов r = 0,66.

Список литературы

1. Варфоломеев Л.А. Приготовление промышленных компостов на основе твердых отходов деревообработки / Обзор. инф. М., 1992. 52 с.
5. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: учеб. пособие. М., 2006. 334 с.
6. Грязькин А.В., Евдокимов А.М., Егоренков М.А. и др. Подсочка и побочное пользование лесом: учебное пособие для вузов. М., 1993. 304 с.
7. Гэлстон. А., Девис П., Сэттер Р. Жизнь зеленого растения: пер. с англ. .М., 1983. 552 с.
8. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 96 с.
9. Племенков В.В., Апполонова С.А., Кирлина Д.А. К вопросу о нативном содержании смоляных кислот в живицах хвойных // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5. № 1. С. 30–32.

ГЛИКОЗИДЫ КСАНТОНОВ И ФЛАВОНОИДОВ ИЗ *GENTIANA ALGIDA* И *GENTIANA KARELINII*

М.М. Тожибоев[1], Г.А. Усманова[2], Э.Х. Ботиров[2]

[1]Андижанский государственный медицинский институт, пр. Навои, 124, Андижан, 710015 (Узбекистан) E-mail: dr.tojiboev@mail.ru

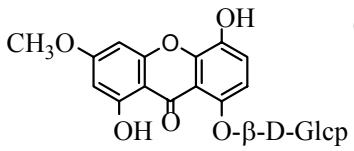
[2]Сургутский государственный университет, ул. Энергетиков, 22, Сургут, 628412 (Россия) E-mail: uga@htf.surgu.ru

Род *Gentiana* L. (семейство *Gentianaceae*) насчитывает более 500 видов, которые произрастают преимущественно на альпийских лугах всех горных систем мира, кроме гор Африки [1, 2]. Некоторые виды растений этого рода используются в научной и народной медицине при болезнях печени, желчного пузыря, подагре, артрите, экземе, при расстройстве пищеварения и других заболеваниях. Различные виды горечавки содержат биологически активные вещества, относящиеся к иридоидам, алкалоидам пиридинового ряда, ксантонам, фитостеролам, фитоэкдистероидам, флавоноидам, тритерпеноидам, дубильным веществам, пектинам, углеводам, фенолкарбоновым кислотам, производным бензофенона [1–4]. Чаще всего в медицине применяется корень горечавки желтой – *Gentiana lutea* L. Фармакопеями многих стран допускается использование других видов горечавки [2]. Поэтому фитохимическое изучение ксантонов ранее не исследованных видов горечавки с целью поиска новых источников биологически активных веществ представляет практический интерес. В решении этих задач наше внимание привлекли *Gentina algida Pall*. – горечавка холодная и *Gentiana Karelini Griseb*. – горечавка Карелина.

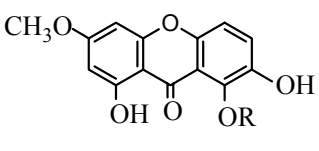
В результате проведенных исследований из надземной части горечавки холодной выделили соединения (**1**) и (**5**), а из надземной части горечавки Карелина – вещества (**2–4**) и (**6**).

Сверцианолин (1). УФ-спектр вещества (λ_{max} 255, 266, 277 и 327 нм) характерен для ксантонов [4, 5]. Спектр ПМР в Py-d_5 содержит сигналы протонов: –OCH_3 (3,50 м.д., *с*), H-2 (6,02 м.д., *д*, 2,5 Гц), H-4 (6,33 м.д., *д*, 2,5 Гц), H-6 (7,43 м.д., *д*, 8,5 Гц), H-7 (7,20 м.д., *д*, 8,5 Гц), H-1′ (5,30 м.д., *д*, 6,5 Гц) и других протонов углеводной части в области 3,90–4,57 м.д. При кислотном гидролизе гликозида (**1**) получили беллидифолин (1,5,8-тригидрокси-3-метоксиксантон) и *D*-глюкозу.

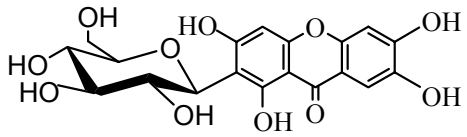
При переходе от беллидифолина к гликозиду (**1**) сигнал протона H-7 претерпевает парамагнитный сдвиг на 0,52 м.д., что указывает на гликозилирование 8-ОН группы ксантона. КССВ сигнала аномерного протона остатка *D*-глюкозы (J = 6,5 Гц) в спектре ПМР гликозида (**1**) соответствует β-конфигурации гликозидного центра [6].



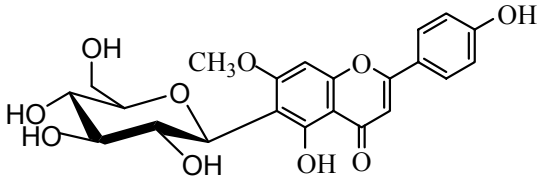
1



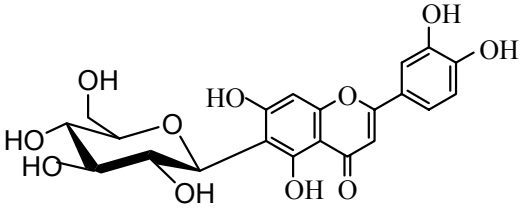
2. R = β-D-Glcp
3. R = β–D-Glcp$\xleftarrow{6}$β-D-Xylp



4



5



6

Сверцианин-8-0-β-D-глюкопиранозид (2). УФ спектр данного соединения (λ_{max} 235, 263, 316, 379 нм), характерен для 1,3,7,8-тетразамещенных ксантонов [4, 5]. ПМР-спектр (Py-d_5): 3,57 (*с*, –OCH_3), 3,70–4,25 (протоны углеводной части), 5,26 (*д*, 6,5 Гц, H-1'), 6,30 (*д*, 2 Гц, H-2), 6,35 (*д*, 2 Гц, H-4), 7,02 (*д*, 9 Гц, H-5), 7,36 (*д*, 9 Гц, H-6), 13,13 м.д. (*уш.с.*, 1- или 8-OH). В результате кислотного гидролиза ксантона 2 получили сверцианин (1,7,8-тригидрокси-3-метоксиксантон) и *D*-глюкозу.

При переходе от сверцианина к гликозиду (**2**) значение химсдвига сигнала протона H-6 практически не изменяется, тогда как сигнал H-5 претерпевает парамагнитный сдвиг на 0,27 м.д. Это указывает на присоединение углеводного остатка к гидроксилу при C-8 сверцианина [5]. Величина КССВ сигнала аномерного протона остатка *D*-глюкозы (5,26 м.д., *д*, 6,5 Гц) соответствует β-конфигурации гликозидной связи [6].

Гентиакохианозид (3). По данным УФ-спектра (λ_{max} 237, 263, 316 и 381 нм) вещество (**3**) относится к 1,3,7,8-тетразамещенным ксантонам [4, 5]. Спектр ПМР в Py-d_5 содержит сигналы протонов: –OCH_3 (3,57 м.д., *с*), H-2 (6,30 м.д., *д*, 2,0 Гц), H-4 (6,35 м.д., *д*, 2,0 Гц), H-5 (7,02 м.д., *д*, 9,0 Гц), H-6 (7,36 м.д., *д*, 9,0 Гц) хелатной –OH группы (13,13 м.д., *уш.с.*,). В спектре обнаружены также сигналы двух аномерных протонов: H-1′ (5,26 м.д., *д*, 6,5 Гц) и H-1″ (4,77 м.д., *д*, 7,0 Гц), а также других протонов углеводного остатка в области 3,70–4,25 м.д.

Кислотный гидролиз гликозида (**3**) привел к получению сверцианина, моносахаридов *D*-глюкозы и *D*-ксилозы.

При ацетилировании гликозида (**3**) уксусным ангидридом в пиридине образуется октаацетильное производное с т. пл. 112–114 °C. В его масс-спектре, наряду с малоинтенсивным пиком молекулярного иона с *m*/*z* 904, имеются интенсивные пики фрагментных ионов: остатка ацетата дисахарида с *m*/*z* 547 и триацетилксилозы с *m*/*z* 259, 199 и 139. Следовательно, соединение (**3**) является биозидом, в котором концевой остаток – *D*-ксилоза.

В результате частичного кислотного гидролиза гликозида (**3**) получили сверцианин-8-O-β-*D*-глюкопиранозид (**2**). В гидролизате продукта метилирования соединения (**3**), по Хакомори, методами ГЖХ и ТСХ идентифицировали 2,3,4-три-O-метил-*D*-глюкопиранозу и 2,3,4-три-O-метил-*D*-ксилопиранозу. Величина КССВ сигналов аномерных протонов свидетельствует о β-конфигурации гликозидных связей остатков *D*-глюкозы и *D*-ксилозы [6, 7].

Мангиферин (4). УФ-спектр соединения (**4**) (λ_{max} 241, 258, 317, 369 нм) характерен для производных ксантона [4, 5]. ПМР-спектр (ДМСО-d_6): 3,83–4,62 (*м*, H-3', 4', 6'), 4,97 (*m*, 9,5 Гц, H-2'), 5,68 (*д*, 9,5 Гц, H-1'), 6,43 (*с*, H-4), 6,99 (*с*, H-5), 7,44 м.д. (*с*, H-8). Величина КССВ сигнала аномерного протона (J = 9,5 Гц) и устойчивость вещества к кислотному гидролизу свидетельствуют о том, что вещество (**4**) является ксантон-C-гликозидом [4, 7]. При окислении рассматриваемого вещества раствором хлорного железа получили *D*-глюкозу. Мангиферин обладает иммуностимулирующими свойствами и противовирусной активностью в отношении вируса простого герпеса, опоясывающего лишая и ветряной оспы, цитомегаловирусов [8]. На его основе создан лекарственный препарат алпизарин. Выход мангиферина из надземной части горечавки Карелина составляет 0,43%.

Сверцизин (5). В его УФ-спектре проявляются полосы поглощения при λ_{max} 273, 337 нм, характерные для производных флавона [9]. Изучением УФ-спектров с диагностическими добавками установлено наличие свободных фенольных гидроксильных групп в положениях 5 и 4′ флавонового ядра.

В ПМР-спектре (Py-d_5) обнаружены сигналы протонов –OCH_3 (3,60 м.д., *с*), H-3 (6,54 м.д., *с*), H-8 (6,74 м.д., *с*), H-2′,6′ (7,75 м.д., *д*, 8,5 Гц), H-3′,6′ (7,10 м.д., *д*, 8,5 Гц), 5-OH (13,77 м.д., *уш.с.*) и протонов углеводной части в области 3,90–5,75 м.д. Соединение (**5**) устойчиво к кислотному гидролизу (5%-ный раствор HCl, 6 ч на водяной бане), что характерно для C-гликозидов [9, 10]. Расщепление флавонгликозида 7 смесью Килиани привело к получению *D*-глюкозы и 7-O-метилапигенина (генкванина).

Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы всех 22 атомов углерода при 163,3 (С-2), 102,5 (С-3), 181,6 (С-4), 159,8 (С-5), 109,2 (С-6), 164,3 (С-7), 90,5 (С-8), 156,3 (С-9), 104,0 (С-10), 120,5 (С-1′), 128,0 (С-2′,6′), 115,5 (С-3′,5′), 160,4 (С-4′), 72,2 (С-1″), 70,3 (С-2″), 78,6 (С-3″), 69,6 (С-4″), 81,0 (С-5″), 61,2 (С-6″). Сравнением значений химсдвига сигналов углерода гликозида 5 и генквanина установлено, что β-*D*-глюкопиранозильный остаток присоединен к атому углерода С-6 С-гликозидной связью [10].

Изоориентин (6). В УФ-спектре имеются максимумы поглощения при λ_{max} 258, 271 и 352 нм, характерные для производных флавона [9].

Спектр ПМР (Ру-d_5): 6,54 (с, Н-3), 6,76(*с*, Н-8), 7,13 (*д*, 9,0 Гц, Н-5′,), 7,39 (*дд*, 2,5 и 9,0 Гц, Н-6′), и 7,75 м.д. (*д*, 2,5 Гц, Н-2′) 14,24 м.д. (*уш.с*, 5-ОН). Протоны углеводной части представлены в спектре сигналами Н-1″ (5,72 м.д., *д*, 9,0 Гц), Н-2″ (5,04 м.д., *т*, 9,0 Гц) и других протонов сахарного остатка в области 3,92–4,55 м.д.

Изучением УФ-спектров флавонгликозида, снятых в присутствии ионизирующих и комплексообразующих добавок, и анализом ПМР-спектра установлено наличие фенольных гидроксильных групп в положениях 5, 7, 3′ и 4′ флавонового ядра [9, 10].

Соединение 5 устойчиво к кислотному гидролизу, при его окислении раствором хлорного железа образуются лютеолин (5,7,3′,4′-тетрагидроксифлавон) и *D*-глюкоза.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Caprifoliaceae* – Plantaginaceae. Л., 1990. с. 50–63.
2. Куцик Р.В., Зузук Б.М. Горечавка желтая (*Gentiana lutea* L.) (аналитический обзор) // Провизор. 2003. Вып. 4, 5. http://www.provisor.com.ua/archive/2003/N4/art_36.htm.
3. Ando H., Hirai Y., Fujii M., Hori Y., Fukumura M., Niiho Y., Nakajima Y., Shibata T., Toriizuka K. and Ida Y. The chemical constituents of fresh Gentian Root. // Journal of Natural Medicines. 2007. V. 61, № 3. P. 269.
4. Глызин В.Н., Николаева Г.Г., Даргаева Т.Д. Природные ксантоны. Новосибирск, 1986 174 с.
5. Перельсон М.Е., Шейнкер Ю.Л., Савина А.А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М., 1975. 230 с.
6. Hostettmann K., Miura I. A new xanthone diglucoside from Swertia perennis L. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. P. 262.
7. Rivaille P., Massicat J., Guyot M., Plouvier V. Xanthones from Gentiana kochiana, Swertia decussata and S.perennis(Gentianaceae). Phytochem. 1969. V. 8. P. 1533.
8. Алпизарин. http://www.biomedservice.ru/preparat/libr_alpizarin.pdf.
9. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids. Nyw-York: Springer-Verlag. 1970. 354 p.
10. Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Application // Ed. by Andersen Q.M., Markham K.R. Taylor and Francis Group, New-York. 2006. 1197 p.

ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Н.А. Фролова, И.А. Колычев, Т.Г. Цюпко, З.А. Темердашев

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар (Россия)
E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

Фармакологическое действие фенольных соединений растительного происхождения давно известно в медицине, поэтому они активно используются при лечении и профилактике различных заболеваний. Содержание фенольных соединений в лекарственных растениях определяют методом перманганатометрии, позволяющим установить их суммарное содержание, в то время как наибольший интерес представляет содержание индивидуальных веществ.

Поэтому целью данного исследования является разработка методики одновременного определения веществ фенольной природы (флавоноидов, фенолкарбоновых и коричных кислот) с использованием метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Нами обоснована система хроматографического определения ряда фенольных соединений на модельных растворах галловой, протокатеховой, феруловой, кофейной кислот, рутина, кверцетина, дигидрокверцетина, (–)-эпикатехина. Исследование проводили на хроматографе Shimadzu HPLC с УФ-детектированием на диодной матрице и последующей компьютерной обработкой результатов исследования в среде программы *LC Solution*. Разработаны оптимальные условия хроматографирования. Идентификацию индивидуальных флавоноидов, фенолкарбоновых и коричных кислот проводили по времени их удерживания и по УФ-спектрам.

На основе экспериментальных данных показана возможность повышения эффективности разделения и разрешения без привлечения органических модификаторов (метанол, диэтиламин, гидроксид тетрабутиламмония).

Разработанная методика позволяет также определять широкий ряд других фенольных соединений: миндальную, 4-гидроксибензойную, ванилиновую, сиреневую, салициловую, *п*-анисовую, синаповую, коричную, *п*-кумаровую кислоты, гесперидин, нарингин и кумарин.

Обсуждается вопросы определения данных фенольных соединений в лекарственном растительном материале.

ВИДЕОХРОМАТОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕНТОЛА В ЛИСТЬЯХ МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ

Р.Ш. Хазиев, К.Р. Мухарямов, А.А. Заппарова, Л.З. Валиуллина

Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия)
E-mail: xaziev@inbox.ru

Листья мяты перечной являются популярным средством научной медицины и используются в различных лекарственных формах. Оценка качества сырья производится по содержанию эфирного масла, определяемого методом гидродистилляции. Основной компонент эфирного масла мяты перечной – монотерпеновый спирт ментол, определяющий основные терапевтические свойства препаратов мяты перечной. Содержание ментола в эфирном масле мяты перечной может сильно варьировать в зависимости от сорта мяты и условий выращивания. Однако определение ментола в сырье мяты перечной не предусмотрено.

В научной литературе описаны способы определения ментола в сырье и препаратах мяты перечной методом газовой хроматографии. Метод является точным, быстрым и воспроизводимым, однако требует дорогостоящего оборудования и расходных материалов и не всегда доступен малобюджетным лабораториям. Недорогой альтернативой методу газовой хроматографии является тонкослойная хроматография с последующей денситометрической оценкой количества вещества в хроматографических зонах при помощи специальных компьютерных программ.

Целью нашего исследования была разработка метода количественного определения ментола в листьях мяты перечной с использованием тонкослойной хроматографии.

Листья мяты перечной (*Mentha piperita* L., сем. *Lamiaceae*) были выращены и заготовлены в сентябре 2007 г. в фазу цветения в ботаническом саду лекарственных растений Казанского медицинского университета. Собранное сырье было высушено воздушно-теневым способом.

Хроматографирование проводили на пластинах для ТСХ «Sorbfil ПТСХ-АФ-А» (Россия) 15×10 см. Пробы наносили с помощью микрошприца МШ-10, который вставлялся в разработанный нами аппликатор. Нанесение пробы осуществляется с помощью винтовой передачи на поршень шприца, жестко закрепленного в аппликаторе. Нанесение проводили таким образом, чтобы диаметр стартового пятна не превышал 3 мм. Хроматографирование осуществляли при температуре 20–25 ºС. После окончания элюирования пластины подсушивали на воздухе, обрабатывали детектирующим реагентом при помощи лабораторного стеклянного пульверизатора и выдерживали для проявления зон адсорбции в сушильном шкафу при температуре 105 ºС в течение 5 мин. В качестве детектирующих реактивов использовали 0,5% раствор п-диметиламинобензальдегида в смеси 96% этанол – уксусная кислота (конц.) – серная кислота (конц.) (85 : 10 : 5) и 20% раствор фосфорномолибденовой кислоты в этаноле. После проявления пластину сканировали с помощью планшетного сканера с разрешением 300 dpi. Для цифровой обработки хроматограмм использовали компьютерную программу «Sorbfil TLC Videodensitometr» (г. Краснодар). Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки (внешнего стандарта). Для расчета концентрации вещества этим методом определяется абсолютное количество вещества в пробе на хроматограмме, а затем по массе исходной навески сырья и объему раствора рассчитывается концентрация вещества в пробе как отношение массы вещества к массе пробы. Абсолютное количество вещества в пробе определяется по графику градуировочной зависимости «масса вещества – площадь пика» (линейная аппроксимация).

В результате проведенных исследований были определены условия исчерпывающей экстракции ментола из листьев мяты перечной и выбраны оптимальные условия проведения хроматографического процесса. Лучшей из испытанных систем оказалась система бензол – этилацетат (6 : 1), в которой фронт растворителя за 8 мин поднимался на 12 см, а зона ментола имела вид компактного пятна с $R_f \sim 0{,}38$.

Использованные для детектирования растворы п-диметиламинобензальдегида и фосфорномолибденовой кислоты давали стабильное окрашивание зоны ментола в течение нескольких часов (красно-фиолетовое для п-диметиламинобензальдегида и синее для фосфорномолибденовой кислоты), т.е. они могут применяться равноценно.

Методика определения. Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 2 мм. Около 1,0 г (точная навеска) экстрагируют дважды по 50 мл 96% этанолом при кипении на водяной бане с обратным холодильником по 30 мин. Извлечения собирают в мерную колбу на 100 мл. Объем извлечения в мерной колбе до метки 96% этанолом.

5 мкл полученного извлечения наносят микрошприцем МШ-10 на стартовую линию пластин «Sorbfil ПТСХ-АФ-Ф». Параллельно на пластину наносят 2, 4 и 6 мкл 0,05% стандартного раствора ментола в 96% этаноле. Хроматографирование проводят восходящим методом в предварительно насыщенной в течение одного часа смесью растворителей бензол – этилацетат (6 : 1) камере. Высота подъема фронта растворителя 12–13 см, время элюирования 8–10 мин.

Для проверки воспроизводимости методики было проведено 20 независимых определений. Статистическую обработку полученных результатов осуществляли по общепринятым методикам [1].

Результаты количественного определения и метрологическая характеристика метода приведены в таблице.

Среднее содержание ментола в листьях мяты перечной в пересчете на абсолютно сухое сырье составило 2,99%. Относительная ошибка метода не превышает 3,67%.

Результаты количественного определения ментола в листьях мяты перечной и их метрологическая характеристика

Номер определения	Содержание ментола, %	Номер определения	Содержание ментола, %	Метрологическая характеристика
1	3,06	11	2,98	
2	3,06	12	2,95	x = 2,99
3	2,96	13	2,95	s^2 = 0,0027
4	2,92	14	2,98	s = 0,0524
5	2,90	15	3,01	P = 0,95
6	2,97	16	3,02	t (P, f) = 2,09
7	2,98	17	3,04	Δx = 0,107
8	2,97	18	3,05	E = ± 3,67%
9	2,93	19	3,03	
10	2,95	20	3,09	

Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР: Общие методы анализа / МЗ СССР. 11 изд., доп. М., 1987. Вып. 1. 336 с.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОВ

В.Р. Хайруллина[1], А.Я. Герчиков [1], Г.Г. Гарифуллина[1], Л.А. Остроухова[2], В.А. Бабкин[2]

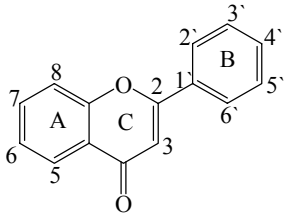
[1]Башкирский государственный университет, ул. Фрунзе, 32 Уфа, 450007 (Россия)

[2]Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е. Фаворского, ул.Фаворского, 1, Иркутск, 664033, (Россия)

Введение. Флавоноиды находят широкое применение в медицинской практике как физиологически активные вещества с широким спектром фармакологического действия и низким уровнем токсичности [1–3]. Биологическая активность флавоноидов включает антиокислительные свойства. В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе представлен огромный цикл исследований, посвященных изучению антиокислительных и антирадикальных свойств разных классов флавоноидов в различных модельных системах [3]. Однако информация об антиокислительной активности (АОА) природных веществ фенольной природы носит преимущественно качественный или полуколичественный характер, что не позволяет прогнозировать эффективность их антикислительного действия в изменяющихся условиях. Наиболее объективной характеристикой антиокислительной активности вещества является константа скорости ингибирования, определение которой доступно кинетическими методами [3–5].

В связи с этим целью настоящей работы было количественное кинетическое изучение антиокислительных свойств некоторых флавонов манометрическим методом. Структурные формулы исследуемых веществ приведены на рисунке 1.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использованы флавоноиды фирмы «Sigma» (I, II) и «Aldrich» (III) без дополнительной очистки, структурные формулы этих веществ приведены в таблице. Степень их чистоты превышает 96%. Субстрат окисления, 1,4-диоксан ($C_4H_8O_2$), подвергали очистке по методике, описанной в [4]. Инициатор азодиизобутиронитрил АИБН дважды перекристаллизовывали из свежеперегнанного этилового спирта, затем сушили в вакууме. **Ионол** (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) очищали перекристаллизацией из этанола, выделенные кристаллы сушили и возгоняли в вакууме.



3,5,7,3′,5′ – OH	Морин (I)
3,5,7,3′,4′,5′ – OH	Мирицетин (II)
3,7,3′,4′ – OH	Физетин (III)

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Антиокислительные свойства флавоноидов изучали в стандартных условиях манометрическим методом на примере модельной реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана при температуре $T = 348$ К в кинетическом режиме (инициатор – азодиизобутиронитрил) [3, 5]. Эффективность их антиокислительного действия оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода. В качестве количественной характеристики АОА флавоноидов была выбрана эффективная константа скорости обрыва цепи окисления fk_{In}, где f – радикалоёмкость антиоксиданта (АО), показывающая число пероксильных радикалов 1,4-диоксана, погибающих на одной молекуле АО в актах обрыва цепи [3, 5]. Для ионола литературное значение величины fk_{In}, найденное в аналогичных условиях эксперимента, равно $(1{,}00 \pm 0{,}15)\cdot 10^4$ л/моль·с.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что введение в модельную систему изучаемых полифенолов приводит к снижению начальной скорости окисления 1,4-диоксана. В качестве примера на рисунке 2 приведены зависимости начальной скорости поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана от концентрации добавок I–II. Аналогичная зависимость наблюдается для III. Таким образом, все изученные соединения обладают выраженным антиокислительным действием.

Для определения эффективных констант скорости ингибирования fk_{In} экспериментальные результаты, полученные в условиях сохранения цепного режима окисления 1,4-диоксана, трансформировали в координатах уравнения (1) [3, 5]:

$$F = \frac{W_0^0}{W_0} - \frac{W_0}{W_0^0} = fk_{In}\,[AO]\Big/\sqrt{2k_6 W_i}, \qquad (1)$$

где W_0^0 и W_0 – начальные скорости поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствии и в присутствии ингибитора соответственно; W_i – скорость инициирования окислительного процесса; [АО] – концентрация добавки АО; k_{In} и $2k_6$ – константы скорости обрыва цепи окисления на АО и квадратичного обрыва цепи на пероксильных радикалах субстрата (рис. 2) соответственно [3, 5].

Установлено, что соотношение (1) удовлетворительно выполняется для всех изученных веществ (коэффициент корреляции > 0,95, табл.).

В результате обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (1) для каждого флавоноида определена величина fk_{In}. При расчете этой величины использовали известное по литературным данным значение константы скорости квадратичного обрыва цепи $2k_6 = 6{,}67 \cdot 10^7$ л/моль·с [3]. Результаты этих расчетов приведены в таблице.

Для сравнения эффективности антиокислительного действия этих веществ в этой же таблице приведены значения ионольных эквивалентов, вычисленные по формуле:

$$ИЭ = fk_{In}\Big/fk_{ионол}. \qquad (2)$$

В соответствии с экспериментальными данными по количественному изучению эффективности торможения окисления 1,4-диоксана исследованные вещества можно расположить в ряд:

II > III > I = ионол

Эффективные константы скорости ингибирования инициированного окисления 1,4-диоксана флавоноидов ($T = 348$ К)

Вещество	Расположение гидроксильных групп в хромановом цикле	$fk_{In} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с (а)	$ИЭ^a$
Мирицетин	3,5,7,3′,5′ – OH	2,6 ± 0,3	2,6
Физетин	3,5,7,3′,4′,5′ – OH	1,5 ± 0,2	1,5
Морин	3,7,3′,4′ – OH	1,0 ± 0,2	1,0
Ионол		1,0 ± 0,2	1,0

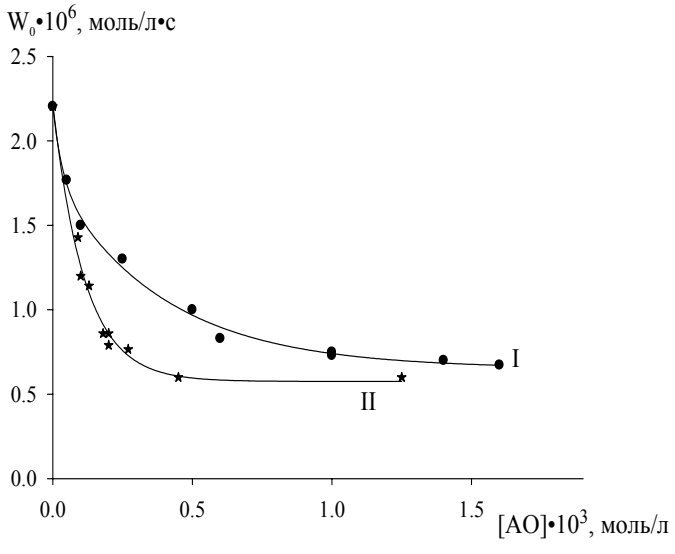


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей поглощения кислорода от концентраций флавоноидов при окислении 1,4-диоксана ($T = 348$ К, $W_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с)

Выводы. Полученные результаты позволяют заключить, что эффективность антиокислительного действия изученных веществ тесно связана с их строением и определяется как количеством гидроксильных групп, так и их расположением в кольцах А и В. За проявление высокого уровня антиокислительного действия флавоноидов ответственны следующие структурные фрагменты:

– наличие ОН-групп, находящихся в о-положении в кольце В, т.е. так называемый, *о*-катехольный фрагмент;
– наличие ОН-групп в положении 5 и 7 в кольце А;
– наличие двойной связи в положении С2–С3 и примыкающей к ней в положение С3 гидроксильной группы.

Список литературы

1. Георгиевский В.П., Комисаренко Н.Д., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск, 1990. С. 333.
2. Andersen O. M., Markham K.R. Flavonoids Chemistry, Biochemistry and Applications. London: Taylor & Francis, 2005. P. 1256.
3. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. P. 982.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 542.
5. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997. С. 268.

ХАРАКТЕРИСТИКА КОРНЕЙ С КОРНЕВИЩАМИ *PSEUDOSOPHORA ALOPECUROIDES*

Р.М. Халилов, Л.Д. Котенко, А.М. Нигматуллаев, А.У. Маматханов

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Республика Узбекистан) E-mail: dr.khalilov@inbox.ru

Корневища с корнями псевдософоры лисохвостной – *Pseudosophora alopecuroides* семейства бобовых – *Fabaceae* (*Leguminosae*), являются сырьем для получения препарата «Фланорин», действующим веществом которого является сумма флавоноидов: вексибидин ($C_{26}H_{30}O_6$, т. пл. 156–157 °С), вексибинол ($C_{25}H_{28}O_6$, т. пл. 173–175 °С), аммотамнидин ($C_{25}H_{28}O_5$, т. пл. 112–114 °С), гларброл ($C_{25}H_{25}O_4$, т. пл. 136–137 °С), изобавахин ($C_{26}H_{20}O_4$, т. пл. 203–204 °С) и трифолиризин ($C_{22}H_{24}O_{10}$, т. пл. 140–142 °С) [1–3].

Фармакологические исследования, проведенные в лаборатории фармакологии Института химии растительных веществ, показали, что препарат обладает гепатопротекторным действием [4].

Нами разработана технология выделения субстанции фланорин, заключающаяся в последовательной экстракции растительного сырья водой (удаление алкалоидов, углеводов и других водорастворимых примесей до 30% от массы сырья), спиртом (для извлечения суммы флавоноидов), сгущении спиртового экстракта, разбавлении водой и экстракции флавоноидов смесью хлороформа с изопропиловым спиртом (3 : 1), сгущении экстракта, растворении в щелочном растворе и осаждении флавоноидов кислотой. Выход субстанции – 4,2% от массы сырья с содержанием суммы флавоноидов 45,5%.

С целью контроля производства препарата разработали метод стандартизации растительного сырья корней с коневищами псевдософоры лисохвостной.

Псевдософора лисохвостная – дикорастущее многолетнее травянистое растение, произрастающее в Ташкентской, Самаркандской, Ферганской и Бухарской областях Республики Узбекистана. Ежегодно можно проводить промышленную заготовку этого растения в количестве 52,64 ± 6,38 т [5].

В заготовленном сырье корневища 2–5 см длиной, 4–7 мм в диаметре, на поперечном срезе округлые. Поверхность корневища продольно-морщинистая. Кора темно- или красновато-бурого цвета. От корневища отходят во все стороны многочисленные тонкие придаточные корни. Поверхность неочищенных корней красновато-бурого цвета, продольно-морщинистая. Запах слабый своеобразный, вкус горьковатый.

Для определения оптимальных сроков заготовки сырья нами было проведено количественное определение фланорина по фазам вегетации: начало вегетации, бутонизация, цветение, плодоношение и отмирание.

Также изучена микроскопия корня и корневищ псевдософоры лисохвостной. На поперечном срезе ярко выражено лучистое строение корня. Корни сверху покрыты перидермой. Под перидермой расположены крупные тангентально-вытянутые клетки коровой паренхимы. Во вторичной коре вторичный луб представлен небольшими группами механических волокон, быстро разрушающимися ситовидными трубками и их спутниками, а также паренхимой. Древесина, как и вторичный луб, разделена на участки радиальными лучами, упирающимися в центре корня в сосуды ксилемы. Среди живых клеток древесной паренхимы располагаются по одному, по два широкополостных сосуда вторичной ксилемы и небольшие группы волокон либриформа. Тяжевая

паренхима вазицентрическая, образует полную, реже неполную обкладку сосуда. Клетки радиальных лучей и древесной паренхимы вытянуты радиально и делятся тангентально.

Корневища покрыты перидермой, коровая паренхима 18–20-рядная, клетки ее тонкостенные, тангентально-вытянуты; округлые, с широкими межклетниками. У двухлетнего корневища в коре развиты 2 ряда лубяных волокон, состоящих из прерывистых групп по 15–55 клеток. Клетки лучевой паренхимы во вторичной коре тонкостенные, клетки первичной флоэмы и ее спутников деформированные. Камбий 4–6-рядный. Древесина кольцесосудистая, состоит из члеников сосудов, волокнистых элементов, древесной и лучевой паренхимы. Просветы сосудов разного размера: крупные и мелкие, на поперечном срезе округло или овально вытянутые, расположенные по 1 и в небольших группах – по 2–3. Перфорационные пластинки простые и расположены поперечно и слабо наклонно: сосудистая поровость сетчатая, очередная, окаймленные поры вытянутые, овальные, расположены горизонтально или наклонными рядами. Волокна либриформы толстостенные, поперечное сечение 3–6-гранное, просветы волокон разной формы: округлые, овальные, тяжевая паренхима вазицентрическая, образует полную, реже неполную обкладку сосуда. Радиальные лучи широкие 4–6-рядные. Сердцевина обширная, паренхима крупноклеточная, тонкостенная.

Результаты исследований показали, что наибольшее количество флавоноидов накапливается во время отмирания, поэтому заготовку сырья следует производить в октябре-ноябре.

Числовые показатели установлены на основании результатов анализа 5 проб сырья. Содержание фланорина в сырье колеблется от 2,56 до 2,81%, поэтому рекомендуем показатель содержания фланорина в сырье дать не менее 2,5%. Влажность сырья колеблется от 10,65 до 12,62% (ГФ XI, вып. 1, с. 285), и поэтому регламентируем не более 13,0%.

Содержание других частей растения (остатки листьев, черешков, в том числе отделенных при анализе) колеблется от 4,4 до 5,0%, поэтому рекомендуем этот показатель дать не более 5,0%.

Для оценки качества сырья мы предлагаем спектрофотометрический метод, в УФ-спектре спиртового экстракта наблюдается максимум поглощения при длине волны 298 нм.

Основные стадии метода: а) отделение балластных веществ (алкалоидов, полисахаридов) экстракцией водой, б) извлечение суммы флавоноидов из сырья 95% спиртом; в) спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов в экстракте.

Спектрофотометрию экстракта проводят на спектрофотометре при длине волны 298 нм, используя в качестве раствора сравнения 95% спирт. Параллельно измеряют оптическую плотность раствора стандартного образца вексибидина.

Список литературы

1. Батиров Э.Х., Юсупова С.С. и др. Строение двух новых флавононов из Vexibia alopecuroides // Химия природ. соедин. 1985. № 1. С. 35–41.
2. Юсупова С.С., Батиров Э.Х. и др. Флавоноиды Vexibia alopecuroides // Химия природ. соедин. 1984. № 2. С. 250.
3. Бутаяров Э.Х., Батиров Э.Х. и др. Флавононы Pseudosophora alopecuroides // Химия природ. соедин. 1998. № 1. С. 129.
4. Сыров В.Н., Юлдашев М.П. и др. Выделение, химический состав, гепатопротекторная и желчесекреторная активность суммарных флавоноидных препаратов из *Thermopsis dolichacarpa* и *Vexibia alopecuroides* // Хим.-фарм. журн. 2001. № 1. С. 29–32.
5. Адилов З.Х., Нигматуллаев А.М., Султанов С.А.. Сырьевые запасы корней *Vexibia alopecuroides (L) Yakovl* в Самаркандском вилояте // Тезисы конференции молодых ученых, посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова. Ташкент, 2003. С. 41.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНУЛИНА В СУХИХ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ИЗ КОРНЕЙ ОДУВАНЧИКА И ЛОПУХА

В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, Ю.Г. Слижов, Вч.В. Хасанов

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: xasanov@xf.tsu.ru

Инулин – резервный полисахарид некоторых растений и бактерий. Инулин представляет собой полидисперсный углеводный материал, состоящий главным образом, если не исключительно, из β(2→1)фруктозана (Fn). В начале цепочки углеводов (фруктозы), из которой образован инулин, может присутствовать одна молекула глюкозы (GFn). Степень полимеризации выделяемого из растительного сырья инулина составляет от 2 до 200 [1]. Таким образом, инулин представляет собой смесь олиго- и полисахаридов фруктозана. Степень поли-

меризации бактериального инулина намного выше (от 10000 до 100000 и более), кроме того, полимерные молекулы бактериального инулина разветвлены в значительной степени.

В экстрактах из природного сырья наряду с инулином различного молекулярно-массового распределения содержатся также моносахариды (глюкоза, фруктоза, сахароза) и небольшие олигосахариды (2–4 звеньев глюкозы). Коммерчески доступный инулин (*Sigma Chemical Co*.), получаемый из *Dahlia*, Иерусалимского артишока или цикория, строго говоря, не является «нативным» инулином, поскольку представляет собой лишь типичный для этих растений инулин, со средней степенью полимеризации 27–29, к тому же короткие цепи (со степенью полимеризации меньше 10) практически отсутствуют [2]. Молекулярно-массовое распределение (ММР) инулина из растительного сырья меняется не только от вида к виду, но также и в одном растении от погодных условий (температура и влажность) при вегетации.

Наконец, кроме инулина различают также *леван* – полимер из звеньев фруктозы, соединенных связями β(2→6).

Так же как и моносахариды, олиго- и полисахариды являются весьма слабо поглощающими в ультрафиолете соединениями (и то лишь в коротковолновой области, менее 200 нм), с связи с чем их детектирование методами ВЭЖХ серьезно затруднено. Наиболее часто применяемый для этой цели детектор – рефрактометр – обладает не очень высокой чувствительностью и к тому же исключает использование градиента растворителя в процессе анализа, что сильно сужает область его применения.

Трудности, с которыми приходится сталкиваться при количественном определении инулинов методами жидкостной хроматографии:

1. Полидисперсная структура инулинов, различающаяся по источникам сырья.

2. Слабое поглощение в ультрафиолете, притом только в коротковолновой его части. Наиболее общеупотребительным детектором при определении моно- и олигосахаридов, в том числе инулина, является рефрактометр. Значительно меньшее число примеров применения приходится на долю УФ детекторов. В случае использования УФ-детекторов особые требования предъявляются к чистоте используемых растворителей и неподвижной фазы.

3. Отсутствие стандартов инулина с определенной степенью полимеризации затрудняет количественные определения.

4. Нелинейность отклика детекторов по олигомерам фруктозы с различной степенью полимеризации. Кроме того, имеется существенная разница УФ-поглощения (195 нм) у гексоз, заметная на калибровочных хроматограммах глюкозы и фруктозы (рис. 2).

Наиболее употребительными способами при количественных определениях инулина являются методы гидролиза инулина с образованием фруктозы и количественное определение последней. При анализах в сложных природных матрицах основным (если не сказать – единственным) источником фруктозы в результате процесса гидролиза является инулин. Определению не мешают присутствующие в смеси другие полисахариды, типа амилозы, маннанов, ксиланов или арабинанов.

Наибольшее распространение получили ферментативный и кислотный способы гидролиза инулинов. Ферментативное расщепление инулина осуществляется при помощи коммерчески доступной смеси энзимов эндо- и экзоинулиназы (ЕС 3.2.1.7 β(2→1)-*D*-фруктан : фруктаногидролаза и ЕС 3.2.1.80 *D*-фруктан : фруктаногидролаза, соответственно). Время гидролиза подбирается в зависимости от соотношения количества инулина и энзима в смеси и варьирует от 4 до 48 ч. Степень гидролиза составляет около 95%. Основными компонентами гидролизата являются фруктоза и олигофруктозаны со степенью полимеризации 2–4 [3]. Разнообразие продуктов ферментативного гидролиза усложняет количественное определение инулина.

Кислотный способ гидролиза заключается в обработке раствора инулина сильными неорганическими (HCl, H_2SO_4) и органическими (трихлоруксусная, трифторуксусная) кислотами, взятыми в концентрациях 0,05–0,2 М. Кислотный гидролиз требует меньших затрат времени (1–5 ч) и в качестве основных продуктов дает фруктозу.

Авторы определяли инулин в составе порошка, образующегося при высушивании водных экстрактов из корней одуванчика и лопуха. Использовалась ВЭЖХ система Waters Alliance (США). Применялся кислотный способ гидролиза инулина до фруктозы, с последующим количественным определением фруктозы в гидролизате.

Навеску сухого экстракта из растения в количестве 1 г, взятую с точностью до 0,02 г, заливают 50 мл дистиллированной воды и обрабатывают в ультразвуковой ванне 2–3 мин. Полученный мутный раствор центрифугируют при 5000 мин$^{-1}$ в течение 10 мин, после чего надосадочную жидкость сливают. 25 мл полученного супернатанта смешивают с 0,5 мл 2 н серной кислоты и кипятят в течение 3 ч в круглодонной колбе вместимостью около 100 мл, с обратным холодильником.

Спустя 3 ч содержимое колбы охлаждают до температуры 30–50 °С и нейтрализуют добавлением $NaHCO_3$ до слабокислой реакции (pH = 4–6), охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют при 5000 мин$^{-1}$ в течение 5–10 мин. Надосадочную жидкость сливают, фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и анализируют ВЭЖХ (табл.).

Условия ВЭЖХ анализа фруктозы в гидролизатах

Аналитическая колонка, заполненная	Силикагель с привитой аминофазой (например, *u*-Bondapack-NH_2 10 мкм, 4,6×250 мм)
Элюенты	А – ацетонитрил, В – вода
Программирование элюентов (нормально-фазовый градиент)	0–5 мин: A/B = 95/5, 5–20 мин: от A/B = 95/5 до A/B = 0/100, 20–35 мин: A/B = 0/100
Скорость потока элюента	1 мл/мин
Температура термостата колонки	40 °C
Объем пробы	20 мкл
Детектор	Waters DAD 2960 (или аналогичный), длина волны 195 нм

Перед вводом пробы колонка должна быть приведена в равновесие с элюентом состава A/B=95/5 в течение 10 мин. На рисунке 1 приведена хроматограмма продуктов гидролиза инулинсодержащего сырья.

Для количественных определений проводят калибровку прибора по стандартным растворам фруктозы (рис. 2).

Поскольку водные растворы сухих экстрактов могут содержать незначительные количества свободной фруктозы еще до проведения гидролиза, в некоторых случаях следует учитывать концентрацию фруктозы в растворе сухого экстракта до гидролиза.

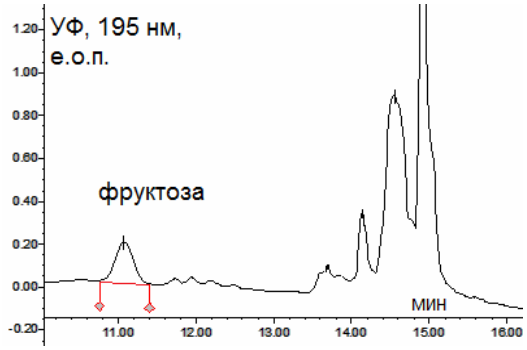


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы водного экстракта из корней одуванчика после кислотного гидролиза

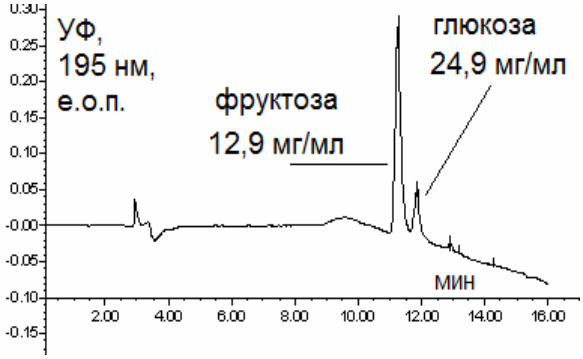


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы стандартного раствора глюкозы и фруктозы

Существенное значение при анализах имеет определение границ пика фруктозы, поскольку даже малые отклонения дают значительный разброс результатов, вследствие очень малого удельного поглощения углеводов в ультрафиолете, даже при 195 нм. Вместо колонок с привитой аминофазой можно использовать колонки с сульфокатионитами в Ca^{2+}, Ag^{+}-формах. Они значительно более стабильны по сравнению с аминофазой на силикагеле, позволяют изократическое элюирование на воде (и, следовательно, использование рефрактометра). Однако эти колонки дороже (в 2–3 раза) и работают только при повышенной температуре (80–95 °C), что позволяет не каждая ВЭЖХ-система. Порядок выхода углеводов на таких колонках обратный (первыми элюируются поли- и олигосахариды).

Список литературы

1. De Leenheer L., Hoebregs H. Progress in the elucidation of the composition of chicory inulin // Starch. 1994. V. 46. P. 193–196.
2. De Leenheer L. Production and use of inulin: Industrial reality with a promising future. Carbohydrates as Organic Raw Materials III. H. Van Bekkum, H. Röper, A.G.J. Voragen. New York: CH Publ Inc. 1996. P. 67–92.
3. Ronkart S.N., Bleckera C.S., Fourmanoira H., et al. Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 604. Issue 1. P. 81–87.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКЦИОННОГО МАСЛА ЧАЙНОГО ЛИСТА

В.Г. Хведелидзе, Б.А. Буцхрикидзе, Г.В. Хведелидзе, Г.З. Горгодзе, М.Г. Гегешидзе, В.А. Квантидзе

Кутаисский научный центр НАН Грузии, Кутаиси (Грузия) E-mail: wardenchvede@rambler.ru

Несмотря на многовековую историю культуры чая, практически вне поля зрения ученых остались жирорастворимые липидные фракции чайного листа, анализ которых показывает, что они содержат значительно больше необходимых и ценных для организма физиологически активных компонентов, чем «классические» чайные экстракты.

В Кутаисском НЦ НАН Грузии из грубого чайного сырья с помощью трихлорэтилена выделена липидная фракция – экстракционное масло чайного листа (ЭМ ЧЛ), результаты исследования химического состава которого послужили основанием данного исследования.

Предварительно следует отметить следующее: при изучении острой токсичности ЭМ ЧЛ выявлено, что оно относится к группе практически нетоксических веществ. При изучении хронической токсичности основные показатели обмена веществ подопытных животных находились в пределах физиологических колебаний.

Чайное сырье для эксперимента перерабатывали по следующим группам: воздушно-сухой чайный лист (I группа), фиксированный водяным паром при 130 °С зеленыи чай (II группа), фиксированный при 170 °С зеленый чай (III группа) и полуфабрикат черного чая (IV группа). Влажность образцов не превышала 10%.

Анализ ЭМ ЧЛ производили современными хроматографическими и спектрофотометрическими методами. Содержание кофеина в сырье и масле определяли модифицированным нами фотометрическим методом. Тяжёлые металлы в ЭМ ЧЛ определяли по [ГФ XI, вып. 2].

Одной из отличительных особенностей ЭМ ЧЛ, по сравнению с другими растительными липидами, является содержание в нем значительного количества кофеина. Установлено, что с увеличением доли нежной фракции в чайном сырье суммарное содержание липидов уменьшается, а содержание кофеина увеличивается. Анализ содержания в чае липидов и кофеина показывает, что они значительно отличаются, например, от культивируемого в Японии чая. В грузинском чае содержание кофеина в максимально благоприятных условиях не превишает 3%, когда в японском чае эта величина составляет 4–4,5%. Суммарное содержание липидов в грузинском чае 2,5–3 раза больше, чем в японском, соответственно 9–10,5% и 3,3–4%, что вероятно обусловлено климатическими факторами.

Исследования показали, что ЭМ ЧЛ, собранного в различных периодах, сохраняет почти одинаковый качественный состав. Одноко они отличаются соотношением отдельных классов.

В процессе переработки чайного сырья в результате биохимических превращении и воздействия тепла происходит изменение количественного и качественного фона содержания липидного комплекса чая. Особенно заметно это изменение между чайным сырьём I группы (воздушно-сухое) и IV группы. Так, например, содержание свободных жирных кислот увеличивается от 2,5% (I группа) до 27% (IV группа), а содержание триглицеридов уменьшается соответственно от 36 до 6%.

Жирные кислоты, которые составляют основную массу ЭМ ЧЛ, малочисленны. К ним относятся насыщенная пальмитиновая и ненасыщенные олейновая, линолевая и линоленовая жирные кислоты. Насыщенные кислоты, такие как лауриновая, миристиновая, стеариновая и арахиновая, в ЭМ ЧЛ незначительны и их можно отнести к минорным жирным кислотам.

Следует отметить, что соотношение количества ненасыщенных и насыщенных жирных кислот в ЭМ ЧЛ по группам исходного чайного сырья уменьшается от 2,5 (I группа) до 1,5 (IV группа). Эта величина практически характеризует тенденцию снижения соотношения в процессе переработки чайного сырья.

Из ненасыщенных жирных кислот ЭМ ЧЛ особое значение имеют линолевая и линоленовая кислоты. Они и родственные им ненасыщенные жирные кислоты определяют процессы обмена липидов в организме и известны под названием витамина F. Установлено, что этот витамин намного больше в ЭМ ЧЛ воздушно-сухого чайного сырья (до 60%), чем в липидах полуфабриката черного чая (до 40%).

ЭМ ЧЛ имеет зеленовато-бурый, темный (I–III группы) или коричневато-черный (IV группа) цвет, что указывает на наличие в них различных красящих веществ. Действительно, анализ образцов ЭМ ЧЛ показывает, что в них в значительных количествах содержатся каротиноиды, хлорофиллы, феофитины. Суммарное содержание хлорофиллов в ЭМ ЧЛ I группы (17,5 мг/г) значительно больше, чем в других, особенно IV группы (5,5 мг/г). В процессе пере-

Характеристика экстракционного масла воздушно-сухого чайного листа

Наименование показателей	Характеристика
Внешний вид	Зеленовато-бурая высыхающая жидкость с характерным запахом
Выход, %	5,0–6,0
Плотность, ρ, г/см^3 (20 °С)	0,920–0,925
Кислотное число, мг КОН/г	0,40–0,45
Йодное число, г J_2/100г	80–95
Показатель преломления, $n^{20}_{в}$	1,470–1,475
Сумма каротиноидов, мг/г	16,5–17,5
β-каротин	1,80–1,85
Сумма токоферолов, мг/г	1,70–1,80
в том числе: α-токоферол	1,30–1,40
β- + γ-токоферолы	0,06–0,07
δ-токоферол	0,30–0,35
Хлорофиллы, мг/г	17,0–18,0
Феофитины, мг/г	25–26
Содержание основных жирных кислот, % от суммы:	
пальмитиновая	23–24
олейновая	6,0–6,5
линолевая	15,5–16,0
линоленовая	43–45
Групповой состав липидного комплекса, в среднем, %	
полярные липиды	19,4
стерины	4,5
высшие спирты	0,7
свободние жирные кислоты	2,5
триглицериды	35,8
воски	3,0
стерины эфиров	33,5
углеводороды	0,6
Тяжелые металлы, п.10^{-4} %	0,3

работки чайного сырья количество хлорофиллов уменьшается, но увеличивается количество феофитинов. Однако суммарное содержание хлорофиллов и феофитинов в процессе переработки чайного листа также уменьшается от 42,5 мг/г (I группа) до 35,3 мг/г (IV группа).

Известно, что повышенное содержание хлорофиллов отрицательно влияет на вкусовые показатели чайного настоя. Однако содержание хлорофиллов совместно с токоферолами в ЭМ ЧЛ придаёт ему антисептические свойства. Этим обясняется тот факт, что ЭМ ЧЛ в процессе длительного хранения не подвергается прогоркиванию.

Результаты исследований показывают (табл.), что ЭМ ЧЛ представляет интерес как богатый природный источник токоферолов и каротиноидов. Вместе с тем их содержание в экстракционном масле воздушно-сухого сырья (соответственно, 17,5 и 1,8 мг/г) значительно выше, чем в экстракционном масле полуфабриката черного чая (7,7 и 1,2 мг/г). Следует отметить сравнительно низкое содержание β-каротина (до 10%) в общем количестве каротиноидов в чайном масле.

Из токоферолов выделены α-, (β- + γ-) и δ-токоферолы. При этом оказалось, что токоферолы в ЭМ ЧЛ представлены в основном α-токоферолом (до 80% от общего количества).

Таким образом, при разработке технологических схем переработки чайного сырья в экстракционное масло целесообразно использовать воздушно-сухой чайный лист. Характеристика экстракционного масла воздушно-сухого чайного листа, выделенного с помощью трихлорэтилена, приведена в таблице.

Богатый витаминный состав ЭМ ЧЛ, высокое содержание ненасыщенных жирных кислот и других биологически активных компонентов предопределяют использование его в качестве компонента пищевых добавок, лекарственных и косметических средств.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – КОРЫ ДУБА

Н.В. Хохленкова, М.В. Буряк

Национальный фармацевтический университет, ул. Блюхера, 4, Харьков (Украина)
E-mail: hoh.nat@rambler.ru

В структуре современного фармацевтического рынка неуклонно растет доля препаратов на основе лекарственного растительного сырья. Препараты из лекарственных растений отличаются от лекарств, являющихся индивидуальными химическими соединениями, прежде всего наличием многих биологически активных соединений, органически слитых в единое целое. Фитопрепараты широко используют при комплексном лечении различных заболеваний. Мягкое терапевтическое действие, малая токсичность, редкое возникновение побочных явлений, экономическая доступность – это немногие из достоинств растительных средств. Также можно отметить и другие преимущества: низкую токсичность, легкую усвояемость человеческим организмом, возможность длительного их применения без риска возникновения побочных явлений, мягкость и надежность действия.

Увеличение спроса на лекарственные средства растительного происхождения вызвало необходимость расширения производственных мощностей, а следовательно, и совершенствования технологии, интенсификации производственных процессов, замены устаревших видов технологического оборудования, увеличения заготовок растительного сырья и улучшения его качества.

Растущий интерес к фитотерапии стимулирует расширение и обновление ассортимента за счет внедрения в научную медицину растений народной медицины и разработки новых фитопрепаратов на их основе. Каждое лекарственное растение является источником необходимых для человека веществ. Одним из таких растений является дуб черешчатый (*Quercus robur*), семейство буковые (*Fagaceae*). Дуб черешчатый образует густые насаждения на территории лесной и степной зоны Европы. На Далнем Востоке, Кавказе, в Крыму произрастают другие виды дуба (дуб пушистый, дуб скальный).

Сырье дуба в основном рассматривают как источник получения дубильных веществ. Кора дуба содержит около 20% дубильных веществ, в состав которых входят как конденсированные, так и гидролизуемые танины. Также кора дуба содержит органические кислоты (галловая, элаговая), полисахариды, белковые вещества, флавоноиды, микро- и макроэлементы.

Препараты коры дуба обладают вяжущим, противовоспалительным, кровоостанавливающим и антисептическим действием. Отвар коры дуба используют для лечения воспалительных заболеваний слизистой оболочки ротовой полости и верхних дыхательных путей. Внутрь отвар принимают при заболеваниях желудочно-кишечного тракта и воспалительных заболеваниях мочеполовой системы.

Из сырья коры дуба фармацевтическими предприятиями изготавливается ряд препаратов: «Полигемостат» («Технобиофарм», Россия), «Стоматофит» (АО «Фито-Фарм» Кленка, Польша), сложная настойка Панкова (предприятие «Панков и К°», Украина), тампоны «Эффект-тампо» (ЗАО «Лектравы», Украина).

Одним из важных вопросов при создании высокоэффективных фитопрепаратов является их стандартизация и повышение уровня объективной оценки качества. В связи с разнородностью и многокомпонентностью состава фитохимических препаратов вопросы их количественного анализа решаются с большим трудом. Необходимо проведение комплекса фармакологических и фитохимических исследований по выявлению веществ, доминирующих не только в количественном отношении, но и определяющих терапевтический эффект как отдельных растений, так и препаратов, полученных из них. Разработка методик качественной и количественной оценки фитопрепаратов по действующим веществам позволяет оценить качество исходного сырья и готового продукта, вести контроль технологического процесса, обосновать сроки годности.

Как известно, фармакопейным методом количественного определения дубильных веществ в коре дуба является перманганатометрический метод – метод Левенталя. Этот метод традиционный для количественного определения дубильных веществ, но он имеет целый ряд недостатков: способность перманганата калия окислять многие вещества природного происхождения, которые относятся к различным классам по химическому строению, различный пересчетный коэффициент для разных групп соединений, растянутость перехода окрашивания при титровании. Таким образом, данный метод не позволяет объективно оценивать содержание дубильных веществ в коре дуба.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы стало исследование разработки более избирательной методики определения дубильных веществ в коре дуба.

На основании изученных литературных данных наше внимание привлек спектрофотометрический метод. Данный метод количественного определения отражает содержание определенной доминирующей группы в сумме дубильных веществ и дает наиболее точные и стабильные результаты. Этот метод более чувствителен, удобен, быстро выполним (экспресс-метод).

Сложность спектрофотометрического метода количественной оценки суммы дубильных веществ заключается в необходимости наличия соответствующего эталона для стандартизации. В качестве стандарта могут быть использованы как чистые вещества (например, галловая, эллаговая кислоты, пирогаллол и др.), так и сложные соединения, например танин.

Нами в качестве стандарта для определения дубильных веществ в коре дуба использован стандартный образец танина, соответствующий требованиям Европейской фармакопеи 5.8.

В процессе разработки методики количественного определения нами были подобраны условия, позволяющие наиболее точно и максимально быстро провести процесс количественного анализа. Были изучены влияния растворителя, концентраций танина, условий определения (температура, pH и др.) на процесс определения. Нами были проанализированы спектральные характеристики танина в различных растворителях. Экспериментальные исследования показали, что наиболее оптимальным растворителем для количественного определения танина является вода очищенная. Величина pH и температура не влияют на результаты количественного анализа. Экспериментально установлено, что спектр поглощения водных растворов танина имеет максимум светопоглощения при длине волны 275 ± 2 нм.

Следующим этапом нашей работы стало сравнение методик количественного определения (методом перманганатометрии и спектрофотометрии) для анализа сырья коры дуба. Для достижения поставленной цели нами были получены водные извлечения из коры дуба по методике, представленной в ГФ XI (вып. 1, стр. 286).

Разработанная нами методика спектрофотометрического определения дубильных веществ в коре дуба заключается в следующем: 1 мл полученного водного извлечения коры дуба помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 275 нм в кювете с толщиной шара 10 мм, используя в качестве раствора сравнения воду очищенную. Параллельно измеряем оптическую плотность раствора стандартного образца танина.

Содержание дубильных веществ методом перманганатометрии определяли по методике, описанной в ГФ XI (вып. 1, стр. 286). Результаты измерений представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, значения количественного содержания дубильных веществ в пересчете на танин, полученные методом спектрофотометрического и перманганатометрического определения, имеют существенные отличия. Суть данного явления можно объяснить тем, что при перманганатометрии определяются не только дубильные вещества, но и многие другие классы соединений, присутствующие в извлечении. Ссылаясь на полученные результаты эксперимента спектрофотометрическую методику можно рекомендовать как более чувствительную и точную для определения дубильных веществ в коре дуба.

Выводы: проведен сравнительный анализ двух методов определения дубильных веществ в коре дуба. В результате проведенных исследований предложена более точная и чувствительная методика количественного определения дубильных веществ в коре дуба методом абсорбционной спектрофотометрии в УФ-области.

Результаты измерения дубильных веществ в коре дуба

№ серии	Содержание дубильных веществ, %	
	Перманганатометрический метод	Метод абсорбционной спектрофотометрии в УФ-области
351008	24,79±0,39	4,66±0,13
220608	25,63±0,36	4,72±0,14
140508	23,29±0,31	4,45±0,12

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ *PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA* (L.) O.SCHWARZ В УСЛОВИЯХ КУЛЬТУРЫ

Е.П. Храмова

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул.Золотодолинская, 101, Новосибирск (Россия) E-mail: khramova@ngs.ru

Pentaphylloides fruticosa (L.) O. Schwarz (Dasiphora *fruticosa* (L.) Rydb., *Potentilla fruticosa* (L.) – пятилистник кустарниковый, лапчатка кустарниковая или курильский чай кустарниковый (сем. Rosaceae) представляет собой сильноветвистый кустарник до 1,5 м высотой с непарноперистыми листьями и золотисто-желтыми крупными цветками, собранными обычно на концах побегов. Вид широко распространен в Восточной Сибири, на Дальнем Востоке, проникает в Северную Америку, изредка встречается в Западной Европе, на Кавказе, Урале.

P. fruticosa находит широкое применение в медицинской практике, в садово-парковом строительстве как декоративное растение, является прекрасным медоносом; издавна используется как заменитель чая. В культуре известен давно и повсеместно, успешно интродуцирован в Новосибирске, Иркутске, Омске, Томске.

В последнее время ведется всестороннее изучение этого вида, в том числе различных форм внутривидовой изменчивости.

В качестве биохимических признаков в данной работе выбраны флавоноиды, которые по сравнению с другими группами фенольных соединений характеризуются универсальным распространением в растениях, значительным структурным разнообразием, химической устойчивостью и возможностью достаточно легкой и быстрой идентификации. Кроме того, флавоноиды привлекают внимание и как физиологически активные вещества с разносторонним действием, таким как повышение эластичности кровеносных сосудов, антибактериальное, антивирусное, желчегонное, мочегонное и др.

Химический состав пятилистника кустарникового изучен довольно подробно, установлено, что флавоноидные вещества представлены в основном группой флавонолов. Так, из надземной части *P. fruticosa* выделены и идентифицированы агликоны – кверцетин, кемпферол и 7,3′,4′-три-О-метилкверцетин, не менее 5 флавонолгликозидов – кверцитрин, гиперозид, арабинопиранозид кверцетина, изокверцитрин и астрагалин и 3 ацилированных флавонолгликозида – 6′′-О-галлат-3-β-*D*-галактопиранозид кверцетина, тернифлорин и трибулозид.

Цель настоящей работы заключается в сравнительном анализе изменчивости биохимических признаков растений *Pentaphylloides fruticosa* на эндогенном и индивидуальном уровнях и выявлении степени вариабельности отдельных признаков.

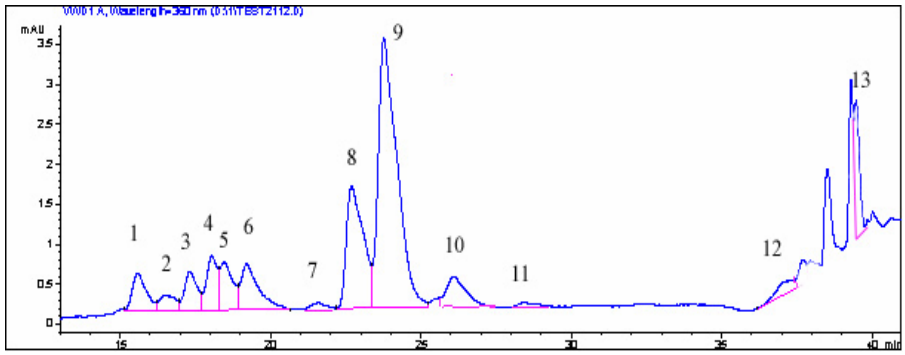
Эксперимент проводился на отобранных случайным образом пяти модельных кустах *P. fruticosa*, высаженных 3-летними саженцами в 2004 г. на интродукционном участке Центрального сибирского ботанического сада СО РАН (ЦСБС СО РАН). С каждого растения равномерно по всей кроне отбирали по 10 годичных побегов в период полного формирования листа (29.06.2006).

Под эндогенной изменчивостью понимается изменчивость метамеров в пределах особи, индивидуальной – между отдельными особями.

Анализ флавоноидов пятилистника кустарникового выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1100 (Agilent Technologies, США) с УФ-спектрофотометрическим детектором и программным обеспечением обработки хроматографических данных ChemStation (рис.).

Исследование состава флавоноидов методом ВЭЖХ показало, что в экстрактах листьев *P. fruticosa* содержится не менее 13 соединений флавоноидной природы.

Сопоставление времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектрами позволило идентифицировать следующие флавонолгликозиды – гиперозид, изокверцитрин, кверцитрин и астрагалин, агликоны – кверцетин и кемпферол. Остальные компоненты (1–2, 6–9) пока не идентифицированы, но в процессе хроматографирования в режиме «online» были зарегистрированы УФ-спектры некоторых из них. Компонент 1 имеет $\lambda_{мах}$ 278, 358 нм; компонент 2 – $\lambda_{мах}$ 284, 354 нм; компонент 5 – $\lambda_{мах}$ 257, 367 нм; компонент 6 – 257, 367 нм; компонент 8 – $\lambda_{мах}$ 252, 367 нм; компонент 9 – $\lambda_{мах}$ 255, 355 нм. На основании этих данных они отнесены к флавоноидным структурам.



Хроматограмма экстракта листьев *Pentaphylloides fruticosa*

3 – гиперозид (t_R = 17,32 мин), 4 – изокверцитрин (t_R = 18,05 мин), 10 – кверцитрин (t_R = 26,08 мин), 11 – астрагалин (t_R = 28,45 мин), 12 – кверцетин (t_R = 37,36 мин), 13 – кемпферол (t_R = 39,85 мин). 1–2, 5–9 – неидентифицированные компоненты. По оси абсцисс – время удерживания, мин, по оси ординат – оптическая плотность

При сравнении хроматограмм исследуемых экстрактов выявлено, что качественный состав флавоноидного комплекса внутри отдельной особи не изменяется. Эндогенная изменчивость качественных признаков равна нулю, т.е. в разных частях кроны одного куста и на разных кустах флавоноидный профиль одинаковый.

Количественные признаки в пределах одной особи и между растениями подвержены изменчивости.

В качестве меры изменчивости использовали коэффициент вариации, его оценку проводили по шкале уровней изменчивости, предложенной С.А. Мамаевым. Уровень изменчивости считается очень низким при CV ≤ 7%, низким при CV = 8–12%, средним при CV = 13–20%, высоким при CV = 21–40% и очень высоким при CV > 40%.

Были получены средние значения, стандартные отклонения и коэффициенты вариации 15 биохимических признаков (табл.). На эндогенном и индивидуальном уровнях изменчивость исследуемых признаков *P. fruticosa* различна.

Наиболее стабильными признаками оказались сумма флавоноидов (CV = 13–23%) и содержание компонента 9 (CV = 15–21%), которые имели средний уровень изменчивости. Наибольшая изменчивость свойственна сумме агликонов и содержанию отдельных компонентов – соединению 6, гиперозиду, астрагалину, кверцетину и кемферолу, которые имеют высокий и очень высокий уровень изменчивости, особенно выделяются последние четыре. Возможно, сильное варьирование исследованных признаков можно объяснить лабильностью химического состава листьев в связи с приспособительной функцией к условиям произрастания. В литературе довольно часто отмечается факт, что у разных видов растений в зависимости от расположения листьев в различных частях кроны, возрастных состояний органов и других факторов варьирует содержание тех или иных флавоноидных структур – кверцетина, кемпферола, мирицетина и их производных.

При сравнении изменчивости признаков между отдельными особями *P. fruticosa* обнаружено, что варьирование любого из исследованных признаков внутри отдельной особи больше, чем между особями, т.е. $CV_{энд.} > CV_{инд.}$, за исключением признаков содержания гликозидов кемпферола, изокверцитрина, компонентов 5 и 8. По всей видимости, на уровень изменчивости признаков внутри кроны куста флуктуации светового, температурного, водного режимов оказывают влияние в бóльшей мере, чем между отдельными

Оценка изменчивости биохимических признаков *Pentaphylloides fruticosa* (содержание флавоноидов дано в % от абс. сухой массы)

Признак	Эндогенная изменчивость		Индивидуальная изменчивость	
	$X \pm \delta$	CV, %	$X \pm \delta$	CV, %
Общая сумма флавоноидов	1,87 ± 0,24	13	2,07 ± 0,19	9
Сумма флавонолов	1,44 ± 0,25	18	1,44 ± 0,01	0,5
Сумма гликозидов кверцетина	1,32 ± 0,26	20	1,28 ± 0,03	3
Сумма гликозидов кемпферола	0,09 ± 0,03	28	0,14 ± 0,04	31
Сумма агликонов	0,03 ± 0,01	52	0,02 ± 0,002	8
Гиперозид	0,06 ± 0,03	49	0,11 ± 0,04	38
Изокверцитрин	0,19 ± 0,04	20	0,12 ± 0,06	50
Компонент 5	0,06 ± 0,01	14	0,10 ± 0,01	42
Компонент 6	0,01 ± 0,004	42	0,02 ± 0,004	42
Компонент 8	0,32 ± 0,05	15	0,38 ± 0,09	24
Компонент 9	0,95 ± 0,14	15	0,98 ± 0,10	10
Кверцитрин	0,13 ± 0,03	20	0,11 ± 0,01	12
Астрагалин	0,02 ± 0,01	61	0,03 ± 0,01	32
Кверцетин	0,015 ± 0,01	40	0,02 ± 0,002	14
Кемпферол	0,009 ± 0,003	45	0,01 ± 0,001	16

Примечание. X – среднее значение признака, δ – стандартное отклонение, CV, % – коэффициент вариации. Эндогенная изменчивость дана на примере 1-го куста (n = 10)

кустами. Снижение вариабельности признаков между особями, вероятнее всего, связано с достаточно однородными условиями произрастания.

В результате проведенного исследования выявлены особенности эндогенной и индивидуальной изменчивости 15 биохимических признаков *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O.Schwarz в условиях культуры.

Установлено, что качественный состав флавоноидов в пределах особи не изменяется.

Большинство количественных признаков характеризуется высокой эндогенной изменчивостью. Наименее изменчивы общая сумма флавоноидов, сумма флавонолов, индивидуальные компоненты – изокверцитрин, кверцитрин и соединения 5, 6 и 9.

На индивидуальном уровне наблюдается значительное снижение вариабельности изучаемых признаков. Очень низкий и низкий уровень изменчивости отмечен для общей суммы флавоноидов, суммы флавонолов, гликозидов кверцетина, суммы агликонов, компонента 9, кверцитрина и кверцетина.

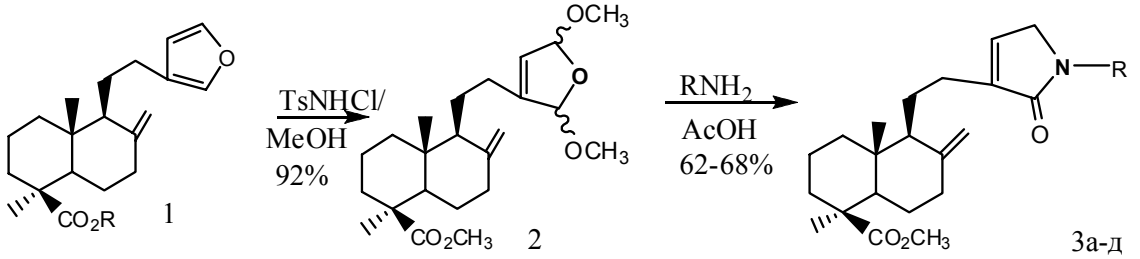
Кроме того, в результате проведенного исследования решается методический вопрос об установлении необходимого объема материала при биохимическом исследовании пятилистника кустарникового.

СИНТЕЗ 5H-ПИРРОЛО[2,1-a]ИЗОИНДОЛОВ И 5,6-ДИГИДРОПИРРОЛО[2,1-a]ИЗОХИНОЛИНОВ ИЗ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ*

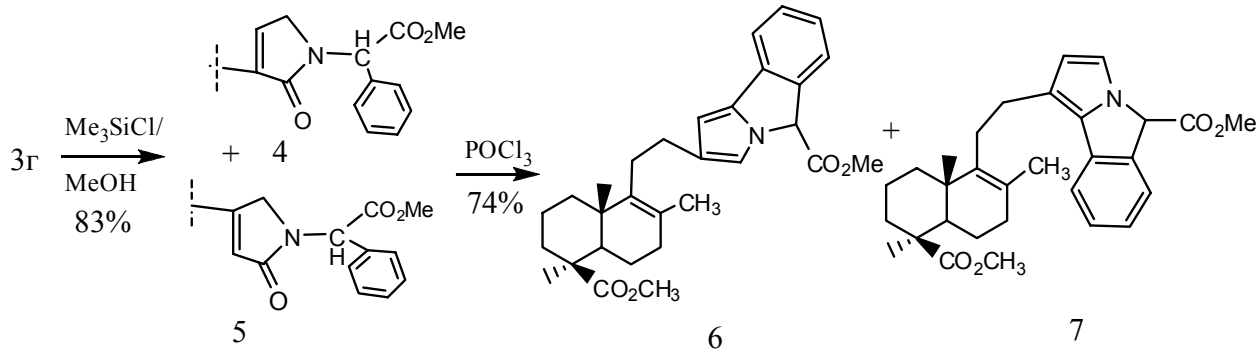
С.В. Чернов, Э.Э. Шульц, Г.А. Толстиков

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

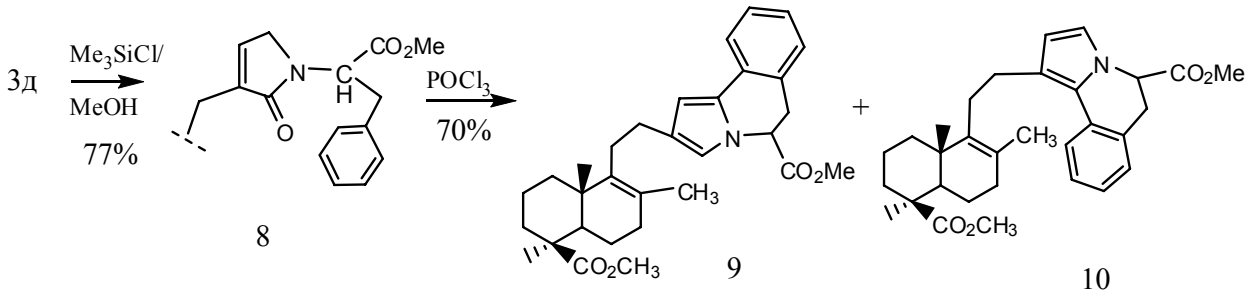
Предложен новый метод трансформации ламбертиановой кислоты (**1**, R=H) – доступного метаболита кедра сибирского. Взаимодействие терпеноидного ацеталя (**2**) с аминокислотами (глицином, β-аланином, 1-фенилглицином, β-фенилаланином или антраниловой кислотой) при нагревании в уксусной кислоте приводит к N-замещенным пирролонам (**3а-д**). Этерификация терпеноидной аминокислоты (**3г**) в кислой среде сопровождается изомеризацией гетероцикла с образованием изомерных эфиров (**4**), (**5**), обработка которых хлорокисью фосфора дает изомерные пирроло[2,1-a]изоиндолы (**6**), (**7**) в виде неразделльной смеси. Аналогичные превращения производного β-фенилаланина (**3д**) приводят к терпеноидным пирроло[2,1-a]изохинолинам (**9**), (**10**).



R=CH_2CO_2H (3а); $(CH_2)_2CO_2H$ (3б); 2-NH_2-$C_6H_4CO_2H$ (3в); $PhCHCO_2H$ (3г); $PhCH_2CO_2H$ (3д).



* *Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00340 и 08-03-90200-Монг-а).*



ГРУППОВОЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ ПОСЛЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

О.А. Чернышева, С.Ю. Анашенков, В.И. Рощин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

На кафедре химии древесины, физической и коллоидной химии разрабатывается способ переработки древесной зелени, основанный на водно-щелочной экстракции в роторно-пульсационном аппарате (РПА). В результате такой обработки в щелочной раствор переходят водорастворимые группы веществ, группы веществ средней полярности, представленные фенольными соединениями, и группы малополярных соединений, состоящих из нейтральных веществ, высших жирных и смоляных кислот, экстрагируемых после подкисления углеводородным экстрагентом. Твердый остаток после экстракции предполагается использовать в качестве сорбента.

Цель работы – определение химического состава исходной древесной зелени ели европейской и твердого остатка после водно-щелочной экстракции.

Химический состав определяли стандартными методами. Экстрактивные вещества из исходной древесной зелени и твердого остатка извлекали в аппарате Сокслета с помощью следующих растворителей: хлороформа, изопропанола, диэтилового и петролейного эфира. Сорбционную способность твердого остатка изучали с помощью метиленовой сини. Содержание азота определяли по методу Кьельдаля.

Из сравнения содержаний групп веществ исходной и проэкстрагированной в РПА древесной зелени (ДЗ) ели (табл.) следует, что при водно-щелочной экстракции происходит снижение содержания всех групп экстрактивных веществ в проэкстрагируемом твердом остатке. Веществ, растворимых в петролейном эфире, извлекается в 2 раза меньше из твердого остатка после водно-щелочной обработки, чем из исходной древесной зелени. Более 80% компонентов экстрактивных веществ, растворимых в изопропаноле и горячей воде, переходит из древесной зелени в водно-щелочной раствор. Происходят изменения и в количественном содержании структурных компонентов древесной зелени. Содержание целлюлозы, лигнина и пентозанов увеличивается за счет снижения содержания экстрактивных веществ в твердом остатке. Наблюдается также уменьшение азота в отработанной ДЗ. Это, вероятно, может происходит по двум причинам: удаление хлорофилла либо частичного удаления или разрушения белков.

Сорбционная способность твердого остатка составляет 82,7 мг/г, что сравнимо с препаратом «Полифепан» 76,8 мг/г. После фракционирования твердого остатка, после экстракции наименьшая фракция (размер частиц менее 0,125 мм) имеет наибольшую сорбционную емкость по метиленовой сини – 97,8 мг/г по сравнению с другими фракциями. Это, вероятно, связано с увеличивающейся удельной поверхностью площади мелких частиц.

Характеристика исходной ДЗ ели и твердого остатка после водно-щелочной обработки в РПА, % от массы сух. сырья

Определяемые компоненты	Состав исходной ДЗ ели	ДЗ ели после водно-щелочной обработки
Вещества растворимые в горячей воде	30,3	6,3
Вещества растворимые в хлороформе	7,9	3,8
Вещества растворимые в изопропаноле	33,9	4,9
Вещества растворимые в диэтиловом эфире	6,9	2,4
Вещества растворимые в петролейном эфире	5,1	2,3
Пентозаны	5,8	7,7
Лигнин Классона	25,1	39,6
Целлюлоза Кюршнера	24,4	35,1
Минеральные вещества	2,6	3,2
Азот	0,52	0,37

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Е.И. Черняк, А.И. Вялков, Н.В. Кошелева, С.В. Морозов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия) E-mail: chernyak@nioch.nsc.ru

Лиственница – основная лесообразующая порода Сибири, является богатейшим источником ценных биологически активных соединений широкого спектра действия. В настоящее время разработаны технологии выделения таких хорошо известных биологически активных веществ, как дигидрокверцетин и арабиногалактан, на основе которых выпускаются и разрабатываются препараты для профилактики различных заболеваний [1].

В рамках разработки экстракционной схемы выделения биологически активных веществ из древесины хвойных нами проведено извлечение фенольных комплексов из древесины лиственницы. Изучен состав выделенных композиций, проведены испытания на физиологическую активность.

Фенольные комплексы лиственницы получены экстракцией этанолом, ацетоном и их водными смесями с выходами от 4 до 8%. Применение ультразвукового и микроволнового воздействия позволяет сократить ~ в 10 раз время экстракции при сохранении выхода экстрактивных веществ.

С помощью методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии для фенольных комплексов древесины лиственницы получены хроматографические профили. На основании анализа спектрально-хроматографических характеристик (времена удерживания, УФ- и масс-спектры) показано, что основными группами соединений фенольных комплексов древесины лиственницы сибирской являются фенилпропаноиды [2]: флавоноиды (дигидрокверцетин, дигидрокемпферол) (рис. 1) и лигнаны (матаиресинол, пинорезинол, секоизоларицирезинол, ларицирезинол, конидендрин) (рис. 2). Установлено, что соотношение флавоноидов и лигнанов существенно различается для этанольных и ацетоновых экстрактов и составляет 1 : 7 и 1 : 2,5 соответственно.

Результаты предварительных испытаний фенольных комплексов на физиологическую активность на зерновых и овощных культурах показали фунгицидную, ростстимулирующую и иммуномодулирующую активности, что указывает на перспективность их использования при создании новых продуктов и препаратов для сельского хозяйства, медицины, косметологии и пищевой промышленности.

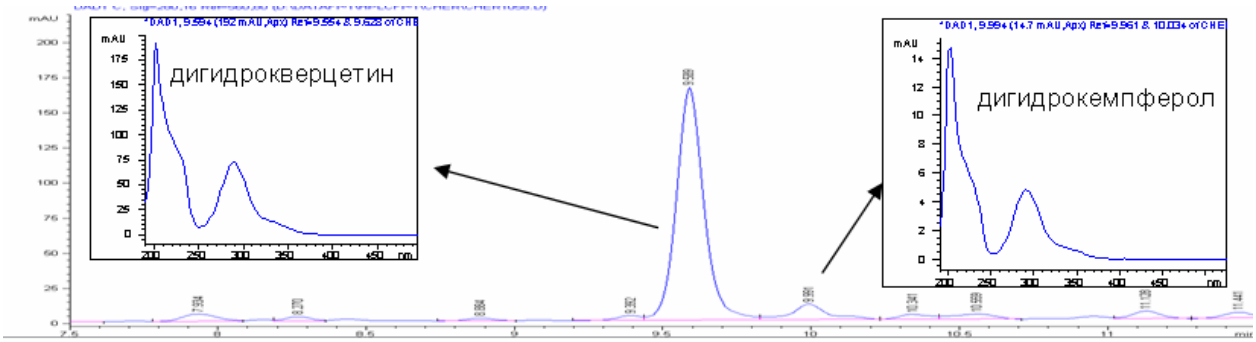


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма основных флавоноидов древесины лиственницы

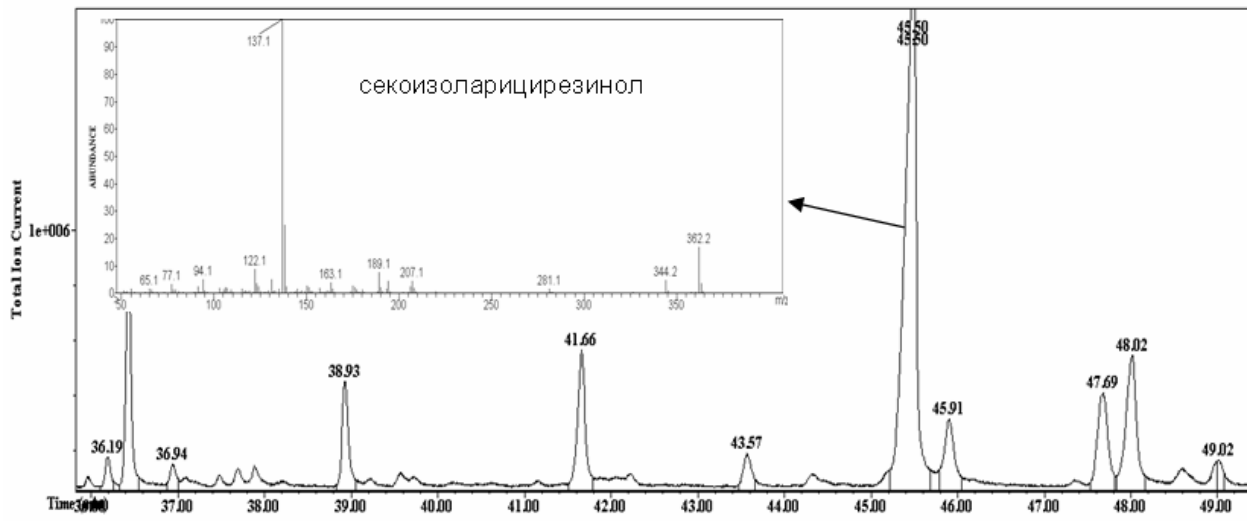


Рис. 2. ГХ/МС-хроматограмма лигнанов древесины лиственницы

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроумова Л.А., Дьячкова С.Г., Святкин Ю.К., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. // Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. №5. С. 105–115.
2. Черняк Е.И., Вялков А.И., Царалунга Я.С., Морозов С.В. Использование методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации природных биологически активных фенольных соединений // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. №5. С. 609–624.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

А.М. Чибиряев

Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: chibirv@nioch.nsc.ru

Одной из особенностей проведения химических превращений органических соединений в сверхкритических (СК) средах является, как правило, значительное увеличение скоростей реакций, а эффективным рычагом управления скоростью – реакционное давление. Для реализации новых маршрутов превращений в СК флюидах часто используют со-растворитель противоположной полярности или газ-разбавитель (CO_2, N_2).

Вместе с тем следует отметить, что информации по химическим превращениям органических соединений в СКФ чрезвычайно мало для того, чтобы с высокой степенью достоверности прогнозировать поведение (реакционную способность) веществ, принадлежащих к какому-то определённому основному классу органических соединений. Если же говорить о группе родственных соединений (например, о терпенах и терпеноидах), но принадлежащих к разным классам, то можно столкнуться с совершенной непредсказуемостью их поведения в одинаковых условиях.

Реакции в СК средах терпеновых соединений (и монотерпеновых в частности) практически не изучены, известны лишь единичные примеры пробных превращений. На основании имеющихся сведений невозможно сделать заключение о каких-либо закономерностях, требуется детальное и систематическое исследование подобных превращений. Практическая значимость таких работ, по нашему мнению, совершенно очевидна: монотерпеновые соединения являются основными компонентами скипидаров хвойных деревьев и эфирных масел растений. Это многотоннажное, доступное и относительно недорогое сырьё, к которому проявляют высокий коммерческий интерес различные промышленно-финансовые компании.

В работе подробно рассматриваются результаты собственных экспериментальных исследований превращений некоторых монотерпеновых углеводородов в СК низших спиртах, в водно-спиртовых смесях, в суб- и сверхкритической воде, а также приводятся данные о наблюдаемых химических трансформациях эпоксида α-пинена и *цис*-вербенола в СК этаноле. Сделаны предварительные обобщения относительно основных маршрутов превращений и прогнозы о реакционной способности структурно-подобных соединений.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧАЯ ДЛЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ

Е.Г. Шаполова[1,2], К.Г. Королёв[1,2], А.А. Политов[1,2], О.И. Ломовский[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

[2]НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: shapolova@solid.nsc.ru

Известно, что для нормального развития и жизнедеятельности человека и животных требуется ежедневное поступление кремния. Этот элемент способствует биосинтезу коллагена, кальцификации костей, входит в состав эластина кровеносных сосудов, придавая им эластичность и непроницаемость, улучшает усвоение фосфа-

тов растениями, защищает их от грибковых инфекций [1–5]. По данным литературы, наибольшей биологической эффективности стоит ожидать от органических производных ортокремниевой кислоты: ортокремниевых эфиров с белками и полисахаридами, эфиров оксикарбоновых и оксибензойных кислот, эфиров полифенолов [6]. Полифенолы зеленого чая обладают хелатирующей способностью, т.е. образуют с некоторыми неорганическими веществами комплексы, растворимые в воде.

Целью данной работы является экспериментальное изучение твердофазного механохимического взаимодействия аморфного кремнезема, и полифенолов зеленого чая, протекающего с образованием мономерных хелатированных форм кремния и разработка способа получения препарата, содержащего водорастворимые формы кремния и антиоксидантов. Особенностью твердофазного механохимического способа является то, что в ходе процесса соединения находятся в устойчивой к окислению твердой форме, что позволяет предотвратить окисление и потери основных биологически активных компонентов. Обычно для получения хелатных комплексов кремния используют методы, основанные на взаимодействии реагентов в водных растворах оснований при длительном нагревании [7–9]. В этих условиях происходит окисление полифенолов, что приводит к снижению антиоксидантной активности веществ относительно исходного растительного сырья. В ходе механического измельчения в активаторах достигается разрушение клеточной стенки растений, благодаря чему увеличиваются извлечение биологически активных веществ и вероятность взаимодействия с реагентом. Диоксид кремния в этом процессе исполняет роль не только реагента, но и абразивного вещества. В результате происходит образование реакционно-способного композита с развитой границей раздела фаз, который при контакте с водой или биологическими средами высвобождают целевые компоненты в виде водорастворимых форм.

В качестве модельных объектов выбраны силикагель и пирокатехин. Механическую обработку проводили в вибрационной мельнице SPEX и планетарно-центробежной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением барабанов. Для анализа содержания мономерных форм выбрали фотометрический метод, который базируется на образовании окрашенных гетерополикислот при взаимодействии мономерных форм кремния с молибдат-ионами. Изучали динамику растворения диоксида кремния в присутствии пирокатехина при нейтральной и щелочной реакции среды (рис. 1).

Видно, что введение катехинов позволяет повысить скорость растворения силикагеля при значениях pH, соответствующих щелочной реакции. При переходе от индивидуального пирокатехина к порошку чая скорость растворения в нейтральной среде смеси значительно уменьшается по сравнению с исходным силикагелем. Наиболее вероятными причинами падения скорости растворения могут являться сорбционные процессы: адсорбция высокомолекулярных органических веществ чая на поверхности силикагеля и ее блокирование и адсорбция $Si(OH)_4$ на частицах чая. При переходе к экстракту чая происходит минимизация второго фактора, в результате скорость растворения силикагеля в экстракте чая выше по сравнению со скоростью растворения физической твердофазной смеси, однако она остается меньше скорости растворения исходного силикагеля при прочих равных условиях.

Для решения данной проблемы была проведена механическая обработка порошка чая и силикагеля. В результате проделанной работы получены системы, при контакте которых с водой наблюдается повышенная в 1,5–2 раза скорость растворения диоксида кремния. Механическая активация силикагеля в присутствии пирокатехина позволяет повысить скорость растворения при нейтральной реакции среды в 3–5 раз по сравнению с образцами того же силикагеля, подвергнутого механической активации в тех же условиях, но без добавок. Динамика растворения механокомпозитов имеет ярко выраженный ступенчатый характер (рис. 2).

Для изучения устойчивости полученных препаратов при хранении осуществляли растворение в аналогичных условиях через две недели и через месяц после механической обработки. Установлено, что при хранении полученных механокомпозитов не происходит значительного изменения их свойств, в то время как препараты на основе механически обработанного кремнезема без добавок неустойчивы.

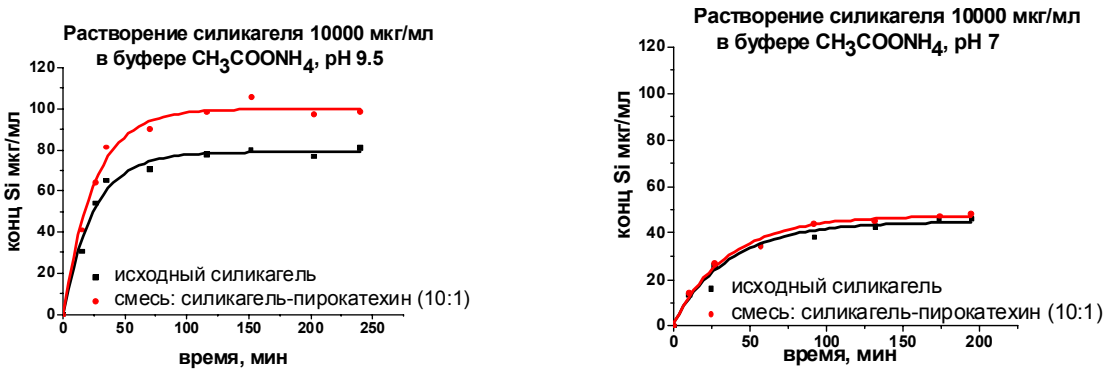


Рис. 1. Динамика растворения силикагеля при различных pH

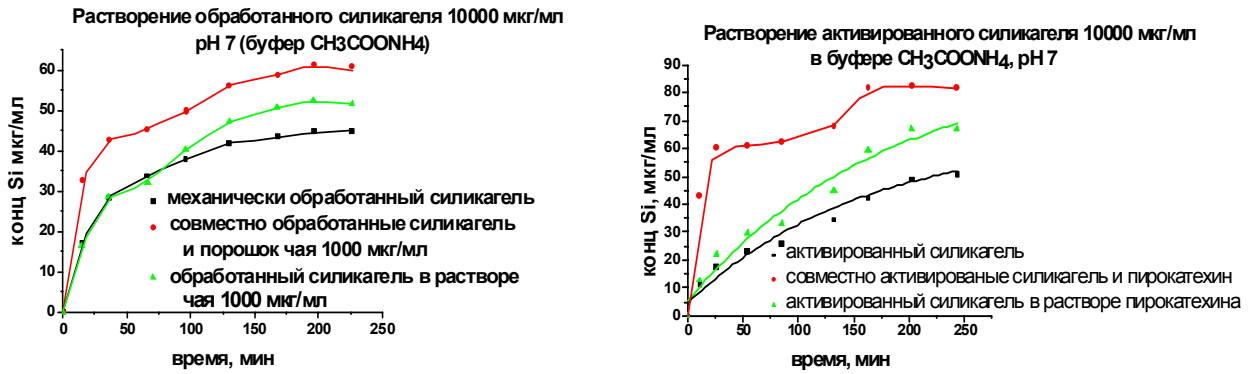


Рис. 2. Динамика растворения силикагеля после механической активации без добавок и в присутствии хелатирующих агентов. Слева – динамика растворения механокомпозита на основе силикагеля и зеленого чая, справа – динамика растворения механокомпозита на основе силикагеля и пирокатехина

Проводили изучение механизма взаимодействия между реагентами с целью увеличения эффективности процесса. Предложен механизм взаимодействия пирокатехина с силикагелем, включающий взаимодействие гидроксильных групп на поверхности силикагеля с пирокатехином и образование поверхностных комплексов. Исходя из предложенного механизма, разработана методика направленной модификации поверхности, применение которой приводит к увеличению эффективности процесса и увеличению скорости растворения (рис. 3)

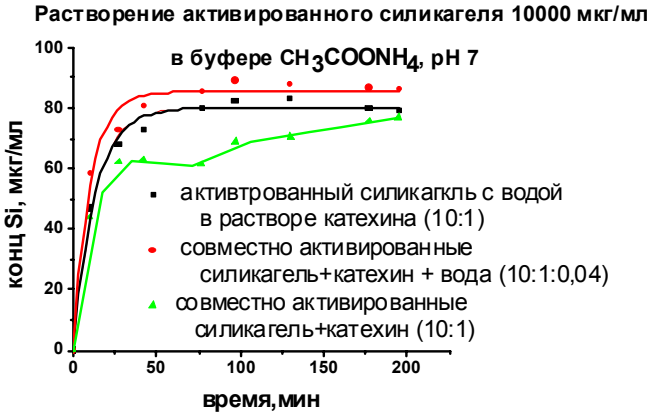


Рис. 3. Динамика растворения силикагеля после механической активации с добавлением воды

Твердофазное механохимическое взаимодействие аморфного кремнезема и полифенолов зеленого чая, с целью получения препаратов, содержащих биодоступный кремний и антиоксиданты, является перспективным способом переработки отходов чайного производства и шелухи риса. С практической точки зрения метод механической активации как один из вариантов «сухих» технологий важен, так как обладает рядом преимуществ в плане экологических и экономических характеристик.

Список литературы

1. Carlisle E. M. Silicon: a possible factor in bone calcification // Science. 1970. V. 167. P. 179–280.
2. Schwartz K. Growth-promoting effects of silicon in rats // Nature. 1972. V. 239. P. 333–334.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. М., 1982. Т. 1, 2.
4. Воронков М. Г. Кузнезов И. Г. Кремний в живой природе. Новосибирск, 1984. 157 с.
5. Колесников М. П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. Р. 301–332.
6. Van Dyck K. Bioavailability of silicon from food and food supplements // Fresenius J Anal Chem. 1999. V. 363. P. 541–544.
7. Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G., Z. Über Brenzcatechinate usw // Anorg. Allg. Chem. 1931. V. 196. P. 160–176.
8. Dennis W., Bfrnum K. Reaction of colloidal silica and silica acid in aqueous ammonia // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1424–29.
9. Nakamichi Yamasaki, Yi Wana. Dissolution behavior of silica in catechol solution // Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 9. P. 746–748.

ИК-ИЗЛУЧЕНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ДЕСТРУКЦИИ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Н.Ю. Шарова[1], Н.В. Каменькова[1], Ю.А. Пилькина[1], Н.В. Баракова[2]

[1]Государственное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот, красителей, Литейный пр., 55, Санкт-Петербург, 191104 (Россия) E-mail: vniipakk@peterlink.ru

[2]Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002 (Россия) E-mail: refr@safrt.spb.ru

На современном этапе развития пищевой биотехнологии прослеживается тенденция к разработке приемов повышения эффективности технологического процесса с максимальной реализацией потенциала продуцента. К ним, в частности, относится воздействие различных физических полей, например ИК-излучения, на свойства ферментируемого микроорганизмами сырья.

Источник ИК-излучения создает электромагнитное поле, служащее носителем энергии: тепловая энергия передается с помощью этого поля и поглощается предметами окружающей среды, т.е. атомами облучаемого вещества. Особенностью передачи тепла материалам, нагреваемым инфракрасным излучением, является возможность большой плотности потока тепла, что способствует увеличению скорости прогрева. Используя быстрый нагрев до высоких температур, можно изменять технологические свойства сырья, в том числе и его углеводный состав.

ИК-излучение приводит к интенсификации биохимических процессов в обрабатываемом продукте вследствие резонансного поглощения энергии излучения молекулами белков и полисахаридов. При нагревании зерна до 20% крахмала, содержащегося в зерне, переходит в декстрины, разрушаются токсичные вещества, происходит легкая денатурация белка. Таким образом, можно достичь деструкции зернового сырья до уровня, удовлетворяющего потребности того или иного технологического процесса.

Применительно к производству лимонной кислоты ИК-излучение может быть эффективно использовано для деструкции зерна перспективного крахмалсодержащего сырья – ржи, пшеницы и ячменя. Условия деструкции зерна во многом определяются его строением. Так? зерно ржи мало отличается от зерна пшеницы, но соотношение составных частей в нем иное: массовая доля эндосперма меньше (от 70 до 74%), но на оболочку и алейроновый слой приходится большая доля (соответственно от 10 до 15% и от 10 до 12%). Кроме того, в зерне ржи связь эндосперма с оболочками более плотная, а его консистенция, характеризуемая стекловидностью, – более рыхлая. Структурные особенности и наличие во ржи слизей, обусловливающих преобладание пластических деформаций, определяют более прочные механические свойства зерна ржи. Зерно ячменя отличается по биохимическим свойствам от зерна пшеницы и ржи, а именно содержит в 2,5–4 раза больше целлюлозы, количество которой снижается при удалении зерновой пленки (табл. 1).

С использованием ИК-обработки возможно достигнуть мелкого и равномерного помола зернового сырья с максимальным разупрочнением зерновки, деструкции крахмала и некрахмальных полисахаридов. Такое целенаправленное изменение технологических свойств зерна позволяет существенно экономить энергоресурсы, в отличие от комбинированных систем дробления.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования ИК-излучения для интенсификации процесса подготовки к ферментации в лимонную кислоту зернового сырья продуцентом – микромицетом *Aspergillus niger* штамм Л-4.

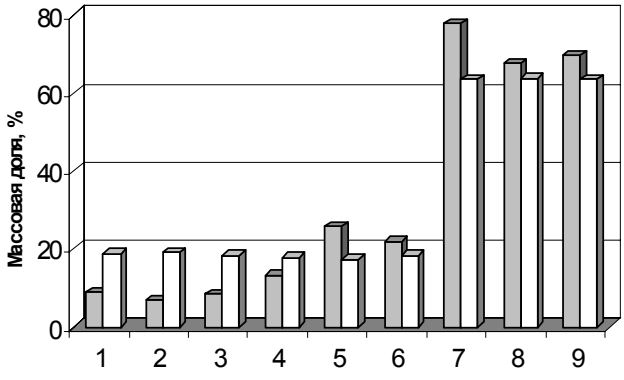
Изучали влияние ИК-лучей на углеводный состав при воздействии непосредственно на неошелушенное зерно ржи, пшеницы и ячменя. Муку из зерна получали методом механического разрушения с последующим определением размера частиц на лазерном экспресс-анализаторе распределения размеров частиц LA-950 (фирма HORIBA). Для перевода полисахаридов в более доступную для продуцента форму проводили ферментативный гидролиз препаратами целлюлазы, протеиназы, амилосубтилина Г3Х.

Таблица 1. Химический состав зерна

Наименование культуры	Массовая доля в пересчете на сухое вещество, %						
	белок	углеводов				липиды	зола
		крахмал	сахара	некрахмальных полисахаридов			
				целлюлоза	гемицеллюлозы, пектины и др.		
Пшеница	10,0–20,0	60–75	2,0–3,0	2,0–3,0	6–9	2–2,5	1,5–2,2
Рожь	8,0–14,0	58–66	1,9–3,5	1,8–3,2	8–15	1,7–3,5	1,7–2,3
Ячмень: зерно							
в пленке	9,5–14,5	58–68	2,0–3,0	4,5–7,2	10–16	1,9–2,6	2,7–3,1
без пленки	13,0–15,8	76–80	2,5–3,5	1,9–3,1	6–9	1,7–3,1	1,8–2,6

В результате исследований установлено, что достижение углеводного состава, отвечающего потребностям продуцента, не зависит от вида обрабатываемого сырья. Наилучшие результаты получены при воздействии ИК-лучами, обеспечивающем температуру 160 °С, в течение 2 мин в сочетании с гидролизом ферментными препаратами, в условиях, приближенных к оптимальным (рис. .

Конверсия сахаров в лимонную кислоту при глубинном культивировании штамма *Aspergillus niger* Л-4 на встряхивающем аппарате АВУ–50Р по технологии концентрированных сред в сравнении с контролем (без ИК-обработки) и традиционным сырьем – мелассой увеличилась на 13–15% (табл. 2). Более высокий показатель достигнут при ферментации центрифугатов гидролизатов муки – 83–86%.



Углеводный состав гидролизатов муки после ИК-обработки: 1–3 – глюкоза; 4–6 – мальтоза; 7–9 – декстрины; 1, 5, 7 – рожь; 2, 5, 8 – ячмень; 3, 6 , 9 – пшеница;
■ – контрольные образцы (без ИК-обработки);
□ – опытные образцы

Таблица 2. Показатели процесса ферментации обработанного ИК-лучами сырья

Наименование сырья и параметры воздействия		Массовая доля лимонной кислоты, %	Конверсия сахаров в лимонную кислоту, %	Интенсивность биосинтеза лимонной кислоты, г/(дм^3·сут)	ВСБ, г/дм^3
температура, °С	время, мин				
Меласса – традиционное сырье (без ИК-обработки)		88,0	67,9	14,1	17,5
Рожь:	контроль	87,8	64,8	15,6	16,3
120	2	88,2	75,3	15,6	16,2
	6	89,1	76,8	15,8	16,0
140	2	90,1	77,9	15,9	15,8
	6	90,8	78,2	16,1	15,3
160	2	92,3	78,5	16,3	15,2
	6	92,5	76,3	16,2	15,1
Ячмень:	контроль	87,9	66,8	17,0	16,2
120	2	89,2	76,3	15,8	16,0
	6	90,1	77,8	16,0	16,1
140	2	90,1	78,1	16,1	15,2
	6	91,8	79,2	16,3	15,7
160	2	91,3	79,5	16,3	15,8
	6	92,0	77,3	16,3	15,0
Пшеница:	контроль	90,0	68,1	21,5	18,7
120	2	90,2	77,3	22,8	17,8
	6	91,1	78,8	23,0	16,9
140	2	91,1	79,1	22,1	16,1
	6	91,8	80,2	22,9	16,0
160	2	92,3	81,3	23,2	16,1
	6	91,8	81,3	23,0	16,0

Таким образом, использование ИК-излуения при подготовке зернового сырья к ферментации в лимонную кислоту эффективно для увеличения доступности растительных субстратов при последующем проведении ферментативного гидролиза. Уровень показателей процесса ферментации свидетельствует о возможности расширения сырьевой базы для микробиологического производства лимонной кислоты за счет использования потенциала природных источников, не требующих, в отличие от мелассы, реагентной обработки экологически опасными веществами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПОДГОТОВКЕ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ К ФЕРМЕНТАЦИИ В ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ

Н.Ю. Шарова[1], Н.В. Каменькова[1], Ю.А. Пилькина[1], А.Г. Палаев[2]

[1]Государственное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот, красителей, Литейный пр., 55, Санкт-Петербург, 191104 (Россия)
E-mail: vniipakk@peterlink.ru

[2]Научно-исследовательский центр усовершенствования технологий Северо-Западного технического университета, ул. Миллионная, 5, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)

Одним из перспективных способов подготовки растительного сырья к ферментации является его ультразвуковая (УЗ) обработка, которая позволяет интенсифицировать процессы деструкции полисахаридов и увеличить содержание ферментируемых углеводов, трансформируемых в конечный продукт.

Принцип УЗ-воздействия основан на сжатии или разрежении участков среды, которые затронула ультразвуковая волна. Применительно к жидкому объекту последняя вызывает в местах разрежения образование микроскопических полостей, которые быстро закрываются под влиянием последующего сжатия, т.е. кавитации.

Подверженность растительных полимеров деструкции под действием УЗ может быть использована и в процессе получения лимонной кислоты – продукта микробиологического синтеза при ферментации углеводсодержащего сырья, среди которого перспективу составляет зерно злаковых культур.

Сотрудниками ГУ ВНИИПАКК в данном аспекте исследовано зерно ржи, пшеницы, ячменя и овса, содержащее от 57 до 65% крахмала – эффективного субстрата для биосинтеза лимонной кислоты штаммом микромицета *Aspergillus niger* Л-4.

Обработку зерна и его помолов (размер частиц $\leq$ 1 мм) проводили с использованием генераторов УЗГ-200 и УЗГ 13-1.6 (НИЦУТ СЗТУ), создающих ультразвук мощностью соответственно 1500 и 120 Вт. После воздействия зерно разрушали механическим путем до размера частиц $\leq$ 1 мм. Эффект УЗ-волн оценивали по содержанию сухих и редуцирующих веществ в суспензии, приготовленной из помола зерна после воздействия.

Таблица 1. Углеводный состав ферментативных гидролизатов (на примере зерна ржи)

Тип генератора	Параметры воздействия		Массовая доля сахаров, %		
	частота колебаний, кГц	время, мин	глюкоза	мальтоза	декстрины
Гидролизаты помола без УЗ-воздействия – контроль					
–	–	–	8,9	13,2	77,9
Гидролизаты помола из зерна, обработанного УЗ					
УЗГ-200	–	6	4,7	28,6	66,7
		9	5,1	32,1	62,8
УЗГ 13-1.6	15	3	5,9	40,3	53,8
		8	7,8	42,8	49,4
	22	3	6,4	42,3	51,3
		8	8,0	41,2	50,8
Гидролизаты зернового помола, обработанного УЗ					
УЗГ-200	–	6	4,0	25,6	70,4
		9	4,8	30,1	65,1
УЗГ 13-1.6	15	3	5,0	35,3	59,7
		8	6,2	40,2	53,6
	22	3	5,4	38,3	56,3
		8	7,0	39,2	53,8

В результате исследований выявлена тенденция к увеличению содержания сухих и редуцирующих веществ в суспензии по сравнению с контрольными вариантами (без УЗ-обработки) на 4–6%. Последующий гидролиз полисахаридов зернового помола позволил оценить влияние мощности и частоты воздействия ультразвуковых волн на степень их доступности для ферментов целлюлолитического и амилолитического действия. Установлено, что массовая доля моно- и дисахаридов в сумме общих углеводов по сравнению с контролем возрастала при увеличении мощности, частоты и времени воздействия (табл. 1, на примере муки из зерна ржи).

Полученные данные свидетельствуют о возможности сокращения длительности ферментативного гидролиза на стадии перевода деструктурированного сырья в более доступную для продуцента форму.

Наилучшие показатели ферментации гидролизатов ржаного помола получены при использовании режима, обеспечиваемого ультразвуковым генератором УЗГ 13-1.6: мощность –1500 Вт, частота колебаний – 22 кГц, время воздействия – 8 мин, а именно, конверсия сахаров в лимонную кислоту увеличилась на 5–6 % по сравнению с контролем (без УЗ-обработки) и мелассой – традиционным сырьем для получения лимонной кислоты (табл. 2).

Таблица 2. Показатели процесса ферментации обработанного ультразвуком сырья

Параметры воздействия				Массовая доля лимонной кислоты, %	Конверсия сахаров в лимонную кислоту, %	Интенсивность биосинтеза лимонной кислоты, г/(дм^3·сут)	ВСБ, г/дм^3
Тип генератора	Мощность, Вт	Частота колебаний, кГц	Время, мин				
Меласса – традиционное сырье (без УЗ-обработки)							
–				88,0	67,9	14,1	17,5
Рожь							
Контроль (без УЗ)				87,8	64,8	15,6	16,3
УЗГ-200	120	–	6	87,0	76,8	15,1	15,5
			9	87,8	68,0	15,5	15,3
УЗГ 13-1.6	1500	15	3	87,6	76,9	15,5	14,5
			8	88,2	78,3	15,9	14,3
		22	3	91,1	80,6	16,4	14,2
			8	93,6	81,3	16,5	14,0
Ячмень							
Контроль (без УЗ)				87,9	66,8	17,0	16,2
УЗГ 13-1.6	1500	22	5	89,2	70,5	17,3	15,3
			8	85,2	63,2	14,6	22,3
			15	85,1	63,1	14,3	22,2
Овес							
Контроль (без УЗ)				73,6	58,9	12,9	16,3
УЗГ 13-1.6	1500	22	5	75,3	68,8	13,6	15,3
			8	65,5	60,5	9,8	27,0
			15	65,3	59,9	9,7	27,2

Выбранный режим был испытан и на других видах сырья, а именно муке из неошелушенного зерна ячменя и овса, содержащих в 2–3 раза больше клетчатки. В результате выявлена тенденция к снижению показателей процесса ферментации при увеличении времени ультразвукового воздействия. По-видимому, это явление связано с разрушением алейронового слоя зерна и «высвобождением» слизеобразующих веществ, отрицательно влияющих на биосинтетическую активность продуцента. Другим объяснением может являться и избыточное присутствие в питательной среде олигосахаридов, накапливаемых в результате ферментативного гидролиза целлюлозного каркаса и экранирующих активность ферментной системы микромицета.

На основании проведенных исследований сделано заключение о перспективности использования ультразвука в технологическом процессе получения лимонной кислоты на стадии подготовки углеводсодержащего сырья к ферментации.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И СТАНДАРТИЗАЦИИ ЭКСТРАКТА КОРЫ ИВЫ

О.В. Шелеметьева, М.А. Макаренко

ООО «Артлайф», ул. Нахимова, 8/2, Томск, 634034 (Россия) E-mail: lab@artlife.com.ru

С глубокой древности люди знали о целебных свойствах коры ивы. В коре ивы содержится до 13,1% дубильных веществ, гликозид салицин, отщепляющий в организме салициловую кислоту, благодаря которой кора обладает жаропонижающим действием, найдено также до 3,94% флавоноидов, 139 мг% аскорбиновой кислоты, 1,04% смол, 0,78% органических кислот.

Компания «Артлайф» (Томск) является одной из самых крупных среди российских производителей растительных экстрактов. Нами используется в основном сырье, произрастающее в Западной Сибири, Алтайском и Красноярском краях, на Дальнем Востоке.

Для производства экстракта коры ивы нами используется метод ремацерации, который классифицируется как статический периодический многоступенчатый и относится к простым методам получения жидких экстрактов.

Для производства экстракта используется предварительно измельченная кора. Сырьё загружается в батарею экстракторов, обогреваемых горячей водой. Экстракторы оснащены циркуляционными насосами, что позволяет, многократно просачиваясь сквозь слой сырья, более эффективно извлекать из него биологически активные компоненты.

Полученная вытяжка из растительного сырья передается на следующий этап – упаривание под вакуумом в вакуум-выпарных установках. Здесь при температурах до 60 °С происходит сгущение экстракта. После чего густой экстракт поступает на следующий этап производства – этап распылительной сушки. В рабочую зону распылительной сушилки подаётся горячий осушенный и очищенный воздух и с помощью форсунок распыляется густой экстракт. В результате мельчайшие капли раствора мгновенно высыхают, и получается мелкодисперсный порошок – сухой экстракт.

Стандартизацию сухого экстракта коры ивы мы проводим по содержанию дубильных веществ и салицину. Анализ на содержание дубильных веществ проводим методом визуального титрования по методике, изложенной в Государственной фармакопеи СССР (XI издание, вып.1, с. 286), а салицина – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) по МУ 08-47/172 (методика внесена в реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сфере государственного метрологического контроля и надзора под номером ФР.1.31.2005.01806). Сущность методики состоит в переводе салицина из проб коры ивы в раствор путем растворения навески пробы в воде, с последующим определением массовой доли (концентрации) салицина методом ВЭЖХ. Массовую концентрацию салицина в пробе определяем методом внешнего стандарта. Работа выполняется на жидкостном хроматографе фирмы «Waters» с использованием стальных колонок размером 3,9 × 150 мм, заполненных обращено-фазным сорбентом Symmetry C_{18} с размером частиц 5 мкм. Для очистки и концентрирования пробы используем хроматографическую предколонку Symmetry C_{18} (3,9 × 20 мм) с размером частиц 5 мкм. Детектирование проводим с использованием детектора с фотодиодной матрицей. Регистрацию аналитического сигнала салицина проводят при изократическом режиме элюирования с помощью диодно-матричного детектора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ, ИНТРОДУЦИРОВАННОЙ В РЕСПУБЛИКЕ ТЫВА

Г.Г. Чепелева, Г. С. Шин

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск (Россия) E-mail: pochta_galiny@mail.ru

Наиболее эффективным и экономически целесообразным путем улучшения обеспеченности населения биологически активными веществами является дополнительное обогащение ими продуктов питания массового потребления до уровня, соответствующего физиологическим потребностям человека. В качестве подобных добавок пищевая промышленность традиционно использует концентрированные экстракты и вытяжки из плодово-ягодного и растительного сырья, что позволяет регулировать химический состав продуктов и приводить его в соответствие с современными требованиями науки о питании [1, 4]. Сырьем растительного происхождения можно регулировать белковый, липидный, аминокислотный, жирно-кислотный, углеводный, микроэлементный и витаминный состав конечного продукта. По данным Всемирной организации здравоохранения, для защиты человека от старения и развития многих заболеваний необходимо употреблять не менее 700–800 г фруктов и овощей в ежедневном рационе [2].

Перспективной плодово-ягодной культурой, обладающей уникальным биохимическим составом и технологическими характеристиками, является облепиха (*Hipporaë rhamnoides* L.). Облепиха относится к семейству Лоховые. Состав плодов облепихи отличается редким богатством и разнообразием биологически активных веществ, таких как: сахара, органические кислоты, каротин, витамины: С, Р, Е, B_1, B_2, B_9, дубильные и красящие вещества, минеральные соли. В мякоти, кожуре и косточках плодов содержатся липиды, которые успешно используются в лечебной практике [3].

Целью настоящей работы являлось исследование биохимических характеристик плодов облепихи различных сортов для использования в технологии получения продуктов лечебно-профилактического назначения.

В качестве объектов было отобрано 3 сорта облепихи, интродуцированной в Республике Тыва, урожая 2008 г собранного на территории Шагонарского заповедника в период потребительской зрелости.

Для выявления пищевой и биологической ценности интродуцированных сортов облепихи мы определяли состав сахаров, колориметрическим методом; липидов – бинарной смесью растворителей хлороформ – этанол (1 : 2); аскорбиновую кислоту – индофенольным титрованием; витамин Е – с применением тонкослойной хроматографии; минеральный состав – методом атомной абсорбции на пламенном фотометре Flopho 4; кислотность – титрометрическим методом. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Проведенный анализ химического состава различных сортов облепихи показал, что сахара в плодах облепихи составляют основную долю растворимых веществ. Наиболее высокое содержание сахаров у сорта Морозная – 3,8%. В плодах облепихи основным индикатором вкуса служит кислотность. В исследуемых нами образцах кислотность варьирует от 0,4% (Каа-Хемская) до 1,2% (Чуйская). Особенностью облепихи является достаточно высокое содержание липидов, имеющих сбалансированный жирнокислотный состав. Общее содержание липидов находится в пределах от 3,8 до 4,9%. Витаминный состав плодов облепихи весьма разнообразен. Плоды богаты аскорбиновой кислотой, ее содержание находится в пределах 84,0–108,0 мг%. Содержание витамина Е в исследуемых нами образцах варьирует от 12,5 до 13,9 мг%.

Пищевая и биологическая ценность исследуемых плодов облепихи

Показатель	Сорт		
	Каа-Хемская	Морозная	Чуйская
Массовая доля влаги, %	84,7	84,1	84,5
Общ.кол-во ред.сахаров, %	2,85	3,8	3,6
Общая кислотность, %	0,4	0,6	1,2
Липиды, %	3,8	4,9	4,9
Вит. С, мг%	84,0	95,1	108,0
Вит. Е, мг%	12,5	13,1	13,9
Натрий, г/кг к АСВ	234,0	191,8	212,3
Магний, г/кг к АСВ	12,4	17,8	19,20
Кальций, г/кг к АСВ	55,03	42,0	26,00
Железо, мг/кг к АСВ	1,19	1,81	1,34
Медь, мг/кг к АСВ	0,29	0,13	0,19
Цинк, мг/кг к АСВ	0,85	0,42	0,74

Из микроэлементов, преобладающих в анализируемом сырье, присутствуют железо, медь и цинк. Эти минералы необходимы для нормального функционирования ряда жизненно важных ферментов, обеспечивающих нормальную работу гипофиза. Содержание натрия довольно значительное, такие минералы, как кальций и магний, в плодах облепихи определены в небольшом количестве. Наибольшее количество кальция у исследуемых сортов достигает 55,03 мг% (Каа-Хемская).

Таким образом, полученные результаты исследований химического состава плодов облепихи, интродуцирванных в Республике Тыва, позволяют рассматривать ее как ценное растительное сырье для производства продуктов питания лечебно-профилактического назначения с определенными функциональными свойствами.

Список литературы

1. Павлова А.Б., Чиркина Т.Ф., Золотарева А.М. Биологически активная пищевая добавка на основе древесной зелени облепихи // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 111–116.
2. Чепелева Г.Г., Шин Г.С. Использование плодов облепихи (*Hipporaë rhamnoides* L.) в производстве мороженого // Здоровое питание – основа жизнедеятельности человека: Сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. Краснояр. гос. торг.-экон. ин-т. Красноярск, 2008. С. 277.
3. Чепелева Г.Г., Шин Г.С. Исследование перспективных плодов облепихи Hipporaë rhamnoides L., интродуцированных в Красноярском крае // Вестник КрасГАУ. Красноярск. 2007. С. 111.
4. Kolt W., Kushad M.M. The role of oxidative stress and anti-oxidants in plant and human health: Introduction to the Colloquim // Hort.Science. 2000. July. 35 (40).

ТЕРПЕНОИДЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ДАУРСКОЙ (*LARIX DAHURICA TURC*)

Э.Н. Шмидт[1], О.И. Сальникова[1], В.С. Остронков[2], С.А. Лашин[2]

[1]Новосибирский институт органической Химии СОРАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия) E-mail shmidt@nioch.nsc.ru

[2]ЗАО «Аметис», Благовещенск (Россия) E-mail: ametis@amur.ru

При обработке окоренной и измельченной древесины комля лиственницы даурской (место произрастания Восточная Сибирь, район Тынды) водным этанолом получен экстракт, при упаривании которого при температуре около 40 °С и дальнейшем охлаждении высаживается смолистая масса – масло с выходом 0,1–0,15%. Масло лиственничное представляет собой подвижную, клейкую, вязкую жидкость желто-коричневого цвета со скипидарным запахом.

Мы изучили качественный и количественный состав этого продукта. Масло имеет сложный компонентный состав, содержит кислые и нейтральные компоненты, анализ которых проведен методом хромато-масс-спектрометрии. Нами установлено, что нейтральная часть масла (38,3% от исходного) содержит незначительное количество α-терпинеола (1%), а основными ее компонентами являются бициклические лабдановые дитерпеноиды: эпиманоол (10%), лариксацетат (31,6%) и лариксол (5,9%), в меньших количествах находятся дитерпе-

новые трициклические альдегиды сандаракопимариналь (5,5%), пимариналь (1,6%), дегидроабиетиналь (0,7%), абиетиналь (3,6%), изопимариналь (11,6%). Идентифицированы сквален (2,7%) и стерины: кампестерин (2,6%), ситостенон (0,6%) и β-ситостерин (6,6%).

Кислая часть масла (56,6% от исходного) состоит из жирных и смоляных кислот. Жирные кислоты представлены соединениями от $C_{16}H_{32}O_2$ до $C_{34}H_{68}O_2$, где преобладающими являются линолевая (14%) и олеиновая (3,8%) кислоты, содержание остальных от 0,2 до 2,5%.

Смоляные кислоты представлены обычным для хвойных набором трициклических дитерпеновых кислот: сандаракопимаровая (1,6%), изопимаровая (23,7%), дегидроабиетиновая (2,3%), неоабиетиновая (14,6%), абиетиновая (12,2%), а также 15-окси- и 7-оксо-дегидроабиетиновые кислоты.

Масло лиственничное «Лавитол» зарегистрировано как косметическое сырье, обладает высокой антивирусной активностью и применяется для производства кремов, шампуней, лосьонов и массажных масел.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА СПИРТОВЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ ШРОТА ЧАГИ

М.А. Сысоева, Л.Р. Юмаева, В.С. Гамаюрова

Казанский государственный технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия) E-mail: tati121@mail.ru

Препараты на основе водных извлечений чаги обладают антиоксидантным, антитоксическим действием, замедляют рост опухолей разного происхождения, нормализуют деятельность желудочно-кишечного тракта, регулируют метаболические процессы, происходящие в дыхательной, нервной и кровеносной системах организма человека [1].

Большой интерес в настоящее время представляют исследования по поиску биологически активных веществ, в том числе к флавоноидам и углеводам, обладающим широким спектром терапевтического действия.

В работе А.Н. Шивриной [2] было показано, что в наростах чаги содержание полисахаридов составляет 6–8% (от сухого веса гриба); гемицеллюлоз 12,50–25,04%, веществ типа клетчатки 2,09–8,24%, лигнинового остатка 25–35%. Mizuno [3] показал, что полисахариды, которые чага синтезирует в процессе своей жизнедеятельности, проявляют различную противораковую и гипоглекимическую активность.

Установлено, что фракция чаги, содержащая полисахариды, флавоноиды, обладает защитным эффектом при эрозивных состояниях желудочно-кишечного тракта [4].

После получения водной вытяжки чаги часть биологически активных веществ остается в сырье. Нами разработан способ экстракции шрота, который позволяет провести более полное извлечение биологически активных веществ из сырья [5, 6].

Количество сахаров, дополнительно извлекаемых из шрота чаги спиртом, колеблется от 0,32–0,8% (от сухого веса гриба) в зависимости от концентрации экстрагента [5, 6] .

Показано, что содержание углеводов зависит от способа получения спиртовых экстрактов из шрота [5, 6]. Их максимальное содержание наблюдается в экстрактах, полученных при кипячении шрота в этиловом спирте. Произведен качественный и количественный анализ углеводов и флавоноидов спиртовых экстрактов.

При отгонке спирта из полученных экстрактов выпадает осадок. Для определения флавоноидного и углеводного состава осадка был проведен его кислотный гидролиз, который проводился 15% соляной кислотой при температуре 95–100 °С в течение 10 ч.

Гидролизаты были проанализированы с помощью бумажной хроматографии на присутсвие флавоноидных соединений. Установлено, что обнаруженные флавоноиды отличаются от соединений этого класса, обнаруженных в водной вытяжке чаги.

Наличие почти равного содержания глюкозы, ксилозы и арабинозы в гидролизатах позволяет предположить, что спиртовые экстракты из шрота чаги могут содержать полисахариды сложного строения, такие как ксиланы, глюканы и арабиногалактаны.

На основании полученных результатов перспективно разработать новые биологически активные добавки и лекарственные средства, отличающиеся по терапевтическому действию от водных извлечений чаги.

Список литературы

1. Якимов П.А. Общая биологическая и химическая характеристика чаги как исходного сырья для получения лечебных препаратов // Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. Л., 1959. С. 36–48.
2. Шиврина А.Н., Ловягина Е.В., Платонова Е.Г. К характеристике комплекса сложных органических соединений чаги // Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. Л., 1959. С. 72–84.

3. Antitumor and hypoglycemic activities of polysaccharides from the Sclerotia and Mycelia of Inonotus obliquus (Pers: Fe.) PII. (Aphyllophoromycetideae) Int J Med Mushrooms, 1999. 1. P. 301–316.
4. Рыжова Г.Л., Кравцова С.С., Матасова С.А., Грибель Н.В., Пашинский В.Г., Дычко К.А. Химические и фармакологические свойства сухого экстракта чаги // Химико-фармацевтический журнал. 1997. № 10. С. 44–47.
5. Патент РФ №2007115936. Способы получения спиртового экстракта чаги / Сысоева М.А, Юмаева Л.Р., Гамаюрова В.С. / 20.04.2007.
6. Патент РФ №200711575. Способы получения спиртового экстракта чаги / Сысоева М.А, Юмаева Л.Р., Гамаюрова В.С. / 04.07.2007.

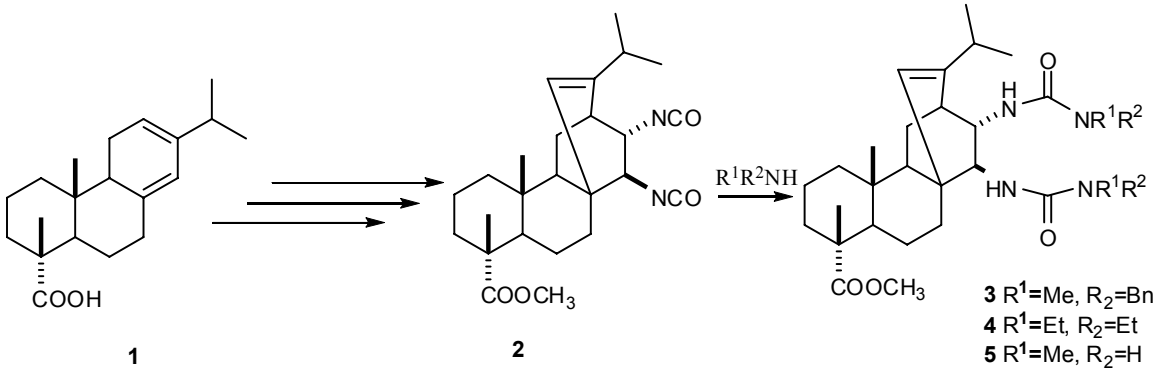
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА

Д.Ю. Ющенко, В.Н. Конев, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: dyy@catalysis.ru

Асимметрическое восстановление прохиральных кетонов является привлекательным методом синтеза «строительных блоков» для практически важных биоактивных соединений, поскольку позволяет получать необходимые количества хирального продукта с использованием каталитических количеств оптически активного индуктора. Несмотря на свои очевидные преимущества, широкое промышленное применение метода асимметрического катализа сдерживается рядом факторов. Одним из них является то, что ни один из катализаторов асимметрических превращений не обладает универсальной активностью и селективностью, как в различных типах реакций, так и при использовании различных субстратов в одной и той же реакции. Другой проблемой является чувствительность большинства катализаторов к присутствию воды или кислорода в реакционной среде. Кроме того, существенным препятствием для активного распространения эффективных катализаторов в ряде случаев является высокая стоимость лиганда. Создание новых хиральных катализаторов асимметрических трансформаций с использованием в качестве исходных соединений оптически чистых терпенов, выделяемых в достаточных количествах из продуктов переработки древесных растений, является одним из перспективных подходов к решению этих проблем.

Возможность получения хиральных лигандов исходя из природных смоляных кислот была показана в работе [1]. Доступным источником левопимаровой кислоты (**1**) является сосновая живица. Кроме левопимаровой кислоты в сосновой живице содержатся скипидар и другие смоляные кислоты, изомерные левопимаровой [2]. Выделение индивидуальных кислот из сосновой живицы представляет собой довольно сложный и трудоёмкий процесс. В то же время левопимаровая кислота легко вступает в реакцию Дильса-Альдера [3] с фумаровой кислотой, образуя кристаллический продукт, легко отделяемый от других компонентов смеси [4]. Таким образом, на основе превращений аддукта левопимаровой кислоты с фумаропимаровой был синтезирован ряд оптически чистых бисмочевин декагидрофенантренового ряда (схема 1).



1 **2**

Схема 1

Полученные мочевины использовали в качестве лигандов для синтеза *in situ* каталитических систем на основе Rh (I) и Ru (II). Исследование активности и стереоселективности синтезированных комплексов проводили в реакции восстановления ацетофенона методом гидридного переноса (схема 2). В качестве донора гидридионов использовали изопропанол.

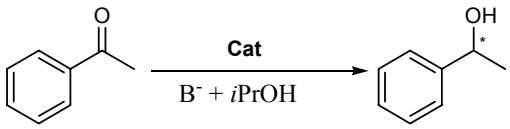


Схема 2

Превращение ацетофенона, катализируемое комплексами мочевин (L = **3, 4, 5**) с Rh (I) и Ru (II) (**Cat**), проводилось в кипящем 2-пропаноле при соотношениях $[L]/[M]$ = 3, 2 или 1,5. В качестве основания (B^-) использовали гидроксид калия или изопропилат натрия. В зависимости от условий восстановления были получены смеси, обогащённые либо (+)-(*R*)-, либо (+)-(*S*)-фенетиловым спиртом.

Список литературы

1. Khlebnikova T., Karpyshev N., Tolstikova O., Tolstikov A. Synthesis of New Chiral Phosphorous – and Nitrogen – Containing Ligands From Resin Acids // Chirality. 2004. V. 16. P. 40–50.
2. Лазурьевский, Г В., Терентьева, И. В., Шамшурин, А. А. Практические работы по химии природных соединений. М.: Высшая школа. 1961. 30 с.
3. Halbrook N.J., Lawrence R.V. A preparation and some of properties of trans-6,14-dihydrolevopimaric acid-6,14-endo-αβ-succinic acid // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. №2. P. 368–370.
4. Halbrook N.J., Lawrence R.V., Dressler R.L., Blackstone R.C., Herz W. Structure and stereochemistry of Diels-Alder adducts of levopimaric acid // J. Org. Chem. 1964. V. 29. №5. P. 1017–1021.

L-МЕНТОЛ В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАКРОЛИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

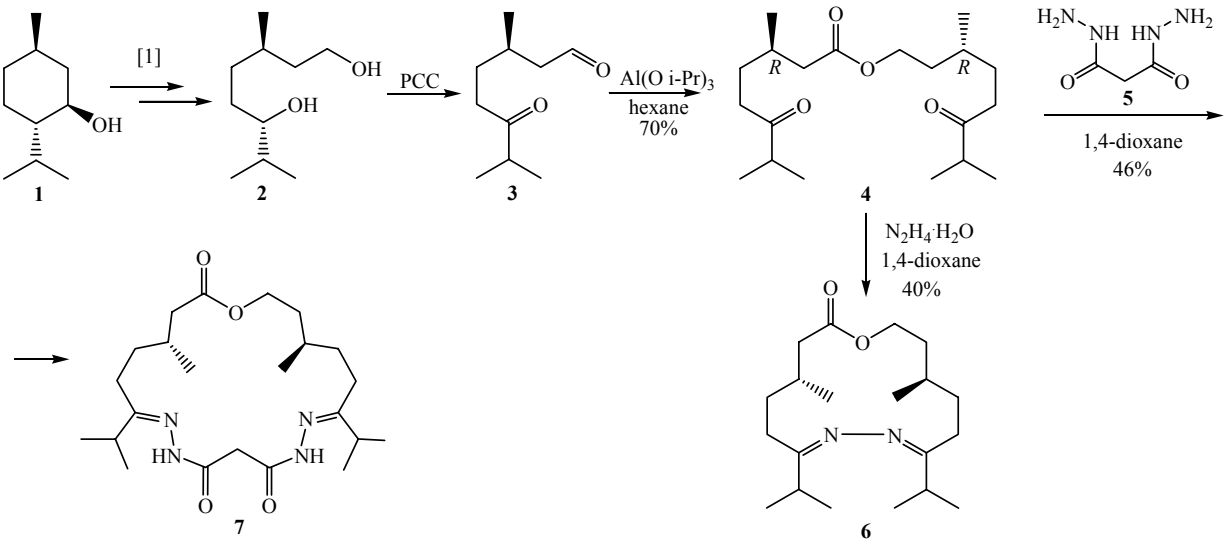
М.П. Яковлева, Г.Р. Мингалеева, Р.Р. Муслухов, Е.М. Вырыпаев, Е.Г. Галкин, Г.Ю. Ишмуратов, А.Г. Толстиков

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

Исходя из l-ментола разработан синтез потенциально полезных 15- и 20-членных макролидов, содержащих азинный или гидразидный фрагменты, на основе [1+1]-конденсации при комнатной температуре доступного из 3*R*,7-диметил-6-оксооктаналя по реакции Тищенко 3*R*,7-диметил-6-оксооктил-3*R*,7-диметил-6-оксооктаноата с гидразин гидратом или дигидразидом малоновой кислоты.

Известно [1], что функционализированные макроциклы находят широкое применение в органическом и нефтехимическом синтезе, выявлении и разделении металлов экстракцией, сорбционных и хроматографических методах анализа, ионометрии, изучении механизмов действия и создании кардио- и психотропных средств, при разработке антимикробных, противопаразитных, противоопухолевых препаратов и т.д.

В данном сообщении представлен эффективный синтез 15- (**6**) и 20-членных (**7**) макролидов с потенциально комплексообразующими свойствами и биологической активностью, содержащих азинную или гидразидную функциональные группы. Схема синтеза основана на хемо- и региоселективных превращениях диола (**2**), доступного в 3 стадии из *l*-ментола (**1**) [2]. При его окислении по Кори наряду с кетоальдегидом (**3**), нашедшим применение в синтезе целого ряда феромонов насекомых [3], в небольших количествах (до 15%) образуется 3*R*,7-диметил-6-оксооктил-3*R*,7-диметил-6-оксооктаноат (**4**) – продукт диспропорционирования (**3**) по реакции Тищенко. Выход дикетоэфира (**4**) может быть увеличен (до 70%) при осуществлении ее в классическом варианте: в присутствии каталитических количеств триизопропилата алюминия. [1+1]-конденсация полученного дикетоэфира (**4**) в диоксане в условиях высокого разбавления при комнатной температуре с гидразинг идратом или дигидразидом малоновой кислоты (**5**) и последующая последовательная обработка реакционной смеси хлористым метиленом и гексаном, взятых в соотношении 1 : 10, позволяют получить с хорошими (40–50%) выходами макролиды с азинным (**6**) или гидразидным (**7**) фрагментами соответственно.



Структуры полученных макроциклов установлены методами спектроскопии ПМР и ЯМР ^{13}C. Анализ спектров ЯМР соединений (**6**) и (**7**) проводили сравнением со спектрами исходных соединений: дикетоэфира (**4**) и гидразида малоновой кислоты (**5**).

В спектрах ЯМР ^{13}C продуктов реакции (**6)** и (**7**) отсутствуют сигналы исходного дикетоэфира (**4**): карбонильных атомов углерода [214,13 и 214,42 м.д.] и соответствующих атомам углерода CH_2– и CH-групп в α-положении к кетогруппе [35,08 и 37,53 м.д.]. Кроме того, в протонном спектре макроцикла (**7**) нет сигнала [4,75 м.д.] гидразинного (NH_2NH) фрагмента. Эти факты указывают на то, что полученные соединения не являются ациклическими продуктами замещения. В углеродном спектре соединения (**6**), кроме синглетного сигнала карбоксильной группы [170,64 м.д.], имеется синглет [169,24 м.д.] атомов углерода групп C=N, что указывает на образование макроцикла с азинным фрагментом.

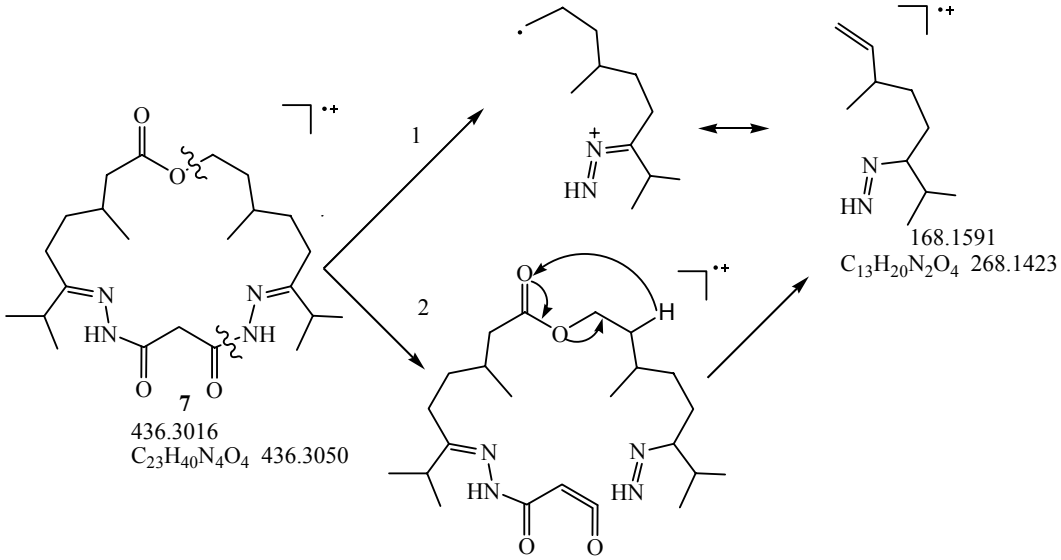
Аналогично (**6**), в спектре ЯМР ^{13}C соединения (**7**) кроме сигнала атома углерода сложноэфирной группы [170,82 м.д.] и смещенного по сравнению с исходным дигидразидом [170,79 м.д.] сигнала атома углерода групп NH–C=O [170,51 м.д.], присутствует синглетный сигнал групп C=N [168,80 м.д.]. В спектре ПМР макроцикла (**7**) имеется слабопольный сигнал [8,50 м.д.], величина химического сдвига и интегральная интенсивность которого соответствует двум амидным протонам NHC=O групп макроциклов.

В углеродном спектре макроцикла (**7**) сигналы атомов углерода NHC=O фрагментов заметно уширены по сравнению с сигналами соответствующих атомов углерода исходного дигидразида (**5**), что, вероятно, связано с таутомерным переходом в гидразидном фрагменте макроцикла.

Синтезированные макролиды (**6**) и (**7**) были также изучены в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД, APCI) с регистрацией положительных и отрицательных ионов (20 эВ) и при ионизации электронами (ИЭ, 70 эВ). Поскольку исследуемые соединения представляют собой весьма нестойкие аддукты, особенно в условиях применяемого при масс-спектрометрировании глубокого вакуума, первоначально были получены спектры ХИАД. При этом были зарегистрированы весьма интенсивные пики протонированных MH^+ и депротонированных $(M–H)^–$ ионов, а также их ионные ассоциаты с 1 или 2 молекулами воды. Способность к протонированию и сольватизации с водой – хорошо известные факты в химии амидов и гидразидов. Этим было обусловлено первоначальное обращение к методике ХИАД.

Для подтверждения соответствующего элементного состава и строения синтезированных продуктов (**6**) и (**7**) был получен масс-спектр ИЭ соединения (**7**). Исследуемое соединение содержит сложноэфирную и две C=NNHC=O группы, разделенные метиленовым звеном.

В масс-спектре соединения (**7**) отмечался пик иона M^+ 436,3016, точное измеренное массовое число которого соответствовало предполагаемому брутто-составу $C_{23}H_{40}N_4O_4$ (расчетное 436,3050). Интенсивность пика МИ была довольно высока (17,2% от максимального), что свидетельствовало о несколько меньшем вкладе раскрытых форм. По-видимому, изопропильные заместители неблагоприятным образом влияют на реализацию трансаннулярных взаимодействий в МИ (стерический эффект).



Наиболее распространенные пики в спектре (**7**) принадлежали N-содержащим фрагментам: наблюдались ряды ионов $[C_nH_{2n}N_2]^+$, $[C_nH_{2n-1}N_2]^+$ и $[C_nH_{2n-2}N_2]^+$. При фрагментации МИ соединения (**7**) характерны разрывы связей N–C(O) C–C (и/или O–C) в β-положении к двойным связям. Вследствие этого в качестве основного пика образовывался фрагмент $[C_{10}H_{20}N_2]^+$ с *m*/*z* 168,1591 (рассчитано: 168,1626). Он получался либо путем двух простых β-разрывов O–C- и C(=O)–NH-связей (направление 1) [4], либо альтернативно (направление 2) путем двух последовательных перегруппировок типа Мак-Лафферти с раскрытием макроцикла на промежуточной стадии [5].

Введение метильных заместителей в β- и γ-положения по отношению соответственно к CO-группе и эфирному кислороду приводило к появлению каналов распада иона M^+, обусловленных разрывами C–C-связей у третичных атомов углерода. Наблюдались фрагменты $[M–C_6H_9O]^+$, $[M–C_6H_{11}O_2]^+$ и $[M–C_6H_{12}O_2]^+$. Получение пиков ионов *m*/*z* 253 и 125, очевидно, обусловлено отрывами изопропильных групп из фрагментов с *m*/*z* 296 и 168 соответственно.

Итак, в результате масс-спектрометрического исследования макролидов (**6**) и (**7**) можно сделать следующие выводы:

1) поскольку в спектрах ХИАД были зарегистрированы пики протонированных положительных MH^+ и депротонированных отрицательных $(M–H)^–$ ионов для продуктов (**6**) и (**7**), то проявление этой тенденции можно считать за доказательство существования соединений с соответствующими молекулярными массами.

2) проведенный анализ структурно-специфических ионов позволяет интерпретировать масс-спектр электронного удара (**7**) как спектр 20-членного макролида с гидразидным фрагментом.

Список литературы

1. Давыдов С.Л. Удивительные макроциклы. Л.. 1989. 72 с.
2. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Химия природных соединений. 2005. С. 33.
3. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Амирханов Д.В., Толстиков Г.А. // Химия природных соединений. 2005. С. 592.
4. Traldi P., Vettori U., Podda G., Maccioni A., Corda L. // Org. Mass Spectrom. 1983. 18. P. 69.
5. Тахистов В.В., Пономаров Д.А.. Органическая масс-спектрометрия. СПб., 2005. 344 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОЛЕФИНОВ В МЕТАНОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА И ГИДРАЗИНА

М.П. Яковлева, Ю.В. Легостаева, Л.П. Боцман, О.О. Шаханова, Р.Р. Муслухов, Г.Ю. Ишмуратов, Г.А. Толстиков

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

Исследованы превращения перекисных продуктов озонолиза циклических и ациклических природных олефинов различной степени замещенности под действием солянокислых гидроксиламина и семикарбазида.

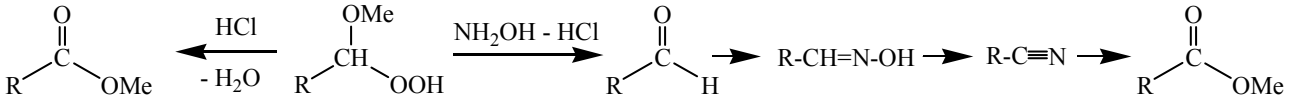
Озонолитическое расщепление олефинов является удобным методом функционализации соединений, содержащих кратные связи. Поэтому превращения перекисных продуктов озонолиза олефинов широко применяются в препаративном органическом синтезе, причем их можно разделить на два типа: протекающие с сохранением достигнутой степени окисления, промежуточной между карбонильным соединением и карбоновой кислотой («реакции расщепления»), и с ее изменением (реакции восстановления и окисления). Следует отметить, начиная с середины XX столетия все эти варианты превращений перекисных продуктов озонолиза активно исследовались с использованием самых разнообразных реагентов, термического и фотохимического разложения. Однако, по нашему мнению, применение азотсодержащих органических соединений для этих целей ограничено и представлено в реакциях «озонолиза-восстановления» тиомочевинной [1], тетрацианэтиленом [2, 3], пиридином [4], третичными аминами [5] и амино-N-оксидами [6], в реакциях «озонолиза–расщепления» описано применение триэтиламина в комбинации с водой [3] или уксусным ангидридом [7–9].

Целью данной работы является исследование закономерностей восстановления перекисных продуктов озонолиза циклических и ациклических природных олефинов различной степени замещенности органическими азотсодержащими соединениями различной природы в метаноле, выделение и идентификация продуктов восстановления и последующих трансформаций до азот- и карбоксилсодержащих соединений, перспективных для направленного органического синтеза α,ω-бифункциональных блок-синтонов и веществ с потенциальной фармакологической и биологической активностью.

Объектами исследования выбраны ди-[триглицерид рицинолевой кислоты (**1**)] и три-[Δ^3-карен (**2**), (+)-α-пинен (**3**)]-замещенные олефины, в качестве реагентов применяли солянокислые гидроксиламин и семикарбазид.

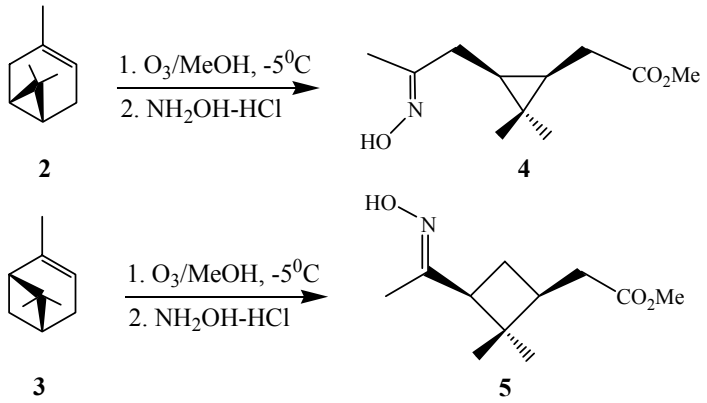
Использование солянокислого гидроксиламина для превращения перекисных продуктов озонолиза олефинов ограничено лишь несколькими примерами, причем все они выполнены в метаноле, и в зависимости от природы субстратов отмечено образование альдегидов [10], альдоксима [11, 12] и сложного эфира [13].

На основе этих данных нами предложены две вероятные схемы образования сложноэфирной функции при обработке перекисных продуктов озонолиза солянокислым гидроксиламином. Первый путь – превращение по маршруту: альдегид → альдоксим → нитрил → сложный эфир. Не исключается также альтернативный вариант, предполагающий дегидратацию метоксигидропероксида под действием кислотного катализатора:



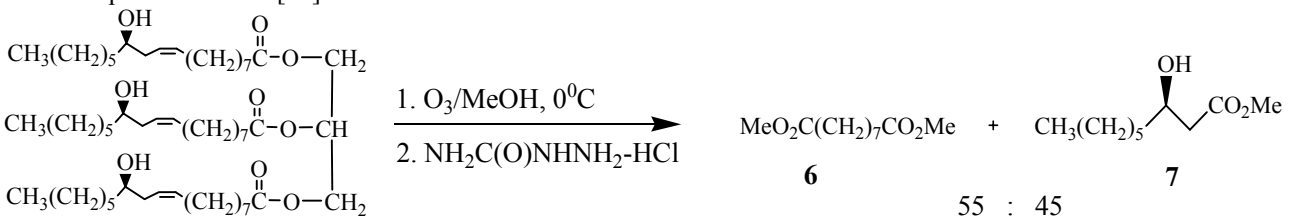
Первый путь предполагает образование нитрильных производных, которые впервые были зафиксированы нами при озонолизе циклооктена, касторового масла и его ацетата [14]. Кроме того, обработка перекисных продуктов озонолиза (*R*)-*p*-мент-3-ена подтвердила пониженную реакционную способность кетогруппы в сравнении с альдегидной функцией по отношению к солянокислому гидроксиламину [15].

Однако при переходе к циклоолефинам более сложного строения – Δ^3-карену (**2**) и (+)-α-пинену (**3**) – были получены соответствующие кетоксимэфиры (**4**) и (**5**), структуры которых установлены методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ПМР: наличие синглетных сигналов (157–158 м.д.) и сильнопольного квартета (12,9 м.д.) в углеродных спектрах указывает на образование оксимных групп с транс-конфигурацией двойных связей [16].



В качестве другого азотсодержащего соединения для превращения перекисных продуктов озонолиза нами был использован семикарбазид солянокислый. Озонолизом касторового масла (содержание (*R*)-рицинолевой кислоты 85%) с последующей обработкой пероксидов данным реагентом получена смесь (45 : 55) диэфира **(6)** и гидроксиэфира **(7)** с высокими выходами. Следует отметить, что использование солянокислого семикарбазида увеличивает хемоселективность процесса по сравнению с применением гидрохлорида гидроксиламина [14].

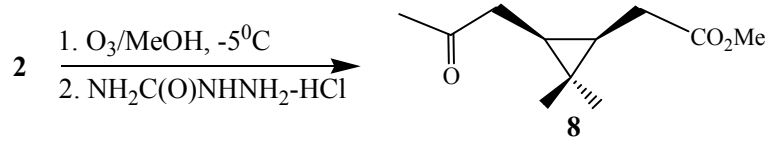
Гидроксиэфир **(7)** может быть легко превращен в соответствующую кислоту, являющуюся микрокомпонентом плазмы крови человека [17]:



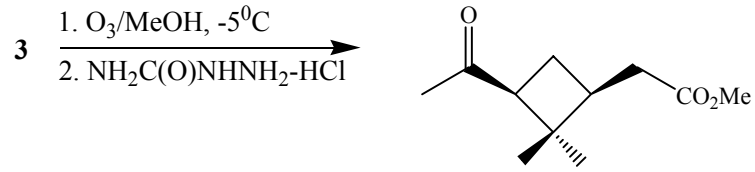
1 **6** **7**

55 : 45

При обработке перекисных продуктов озонолиза тризамещенных монотерпеноидов **(2)** и **(3)** тем же реагентом с высокими выходами получены соответствующие кетоэфиры **(8)** и **(9)**:



8



9

Анализ спектров ЯМР полученных соединений (**4**), (**5**), (**8**) и (**9**) показывает, что в случае использования солянокислых гидроксиламина и семикарбазида образуются единственные стереоизомеры с сохранением циклобутановых и циклопропановых колец, о чем свидетельствуют характеристичные величины КССВ ^{1}J (^{13}C-^{1}H): (161-162 Гц) – для атомов С-3 и С-4 в соединениях (**4**) и (**8**) и (133–135 Гц) – для С-1 и С-3 в соединениях (**5**) и (**9**). Большая разность величин х.с. атомов углерода *транс*- и *цис-гем*-диметильных групп [29,31 и 16,75 м.д. соединений (**5**) и (**9**), 28,31 и 14,80 м.д. соединений (**4**) и (**8**)] указывает на *цис*-ориентацию обоих заместителей во всех синтезированных соединениях без изменения конфигураций двух оптически активных центров.

Таким образом, нами установлено, что семикарбазид и гидроксиламин солянокислые являются эффективными реагентами превращения перекисных продуктов озонолиза олефинов в метаноле в карбонильные соединения, их азотсодержащие производные и сложные метиловые эфиры. Предложена эффективная схема синтеза микрокомпонента плазмы крови человека [3(*R*)-гидроксинонановой кислоты], базирующаяся на обработке перекисных продуктов озонолиза касторового масла солянокислым семикарбазидом.

Список литературы

1. Gupta D., Soman R., Dev S. // Tetrahedron 1982. V. 38. S. 3013.
2. Kwart H., Hoffman D.M. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 419.
3. Criegee R., Günther P. // Chem. Ber. 1963. V. 96. S. 1564.
4. Одиноков В.Н., Толстиков Г.А. // Успехи химии. 1981. Т. 10. С. 1207.
5. Покровская И.Е., Рыжанкова А.К., Меняйло А.Т., Мишина Л.С. // Нефтехимия. 1971. №1. С. 873.
6. Schwartz C., Raible J., Mott K., Dussault P.H. // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 3199.
7. Schreiber S.L., Claus R.E., Reagan J. // Tetrahedron Lett., 1982. V. 23. P. 3867.
8. Одиноков В.Н., Ахметова В.Р., Хасанов Х.Д., Абдувахабов А.А., Толстиков Г.А., Панасенко А.А. // Химия природных соединений. 1989. №2. С. 276.
9. Prasad K., Repic O. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 4889.
10. Мустафин А.Г., Дьяченко Д.И., Гатауллин Р.Р., Ишмуратов Г.Ю. и др. // Известия АН. Сер. хим. 2003. С. 937.
11. Авт. свид. 1622366 / Одиноков В.Н., Толстиков Г.А., Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я. и др. / 1991. БИ №3.
12. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Куковинец О.С., Харисов Р.Я. и др. // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. С. 229.
13. Гатауллин Р.Р. Автореф. дис. … докт. хим. наук. Уфа, 2004. 48 с.
14. Ишмуратов Г.Ю., Шаяхметова А.Х., Яковлева М.П., Шитикова О.В. и др. // Журнал органической химии. 2007. Т. 43. С. 1125.
15. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаяхметова А.Х., Боцман Л.П. и др. // Химия природных соединений. 2006. С. 515.
16. Breitmaier E., Voelter W. 13C NMR-Spectroscopy. Verlag Chemie GmbH. Weinheim, 1974. 303 p.
17. Clerk P.S.S. Spectra data for structure determination of organiccompounds. Springer – Verlag, N.-Y., 1983. 265 p.

СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-6-(1-МЕТИЛЭТЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКС-3-ЕН-1,2-ДИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

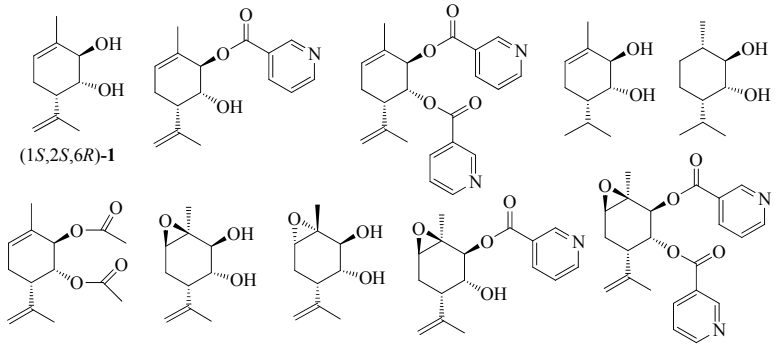
О.В. Ардашов, И.В. Ильина, Е.В. Карпова, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: ardashov@nioch.nsc.ru

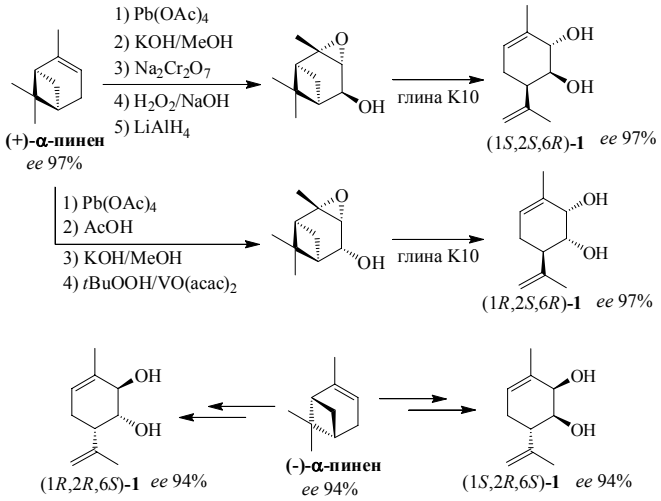
Спирты с *п*-мента-1,8-диеновым остовом весьма перспективны в плане создания эффективных низкотоксичных лекарственных веществ. Важно отметить доступность этих соединений и богатые возможности для проведения различных химических превращений.

Например, ранее было обнаружено [1], что (1*R*,2*R*,6*S*)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диол ((1*R*,2*R*,6*S*)-**1**) с 60%-ной оптической чистотой, получаемый изомеризацией *транс*-эпоксида *цис*-(-)-вербенола в присутствии монтмориллонитовой глины) [2], *in vivo* проявляет высокую противосудорожную активность. В то же время остается неизученной биологическая активность производных этого соединения, а также влияние абсолютной конфигурации этого соединения на его фармакологические свойства.

В настоящей работе нами проведен синтез девяти не описанных ранее производных диола **1**, перспективных для исследования биологической активности, с использованием реакций гидрирования, ацилирования, никотинирования и эпоксидирования.



Мы впервые осуществили синтез четырех стереоизомеров *п*-ментадиола **1** с высокой оптической чистотой (*ee* 94–97%) из коммерчески доступных (+)- и (-)-α-пиненов. Синтез проводился в соответствии с приведенными ниже схемами:



Ключевыми стадиями синтезов являлись стереоспецифичные перегруппировки соответствующих эпоксидов вербенола в присутствии монтмориллонитовой глины К10. Высокая оптическая чистота всех полученных стереоизомеров 3-метил-6-изопропенилциклогекс-3-ен-1,2-диола **1** подтверждена данными хиральной ГЖХ-МС.

Исходя из части стереоизомеров диола (**1**) с высокой оптической чистотой осуществлен синтез соответствующих моно- и диникотинатов.

Список литературы

1. Заявка на патент №2007129294. Противосудорожное средство / Ильина И.В., Болкунов А.В., Долгих М.П., и др. / 30.07.2007.
2. Il'ina I. V., Volcho K. P., Korchagina D. V., Barkhash V. A., Salakhutdinov N. F. Reactions of Pinane Series Allyl Alcohols and Their Epoxides in the Presence of Montmorillonite Clay // Helv. Chim. Acta. 2007. V. 90. №2. P. 353–368.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОЦВЕТИЙ, СЕМЯН И ЛИСТЬЕВ СИРЕНИ ОБЫКНОВЕННОЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Е.А. Ефремов, **И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов**

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Род сирень (*Syringa*) относится к семейству маслиновые (*Qleaceae Lindl*.) и включает 28 видов. Среди них преобладают кустарники, есть и небольшие деревья.

Род сирень подразделяется на два подрода: настоящие сирени и лигустрины. В некоторых случаях подрод лигустрин выделяют в самостоятельный род трескун. Подрод настоящие сирени включает две секции: обыкновенные сирени и волосистые [1–3].

Сирень обыкновенная – эфиромасличное растение. В этой связи в данной работе с использованием хромато-масс-спектрометрии (ХМС) изучен состав эфирного масла различных вегетативных частей сирени обыкновенной, произрастающей в пригороде Красноярска.

Материалы и методы. Соцветия и листья сирени обыкновенной собирали в период цветения в июле, семена – в сентябре в период полного созревания. Исходное сырье высушивали при комнатной температуре до воздушно сухого состояния и использовали для получения эфирного масла методом перегонки с водяным паром. Исходное воздушно-сухое сырье в количестве 800–1000 г помещали в перегонный куб и выделяющееся эфирное масло количественно собирали в насадке Клевенджера в течение 20–22 ч. Экспериментально установлено, что за это время происходит полное выделение эфирного масла. Компонентный состав полученного эфирного масла исследовали с использованием газового хромато-масс-спектрометра фирмы Agilent Technologies 7890 A с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 C в качестве детектора. Применяли 30 м кварцевую колонку HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что эфирное масло соцветий сирени, количественно полученное в течение 20 ч с выходом 0,06% от воздушно-сухого сырья в условиях перегонки с водяным паром, состоит из более чем 150 компонентов, основными из которых являются 48 компонентов с содержанием более 0,2% от общего содержания масла (табл. 1).

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла соцветий сирени

№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, в % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, в % от цельного масла
1	6,71	α-пинен	1,10	25	25,62	пентадеканаль	1,74
2	7,72	камфен	0,26	26	26,70	пентадеканол	5,69
3	8,52	β-пинен	0,99	27	27,47	пентадекановая кислота	6,50
4	9,43	Δ3-карен	2,03	28	27,61	гексадецен-1	3,70
5	10,06	*цис*-линалоол оксид	1,18	29	28,05	гексадекановая кислота	1,65
6	10,71	α-терпинолен	2,23	30	28,55	этиловый эфир гексадекановой кислоты	1,22
7	11,97	линалоаль	0,28	31	29,95	октадецен-1	1,98
8	12,94	α-терпинеол	1,16	32	30,16	метиловый эфир линолевой кислоты	8,72
9	13,11	*транс*-анетол	0,33	33	30,20	хенейкозан	3,11
10	13,42	линалоол	0,23	34	30,25	этиловый эфир линоленовой кислоты	4,54
11	13,78	β-мирцен	0,24	35	30,31	метиловый эфир октадеценовой кислоты	0,75
12	14,39	гераниол	0,24	36	30,40	фитол	1,11
13	15,18	борнилацетат	1,50	37	30,62	метиловый эфир октадекановой кислоты	6,18
14	17,74	*транс*-метил-изоэвгенол	0,67	38	30,76	гексадецен-1	1,56
15	18,17	*транс*-кариофиллен	0,26	39	31,13	этиловый эфир линолевой кислоты	1,06
16	19,91	А-фарнезен	3,13	40	31,59	этиловый эфир октадекановой кислоты	0,79
17	20,29	Δ-кадинен	1,07	41	31,65	докозан	0,69
18	21,18	3-гексен-1-ол-бензоат	0,60	42	32,71	9-трикозен	0,67
19	21,52	β-бизаболен	0,86	43	33,10	трикозан	6,95
20	22,02	кариофилленоксид	0,58	44	33,48	метиловый эфир эйкозановой кислоты	1,51
21	22,36	А-кубебен	0,64	45	34,43	тетракозан	0,89
22	22,62	τ-мууролол	4,61	46	35,43	эйкозанол-1	1,45
23	22,69	копаен	0,88	47	35,76	эйкозан	3,75
24	22,87	А-кадинол	4,92	48	38,25	гептакозан	1,85

Характерно, что эфирное масло соцветий сирени содержит 5 компонентов с содержанием более 5%: пентадеканол, пентадекановая кислота, метиловый эфир линолевой кислоты, метиловый эфир октадекановой кислоты, трикозан. Двадцать четыре компонента присутствуют в количествах 1–5% и 19 компонентов в количествах от 0,2 до 1,0%.

Компонентный состав листьев сирени заметно отличается от такового для соцветий и приведен в таблице 2. Содержание эфирного масла в листьях заметно меньше, чем в соцветиях, а наибольшее содержание имеют 1,4-*цис*-1,7-*цис*-акоренон (24,19%) и α-кариофиллен (14,54%).

Очевидно, что компонентный состав эфирного масла семян сирени будет отличаться от такового для соцветий и листьев. Действительно, данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что основными компонентами в этом случае являются: карвон (5,68%), аллоаромадендрен оксид (5,31%), тау-муролол (5,63%), изоледен (6,61%), дриминол (6,03%), 1,4-*цис*-1,7-*транс*-асоренон (9,57%).

Таким образом, разные вегетативные части сирени обыкновенной содержат не только различное количество эфирного масла, но и различное содержание отдельных компонентов.

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла листьев сирени

№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, в % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, в % от цельного масла
1	12,94	α-терпинеол	0,22	16	22,88	γ-гурьюнен	7,45
2	15,29	сабенилацетат	0,58	17	22,95	леденоксид	0,91
3	15,77	ментадиенн-6-он	0,37	18	23,02	???	4,39
4	20,43	α-кедреноксид	3,27	19	23,19	пиперитоноксид	5,23
5	20,69	калакорен	0,60	20	23,57	1,4-*цис*-1,7-*цис*-акоренон	24,19
6	20,83	α-кариофиллен ???	14,54	21	23,67	???	0,94
7	21,01	неролидол	1,30	22	23,78	4,5-дегидро-изолонгифолен	1,85
8	21,40	спатуленол	1,73	23	24,04	дигидроионон	1,41
9	21,53	β-селинен	1,06	24	24,14	???	1,04
10	21,89	изоборнилтиогуаноацетат ???	2,08	25	24,27	хамазулен	1,38
11	21,96	кариофилленоксид	1,30	26	24,53	*цис*-α-бизаболеноксид	1,33
12	22,24	α-селинен	0,91	27	25,33	изолонгифолен-5-он	0,95
13	22,62	Δ-кадинен	4,05	28	30,39	фитол	2,41
14	22,72	спиро[4.5]декан-7-он	2,65	29	33,19	9,10-дегидроцикло-изолонгифолен	0,30
15	22,82	розифолиол	2,95				

Таблица 3. Компонентный состав эфирного масла семян сирени обыкновенной

№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла
1	7,52	циклобутапиридин	0,32	24	22,89	изоледен ???	6,61
2	10,70	α-терпинолен	0,53	25	23,20	дриминол ???	6,03
3	12,82	α-терпинеол	0,72	26	23,59	1,4-*цис*-1,7-*транс*-асоренон	9,57
4	13,81	2,6-октадиен-1-ол	0,24	27	23,84	пентадеканаль	4,26
5	14,25	карвон	5,68	28	24,06	фарнезол	2,79
6	17,37	β-дамаскенон	1,60	29	24,51	хризен	0,63
7	18,19	*транс*-кариофиллен	0,31	30	26,11	2-пентадеканон	1,04
8	18,43	гермакрен Д	0,24	31	26,95	этиловый эфир линоленовой кислоты	2,99
9	18,60	β-сесквифелландрен	0,30	32	27,44	метиловый эфир 14-метил-пентадекановой кислоты	1,78
10	18,84	α-кариофиллен	0,49	33	28,06	гексадекановая кислота	1,72
11	19,06	δ-панасинсин	0,36	34	28,54	метиловый эфир гексадекановой кислоты	1,11
12	19,47	гермакрен Д	3,57	35	30,18	генойкозан	2,47
13	19,69	β-кубебен	0,25	36	30,40	фитол	1,63
14	19,82	α-муролен	0,54	37	31,23	этиловый эфир линоленовой кислоты	0,51
15	19,92	α-фарнезен	3,00	38	31,64	гептакозан	0,99
16	20,30	δ-кадинен	3,44	39	31,95	фитолацетат	0,43
17	20,82	элемол	3,87	40	32,71	9-трикозен	0,85
18	21,02	неролидол	1,59	41	33,10	трикозан	3,35
19	21,41	спатуленол	0,33	42	34,38	1-докозен	1,95
20	21,53	1Н-циклопропеазулен	0,31	43	35,19	???	4,07
21	21,92	?	2,62	44	35,76	пентакозан	1,62
22	22,44	аллоаромадендрен оксид	5,31	45	38,23	гептакозан	1,08
23	22,64	τ-муролол	5,63	46	41,02	*н*-трикозан	1,27

Список литературы

1. Вехов Н.К. Сирени. М. 1953. 151 с.
2. Былов В.Н., Штанько И.И.. Сирень. Краткие итоги интродукции. М., 1974. 119 с.
3. Лунева З.С., Михайлов Н.Л.. Сирень. М., 1989. 256 с.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАПКИ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА СИБИРСКОГО ЭВЕНКИИ

А.А. Ефремов, И.Д. Зыкова, Т.В. Невзорова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Учитывая тот факт, что содержание отдельных биологически активных веществ зависит от рода растения и природно-климатических условий его произрастания, представляет интерес исследовать количественное содержание отдельных классов органических соединений дикорастущих растений, произрастающих в определенных условиях. С этой точки зрения можжевельник сибирский северного сибирского региона (Эвенкии) является малоизученным. Так, например, в [1] приведены некоторые данные по эфирному маслу можжевельника Красноярского края, однако не указано место произрастания сырья, не указаны условия его получения, не приводятся физико-химические характеристики эфирного масла, не указаны способы идентификации соединений, да и соединений приведено всего лишь не более 20.

В связи с этим в данной работе изучен выход эфирного масла из лапки можжевельника сибирского из Эвенкии, установлены его физико-химические характеристики, такие как плотность и показатель преломления, а с использованием метода хромато-масс-спектрометрии определен компонентный состав основных веществ, входящих в состав полученного масла.

Методика эксперимента. Исходное сырье (лапка можжевельника сибирского) заготавливали в сентябре 2008 г. согласно ГОСТ на лапку хвойных [2]. Эфирное масло получали методом перегонки с водяным паром на цельнометаллической установке, объемом 12 л. Навеска сырья 800–1000 г помещалась на металлическую сетку, через которую пропускали насыщенный водяной пар. Выделившееся эфирное масло количественно собирали в насадке Клевенджера в течение 18–26 ч. Это время достаточно для полного выделения всего масла. Полученное масло взвешивали для определения выхода и подвергали анализу по общепринятым методикам [3]. Компонентный состав эфирного масла определяли с использованием метода хромато-масс-спектрометрии (Agilent Technologies 7890 A).

Результаты и их обсуждение. Отдельными экспериментами установлено, что эфирное масло из лапки можжевельника сибирского из Эвенкии количественно отгоняется в течение не менее 22 ч. Собранное количественно эфирное масло высушивали над щелочью, взвешивали и определяли выход от исходной навески лапки. Выход эфирного масла из свежей лапки можжевельника сибирского из Эвенкии оказался равный 3,33% от воздушно-сухого сырья (выход эфирного масла из свежей лапки оказался примерно в 2 раза меньше, так как свежая лапка содержала в среднем 48,8% влаги). Плотность полученного масла составила 0,8719 г/см^3.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс выделения эфирного масла из лапки можжевельника растянут во времени. Данные по динамике выделения эфирного масла из лапки можжевельника сибирского из Эвенкии приведены в таблице 1.

Как видно из полученных данных, время полного выделения эфирного масла из свежей лапки можжевельника сибирского из Эвенкии составляет не менее 22 ч. Причем по мере выделения эфирного масла его состав, по-видимому, изменяется, так как изменяется показатель преломления отдельных фракций масла.

Компонентный состав цельного эфирного масла можжевельника сибирского, полученный с использованием хромато-масс-спектрометрии, представлен в таблице 2.

Таблица 1. Данные по динамике отгонки эфирного масла из лапки можжевельника сибирского из Эвенкии

№ фракции	Время отгонки, ч	Количество выделенного масла, г	Количествоо масла в % от общего его количества	Показатель преломления
1	0,5	1,63	9,4	1,4695
2	1,0	2,06	11,9	1,4710
3	2,5	3,87	22,4	1,4690
4	3,0	3,71	21,5	1,4730
5	4,0	2,12	12,3	1,4715
6	8,0	3,81	22,0	1,4800
7	3,0	0,1	0,6	1,4800
Сумма	22,0	17,3	100,0	1,4730

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла лапки можжевельника сибирского из Эвенкии

№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла
1	6,81	*альфа*-пинен	18,45	23	19,24	*дельта*-кадинен	0,60
2	7,08	камфен	0,41	24	19,36	*альфа*-аморфен ???	1,35
3	7,74	*бета*-пинен	2,13	25	19,48	гермакрен-Д	2,17
4	8,06	*бета*-мирцен	2,57	26	19,59	*бета*-селинен	0,67
5	8,39	фелландрен	1,13	27	19,71	*бета*-кубебен	1,28
6	8,54	*дельта*-3-карен	2,74	28	19,84	*альфа*-муролен	2,52
7	9,01	*бета*-фелландрен	5,53	29	19,98	аромадендрен	0,84
8	10,45	*альфа*-терпинолен	1,28	30	20,15	*альфа*-аморфен (да)	3,53
9	12,63	камфен	0,40	31	20,34	*дельта*-кадинен (да)	7,40
10	12,95	*альфа*-терпинеол	1,56	32	20,49	кадина-1,4-диен	0,60
11	13,10	миртенол	0,58	33	20,60	*альфа*-кадинен	1,36
12	14,54	2н-инден-2-он	0,96	34	20,83	элемол	2,91
13	15,18	борнилацетат	1,26	35	21,04	гермакрен-В	5,21
14	16,07	миртенилацетат	1,56	36	21,37	1,6-гермакрадиен-5-ол	1,44
15	16,61	*альфа*-терпиненилацетат	4,58	37	22,01	*бетта*-оплопенон	0,71
16	17,57	*бета*-элемен	2,81	38	22,12	кадина-1,4-диен	0,47
17	18,18	*транс*-кариофиллен	0,83	39	22,37	*альфа*-кедрен	0,77
18	18,43	*гамма*-элемен	0,73	40	22,43	*бета*-патчулен	0,69
19	18,73	*бета*-кубебен	0,38	41	22,64	*тау*-кадинол	5,21
20	18,82	изоледен	0,50	42	22,71	копаен	1,07
21	18,90	*альфа*-гумулен	1,19	43	22,90	*альфа*-кадинол	5,89
22	19,09	*бета*-кубебен	0,87	44	23,53	акоренон	0,42

Как следует из полученных данных, в эфирном масле лапки можжевельника имеются не менее 120 индивидуальных компонентов, 44 из которых представлены в количестве более 0,2% от цельного масла и идентифицированы в данной работе. Видно, что в эфирном масле содержится 6 веществ в концентрациях более 5%, 20 веществ в концентрациях от 1 до 5% и 18 веществ в концентрациях менее 1%.

Хорошо известно, что можжевельник содержит также так называемые шишкоягоды. Нами также было получено эфирное масло из шишкоягод можжевельника сибирского из Эвенкии, которое количественно отгоняется в течение 23–26 ч, компонентный состав приведен в таблице 3.

Видно, что эфирное масло шишкоягод содержит практически те же компоненты, что и эфирное масло из лапки, однако концентрация некоторых компонентов несколько отличается. Выход эфирного масла из шишкоягод несколько меньше, чем из лапки можжевельника (точное определение не представилось возможным в связи с малой навеской шишкоягод).

Для более полного понимания динамики отгонки и компонентного состава проанализирован состав отдельных фракций эфирного масла из лапки можжевельника, который представлен в таблице 4.

Таблица 3. Компонентный состав эфирного масла шишкоягод можжевельника сибирского из Эвенкии

№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин	Компонент	Содержание, % масс. от цельного масла
1	6,81	*альфа*-пинен	19,91	19	19,71	*альфа*-селинен	1,71
2	7,74	*бета*-пинен	2,21	20	19,84	*альфа*-муролен	1,97
3	8,06	*бета*-мирцен	4,97	21	20,15	*альфа*-аморфен	2,90
4	9,01	*бета*-фелландрен	3,01	22	20,34	*дельта*-кадинен	6,09
5	10,45	*альфа*-терпинолен	2,12	23	20,49	азулен	1,96
6	12,63	4-терпинеол	2,39	24	20,60	*альфа*-кадинен	1,19
7	12,95	*альфа*-терпинеол	6,05	25	20.83	элемол	3,08
8	14,54	2н-инден-2-он	0,96	26	21,04	гермакрен-В	3,83
9	15,18	борнилацетат	1,20	27	21,37	спатуленол	0,95
10		миртенилацетат	1,56	28	22,01	*бетта*-оплопенон	0,71
11	16,61	*альфа*-терпиненилацетат	2,36	29	22,12	кадина-1,4-диен	0,94
12	17,57	*бета*-элемен	3,27	30	22,37	*альфа*-кедрен	1,27
13	18,18	*транс*-кариофиллен	1,12	31	22,64	*тау*-кадинол	5,62
14	18,43	*гамма*-элемен	1,42	32	22,71	копаен	1,36
15	18,90	*бетта*-селинен	1,58	33	22,81	бетта-эвдесмол	1,04
16	19,36	альфа-аморфен	1,45	34	22,90	*альфа*-кадинол	6,73
17	19,48	гермакрен-Д	1,34	35	23,53	акоренон	1,13
18	19,59	бета-селинен	0,95				

Таблица 4. Компонентный состав эфирного масла лапки можжевельника сибирского из Эвенкии

№ п/п	Время уд., мин.	Компонент	Фракция						Цельное масло
			1	2	3	4	5	6	
1	6,81	*альфа*-пинен	27,65	28,24	31,55	30,41	29,09	16,63	18,45
2	7,08	камфен	1,15	0,79	0,70	0,73	0,61	0,35	0,41
3	7,74	*бета*-пинен	3,26	3,10	3,04	2,84	2,05	0,95	2,13
4	8,06	*бета*-мирцен	3,13	3,57	3,64	3,25	2,33	1,08	2,57
5	8,39	фелландрен	1,75	2,17	2,08	1,83	1,24	0,56	1,13
6	8,54	*дельта*-3-карен	3,82	2,36	2,31	2,89	3,00	2,24	2,74
7	9,01	*бета*-фелландрен	7,98	8,54	9,15	8,21	6,64	3,49	5,53
8	10,45	*альфа*-терпинолен	1,44	1,40	1,29	1,34	1,07	0,72	1,28
9	12,63	камфен	0,43	0,53	0,39	0,39	–	–	0,40
10	12,95	*альфа*-терпинеол	1,36	1,82	1,78	1,88	1,77	1,44	1,56
11	13,10	миртенол	0,62	0,80	0,59	0,54	0,40	–	0,58
12	14,54	2н-инден-2-он	–	0,80	0,73	0,75	0,60	–	0,96
13	15,18	борнилацетат	1,03	1,21	1,08	1,06	0,90	0,80	1,26
14	16,07	миртенилацетат	0,79	1,15	1,10	0,97	0,74	0,39	1,56
15	16,61	*альфа*-терпиненилацетат	3,73	4,27	4,47	4,70	4,45	2,98	4,58
17	17,57	*бета*-элемен	2,45	2,51	1,70	1,91	2,53	4,07	2,81
18	18,18	транс-кариофиллен	1,00	0,70	–	0,38	0,49	0,86	0,83
19	18,43	*гамма*-элемен	0,35	0,53	0,42	0,40	0,73	1,52	0,73
20	18,73	*бета*-кубебен	0,38	0,56	–	–	–	–	0,38
21	18,82	изоледен	0,36	0,58	0,43	0,35	0,34	0,31	0,50
22	18,90	*альфа*-гумулен	1,24	0,92	0,53	0,59	0,77	1,26	1,19
23	19,09	*бета*-кубебен	0,90	1,07	0,63	0,47	0,43	0,42	0,87
24	19,24	*дельта*-кадинен	–	0,66	–	–	–	–	0,60
25	19,36	*альфа*-аморфен ???	1,60	1,28	1,43	1,32	0,93	1,84	1,35
26	19,48	гермакрен-Д	2,91	1,79	0,90	0,75	0,78	0,61	2,17
27	19,59	*бета*-селинен	0,59	0,60	0,43	0,40	0,49	0,73	0,67
28	19,71	*бета*-кубебен	1,34	2,08	0,94	0,75	0,68	1,52	1,28
29	19,84	*альфа*-муролен	1,97	2,56	2,80	2,49	1,90	1,97	2,52
30	19,98	аромадендрен	1,25	0,65	–	–	–	0,29	0,84
31	20,15	*альфа*-аморфен	3,23	3,50	3,08	2,69	2,82	3,42	3,53
32	20,34	*дельта*-кадинен (да)	5,61	6,94	7,16	6,38	6,59	6,72	7,40
33	20,49	кадина-1,4-диен	0,39	0,46	0,42	0,40	0,42	0,45	0,60
34	20,60	*альфа*-кадинен	0,72	0,94	0,92	0,86	0,95	1,36	1,36
35	20,83	элемол	0,63	1,12	2,19	3,40	4,72	6,35	2,91
36	21,04	гермакрен-В	3,26	2,83	2,36	2,36	2,91	3,48	5,21
37	21,37	1,6-гермакрадиен-5-ол	3,02	0,80	0,51	–	–	–	1,44
38	22,01	*бетта*-оплопенон	–	–	–	0,52	0,64	0,80	0,71
39	22,12	кадина-1,4-диен	–	–	–	–	0,36	0,56	0,47
40	22,37	*альфа*-кедрен	–	0,30	0,40	0,50	0,70	1,11	0,77
41	22,43	*бета*-патчулен	–	0,30	0,50	0,66	0,97	1,94	0,69
42	22,64	*тау*-кадинол	1,28	2,08	3,07	3,39	4,73	6,91	5,21
43	22,71	копаен	–	–	–	0,58	0,83	1,40	1,07
44	22,90	*альфа*-кадинол	1,66	2,23	3,52	4,51	6,37	9,48	5,89
45	23,53	акоренон	0,31	0,44	0,63	0,74	1,00	0,35	0,42

Видно, что первые фракции эфирного масла обогащены легколетучими компонентами, и по мере увеличения времени отгонки содержание труднолетучих компонентов возрастает. Так, например, если в 1-й фракции содержание альфа-кадинола было 1,66%, то в 6-й фракции стало 9,48%, *тау*-кадинола было 1,28% – стало 6,91%, альфа-кедрена было менее 0,2% – стало 1,11%.

Таким образом, очевидно, что состав эфирного масла лапки можжевельника сибирского из Эвенкии изменяется с течением времени отгонки, и объективно компонентный состав может быть охарактеризован только после полного выделения всего масла.

Список литературы

1. Алешина Е.Н., Величко Н.А. // Химия растительного сырья. 2004. № 4. С. 35–37.
2. ГОСТ 21769–84.
3. Государственная формакопия XI / ред. Бабаян Э.А., Машковский М.Д., Обоймакова А.Н. и др. М., 1987. 335 с.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ И СТЕБЛЕЙ ЛУКА ПОБЕДНОГО *ALLIUM VICTORIALIS* L.

А.А. Ефремов, И.Д. Зыкова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Allium victorialis L. (колба, сибирская черемша, вороний чеснок, каменный лук, лук победный) – многолетнее луковично-корневищное растение с резким чесночным запахом. Луковицы конически-цилиндрические, с серовато-бурыми сетчато-волокнистыми оболочками, сидят группами на небольшом корневище. Листья крупные, широколанцетные, черешковые, в числе двух-трех. Цветки мелкие, беловато-зеленые, с простым шестилепестным околоцветником. Тычинок шесть, пестик с верхней трехгнездной завязью. Соцветие – шаровидный многоцветковый зонтик. Плод – коробочка. Семена черные, шаровидные. Время цветения: июнь-июль [1–3].

Встречается в лесной зоне Приуралья, Урала, Сибири и Дальнего Востока и в лесном поясе Кавказа. Растет в мшистых пихтовых, еловых и кедровых лесах, реже – в смешанных лесах и на субальпийских лугах.

Лук победный содержит эфирное масло с резким чесночным запахом неизвестного состава, аскорбиновую кислоту, каротин, лизоцим, клетчатку, сапонины, слизи, сахара, растворимые минеральные и безазотистые вещества, воск, фитонциды с выраженным антибиотическим действием, микроэлементы [4].

В народной медицине лук победный издавна используют как противоцинготное, противорахитичное, потогонное, желудочное, противопростудное и противогнилостное средство. Водный настой листьев лука победного пьют при простуде, малярии, истощении, болезнях желудка и кишечника, отсутствии менструаций. Сырое сырье едят при атеросклерозе, плохом зрении, глистах. Спиртовую настойку луковиц и травы рекомендуют при простуде и как втирание при ревматизме. Соком лечили гнойные воспаления ушей. Высоко ценится как раннее витаминное пищевое растение. Мазь, приготовленную на основе эфирного масла черемши, применяют при лечении гнойных ран, трофических язв и пролежней [5].

Имеющиеся литературные данные позволяют заключить, что эфирное масло лука победного является не изученным как по составу, так и по его содержанию в исходном сырье. В связи с этим в данной работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирного масла лука победного, произрастающего в Красноярском крае, которое получали методом перегонки с водяным паром.

Материалы и методы. Исходное сырье собирали в Емельяновском районе Красноярского края, вдали от населенных пунктов, в июне до начала цветения растения.

Эфирное масло получали методом гидродистилляции с насыщенным водяным паром с использованием цельнометаллической установки объемом 12 л и стеклянной насадки Клевенджера. Сырье помещалось на металлическую сетку в перегонном кубе, под сеткой которого находилась вода. Процесс гидродистилляции осуществляли не менее 16 ч. В течение этого времени происходило практически полное выделение эфирного масла.

Хромато-масс-спектрометрию осуществляли на хроматографе Agilent Technologies 7890 A с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 C в качестве детектора. Колонка – кварцевая HP-5 сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 °С, температура источника ионов 173 °С, газ-носитель – гелий – 1 мл/мин. Температура колонки: 50 °С (3 мин), 50–270 °С (со скоростью 6 °С/мин), изотермический режим при 270 °С в течение 10 мин.

Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификация отдельных компонентов на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием библиотеки масс-спектров [6–7].

Результаты и их обсуждение. В результате выполненной работы было получено эфирное масло из листьев и стеблей черемши, которое представляет собой маслянистую жидкость темно-синего цвета. Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что эфирное масло из листьев и стеблей черемши содержит 70 индивидуальных веществ, основные из которых представлены в таблицах 1 и 2.

Как видно из полученных данных, основными компонентами эфирного масла листьев черемши являются: с содержанием более 5% – 6 веществ, с содержанием от 1 до 5% – 12 веществ, с содержанием от 0,5 до 1% – 10 веществ. Основными среди них являются: 1,4-*цис*-1,7-акоренон (24,19%), элемол (13,53%), β-селинен 9,01%), γ-гарьюнен (6,97%), τ-кадинол (5,01%). При сравнении компонентных составов эфирных масел из листьев и стеблей черемши видно, что последнее отличается повышенным содержанием сернистых соединений, нералидола и лиденоксида и отсутствием α-селинена, аромадендреноксида, циклооктасульфура.

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла листьев черемши по данным хромато-масс-спектрометрии

№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
1	6,30	метил-2-пропенил дисульфид	0,09	20	22,24	α-селинен	0,97
2	7,55	диметилтрисульфид	0,16	21	22,44	β-селинен	9,01
3	10,21	ди-2-пропенил дисульфид	0,22	22	22,62	τ-кадинол	5,01
4	13,55	диметилтетрасульфид	0,17	23	22,72	спиро[4.5]декан-7-он	2,77
5	15,30	сабенилацетат	0,66	24	22,82	β-эвдесмол	2,73
6	15,49	ди-2-пропенилтрисульфид	0,50	25	22,88	γ-гарьюнен	6,97
7	16,57	α-терпенилацетат	0,22	26	22,96	леденоксид	0,85
8	16,94	1,2-дитиолан	0,23	27	23,19	пиперитоноксид	6,34
9	17,29	???	0,63	28	23,60	1,4-*цис*-1,7-*цис*-акоренон	24,19
10	19,90	α-фарнезен	0,42	29	23,67	1,4-ментаноазулен-7-ол	0,82
11	20,10	шобунон	0,98	30	23,78	4,5-дегидро-изолонгифолен	1,54
12	20,43	α-кедрен оксид	3,45	31	24,04	*транс*-α-бизаболен эпоксид	1,20
13	20,69	α-калакорен	0,26	32	24,15	???	0,93
14	20,84	элемол	13,53	33	24,27	хамазулен	1,35
15	21,01	неролидол	1,10	34	24,52	*цис*-α-бизаболен эпоксид	1,07
16	21,40	спатуленол	1,67	35	25,33	изолонгифолен-5-он	0,79
17	21,53	кариофилленоксид	0,97	36	29,31	циклооктасульфур	1,17
18	21,90	α-кедрол	1,97	37	30,38	фитол	0,40
19	21,96	аромадендреноксид	4,68				

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла стеблей черемши по данным хромато-масс-спектрометрии

№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
1	10,21	ди-2-пропенил дисульфид	0,28	17	22,44	β-селинен	9,70
2	13,55	диметилтетрасульфид	0,53	18	22,61	τ-кадинол	4,69
3	15,30	сабенилацетат	0,47	19	22,72	спиро[4.5]декан-7-он	3,01
4	15,50	ди-2-пропенилтрисульфид	1,55	20	22,81	β-эвдесмол	2,21
5	16,57	α-терпенилацетат	0,14	21	22,88	γ-гарьюнен	6,61
6	17,30	???	1,53	22	22,96	леденоксид	5,14
7	19,90	α-фарнезен	0,56	23	23,19	пиперитоноксид	5,32
8	20,10	шобунон	0,87	24	23,57	1,4-*цис*-1,7-*цис*-акоренон	26,11
9	20,43	α-кедрен оксид	3,94	25	22,44	β-селинен	9,70
10	20,62	ди-2-пропенилтетрасульфид	1,37	26	23,77	4,5-дегидро-изолонгифолен	1,28
11	20,69	α-калакорен	1,37	27	24,04	*транс*-α-бизаболен эпоксид	0,65
12	20,82	элемол	12,20	28	24,15	???	0,58
13	21,01	неролидол	0,39	29	24,26	хамазулен	1,32
14	21,40	спатуленол	1,50	30	24,52	*цис*-α-бизаболен эпоксид	0,73
15	21,53	Δ-гарьюнен	0,62	31	25,33	изолонгифолен-5-он	0,58
16	21,90	α-кедрол	1,92	32	23,77	4,5-дегидро-изолонгифолен	1,28

Таким образом, эфирное масла лука победного так же, как и лука репчатого и чеснока посевного [6], содержит наряду с терпеновыми углеводородами серусодержащие соединения ациклического и циклического строения в количествах 2,54 и 3,73% соответственно в случае масла из листьев и стеблей черемши.

Список литературы

1. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М.. 1992. 477 с.
2. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск, 1991.
3. Машанов В.И., Покровский А.А. Пряно-ароматические растения. М., 1991 .
4. Волынский Б.Р., Бендер К.И. и др. Растения в медицине. Саратов, 1989. 517 с.
5. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
6. Байгаров Д.С., Нефедова А.В., Кисилева Т.Л., Устынюк Л.А. Сравнительное исследование эфирных масел лука и чеснока методами тонкослойной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии // Традиционная медицина. 2008. №2 (13), С. 37–43.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ЛАПКИ ХВОЙНЫХ ИЗ ЭВЕНКИИ СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

А.А. Ефремов, К.Б. Оффан, А.Н. Нарчуганов, Е.П. Федянина

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

При разработке современных технологий извлечения биологически активных веществ из древесной зелени наиболее важными вопросами являются следующие:

– условия проведения процесса (температура, электрофизические параметры процесса, последовательность проведения определенных операций, выбор экстрагента);

– продолжительность процесса;

– гидромодуль процесса – соотношение сырье : экстрагент.

При выборе экстрагента всегда руководствуются тем, что экстрагент должен быть доступен и извлекать как можно большее количество биологически активных веществ. Таким экстрагентом является этанол, так как он хорошо извлекает такие биологически активные вещества древесной зелени, как эфирные масла, хлорофилл, каротиноиды, витамины, дубильные вещества и некоторые другие [1–3].

При выборе условий проведения процесса мы исходили из того, что максимальное количество вышеуказанных биологически активных веществ извлекается из древесной зелени при низких температурах процесса – не выше 20–50 °С (так как выше 50 °С происходит разложение витаминов, хлорофилла, каротиноидов, наблюдается улетучивание эфирного масла в случае открытых систем).

В таком случае нами выбран вариант экстракционного извлечения суммы биологически активных веществ из древесной зелени этанолом с ультразвуковой обработкой.

При проведении такой экстракции из лапки пихты сибирской из Эвенкии в ультразвуковой ванне с вариацией гидромодуля и продолжительности процесса установлено, что время максимального извлечения суммы биологически активных веществ (БАВ) составляет не более 60 мин (рис. 1). Причем вариации гидромодуля 1 : 10, 1 : 20 и 1 : 30 показали, что при гидромодуле 1 : 10 извлекается несколько меньшее количество БАВ, чем при 1 : 20. Это мы объясняем тем, что при гидромодуле 1 : 10 не все сырье равномерно покрывается экстрагентом, и в силу этого неравномерная пропитка сырья приводит к несколько заниженным результатам. При гидромодуле 1 : 20 все сырье полностью покрывается экстрагентом, за счет чего извлекается несколько большее количество экстрактивных веществ – до 24,56%. Дальнейшее повышение гидромодуля до 1 : 30 не приводит к увеличению извлекаемых экстрактивных веществ, поэтому его использование не рационально.

В случае древесной зелени можжевельника сибирского наблюдается аналогичная зависимость суммы экстрактивных веществ в зависимости от гидромодуля и продолжительности процесса (рис. 2), и максимальное количество экстрактивных веществ составляет 24,11%.

Таким образом показано, что этиловый спирт при температурах не выше 50 °С способен извлекать из древесной зелени пихты сибирской и можжевельника сибирского Эвенкии при гидромодуле 1 : 20 практически до 25% БАВ.

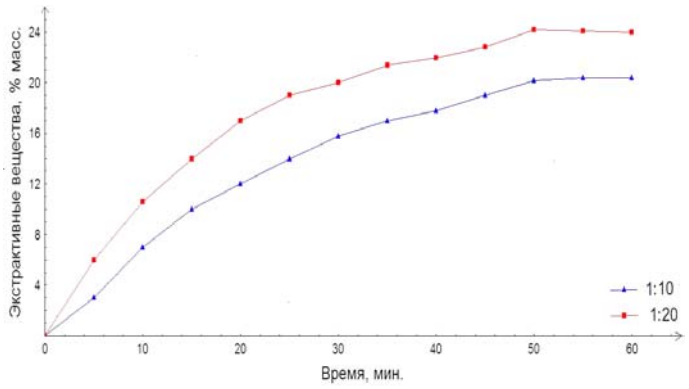


Рис. 1. Динамика извлечения экстрактивных веществ этиловым спиртом пихты сибирской из Эвенкии в зависимости от гидромодуля процесса

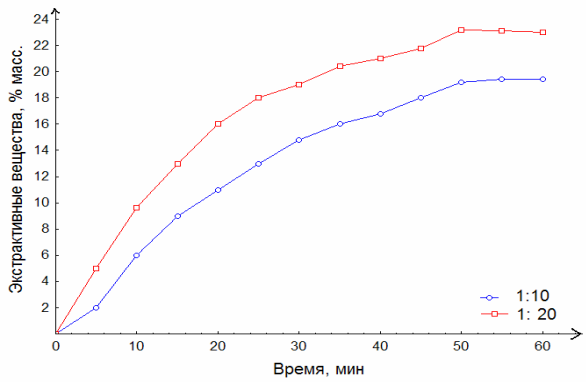


Рис. 2. Динамика извлечения экстрактивных веществ этиловым спиртом можжевельника сибирского из Эвенкии в зависимости от гидромодуля процесса

Таблица 1. Основные классы спирторастворимых веществ древесной зелени пихты и можжевельника из Эвенкии

Исследуемое сырье	Полоса поглощения, нм	Предполагаемое отнесение к определенному класса соединений [8]
Лапка пихты сибирской	666	хлорофилл «а»
	610	хлорофилл «б»
	564	антоцианы
	538	антоцианы
	470	ауроны
Лапка можжевельника сибирского	666	хлорофилл «а»
	614	хлорофилл «б»
	536	антоцианы
	470	ауроны

Для установления природы БАВ, извлекаемых из древесной зелени пихты и можжевельника, исследовали электронные спектры поглощения полученных экстрактов в ультрафиолетовой и видимой области спектра, а также отдельно определяли в экстрактах содержание дубильных веществ, витамина С, РР с использованием известных химических методов анализа растительного сырья [3–5]. На основании данных таблицы 1 можно утверждать, что действительно в спиртовых экстрактах имеются хлорофилл «а» и «б», каротиноиды, эфирные масла, дубильные вещества и некоторые другие.

Количественный химический и биохимический анализ экстрактов древесной зелени пихты сибирской и можжевельника сибирского из Эвенкии, проведенный нами согласно [3–7], представлен в таблице 2.

Таким образом, из полученных результатов видно, что спиртовой экстракт древесной зелени пихты и можжевельника из Эвенкии представляет собой раствор с содержанием БАВ до 25%, причем среди них действительно присутствуют эфирное масло, хлорофилл, каротиноиды, дубильные вещества, витамины и другие.

Содержание эфирного масла в составе экстракта составляет 3,4 и 2,0% в случае пихтовой зелени и зелени можжевельника. Содержание нелетучих в случае пихтовой зелени – 19,86%, в случае можжевеловой зелени – 18,54%

Таким образом, эти показатели могут являться определяющими для идентификации и подтверждения подлинности полученных спиртовых экстрактов пихтовой и можжевеловой зелени из Эвенкии.

Для идентификации отдельных компонентов, входящих в состав экстракционного эфирного масла пихты и можжевельника из Эвенкии, нами методом хромато-масс-спектрометрии исследован количественный состав полученных масел.

В таблице 3 представлен компонентный состав экстракционного эфирного масла древесной зелени пихты сибирской из Эвенкии, а в таблице 4 – древесной зелени можжевельника сибирского из Эвенкии.

Как видно из полученных данных, экстракционное эфирное масло древесной зелени пихты из Эвенкии содержит 24 основных компонента, концентрация которых составляет более 0,2% от цельного масла. В случае экстракционного эфирного масла древесной зелени можжевельника в нем присутствует 17 основных компонентов.

Как видно из полученных данных, экстракционное эфирное масло пихтовой зелени содержит следующие основные компоненты: борнилацетат – 25,18%, бизаболен – 13,81%, камфен – 13,34%, борнеол – 8,86%.

Эти компоненты, на наш взгляд, могут являться определяющими для подтверждения подлинности спиртовых экстрактов пихтовой зелени и их можно включить в ТУ на готовый продукт из пихтовой зелени.

В случае экстракционного эфирного масла можжевеловой зелени основными компонентами являются: бурбонанол – 28,88%, *альфа*-пинен – 21,41%, *альфа*-санталол – 19,25%.

Эти компоненты заметно отличают можжевеловое эфирное масло от других, и их количественное содержание может быть включено в ТУ на готовый продукт экстракции спиртом древесной зелени можжевельника из Эвенкии.

Таблица 2. Содержание некоторых БАВ в спиртовом экстракте древесной зелени пихты и можжевельника из Эвенкии (мг/кг)

Компоненты	Содержание в древесной зелени пихты	Содержание в древесной зелени можжевельника
Каротиноиды	следы	следы
Экстрактивные вещества, извлекаемые этанолом	25,56%	24,11%
Аскорбиновая к-та (витамин С)	1380	1245
Витамин РР	34	25
Хлорофилл «а»	255,8	136,5
Хлорофилл «б»	83,8	42,9
Стерины	25	23
Жиры	0,78%	0,56%
Углеводы	6,91%	9,00%
Сахара	0,45%	0,37%
Эфирное масло	3,4%	2,0%
Дубильные вещества	6,33%	5,26%
Фенольные соединения (в пересчете на рутин)	6,18%	5,34%
ИТОГО:	25,0%	23,88%

Таблица 3. Компонентный состав экстракционного эфирного масла древесной зелени пихты изЭвенкии

№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
1	5,63	сантен	2,51	13	15,24	борнилацетат	25,18
2	6,45	трициклен	1,18	14	17,90	1,4-метаноазулен	0,36
3	6,73	*альфа*-пинен	4,33	15	18,18	*транс*-кариофиллен	1,06
4	7,10	камфен	13,34	16	18,90	*альфа*-гумулен	0,74
5	7,73	*бета*-пинен	0,81	17	19,51	*альфа*-лонгифолен	0,21
6	8,05	*бета*-мирцен	0,72	18	19,75	*алло*-оцимен	4,61
7	8,54	*дельта*-3-карен	3,85	19	19,95	*бета*-бизаболен	1,35
8	9,00	*бета*-фелландрен	5,45	20	20,11	*цис-гамма*-бизаболен	0,43
9	10,45	*альфа*-терпинолен	0,54	21	20,42	*транс-гамма*-бизаболен	0,69
10	11,00	мальтол	4,16	22	21,00	фарнезол	0,42
11	11,86	камфора	0,417	23	23,39	*бета*-бизаболен	13,81
12	12,42	борнеол	8,86	24	29,67	*эпи-13-маноол*	3,51

Таблица 4. Компонентный состав экстракционного эфирного масла древесной зелени можжевельника из Эвенкии

№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
1	6,73	*альфа*-пинен	21,41	10	19,96	*бета*-элемен	2,52
2	7,73	*бета*-пинен	1,18	11	20,28	*дельта*-кадинен	1,00
3	8,05	*бета*-мирцен	1,19	12	20,79	элемол	3,76
4	9,00	*бета*-фелландрен	3,24	13	21,00	гермакрен В	4,14
5	15,24	борнилацетат	1,10	14	21,36	*ендо*-бурбонанол	28,88
6	16,58	*альфа*-терпиненилацетат	2,54	15	23,37	*альфа*-бизаболол	1,60
7	17,54	*бета*-элемен	1,96	16	32,91	санталол	3,72
8	18,89	*альфа*-гумулен	1,07	17	37,14	*альфа*-санталол	19,25
9	19,45	гермакрен-Д	1,45				

Список литературы

1. Репях С.М., Чупрова Н.А., Барабаш Н.Д. Экстрактивные вещества древесной зелени // Химия древесины. 1983. №4. С. 62–65.
2. Репях С.М., Чупрова Н.А., Величко Н.А. Состав древесной зелени хвойных // Химия древесины. 1982. №3. С. 92–95.
3. Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П., Павенко Т.А. Количественный химический анализ растительного сырья. М., 1976. 72 с.
4. ГОСТ 24027.0-80 – ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. М., 1980, 30 с.
5. Сур С.В. Методы выделения, идентификации и определения терпеновых соединений // Химико-фармацевтический журнал. 1990. Т. 24, №5. С. 42–50.
6. Государственная формакопия XI / Ред. Бабаян Э.А., Машковский М.Д., Обоймакова А.Н. и др. М., 1987. 335 с.
7. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАПКИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ИЗ ЭВЕНКИИ

А.А. Ефремов, С.В. Голубев, И.Д. Зыкова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Ресурсы древесных растений можно разделить на непосредственно ствол дерева (древесина), пни, сучья и ветки, древесная зелень, шишки. До последнего времени в лесной промышленности признавали ценными только ствол дерева, а хвою, мелкие побеги и сучья считали отходами производства. В то же время известно, что именно в этих частях древесной растительности под действием солнечного света образуются многочисленные биологически активные соединения. Часть этих веществ расходуется на синтез основных элементов, таких как клетчатка и лигнин, другая регулирует жизненные процессы самого организма, выполняет защитные функции и откладывается про запас [1, 2].

К наиболее важному классу биологически активных веществ древесной зелени относятся эфирные масла. Эфирные масла – сложная смесь терпеновых углеводородов и их производных, продуцируемых в условиях жизнедеятельности самого растения [3, 4].

При изучении древесной зелени наибольшее количество работ посвящено изменчивости компонентного состава [5–10]. Было изучено влияние условий роста и развития деревьев на выход и состав масла. В качестве

объектов исследования взята древесная зелень сосны, кедра, пихты, ели и лиственницы – основных хвойных лесообразующих пород Красноярского края.

Однако состав эфирных масел хвойных пород, имеющийся в настоящее время в литературе, далеко не полный. В этой связи в данной работе исследован состав эфирного масла хвои пихты сибирской, произрастающей в Шарыповском районе Красноярского края и Эвенкии, изучена динамика отгонки масла и компонентный состав отдельных фракций, выделяющихся в разный временной интервал.

Исходное сырье собирали в сентябре с 35 деревьев, проба усреднялась, высушивалась в тени при 20–25 °С. Эфирное масло получали методом гидродистиляции, исходя из навески воздушно-сухого сырья 1,0–1,5 кг, влажность и зольность исходного сырья определяли согласно ГОСТ 24027.0-80 [11]. Полученное эфирное масло количественно собирали в процессе отгонки, взвешивали и тем самым определяли его выход.

Состав эфирного масла определяли на хроматографе Hewlett-Packard 5890/11c квадрупольным масс-спектрометром HP MSD 5971 в качестве детектора с использованием колонки длиной 30 м с фазой 5% дифенил-95% диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 50 °С в течение 3 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 6 °С/мин до 250 °С с выдержкой при конечной температуре 30 мин. Температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры – 170 °С, энергия ионизации – 70 эВ. Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификация отдельных компонентов проводили сравнением времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений.

Результаты и их обсуждение. Процесс выделения эфирного масла пихты сибирской занимает достаточно продолжительное время, и количественно все масло отгоняется в течение не менее 17–20 ч (табл. 1).

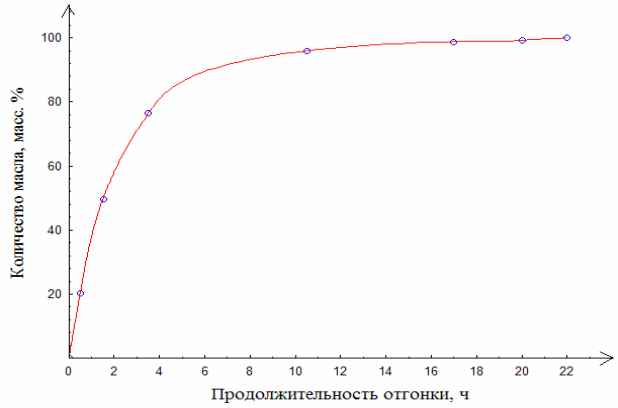
Графически полученные данные по динамике отгонки представлены на рисунке.

Полученные данные свидетельствуют о том, что компонентный состав эфирного масла изменяется, по-видимому, в процессе отгонки, так как изменяется показатель преломления получаемых фракций.

Содержание отдельных компонентов в эфирном масле лапки пихты сибирской из Эвенкии приведено в таблице 2.

Таблица 1. Данные по динамике отгонки эфирного масла лапки пихты сибирской из Эвенкии

№ фракции	Время отгонки, ч	Количество выделенного масла, г	Количество масла в % от от общего содержания	Показатель преломления
1	0,5	6,06	20,3	1,4687
2	1,0	8,64	29,0	1,4695
3	2,0	7,96	26,7	1,4715
4	7,0	5,84	19,6	1,4700
5	6,5	1,22	4,1	1,4770
6	3,0	0,1	0,3	1,4770
Сумма	20,0	29,82	100,0	1,4710



Динамика отгонки эфирного масла лапки пихты сибирской из Эвенкии

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла лапки пихты сибирской из Эвенкии (столбец 1) и Шарыповского района (столбец 2).

№ п/п	Время удерж., мин.	Компоненты	Содержание, % масс. от цельного масла		№ п/п	Время удерж., мин.	Компоненты	Содержание, % масс. от цельного масла	
			1	2				1	2
1	5,63	сантен	5,03	2,68	14	17,90	1,4-метаноазулен	0,36	0,26
2	6,45	трициклен	2,63	2,89	15	18,18	*транс*-кариофиллен	1,77	2,64
3	6,73	*альфа*-пинен	7,40	8,68	16	18,81	туйопсен	0,20	–
4	7,10	камфен	14,31	14,46	17	18,90	*альфа*-гумулен	1,06	1,79
5	7,73	*бета*-пинен	2,12	3,03	18	19,51	*альфа*-лонгифолен	0,21	1,79
6	8,05	*бета*-мирцен	0,71	1,30	19	19,75	*алло*-оцимен	0,16	0,47
7	8,54	*дельта*-3-карен	6,91	10,11	20	19,95	*бета*-бизаболен	1,39	0,47
8	9,00	*бета*-фелландрен	7,21	10,47	21	20,11	*цис-гамма*-бизаболен	0,25	–
9	10,45	*альфа*-терпинолен	1,11	2,34	22	20,28	*дельта*-кадинен	0,17	–
10	11,86	камфора	4,40	–	23	20,42	*транс-гамма*-бизаболен	0,49	0,17
11	12,42	борнеол	15,59	2,39	24	21,00	фарнезол	0,23	–
12	15,24	борнилацетат	20,84	32,41	25	22,19	*гамма*-селинен	0,23	0,21
13	17,27	нерилацетат	0,17	0,89	26	23,39	*бета*-бизаболен	2,66	1,23

Здесь же приведен компонентный состав эфирного масла пихты сибирской из Шарыповского района Красноярского края. Видно, что компонентный состав заметно отличается. Основные отличия касаются содержания камфоры, борнеола и борнилацетата. Так в масла из Эвенкии содержится значительное количество камфоры, которая отсутствует в масле из Шарыповского района, зато содержание борнилацетата существенно меньше, что может являться результатом влияния природно-климатических условий произрастания этих растений на синтез и накопление компонентов эфирного масла.

Список литературы

1. Суходолов А.П. Лесные ресурсы Сибирского федерального округа: эффективность использования // Ресурсы регионов России. 2001. № 5.
2. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М., 1984. 120 с.
3. Войткевич С.А., Хейфиц Л.А. От древних благовоний к современным парфюмерии и косметике. М., 1997. 215 с.
4. Лоулес Д. Энциклопедия ароматических масел. М., 2000. 287 с.
5. Лир Х., Польстер Г., Фидлер Г.И. Физиология древесных растений. М., 1974. 422 с.
6. Мамаев С.А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М., 1972. 284 с.
7. Пигулевский Г.В. Образование и превращение эфирных масел и смол у хвойных. Л., 1939. 107 с.
8. Чуркин С.П. Изучение состава эфирного масла сосны обыкновенной // Экстрактивные вещества древесных пород Сибири. Красноярск, 1972. С. 42–47.
9. Кисловская Т.П. Биологически активные вещества культур сосны и ели среднего Урала // Лесные биологические вещества: мат. межд. семинара. Хабаровск, 2001. С. 296–297.
10. Колесникова Р.Д., Тагильцев Ю.Г. Особенности химического состава и физико-химических характеристик хвойных эфирных масел разных стран мира // Лесные биологические вещества: мат. межд. семинара. Хабаровск, 2001. С. 202–207.
11. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛЕПЕСТКОВ РОЗ

А.А. Ефремов, И.Д. Зыкова, Е.П. Федянина, Е.Г. Терещенко

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

История культуры роз уходит в глубь веков. Возникла она в странах азиатского континента, получив наибольшее развитие в Южной, Юго-Западной и Малой Азии. Несколько позже, но еще за много веков до нашей эры, розы проникли в среднеземноморские страны – в Древнюю Грецию, Македонию, Египет и, наконец, в Римскую империю, в которой пользовались особой популярностью и получили в период расцвета Древнего Рима очень широкое распространение. Розы были непременным спутником всех торжеств и праздников древних римлян. С падением Римской империи затухает и культура роз на Европейском континенте [1].

В нашу эру в период проникновения в Юго-Западную Европу арабской культуры садовые розы широко культивируются в Сицилии, Испании, а в начале XIII в. – во Франции, Южной Германии и, наконец, Голландии, Англии и других странах Западной Европы.

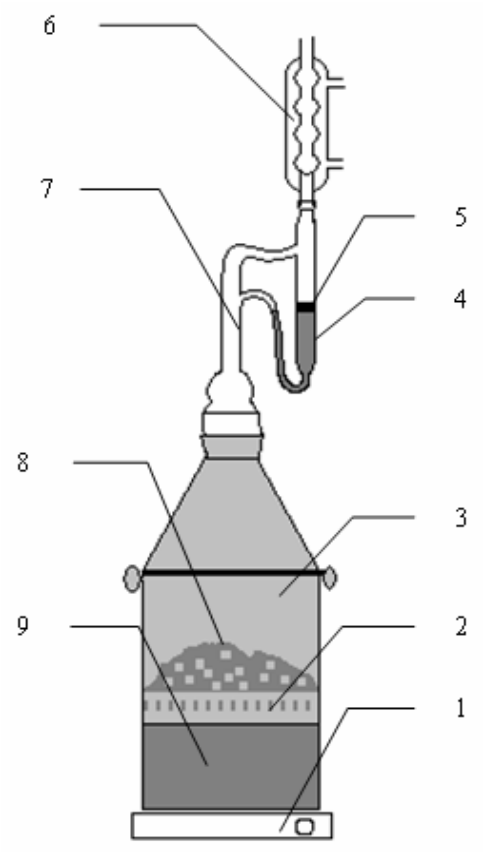
Культура диких роз, в частности обыкновенного шиповника (*Rosa canina* L.), была распространена и в городах Древней Руси – Киеве, Москве и других, зародившись здесь примерно в XII–XIII вв.

Культурные сорта садовых роз завезены в Россию в конце XVII – начале XVIII в. из стран Западной Европы. Не исключена возможность проникновения к нам садовых роз субтропического происхождения через Крым и Кавказ, народы которых соприкасались с культурой азиатских и среднеземноморских стран.

Селекционирование роз применялось одновременно с введением в культуру дикорастущих шиповников. У древнего историка Геродота, жившего в IV в. до н.э., мы встречаем описание махровых роз, разводимых в садах Македонии. В трудах Теофраста («Исследования о растениях»), одного из первых ботаников древности (III в. до н.э.), дано описание не только способов разведения роз, но и различий в формах дикорастущих и садовых.

Наибольшего расцвета селекционная работа с розами достигла в XIX и XX столетиях, когда появилось огромное число новых сортов роз, и в настоящее время известно до 20 тысяч названий роз. В современных коллекциях культивируется более 6 тысяч сортов. Наиболее интересные из них относятся к 11 культигенам (садовым группам), которые нашли наиболее широкое распространение в современном мире. Это нуазетовые розы, бурбонские розы, чайные, ремонтантные, чайно-гибридные, пернецианские, полиантовые, гибридно-полиантовые розы, розы «Флорибунда», гибриды розы Вихура и гибриды морщинистолистной розы.

Многообразие сортов и различные места произрастания оказывают определяющее влияние на внешний вид и наличие индивидуальных компонентов биохимических веществ, определяющих цветовую гамму и запах тех или иных роз. В этой связи представляет интерес исследовать компонентный состав эфирного масла различных сортов роз, культивируемых в садовых группах Сибирского региона.



Цельнометаллическая установка по получению эфирного масла в условиях перегонки с водяным паром с насадкой Клевенджера: 1 – электроплитка; 2– решетка; 3 – перегонный куб с сырьем; 4, 9 – вода; 5 – эфирное масло; 6 – обратный холодильник; 7 – насадка Клевенджера; 8 – исследуемое сырье

Компонентный состав эфирного масла лепестков розы

№ п/п	Время уд. мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
1	9,51	*цис*-метил-изоэвгенол	2,24
2	9,92	циклогексанон	1,47
3	10,23	8-*альфа*-диметил-1,4-нафталиндион	8,39
4	10,35	калакорен	1,46
5	10,36	2-*бетта*-пинен	1,39
6	10,47	*цис*-*бетта*-азарон	0,96
7	10,52	*альфа*-калакорен	0,85
8	10,66	спатуленол	5,35
9	10,72	аромадендрен	0,84
10	10,84	азарон	8,54
11	10,89	дегидрокси-изокаламендиол	7,53
12	11,08	1,4-метаноазулен-9-он	10,30
13	11,46	спиро[4.5]дек-8-ен-7-ол	5,25
14	11,54	1,4-*транс*-1,7-*транс*-акоренон	36,46
15	11,63	1(2H)-нафталенон	5,46
16	11,84	хамазулен	0,77
17	12,28	оксо-циклоизолонгифолен	1,08

В данной работе с использованием метода хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирного масла лепестков роз сорта «Сандра», полученного в условиях перегонки с водяным паром.

Методика эксперимента. Лепестки роз сорта Сандра, выращенные в теплицах Красноярска, загружали в количестве 800–1000 г помещали в перегонный цельнометаллический аппарат, снабженный насадкой Клевенджера (рис.). Полученное масло количественно собирали в насадке Клевенджера, после полного разделения методом отстаивания, затем взвешивали для определения его выхода, плотности и показателя преломления согласно [2].

Химический состав эфирных масел исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе «Agilent Tecnologies7890A» с селективным масс-спектрометром (5975 inert MSD/DS Std Turbo EJ) в качестве детектора. Применяли 30 м кварцевую колонку HP-5MS (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1 мл/мин, без деления потока. В хроматограф вводили 1 мкл гексанового раствора эфирного масла. Температура испарителя 280 °С. Температура колонки: 2 мин при 60 °С с дальнейшим повышением до 280 °С. со скоростью 5 °С/мин. Температура интерфейса МСД 270 °С. Ионизация электронным ударом с энергией электронов – 70 эВ. Режим работы МСД – полное сканирование ионов от 45 до 450 атомных масс.

Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили, сравнивая времена удерживания и полные масс-спектры с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley 275 (банк данных на 275000 соединений) [3, 4].

Результаты и их обсуждение. Экспериментально установлено, что количественно эфирное масло лепестков роз отгоняется в условиях перегонки с водяным паром в течение 15–16 ч. Практический выход эфирного масла лепестков розы составил 0,06% от абсолютно сухой навески.

Учитывая тот факт, что плотность и показатель преломления являются основными физико-химическими показателями для эфирных масел, представляло интерес определить их и в данном случае. Установлено, что плотность эфирного масла лепестков розы – 0,8488 г/см^3, показатель преломления – 1,4967.

Компонентный состав полученного эфирного масла, полученный с использованием хромато-масс-спектрометрии, представлен в таблице 1.

Таким образом, на основании данных хромато-масс-спектрометрии установлено, что основными компонентами эфирного масла лепестков розы являются: акоренон (36,46%), 1,4-метаноазулен-9-он (10,30%), 8-*альфа*-диметил-1,4-нафталиндион (8,39%), азарон (8,54%) и некоторые другие.

Выводы. 1) Методом перегонки с водяным паром получено эфирное масло лепестков розы, произрастающей в тепличных условия в черте города Красноярска. Установлено, что эфирное масло количественно отгоняется в течение 15–16 ч; выход эфирного масла составил 0,06%. 2) Определены основные физико-химические характеристики эфирного масла лепестков розы, такие как плотность и показатель преломления, которые равны 0,848 г/см^3 и 1,4534 соответственно. 3) Методом ХМС определен качественный и количественный состав эфирного масла лепестков розы.

Список литературы

1. Бибикова В.Ф., Боборенко Е.З., Вакула В.С. и др. Деревья и кустарники, розы и сирень. Минск, 1968. 383 с.
2. Государственная формакопия XI / Ред. Бабаян Э.А., Машковский М.Д., Обоймакова А.Н. и др. М., 1987. 335 с.
3. McLafferty F.W., Stauffer D.B. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience. 1989. 563 p.
4. McLafferty F.W., Stauffer D.B. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royal Society of Chemistry: University of Notinham, Third Edition. 1983. 256 p.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИТРОМБОТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОРИГИНАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА

Я.А. Костыро

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: vykos@bk.ru

Сердечно-сосудистые заболевания, приводящие к тромбозу, являются наиболее частой причиной смертности в индустриально развитых странах. В основе развития предтромботических состояний лежит атеросклеротическое повреждение кровеносных сосудов, к которому приводят нарушения системы гемостаза, ухудшение реологических свойств крови, нарушения липидного обмена в организме. Для профилактики и лечения тромбозов в современной медицинской практике используются лекарственные средства, относящиеся к различным фармакологическим группам, но до сих пор поиск новых эффективных антитромботических препаратов является перспективным.

К классу потенциальных антитромботических соединений относятся гепариноиды – природные, синтетические и полусинтетические вещества, действующие подобно гепарину, но отличающиеся от него по химической структуре, молекулярной массе и некоторым фармакологическим свойствам. Изучение их фармакологической активности весьма активно ведется во всем мире. На фармацевтическом рынке России этот класс интереснейших биологически активных веществ представлен только препаратом «Сулодексид» (Vessel Due F, Alfa-Wassermann S.p.A., Italy: капсулы 250 ЛЕ, раствор для инъекции 600 ЛЕ/2 мл), являющимся лекарственным средством импортного производства, что объясняет его высокую рыночную стоимость. В современной медицине он применяется как антикоагулянт прямого действия с антитромботическим эффектом – для профилактики и лечения ангиопатий различной локализации.

В лаборатории природных синтонов и лигандов Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН впервые методом направленного синтеза с целью создания нового представителя класса полусинтетических гепариноидов разработана оригинальная наноструктурированная фармакологически активная субстанция, представляющая собой сульфатированный арабиногалактан в виде калиевой соли (AGSK). При изучении его фармакокинетики при различных путях введения была рассчитана величина относительной биологической доступности при пероральном применении, которая составила 54,38%. Это достаточно высокий показатель, свидетельствующий об устойчивости исследуемой субстанции в желудочно-кишечном тракте и дающий возможность разработки на ее основе пероральной лекарственной формы.

Совместно с сотрудниками кафедры фармацевтической технологии АГМУ (Барнаул) докт. фарм. наук, профессором В.Ф. Турецковой и канд. фарм. наук Н.В. Сухотериной, а также докт. фарм. наук, профессором Г.Н. Ковальской (кафедра фармации ИГИУВ, Иркутск) была разработана таблетированная лекарственная форма для перорального применения «AGSK таблетки 500 мг».

Целью представленной работы явилось изучение антитромботической активности разработанной лекарственной формы сульфатированного арабиногалактана для перорального применения.

Эксперимент проведен на 24 белых нелинейных крысах-самцах массой 180–250 г, содержащихся в условиях модели гиперлипидемии, индуцированной применением атерогенной (ГХС) диеты. Исследуемый препарат «AGSK таблетки 500 мг» вводили перорально в течение 7 дней на фоне применения ГХС-диеты в пересчете на дозу действующего вещества 90 мг/кг. Животным контрольной группы вводили эквивалентное количество вспомогательных веществ, входящих в таблетки. В качестве препарата сравнения использовали капсулы препарата «Сулодексид» (Vessel Due F, капсулы 250 ЛЕ, Alfa-Wassermann S.p.A., Italy) в дозе 108 ЛЕ/кг.

Тромбоцитарный гемостаз оценивали по общему количеству эритроцитов (Er) и тромбоцитов (Tr), используя унифицированный метод Фонио путем их подсчета в мазках крови, а также по времени и выраженности развития агрегации тромбоцитов при смешивании на стекле богатой тромбоцитами плазмы с универсальным индуктором агрегации (агрескрин-тест).

Все экспериментальные данные исследований были статистически обработаны ($P \geq 95\%$) с использованием непараметрического метода (критерий Манна-Уитни), приведенного в пакете *STATISTICA 6.0*.

Как известно, гиперлипидемические состояния сопровождаются нарушением системы гемостаза крови, что приводит к тромбообразованию. На модели экспериментальной гиперлипидемии, индуцированной применением атерогенной диеты у крыс, была изучена антитромботическая активность таблетированной лекарственной формы AGSK субстанции в сравнении с препаратом «Сулодексид». Результаты исследования представлены в таблице.

Влияние таблеток AGSK на коагулометрические показатели крови крыс при развитии экспериментальной гиперлипидемии, индуцированной применением атерогенной диеты

Группа животных	Показатели тромбоцитарного гемостаза		
	Er·10^{12}/л	Tr·10^{9}/л	Агрескрин-тест, с
Интактные животные, $n = 6$	3,50 ± 0,56	168,67 ± 64,16	15,83 ± 1,68
ГХС-диета, $n = 6$	3,37 ± 0,47	260,50 ± 62,93**	20,50 ± 2,91*
ГХС-диета + таблетки AGSK, $n = 6$	3,12 ± 0,62	219,33 ± 41,36	29,00 ± 12,82
ГХС-диета + капсулы «Сулодексид», $n = 6$	3,40 ± 0,46	180,83 ± 45,40**	38,17 ± 14,86**

Примечание – * $p \leq 0,01$; ** $p \leq 0,05$; сравнения даны: второй группы с первой, остальных групп со второй

Достоверное увеличение времени агрегации тромбоцитов под воздействием универсального индуктора агрегации (агрескрин-тест) у животных модельной группы №2 на 29,5% ($p \geq 0,01$) по сравнению с контролем (интактные животные), сопровождается также и достоверным увеличением общего количества тромбоцитов на 54,4% ($p \geq 0,05$), что свидетельствует о риске развития предтромботического состояния, сопровождающегося дисфункцией тромбоцитов.

Обе исследуемые пероральные формы: «AGSK таблетки 500 мг» и капсулы препарата «Сулодексид» оказывают антиагрегатное действие: удлиняется время развития агрегации тромбоцитов на 83,2 и 141,1% по сравнению с контролем (интактные животные) соответственно. При этом наблюдается снижение уровня тромбоцитов на 15,9% («AGSK таблетки 500 мг») и на 30,6% (капсулы препарата «Сулодексид») по сравнению с уровнем тромбоцитов в гиперлипидемической крови животных модельной группы №2.

Таким образом, в результате проведенного эксперимента выявлена выраженная антитромботическая активность препарата «AGSK таблетки 500 мг» при пероральном применения, сопоставимая с официнальным лекарственным препаратом класса гепариноидов «Сулодексид». В связи с чем таблетированная лекарственная форма оригинальной наноструктурированной субстанции AGSK после дополнительных доклинических и клинических испытаний способна пополнить арсенал антитромботических средств для перорального применения отечественного производства и стать достойной альтернативой дорогостоящему импортному лекарственному препарату «Сулодексид», что в целом будет способствовать национальной безопасности России в области лекарственного обеспечения населения.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ РОДА *ATRIPLEX.* L *(A. TATARICA, A. HASTATA)* И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ж. Женис[1], Г.Ш. Бурашева[1], А. Хаджиакбар[2], С.К. Усманова[3], Б.К. Ескалиева[1]

[1]Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай Батыра, 95А, Алматы, 050012 (Республика Казахстан)

[2]Цинзянский технический институт физики и химии, АНК, Урумчи, 83001 (Китай)

[3]Институт химии растительных веществ им. С.Ю. Юнусова, АНУ,Ташкент, 700170 (Республика Узбекистан)

Введение. В Республике Казахстан произрастает 44 рода и 223 вида растений, приадлежащих к семейству *Chenopodiaceae*. Растения рода *Atriplex.L* широко распространены на территории Монголии, Пакистана, Европы, России и Средней Азии. Во флоре Казахстана данный род представлен 25, а в Китае – 19 видами [1, 2].

В народной медицине надземная масса *A. hortensis* используется при лечении ревматизма, мочевыделительной системы и респираторных заболеваний; *A. semibaccata* проявляет противогрибковую активность; *A. sestita* используется для лечения бронхиальных заболеваний [3].

Из литературных данных выявлено, что ранее проведен химический анализ растений рода *Atriplex,* в результате которого обнаружены сапонины, алкалоиды, бетаины, белки, аминокислоты, аскорбиновая кислота, минеральные соли, стероиды. В листьях 8 видов растений данного рода идентифицированы хроматографическими методами агликоны следующих флавоноидов: кемпферол, кверцетин, изорамнетин, патулетин, спинацетин и трицин [4, 5].

Нами из надземной массы *A. tatarica* в свободном состоянии выделено 6 веществ: трицин, 7-*O*-*β*-*D*-глюкопиранозид трицина, изорамнетин, изорамнетин-3-рутинозид, стигмастерол, β-ситостерол.

В данной статье будет сообщено о количественном составе и биологической активности *A. tatarica* и *A. hastata,*произрастающих на территории Казахстана.

Материалы и методы. A. tatarica собран в Алматической области на побережье реки Или; *A. hastata* – в Кзыл-Ординской области в июле 2007 г. Идентификация видов проведена д.б.н. Н. Курбатовой (КазНУ им. Аль-Фараби).

Экстракция: воздушно-сухое сырье надземной массы двух исследуемых видов зкстрагировали 60%-ным этиловым спиртом. Полученный экстракт концентрировали в мягких условиях (вакуум водоструйного насоса), затем последовательно обрабатывали гексаном, хлороформом, этилацетатом и *н*-бутанолом.

Результаты и обсуждения. Проведен количественный анализ надземной массы исследуемых видов, результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что основными группами биологически активных веществ исследуемых видов являются аминокислоты, углеводы, алкалоиды, флавоноиды, кумарины, фенолы, сапонины, органические кислоты, различия наблюдаются в количественном соотношении. В наибольшем количестве в *A. tatarica* содержатся сапонины (3,39%), полисахариды (3,51%), органические кислоты (2,12%), а в *A. hastata* – полисахариды (2,59 %) и органические кислоты (2,17%).

Проведен биоскрининг 6 экстрактов, полученных из исследуемых видов. Антибактериальная и фитотоксическая активность (*in vitro*) протестирована в специализированных лабораториях научно-исследовательского института химии университета г. Карачи (Пакистан). Результаты биоскрининга приведены в таблицах 2 и 3.

Образцы, полученные из *A. Tatarica,* – At-1 (изопропиловый экстракт) и At-2 (водный экстракт); из *A. hastata* Ah-3 (гексановый экстракт) и Ah-4 (водный экстракт), показали среднюю активность в отношении *S. aureus*. Образец из *A. hastata* АН-1 (водно-спиртовый экстракт) проявил фитотоксическую и антибактериальную активность против *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexenari* соответственно. Образец AI из *A. tatarica* (этилацетатный экстракт) обладает средней активностью в отношении *C. xerosis*.

Химическое исследование двух казахстанских видов растений рода *Atriplex L* продолжается.

Таблица 1. Количественый состав надземной массы of *A. tatarica* и *A. hastata*

Растение	Количественной состав, %									
	Амино-кислоты	Алка-лоиды	Полиса-хариды	Флаво-ноиды	Кума-рины	Сапо-нины	Фенолы	Углево-ды	Органи-ческие кислоты	Вита-мин С
A. tatarica	0,112	0,36	3,51	0,052	0,27	3,39	0,44	0,70	2,12	0,073
A. hastata	0,058	0,40	2,59	0,163	0,40	1,90	0,50	0,34	2,17	0,113

Таблица 2. Фитотоксическая активность (*in vitro*) экстактов *A. hastata*

Название растения	Концентрация, мкг/мл	№ Стандарт		Рост %	Концентрация стандарта (Paraquat), мкг/мл
		АН-1	контроль	АН-1	
Lemna minor	1000 100	30 35	45	33,33 22,22	0,015

Таблица 3. Антибактериальная активность (*in vitro*) экстрактов *A. tatarica* и *A. hastata*

Название бактерий	Зона ингибирования (мм) при концентрации образца 3 мг /мл ДМСО						
	Зона ингибирования (мм)						Стандарт (Имипенум)
	АН-1	Ah-3	Ah-4	AI	At-1	At-2	
Escherichia coli	10		–				30
Bacillus subtilis	12		–				33
Shigella flexenari	10		–				27
Staphylococcus aureus	–	12	10		9	11	26
Pseudomonas aureus	–		–				24
Salmonella typhi	–		–				25
C.xerosis	–			9			25

Список литературы

1. Commission Redactorum Florae Xinjiangensis. Flora Xinjiangensis. Vol. 2. Urumuqi: Xinjiang Science & Technology & Hygiene Publishing House. 2002. P. 18–27.
2. Флора Казахстана. Алма-ата, 1963. Т. 3. С. 204–213.
3. Wieslawa Bylka, Maciej Stobiecki, Rafal Franski. Sulphated flavonoid glycosides from Atriplex hortensis // Acta Physiologiae Plantarum. 2001. 23(3). P. 285–290.
4. Du H, Zhou LG, Li Ch, Sui P. Recent Studies on the Chemistry and Bioactivity of Chenopodiaceous Plant. Nat Prod Res Dev. 2007. V. 19. P. 884–889.
5. Wieslawa Bylka, Maciej Stobiecki, Rafal franski. A new flavonol diglycoside from Atriplex littoraliss // Acta Physiologiae Plantarum. 2004. V. 26(4). P. 393–398.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ ШИПОВНИКА

И.К. Султанова, С.Н. Петрова, С.Н. Захарова

Ивановский государственный химико-технологический институт, Иваново (Россия)
E-mail: laki@isuct.ru

При производстве и хранении жиров, масел и других жиросодержащих продуктов возможна порча жиров, обусловливаемая в основном окислительными процессами. Это приводит к ухудшению органолептических свойств жиров, снижению их пищевой и биологической ценности. Разрушаются жирорастворимые витамины, уменьшается содержание полиненасыщенных жирных кислот [1]. Поэтому повышение сроков хранения жиров и жиросодержащих продуктов при максимальном сохранении их качества – одна из главных задач пищевой промышленности. Один из способов решения этой проблемы – торможение окислительных процессов синтетическими и природными антиоксидантами. Использование синтетических антиоксидантов ограничено из-за их токсичности, высокой стоимости, необходимости строгого контроля. В настоящее время большое внимание уделяется поиску натуральных добавок, содержащих природные антиоксиданты [2].

В работе изучена эффективность антиокислительного действия спиртового экстракта листьев шиповника на процесс окисления рафинированного подсолнечного масла. Экстракт вносили в пробы масла в количестве от 0,5 до 5%. Окисление масла проводили ускоренным способом путем выдерживания в термостате при 100 °С в открытом стакане при перемешивании. Через 1 и 2 ч в пробах масла определяли перекисное число (ПЧ) йодометрическим методом [3]. Контрольным образцом служила проба масла без добавки. Эффективность действия добавки оценивали по кинетике изменения ПЧ и темпу роста их значений.

Полученные результаты представлены в таблице. При внесении в масло добавки экстракта листьев шиповника наблюдали понижение темпов накопления гидропероксидов пропорционально концентрации добавки. На основании экспериментальных результатов рассчитана степень понижения скорости окисления подсолнечного масла по формуле

$$K = (ПЧ_\tau - ПЧ_0) / ПЧ_\tau^0,$$

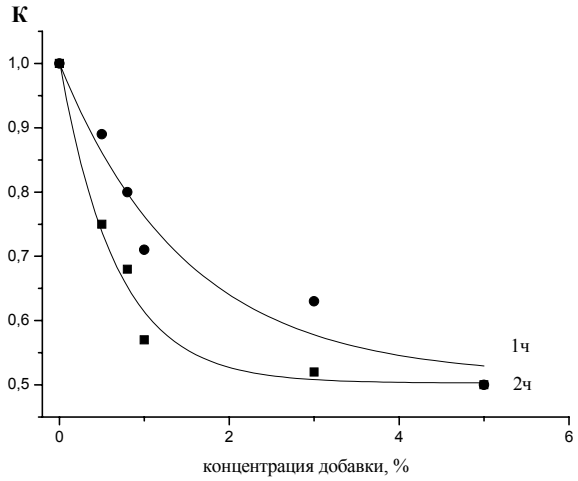
где $ПЧ_\tau$ – перекисное число образца при времени τ; $ПЧ_0$ – перекисное число исходного масла; $ПЧ_0$ = 1,98; $ПЧ_\tau^0$ – перекисное число образца без добавки при времени τ.

Рассчитанные зависимости представлены на рисунке. При всех концентрациях добавки экстракта, кроме 5%, рассчитанный показатель K уменьшается с увеличением времени. А в случае добавки экстракта листьев в количестве 5% K = 0,5 как для τ = 1 ч, так и для τ = 2 ч.

Таким образом, спиртовой экстракт листьев шиповника обладает высокой антиокислительной активностью. В условиях проведения опытов его использование позволило снизить темп окислительных процессов в подсолнечном масле в 1,5–2 раза.

Влияние экстракта листьев шиповника на процесс окисления масла

Концентрация добавки, %	ПЧ масла при продолжительности окисления, ч	
	1	2
0	5,84	11,5
0,5	5,42	9,19
0,8	5,07	8,51
1	4,73	7,39
3	4,42	6,98
5	3,94	6,82



Зависимость степени понижения накопления гидропероксидов от концентрации добавки экстракта

Список литературы

1. Григорьева В.Н., Лисицин А.Н., Алымова Т.Б. Теоретические и практические аспекты окисления масел // Масложировая промышленность. 2003. №4. С. 16–20.
2. Mosca M., Ceglie A., Ambroson L. Antioxidant dispersions in emulsified olive oils // Food Research. 2008. №41. S. 201–207.
3. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Мартовщук Е.В. и др. Лабораторный практикум по химии жиров. СПб., 2004. 264 с.

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В БИОМАТРИЦЕ ОГУРЦА

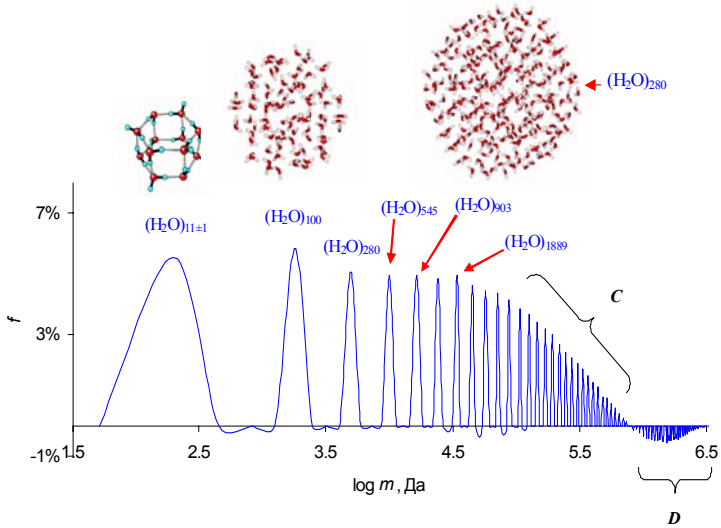
К.В. Зубов[2], А.В. Зубов[1], В.А. Зубов[2]

[1]Институт информатики, факультет компьютерной науки, университет им. Гумбольда, Рудовершоссе, 25, дом III, 3-й коридор, дом Ёохана фон Ноймана, Д-12489 Берлин (Германия) E-mail: zubow@informatik.hu-berlin.de

[2]Компания «A IST H&C», Отд. НИР, PF 520253, D-12592 Берлин, ЕС-Германия, E-mail: aist@zubow.de

Методом спектроскопии мерцаний в шумах (СМШ) исследован ансамбль кластеров воды в биоматрице свежего огурца (*in vivo*). Обнаружены сгустки масс (кластеры) воды в рыхлой форме (рис.), массы которых удовлетворительно описываются компьютерными моделями Чаплина [1].

На рисунке представлен СМШ-спектр ансамбля кластеров в биоматрице огурца, подверженной слабым ударным волнам белых шумов. Видно присутствие ряда сгустков масс, которые удовлетворительно описываются компьютерными моделями.



СМШ-спектр биоматрицы молодого огурца [2].
Константа Зубова 6,4·10–15 Н/м, слабые ударные волны белых шумов, где m – масса в Дальтонах, f – энергетический вклад кластеров в общую энергию данного ансамбля [3]. Модели кластеров любезно предоставлены проф. Ленц (Стокгольм, 12 молекул [4], с указанием водородных связей) и проф. Чаплин (Лондон, 100 и 280 молекул)

Базовый кластер построения всего ансамбля из 12 молекул впервые открыт группой русских ученых [5]. Все полосы, за исключением интервала D (сигналы от гигантских мицеллярных структур), представлены сигналами от рыхлых структур. Ожидаемый интервал С субмицеллярных структур [2] не выражен (обозначен косой фигурной скобкой), а переход от кластеров воды к интервалу осцилляций мицеллярных структур (D) гармонично-плавный. Сигналы кластеров пропорциональны числу водородных связей в сгустках масс.

Ансамбль кластеров воды в огурце построен иначе, нежели ансамбли кластеров воды в картофеле, луке, яблоке [6]. Полисахаридные цепи в гидрогеле огурца разрушают плотные, богатые энергией кластеры воды.

Список литературы

1. Сайт проф. М. Чаплина (M. Chaplin, SBU London), Университет Лондона. http://www.lsbu.ac.uk/water/index.html
2. Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. Новая форма молекулярной материи. Процессы. Поля. Берлин. 2009. 845 с. [Электрон. ресурс] (www.zubow.de)
3. Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. Использование спектроскопии мерцаний в шумах для неразрушающего анализа наноструктур // Заводск. лаборатория. 2008. Т. 74. №9. С. 40–46.
4. Annika Lenz, Lars Ojamäe. On the stability of dence versus cage-shaped water clusters: Quantum-chemical investigations of zero-point energies, free energies, basis-set effects and IR spectra of $(H_2O)12$ and $(H_2O)20$ // Chemical Physics Letters. 2006. V. 418. P. 361–367.
5. Богданов Е.В., Мантрова Г.М. Эквикластерная модель воды // Биомедицинская радиоэлектроника. 2000. №7. С. 19–28.
6. Зубов А.В., Зубов К.В., Зубов В.А. Исследование распределения кластеров воды в овощах, фруктах и природных водах, используемых для орошения методом спектроскопии мерцаний в шумах // Биофизика. 2007. Т. 52. №4. С. 585–592.

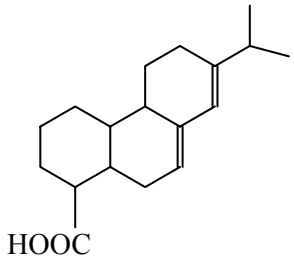
ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В ЖИВИЧНОЙ КАНИФОЛИ

К.В. Зубов[2], А.В. Зубов[1], В.А. Зубов2

[1]Институт информатики, факультет компьютерной науки, университет им. Гумбольда, Рудовершоссе, 25, дом III, 3-й коридор, дом Ёохана фон Ноймана, Д-12489 Берлин (Германия) E-mail: zubow@informatik.hu-berlin.de

[2]Компания «A IST H&C», Отд. НИР, PF 520253, D-12592 Берлин, ЕС-Германия, E-mail: aist@zubow.de

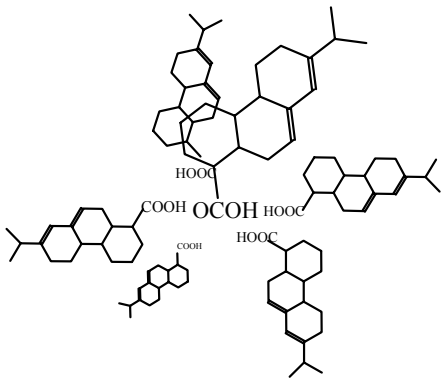
После отгонки из смолы хвойных деревьев скипидара остается твердая масса, называемая канифолью [1]. Основным компонентом канифоли является абиетиновая кислота (АК с ММ = 270 Да).



Понимания наноструктуры смолы как твердого раствора природных соединений позволит выбрать оптимальный путь ее химической модификации [2] и технологической переработки. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по исследованию дальнего порядка в природных смолах на уровне их кластерного, субмицеллярного и мицеллярного, а также на уровне ассоциатов мицелл. Для исследования молекулярных сгустков в живичной канифоли нами был использован метод спектроскопии мерцаний в шумах (СМШ), позволяющий определять среднестатистические сгустки масс (простейшие кластеры, субмицеллы, мицеллы, а также их ассоциаты) в твердых и жидких растворах [3, 4].

На рисунке даны обзорные СМШ-спектры живичной канифоли в сильных и слабых ударных волнах спектрометра.

Видно, что канифоль является гетерогенной структурой на уровне статистических ансамблей кластеров и надкластерных образований. В ней присутствуют кластеры различной плотности. Осцилляции кластера с массой 200 ± 30 Да близки к молекулярной массе абиетиновой кислоты, однако у нас нет полной уверенности, что этот сигнал принадлежит осцилляциям ее молекулы. Колебания сгустка масс, эквивалентных 19±1 молекулам абиетиновой кислоты, могут соответствовать действительности. Компьютерное моделирование кластера не позволяет создать модель плотной, компактной структуры, а число возможных рыхлых структур велико, но кластер в целом сохраняет свою форму (шар) и напоминает мицеллярное строение ПАВ.



Сигналы кластеров, эквивалентных массам 6 (плотные структуры) и 12 (рыхлые), удовлетворительно моделируются моделями Кохрана, так что в центре кластера, его ядре, сконцентрированы карбоксильные группы.

Такой среднестатистический гексамер абиетиновой кислоты является прототипом построения мицелл в ПАВ, при котором полярные группы сконцентрированы в центре, а неполярные – на периферии сгустка. В ядре кластера карбоксильные группы образуют между собой водородные связи и тем самым вносят элемент стабилизации структуры кластера в целом. Статистический ассоциат 6 молекул кислоты имеет выраженную шаровую форму и представлен плотным кластером в СМШ-спектре. Для относительно медленной ударной волны этот кластер воспринимается как шаровое препятстсвие.

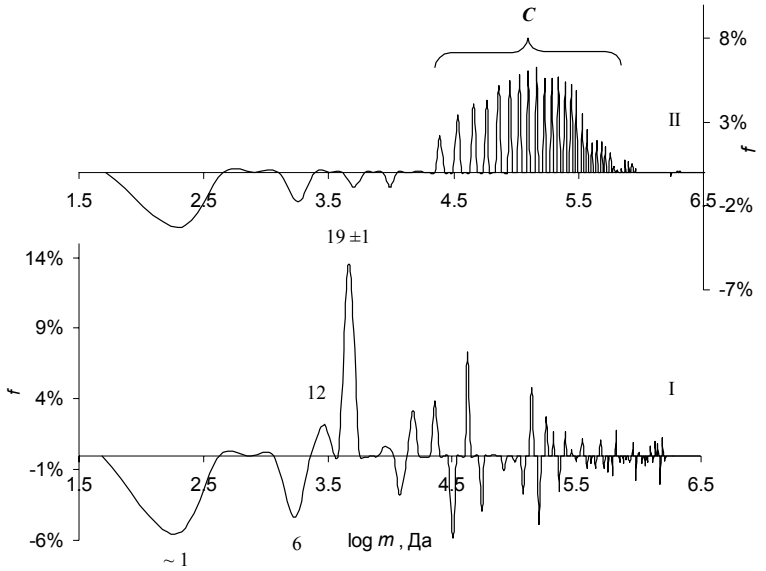
Интегральное распределение фракций кластеров в охлажденном плаве канифоли удовлетворительно описывается уравнением:

$$Wx = 0{,}1256 \ln(m \cdot 10{-}5) + 0{,}6104.$$

В слабых ударных волнах (II) удается обнаружить формирование интервала С, в котором обычно представлены сигналы субмицелл [3]], а в области масс выше этого интервала удается зарегистрировать сигналы мицелл. Распределение сгустков масс (субмицелл) в области С описывается следующим уравнением:

$$F_к = -0{,}0002 \cdot R^6 + 0{,}0056 \cdot R^5 - 0{,}067 \cdot R^4 + 0{,}4143 \cdot R^3 - 1{,}3969 \cdot R^2 + 2{,}4749 \cdot R - 1{,}7813,$$

где $F_к$ – относительная доля субмицелл в %, радиус (R, нм) осцилляторов расчитан с использованием среднего значения плотности, равной 1,1 г/см^3, значения масс взяты из спектра, приведенного на рисунке.



СМШ-спектры канифольного расплава после охлаждения до 292 К: I – в сильных ударных волнах p >1 Н/м^2 ($M_{смш} = \Sigma(m \cdot |f|)$ = 255329 Дальтон (1Да = 1/(6,02·10^{23}), г), доля плотных кластеров 49% (доля кластеров с отрицательными значениями f), а доля каркасных 60% (с воспроизводимостью >95%), общее число видов кластеров 52) и в слабых ударных волнах (II), p <1Н/м^2 ($M_{смш}$ = 208727 Дальтон, доля плотных кластеров 7%, общее число видов кластеров 69), константа Зубова взята равной 6,4·10^{-15} Н/м. Массы некоторых кластеров даны напротив пиков в виде числа молекул АК.

Список литературы

1. Журавлёв П.И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М., 1988. С. 125.
2. Зубов К.В., Зубов В.А., Зубов А.В. Динамика низкочастотных движений сгустков масс в процессе отверждения эпоксидных смол // Химическая промышленность сегодня» 2008. №9. С. 12–21.
3. Зубов К.В., Зубов В.А., Зубов А.В. Использование спектроскопии мерцаний в шумах для неразрушающего анализа наноструктур // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. №9. С. 40–46.
4. Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. Новая форма молекулярной материи. Процессы. Поля. Берлин. 2009. 845 с. [Электрон. ресурс] (www.zubow.de)

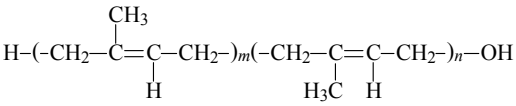
СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АЦЕТАТОВ ПОЛИПРЕНОЛОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД

В.И. Карпицкий[1], Л.Г. Карпицкая[2]

[1]ООО «SiBEX», пер. Нахимова, 11/1, Томск (Россия)

[2]Томский государственный педагогический университет, пр. Комсомольский, 75, Томск, 634041 (Россия)

Исследования последних лет, проводимые учеными, показали высокую биологическую активность природных полиизопреноидных спиртов (полипренолов), выделенных из растительного сырья, общей формулы (1).



(**1**)

Полипренолы обладают противовирусным, противоязвенным действием, выявлена их противоопухолевая активность, они способствуют нормализации иммунной функции организма. Биологическую активность полиизопреноидных соединений связывают с их антиоксидантной способностью. Установлено, что антиоксиданты обладают адаптогенными, иммуностимулирующими, противоопухолевыми, кардиопротекторными свойствами. Известно, что деревья хвойных пород накапливают полиизопреноидные спирты в виде ацетатов в значительно больших количествах, чем деревья лиственных пород.

В результате экстракции н-гексаном древесной зелени (ДЗ) хвойных пород сосны, если, кедра и пихты, с последующей очисткой и хроматографией, были получены концентраты ацетатов полипренолов (АПП).

Наибольший выход гексанового экстракта дала ель – 14,25% от массы сух. ДЗ. На втором месте по выходу гексанового экстракта сосна – 11,51%. Далее идут пихта и кедр со схожими результатами экстрагирования – 9,86% и 9,03% соответтвенно.

Следующий этап подготовки ацетатов полипренолов включал в себя хроматографическое разделение полученных экстрактов на колонке с силикагелем. Ацетаты полипренолов выделялись из колонки элюированием смесью гексан – этилацетат = 98 : 2. Растворитель отгонялся на вакуумном роторно-пленочном испарителе. Сорбируемые на силикагеле соединения элюировались этилацетатом и условно назывались хлорофилло-каротиновой пастой. Показано, что достаточно большое количество ацетатов полипренолов содержится в экстрактах ели, пихты и сосны (26–30% от гексанового экстракта). В экстракте кедра содержание ацетатов полипренолов значительно ниже – 18%. При пересчете на исходную древесную зелень оказалось, что наибольшее количество ацетатов полипренолов можно извлечь из ели – 4,2%. В сосне и пихте ацетатов полипренолов, от исходной хвои, находится примерно равное количество (2,6–3,1%). Самое малое содержание ацетатов полипренолов у кедра – 1,7%.

После выделения ацетатов полипренолов из всех четырех экстрактов проводился анализ распределения их гомологов, используя ВЭЖХ на обращено-фазном сорбенте. Идентификация отдельных пиков проводилась путем сравнения времени удерживания данного пика с временем удерживания эталонного соединения – гомолога C_{80}. Данные хроматографии представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, ацетаты полипренолов представлены гомологическим рядом от C_{60} до C_{90}. У сосны и пихты максимальное содержание ацетатов полипренолов приходится на гомологи C_{70}–C_{80}. У кедра и ели максимум приходится на гомологи C_{75}–C_{85}. Максимальный пик у пихты, сосны и кедра приходится на гомолог C_{80}. У ели – на гомолог C_{75}. Природные различия между породами проявляются разными соотношениями между гомологами, что может быть использовано как таксонометрический признак и для идентификации полипренолов.

В исходных гексановых экстрактах, а также в выделенных из них концентратах АПП и хлорофилло-каротиновых (ХКП) пастах определялась антиоксидантная активность как концентрация акцепторов пероксирадикалов (АПР) и произведение концентрации акцепторов алкильных радикалов (ААР) на константу скорости их взаимодействия с алкильными радикалами по методике [1]. Результаты исследования антиоксидантной активности сведены в таблицу 2.

Все концентраты ацетатов полипренолов проявляют антиоксидантную активность в качестве акцепторов алкильных радикалов. Это можно объяснить тем, что молекулы ацетатов полипренолов не содержат функциональных групп (как, например, в фенолах и аминах), взаимодействующих с пероксирадикалами. С другой стороны, имеющиеся в молекуле ацетатов полипренолов двойные связи легко взаимодействуют с алкильными радикалами, выводя их из цепного процесса окисления.

Таблица 1. Компонентный состав ацетатов полипренолов

Наименование породы	Состав, % от массы ацетатов полипренолов						
	C_{60}	C_{65}	C_{70}	C_{75}	C_{80}	C_{85}	C_{90}
Пихта	1,65	1,74	4,46	12,45	36,88	34,29	8,52
Сосна		6,85	17,68	29,78	34,24	11,44	
Кедр	0,75	3,17	11,31	28,60	36,51	14,87	4,75
Ель		1,93	11,85	34,71	32,88	12,62	5,99

Таблица 2. Результаты определения антиоксидантной активности

Наименование образца	Хвойная порода	Навеска, мг	τ, мин	$W_{ок.}$ (max), $мм^3$/мин	АПР $f_n[I_nH]$, моль/кг	ААР $K_I[Ing]\cdot10^{-6}$, л/с кг
Общий экстракт	сосна	21,5	10,0	70	0,010	1,5
	кедр	7,8	2,0	53	0,030	9,9
	ель	12,0	30,0	67	0,050	3,2
	пихта	16,1	37,0	58	0,090	3,6
Ацетаты полипренолов	сосна	7,5	5,5	70	0,010	4,2
	кедр	10,0	–	51	–	8,3
	ель	10,1	–	62	–	4,8
	пихта	22,3	18,0	79	0,003	0,8
Хлорофилл-каротиновая паста	сосна	5,0	12,0	90	0,100	–
	кедр	5,5	36,0	93	0,270	–
	ель	6,0	8,0	93	0,050	–
	пихта	8,0	16,0	95	0,080	–

Хлорофилл-каротиновые пасты исследуемых хвойных пород содержат только акцепторы пероксирадикалов, причем в кедре и сосне их количество значительно больше, чем в ели и пихте.

Таким образом, хроматографическое разделение общего экстракта с целью выделения ацетатов полипренолов привело к разделению имеющихся антиоксидантов на два класса: акцепторы алкильных радикалов и акцепторы пероксирадикалов.

Выводы: 1) Показано, что ацетаты полипренолов присутствуют в хвое деревьев всех изученных хвойных пород. 2) Найдено, что по количеству ацетатов полипренолов породы располагаются в ряд по убыванию: ель, сосна, пихта, кедр. 3) Установлено, что распределение гомологов ацетатов полипренолов проходит через максимум, для ели C_{75} , для сосны, кедра и пихты – C_{80}. 4) Ацетаты полипренолов обладают антиоксидантной активностью как акцепторы алкильных радикалов, а хлорофилло-каротиновые пасты – как акцепторы пероксирадикалов.

Список литературы

1. Карпицкий В.И. Ингибиторы окисления в высокомолекулярных компонентах нефти: дисс. канд. хим. наук. Томск, 1988. 152 с.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

[1]В.И. Карпицкий, [2]Л.Г. Карпицкая

[1]ООО «SiBEX», пер. Нахимова, 11/1, Томск (Россия)

[2]Томский государственный педагогический университет, пр. Комсомольский, 75, Томск, 634041 (Россия)

Древесная зелень хвойных пород, особенно пихты сибирской, богата биологически активными веществами. В последние годы в литературе широко обсуждается связь между биологической и антиоксидантной активностями. Несмотря на достаточно полное изучение состава различных продуктов переработки древесной зелени пихты, в литературе практически отсутствуют сведения об их антиоксидантной активности.

Данная работа посвящена изучению антиоксидантной и биологической активности продуктов экстракции пихты сибирской.

Для получения продуктов экстракции древесная зелень пихты сибирской (пихтолапка) вначале была проэкстрагирована на установке углекислотной экстракции с получением следующих продуктов: органическая фракция, водная фракция и шрот – остаток пихтолапки после экстракции сжиженной углекислотой.

Далее был проэкстрагирован шрот гексаном. Для этого было взято 2 кг шрота, залито тремя литрами гексана. После выдержки в течение суток гексановый раствор сливали, шрот заливали свежим растворителем. Процесс экстракции повторили трижды. Все три раствора объединили, на роторном испарителе отогнали гексан. В результате получили 128 г (6,4%) экстракта – темной аморфной массы, которая плавится при температуре около 40 °С. Гексановый экстракт был три раза проэкстрагирован этиловым спиртом. Нерастворимые в спирте вещества в количестве 53 г хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – гексан–этилацетат (98 : 2). Такой элюент

десорбирует ацетаты полипренолов и восковые вещества. После удаления растворителя смесь растворили в минимальном количестве гексана и высадили в ацетон. Выпавшие в осадок воски отфильтровали, растворитель отогнали и получили 8,2 г (15,5%) очищенной смеси полипренолов. Масса восков составила 2,6 г (5%).

Все полученные продукты тестировали на антиоксидантную активность с использованием модельной реакции инициированного окисления кумола [1].

Тестирование показало, что углекислотная экстракция извлекает из пихтолапки в основном акцепторы пероксирадикалов (АПР). Относительно низкое содержание (0,03 моль/кг) АПР в органической фракции хорошо согласуется с ее составом. В ее состав входят углеводороды терпеновой структуры. Акцепторы пероксирадикалов концентрируются в водной фракции, где достигают максимального значения (0,15 моль/кг). Определено, что остаток водной фракции на 30% состоит из мальтола (3-окси-2-метил-γ-пирона). Мальтол является сильным антиоксидантом – АПР.

После углекислотной экстракции в шроте пихтолапки остается много органических соединений. Гексановая экстракция позволяет получить суммарный экстракт органических соединений (6,4%), который содержит акцепторы перокси- и алкильных радикалов (ААР) в количествах 0,07 и 8×10^2. Их количество сравнимо с количеством антиоксидантов, содержащихся в экстрактах других лекарственных трав: пустырник, крапива, зверобой. Гексановый экстракт был разделен на спиртовый экстракт, воска и полипренолы. Растительные воска практически не содержат антиоксиданты, что отвечает их составу: парафины и сложные эфиры высших жирных карбоновых кислот. Практически все АПР гексанового экстракта перешли в спиртовый экстракт (0,07 моль/кг) при отсутствии ААР. Полипренолы содержат главным образом ААР, причем в довольно большом количестве (8×10^5) при отсутствии АПР. Этим, вероятно, и объясняется высокая эффективность полипренолов в лечении многих заболеваний.

Для исследования биологической активности изучаемых продуктов выбран единственный водорастворимый продукт – водная фракция CO_2-экстракта. Исследование биологической активности водной фракции CO_2-экстракта проводилось по влиянию на рост условнопатогенной культуры «кишечная палочка». Были протестированы две навески исследуемого вещества – 0,1 и 1 мл. Проведены 3 опыта: первый – «холостой», т.е. без добавок тестируемого вещества, он позволяет определить скорость роста микроорганизмов; второй и третий – характеризуют скорость роста микроорганизмов в присутствии разных количеств тестируемого продукта. Для холостого опыта скорость роста – 0,58 (в условных единицах); для малого количества (0,1 мл) водной фракции CO_2-экстракта – 0,46, для большего (1,0 мл) – 0,32. Из приведенных данных следует, что исследуемое вещество – водная фракция CO_2-экстракта, замедляет скорость роста патогенной микрофлоры. Причем этот эффект сравним с действием такого сильного антибиотика, каким является тетрациклин.

Выводы. 1) С помощью модельной реакции инициированного окисления кумола протестированы продукты, полученные при экстракции древесной зелени пихты сибирской. 2) Углекислотные экстракты пихты сибирской обладают только активностью акцепторов пероксирадикалов, причем водная фракция содержит последних в 5 раз больше, чем органическая. 3) Углеводородный экстракт шрота после CO_2-экстракции содержит как акцепторы пероксирадикалов, так и акцепторы алкильных радикалов. 4) Растительные воски не содержат антиоксидантов. 5) Полипренолы древесной зелени пихты сибирской являются сильными антиоксидантами – акцепторами алкильных радикалов. 6) В спиртовый экстракт переходят из гексанового экстракта акцепторы пероксирадикалов. 7) Водная фракция CO_2-экстракта пихты обладает способностью подавлять рост патогенной микрофлоры, а именно кишечной палочки.

Список литературы

1. Карпицкий В.И. Ингибиторы окисления в высокомолекулярных компонентах нефти: дисс. канд. хим. наук. Томск, 1988. 152 с.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСТИМУЛЯТОРОВ ИЗ СОИ ДЛЯ КУЛЬТУРЫ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ IN VITRO

А.С. Косолапова, М.Э. Ламберова

Бийский технологический институт (филиал), Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Бийск (Россия) E-mail: bt@bti.secna.ru, chance@bti.secna.ru

Для получения клеточных культур *in vitro* из растения сои сорта «Алтом» актуальным является замена синтетических гормонов и других стимуляторов роста в питательных средах на натуральные.

Синтетические гормоны накапливаются в клетках при длительном их культивировании на питательных средах *in vitro*, это может привести к мутациям. К натуральным стимуляторам относятся пептиды, аминокислоты, фитогормоны (ауксины, гиббереллины, цитокинины и другие).

Из физиологии растений известно, что ауксины и гиббереллины вырабатываются преимущественно в надземной части растения, а цитокинины – в корнях. В процессе роста перемещаются из одной части растения в другую.

Пептиды, аминокислоты извлекаются в процессе водной экстракции, а фитогормоны – водно-спиртовыми экстрактами. Также известно, что ультразвук способствует экстрагированию из сырья биологически активных веществ. Режимы ультразвукового воздействия подбираются в зависимости от цели. Учитывается, что биологически активные вещества, в частности белковая фракция, с одной стороны, может быть выделена с помощью ультразвука в большем количестве, с другой стороны – разрушиться до пептидов, аминокислот и других соединений.

Целью данной работы является изучение возможности получения с помощью ультразвука стимуляторов роста в виде экстрактов из различных частей растения сои сорта «Алтом».

Для достижения этой цели были поставлены задачи:

– изучить влияние соотношения сырья к экстрагенту в водных экстрактах и концентрации этилового спирта в водно-спиртовых экстрактах из сухих листьев, стеблей и корней сои сорта «Алтом» на содержание общего белка, массовую концентрацию аминокислот и наличие фитогормонов;

– изучить влияние УЗ-обработки на водные и водно-спиртовые экстракты из сухих листьев, стеблей и корней сои сорта «Алтом» по содержанию общего белка, массовой концентрации аминокислот и наличию фитогормонов.

Для приготовления экстрактов использовали высушенные листья, стебли, корни растения сои сорта «Алтом». Готовили водные экстракты, в которых варьировали соотношение сырья к экстрагенту. Оптимальное соотношение использовали для приготовления водно-спиртовых экстрактов, в которых изменяли концентрацию этилового спирта от 10 до 90%. В полученных экстрактах определяли содержание общего белка по методу Лоури, массовую концентрацию аминокислот – по методу Сьоренсона и наличие фитогормонов – методом биотестов. Затем изучили влияние УЗ-воздействия на содержание общего белка, массовую концентрацию аминокислот и наличие фитогормонов в полученных экстрактах. В дальнейшем приготовленные экстракты применяли в процессе получения клеточных культур *in vitro* сои сорта «Алтом» при замене синтетических стимуляторов роста и гормонов на натуральные.

На рисунке 1 приведена сравнительная диаграмма зависимости содержания общего белка в водных и водно-спиртовых экстрактах из листьев, стеблей и корней сои с выбранными оптимальными значениями соотношения сырья к экстрагенту, оптимальной концентрации этилового спирта, режимов УЗ-обработки.

Наибольшее содержание общего белка находится в водных и водно-спиртовых экстрактах из листьев, наименьшее – в водных и водно-спиртовых экстрактах из корней. Использование водно-спиртовых экстрагентов привело к снижению содержания общего белка в экстрактах.

При оптимальных подобранных режимах УЗ-обработки (80 Вт 1 мин) наибольшее содержание общего белка наблюдалось в водных и водно-спиртовых экстрактах из листьев, наименьшее – в водных и водно-спиртовых экстрактах из корней.

На рисунке 2 приведены сравнительные диаграммы по массовой концентрации общих аминокислот в водных и водно-спиртовых экстрактах из листьев, стеблей и корней сои от соотношения сырья к экстрагенту, концентрации этилового спирта и режимов УЗ-обработки.

Наибольшая массовая концентрация общих аминокислот наблюдалась в водных и водно-спиртовых экстрактах из корней сои. Использование водно-спиртовых экстрагентов с оптимальной концентрацией этилового спирта в корнях приводило к увеличению массовой концентрации аминокислот в экстрактах из листьев и стеблей.

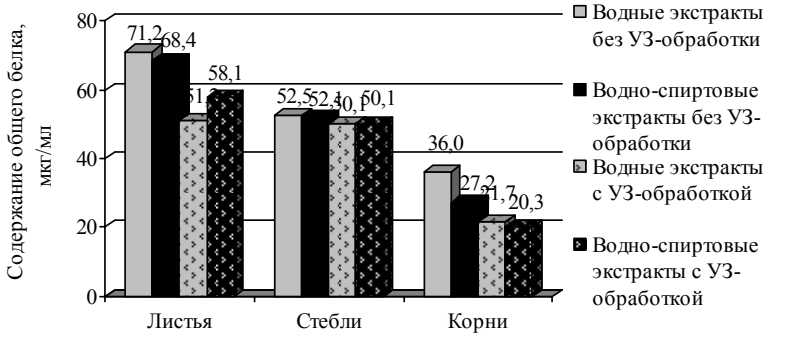


Рис. 1. Зависимость содержания общего белка в экстрактах от соотношения сырья к экстрагенту, концентрации этилового спирта, режимов УЗ-обработки.
Листья: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 100, концентрация этилового спирта – 60%; стебли: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 60, концентрация этилового спирта – 60%; корни: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 100, концентрация этилового спирта – 10%. Режимы УЗ-обработки – 1 мин, 80 Вт

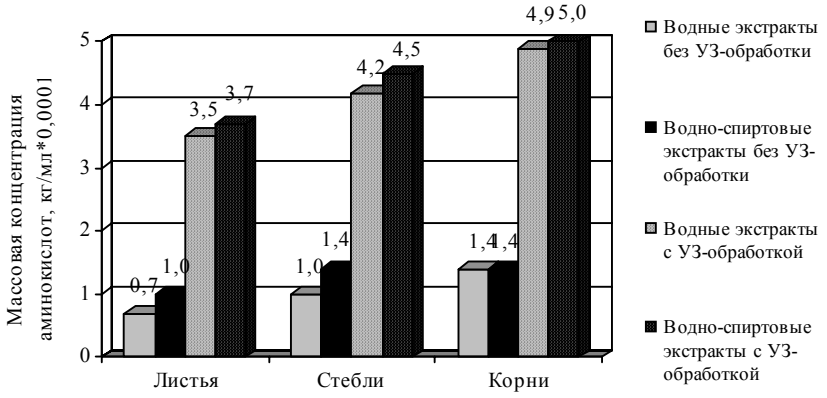


Рис. 2. Зависимость содержания общих аминокислот в экстрактах от соотношения сырья к экстрагенту, концентрации этилового спирта и режимов УЗ-обработки.
Листья: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 100, концентрация этилового спирта – 60%; стебли: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 60, концентрация этилового спирта – 60%; корни: соотношение сырья к экстрагенту – 1 : 100, концентрация этилового спирта – 10%. Режимы УЗ-обработки – 1 мин, 80 Вт

При оптимальных подобранных режимах УЗ-обработки (80 Вт 1 мин) наибольшее содержание общих аминокислот наблюдалось в водных и водно-спиртовых экстрактах из корней, что согласуется с минимальным содержанием в них общего белка.

Качественное определение фитогормонов в экстрактах сои в зависимости от мощности и длительности УЗ-воздействия

Сырье для экстракта	Мощность ультразвука, Вт	Ауксины	Цитокинины	Гиббереллины	Длительность воздействия ультразвуком, мин	Ауксины	Цитокинины	Гиббереллины
Листья	20	+	–	–	1	+	–	+
	40	+	–	–	2	+	–	+
	60	+	–	+	3	+	–	+
	80	+	–	+	4	+	–	+
					5	–	–	+
Стебли	20	–	–	–	1	+	–	–
	40	+	–	–	2	+	–	+
	60	+	–	–	3	+	–	+
	80	+	–	+	4	+	–	+
					5	–	–	–
Корни	20	–	+	–	1	–	+	–
	40	–	+	–	2	–	+	–
	60	–	+	–	3	–	+	–
	80	–	+	–	4	–	+	–
					5	–	–	–
	Режимы УЗ-обработки – 1 мин				Режимы УЗ-обработки – 80 Вт			

В таблице приведены результаты качественного определения фитогормонов с помощью биотестов при тех же выбранных оптимальных режимах извлечения: соотношения сырья к экстрагенту, концентрации этилового спирта и УЗ-обработки.

При выбранных режимах экстракции ауксины обнаружены в экстрактах из листьев и стеблей, цитокинины – в экстрактах из корней, гиббереллины в экстрактах из листьев и стеблей.

Выводы: 1) Подобраны оптимальные соотношения сырья к экстрагенту, концентрация этилового спирта и режимы УЗ-обработки для максимального извлечения белка, разрушения его до аминокислот, а также для экстрагирования фитогормонов из различных частей растения сои. 2) Использование водно-спиртовых экстрагентов позволило уменьшить содержание общего белка в экстрактах, увеличив при этом массовую концентрацию общих аминокислот. 3) Применение ультразвука также приводило к разрушению белка до более мелких молекул, которые могут быть стимуляторами роста, и способствовало извлечению фитогормонов из листьев, стеблей и корней сои.

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА

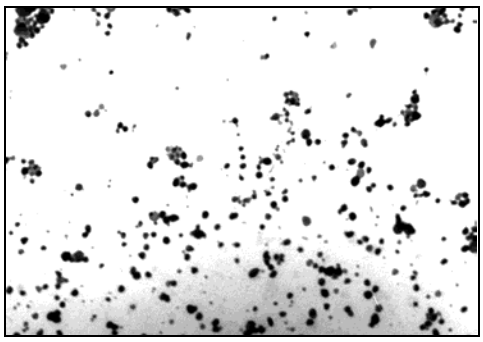
Я.А. Костыро[1], Т.В. Ганенко[1], Б.Г. Сухов[1], Б.А. Трофимов[1], С.А. Верещагина[2], Т.В. Фадеева[2]

[1]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: vykos@bk.ru

[2]ГНЦ РВХ ВСНЦ РАМН, м/р Юбилейный, 100, Иркутск, 664059 (Россия)

Препараты, содержащие наноразмерное серебро (Ag^0), широко используются как универсальные антимикробные средства в медицине, а также в других областях науки и практики.

В лаборатории природных синтонов и лигандов Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН на основе нативной кислотной формы сульфатированного арабиногалактана, получаемого химической модификацией природного биополимера арабиногалактана лиственницы сибирской, в результате окислительно-восстановительных реакций разработаны новые функциональные нанобиокомпозиты серебра, размер частиц Ag^0 в которых по данным просвечивающей электронной микроскопии не превышает 20 нм (рис.).



Просвечивающая электронная микроскопия нанокомпозита Ag^0 на основе сульфатированного арабиногалактана

Целью представленного исследования явилась оценка антимикробной активности разработанных на основе сульфатированного арабиногалактана серебряных нанокомпозитных препаратов.

Эксперименты проведены по унифицированным методикам, описанным в Руководстве по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ (2000).

Как показали результаты предварительных исследований в опытах *in vitro* растворы серебряных нанокомпозитов в концентрациях до 0,5% оказывают выраженное бактериостатическое действие как на грамположительную, так и на грамотрицательную микрофлору.

Дальнейшее изучение разведений исследуемых препаратов показало, что наибольшее бактериостатическое действие функциональные нанобиокомпозиты серебра на основе сульфатированного арабиногалактана оказывают на госпитальные штаммы грамотрицательных микроорганизмов, вызывающих осложнения при лечении гнойных ран: *Shigella Zonnei, Shigella Flexsner 2a, Morganella morgannii, Pseudomonas aeruginosa, Acinetobacter baumannii.*

В настоящее время проводится работа по расчёту эффективной концентрации серебряных нанокомпозитных препаратов, а также планируется исследование антимикробной активности в опытах *in vivo*, изучаемых субстанций на моделях гнойных ран. Результаты проведённых экспериментов позволят расширить ассортимент применяемых в медицинской практике антимикробных средств.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОКРИТИЧЕСКОГО CO_2-ЭКСТРАКТА *ROSA GALLICA L.* МЕТОДОМ ГХ/МС.

М.С. Бобылева[1], Н.С. Куликов[1], А.А. Вьюков[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва (Россия) E-mail: kulikov@phys.chem.msu.ru

[2]ООО «Биоцевтика», ул. Набережная речного флота, 1, Дедовск, Московская область (Россия)

Розовое масло обладает противовоспалительным, антисептическим, регенерирующим и успокаивающим действием, широко применяется в парфюмерной и пищевой промышленности. Традиционно розовое масло получают перегонкой с водяным паром из лепестков или целых цветков, собранных рано утром. В последние годы для более эффективного использования ароматического потенциала лепестков розы проводят экстракцию эфирного масла различными летучими органическими растворителями или газами, находящимися в жидком или сверхкритическом состоянии, в частности диоксидом углерода.

По своим свойствам, как растворитель, сжиженный диоксид углерода способен экстрагировать целый комплекс биологически активных веществ, таких как терпены, терпеноиды, каротиноиды, стеролы и стерины, токоферолы, жирные кислоты. Конечный продукт CO_2-экстракции включает водную, эфиромасличную и жирную фракции растительного сырья.

В данной работе исследован экстракт розы Крымской (*Rosa gallica L.*), полученный в режиме низкотемпературной докритической экстракции сжиженным диоксидом углерода (6,5 МПа, 23–28 °С) из воздушно-сухого сырья (лепестков). Измерения проводили на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 112S в режиме электронного удара, длина газохроматографической колонки составляла 60 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, к внутренней поверхности привита жидкая фаза DB-1. Содержание компонентов вычисляли по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Для идентификации компонентов использовали базу данных электронной библиотеки масс-спектров NIST 02.

В составе углекислотного экстракта идентифицировано 80 компонентов, среди которых терпены (0,6%), алифатические альдегиды (1,7%), 2-фенилэтанол (12%), сложные эфиры 2-фенилэтанола (5,0%), спирты терпенового ряда (3,9%), сесквитерпеновые углеводороды (0,2%), жирные кислоты (3%), стеароптены (50%).

Наряду с относительно высоким содержанием 2-фенилэтанола следует отметить небольшое количество терпеновых спиртов, которые представлены цитронеллолом (0,9%), линалоолом (0,8%) и гераниолом (0,5%), что характерно для крымского розового масла. Тяжелые тритерпеновые спирты представлены α-амирином (1,5%). Жирные кислоты имеют в цепи от 8 до 20 атомов углерода, причем доминируют четные члены ряда. По содержанию выделяются пальмитиновая (1,4%), миристиновая (0,5%) и линолевая (0,3%) кислоты. Среди кислородсодержащих соединений, присутствующих в экстракте, следует выделить продукты трансформации 2-фенилэтанола, в основном, сложные эфиры насыщенных жирных кислот, а также 2-фенилэтилбензоат и 2-фенилэтилфенилацетат. Обнаружены также следовые количества продуктов окисления 2-фенилэтанола – фенилуксусный альдегид и фенилуксусная кислота. Высокое содержание стеароптенов в докритичесом CO_2-экстракте примерно соответствует их содержанию в масле, полученном из лепестков крымской розы перегонкой с водяным паром (до 50%), и характеризует, по-видимому, не столько сам метод экстракции, сколько специфические особенности данного вида растительного сырья.

УГЛЕКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

А.К. Курганов[1], В.И. Карпицкий[1], В.И. Рощин[2]

[1]ООО «SiBEX», пер. Нахимова, 11/1, Томск (Россия)

[2]Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

Комплексная переработка леса при его заготовке – важная задача с точки зрения экономики и моральных принципов лесопользования. Такие страны, как Китай, Япония и др., давно внедрили комплексные биотходные методы лесопереработки.

Вместе с использованием древесины и прямых отходов лесозаготовки, которые используются в деревоперерабатывающей и химической промышленности, важной задачей является использование потенциала леса как биологически богатого материала в лечении различных заболеваний, где эффективность экономики и спектр получаемых продуктов значительно выше.

Лесная промышленность Сибири и Томской области в основном занимается заготовкой древесины хвойных пород деревьев. При этом отходы рубки леса практически не используются, чаще всего сжигаются на лесосеках. Задачей нашего предприятия является комплексная переработка отходов рубки леса, а именно хвои. В комплексную переработку входит углекислотная экстракция (УКЭ), позволяющая выделять из отходов рубки хвойных деревьев экстракты, являющиеся ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности.

Известно, что использование продуктов переработки хвойных пород деревьев, с точки зрения лечебных препаратов, весьма мало.

Древесную зелень хвойных пород в основном перерабатывают методом водно-паровой дистилляции. Чаще всего сырьем служит пихта, при использовании которой получают в основном пихтовое масло и водную фракцию с торговыми названиями «Абисиб», «Флорента». Перспективным способом переработки древесной зелени пихты является углекислотная экстракция.

Жидкая двуокись углерода – это узко селективный растворитель, позволяющий извлекать из сырья ароматические и биологически активные вещества, но не растворяющий соли, сахара, аминокислоты, пептиды. Применение в качестве растворителя диоксида углерода обеспечивает получение стерильных экстрактов даже при экстрагировании сырья, обсемененного микроорганизмами. Процесс экстракции происходит при комнатной температуре, физико-химические свойства этого растворителя сохраняют ценные вещества в нативном состоянии, без изменения их свойств.

На модельной установке углекислотной экстракции оригинальной конструкции проэкстрагирована измельченная до размера 3–5 мм зелень пихты сибирской (пихтолапка). Выход экстракта составил 5,2%. Полученный экстракт центрифугированием разделен на масляную и водную фракции. Выход масляной и водной фракции составил соответственно 49 и 51% от массы экстракта.

Физико-химические показатели водной фракции углекислотного экстракта пихты в сравнении с водной фракцией водно-паровой дистилляции приведены в таблице.

Кроме того, в водной фракции водно-паровой дистилляции практически отсутствуют минеральные компоненты, в случае углекислотной экстракции водная фракция имеет следующий минеральный состав, мг/л : Cd < 0,1, Zn – 3,5, Cr – 23,1, Cu – 3,5, Ni – 22,4, Pb – 2,8, Mn – 9,0, Sr – 1,2, Co – 0,1, Al – 17,4, B – 0,04, Ba < 0,1, Fe – 2363,0, V – 0,29, Mg – 37,5, Ti – 3,1, K – 82,5, P – 107,1, Na – 177,4, Ca – 385,0.

Физико-химические показатели водных фракций

Показатель	Водная фракция углекислотной экстракции	Водная фракция водно-паровой дистилляции
Температура процесса, °С	18–25	100–180
Массовая доля сухих веществ, %	3,2	0,016
Водородный показатель, не менее	3,0	6,6
Витамина С, мг/кг	429	0,1–0,2
Флавоноидов, мг/кг	1252,7	30
Каротина, мг/кг	1,7	0,01
Терпены, % мас.	0,09	0,05
Мальтол, % мас.	1,1	0,005

Масляная фракция CO_2-экстракта оказалась также значительно богаче по составу при сравнении с традиционным пихтовым маслом. Эфирные составляющие практически совпадают с составом известного продукта, но ее количество в CO_2-экстракте не превышает 55%. Оставшаяся часть компонентного состава продукта представляет собой ряд сескви- и дитерпеновых углеводородов и спиртов, тритерпеноидов с кето-, гидрокси- и карбоксильными группами.

Продукты CO_2-экстракции обладают более мягким естественным пихтовым запахом, микробиологически стерильны. А наличие широкого спектра компонентов в масляной и водной фракциях CO_2-экстракта, некоторые из которых не извлекаются традиционными методами, говорят о новых возможностях его использования в медицине, парфюмерной и косметической промышленностях. Дополнительное изучение биологической активности этих компонентов, несомненно, приведет к увеличению линейки новых продуктов, основанных на полезных свойствах углекислотного экстракта.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ БЕТУЛИНА С ПОЛИМЕРАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

М.А. Михайленко[1,2], Т.П. Шахтшнейдер[1,2], М.Е. Брезгунова[1,2], В.А. Дребущак[2,3], Т.Н. Дребущак[1,2], С.А. Кузнецова[4]

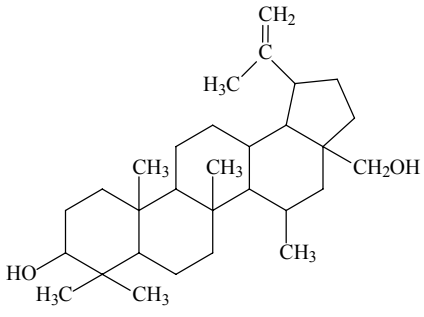
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), E-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

[2]Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск (Россия)

[4]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К.Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Бетулин (3β,28-дигидрокси-20(29)-лупен) относится к пентациклическим тритерпеноидам ряда лупана и является одним из основных компонентов, получаемых из коры березы [1]. В последнее время широко исследуется биологическая активность бетулина и его производных как противовирусных, противовоспалительных, противоопухолевых средств [2]. Одной из проблем применения бетулина является его низкая растворимость. Целью данной работы было получение композиций бетулина, обладающих повышенной скоростью растворения и растворимостью. Одним из путей решения проблемы низкой растворимости лекарственных веществ является получение твердых дисперсных систем с водорастворимыми полимерами. Обычно для получения таких систем используют предварительное растворение компонентов в органическом растворителе или растворение лекарственного вещества в расплаве носителя. Метод механохимической активации имеет преимущества по сравнению с традиционными методами, поскольку позволяет избежать использования органических растворителей и нагревания органических веществ до высоких температур. Применение механической активации для создания твердых дисперсных систем лекарственных веществ с целью улучшения их терапевтических свойств активно исследуется в последнее время [3]. Повышение реакционной



способности твердых веществ при механической обработке связано с образованием различных дефектов кристаллов вплоть до их полной аморфизации [4]. Для стабилизации этих состояний используют совместную механическую обработку лекарственных веществ с вспомогательными веществами. При этом могут образовываться молекулярные комплексы разного типа и соединения включения, удерживаемые кислотно-основными взаимодействиями, водородными связями и просто Ван-дер-Ваальсовыми силами. Присутствие носителей обеспечивает более дисперсное состояние лекарственных веществ, предотвращая рекристаллизацию и увеличение размеров частиц, способствует смачиванию и растворению малорастворимых лекарственных веществ. За счёт закрепления лекарственного препарата на поверхности носителя водородными и Ван-дер-Ваальсовыми связями удаётся продлить время жизни метастабильных состояний и, следовательно, увеличить сроки хранения лекарственных препаратов.

В работе использовали бетулин, полученный в ИХХТ СО РАН (Красноярск) по оригинальной технологии [5]. Перед проведением экспериментов бетулин дополнительно очищали путем промывания гексанового экстракта 15%-ным раствором NaOH. Очищенный таким образом бетулин подвергали перекристаллизации из этанола и сушке при 180 °С. В качестве носителей использовали поливинилпироллидон (ПВП) (М=12600 и 360000) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) (М=4000).

Механическую обработку проводили в планетарной мельнице-активаторе дискретного типа АГО-2 с охлаждаемыми водой обоймами. Соотношение массы навески к массе мелющих тел, стальных шаров диаметром 6 мм, 1 : 30. Нагрузка на шар 20 g. Порошковые рентгенограммы регистрировали на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker), CuKα-излучение. Калориметрические измерения проводили на приборе DSC-204 (Netzch) в алюминиевых тиглях в атмосфере N_2 (100 $см^3$/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин в области 25–270 °С. ИК-спектры получали на Фурье спектрометре Digilab Excalibur 3100 в области 4000–600 $см^{-1}$ без прессования образцов. Растворение проводили с использованием тестера растворимости 705 DS (Varian). Содержание бетулина в растворе определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Милихром А-02 (Эконова, Россия) с УФ-детектором (ProntoSIL 120-5C18 2,0 × 75мм AQ, H_2O–CH_3CN, 100 мкл/мин, T = 35 °С, λ = 200 нм).

Анализ бетулина после механической активации показал отсутствие протекания химических превращений при механохимическом воздействии. На дифрактограммах механоактивированного бетулина наблюдается уширение пиков и уменьшение их интенсивности по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о появлении дефектов в кристаллической решетке, накопление которых приводит практически к полной аморфизации вещества (рис. 1 а, кривая 2). После нагревания бетулина до 130 °С, когда, согласно данным ДСК, наблюдается протекание экзотермических процессов рекристаллизации, образуется смесь фаз бетулина, имеющих разные точки плавления (рис. 2 а, кривая 1).

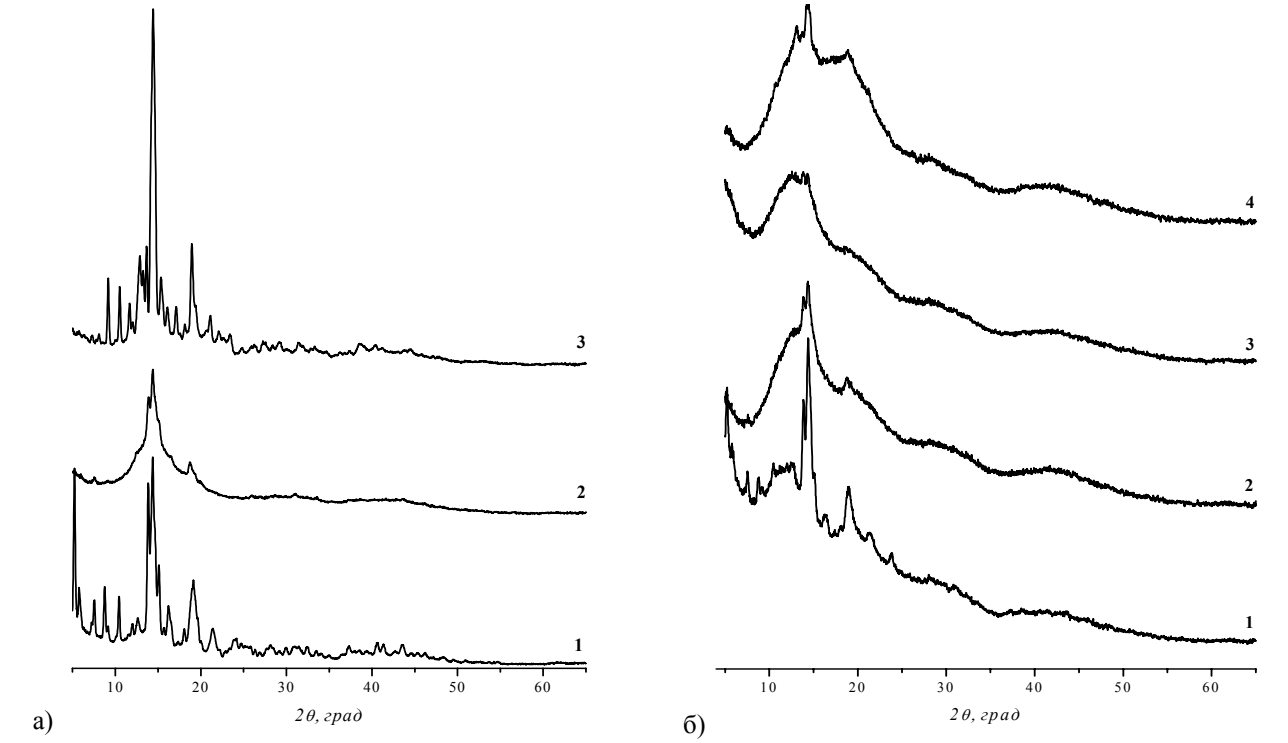


Рис. 1. Дифрактограммы: а) исходный бетулин (1); бетулин после 30 мин механической активации (2); то же после нагревания при 130 °С в течение 30 мин (3); б) физическая смесь бетулина и ПВП 360000 (1); физическая смесь бетулина и ПВП 360000, подвергавшихся механической активации по отдельности (2); смесь бетулина и ПВП 360000 после 30 мин механической активации (3); то же после нагревания при 130 °С в течение 30 мин (4)

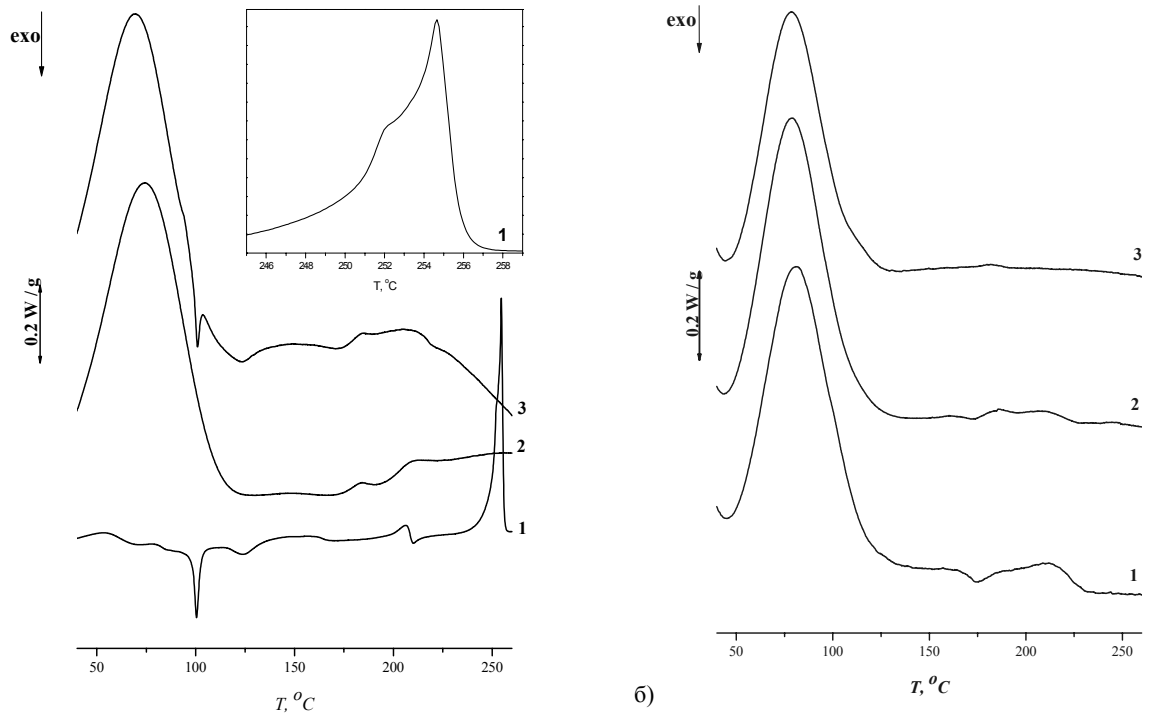


Рис. 2. ДСК-кривые: а) бетулин (1) и ПВП 360000 (2) после 30 мин механической активации; физическая смесь бетулина и ПВП 360000, подвергавшихся механической активации по отдельности (3); на врезке – увеличенное изображение пика плавления бетулина (кривая 1); б) физическая смесь бетулина и ПВП 360000 (1); смесь тех же компонентов после 15 мин (2) и 30 мин (3) механической активации

Добавка ПВП способствует более значительному разупорядочению бетулина при механохимической активации (рис. 1б, кривые 2 и 3) и препятствует его рекристаллизации при нагревании, в отличие от чистого бетулина (рис. 1б, кривая 4 и рис. 1 а, кривая 3). На ДСК-кривых смесей бетулина с ПВП отсутствуют его пики плавления (рис. 2). При совместной механической обработке происходит образование молекулярного комплекса бетулина с ПВП, о чём свидетельствуют сдвиги полос поглощения в ИК-спектрах.

В случае с ПЭГ происходит диспергирование бетулина в матрице носителя. Однако на порошковых дифрактограммах смесей после механической активации присутствуют рефлексы бетулина, что свидетельствует о его незначительном разупорядочении. Это может быть связано с низкой температурой плавления и стеклования полимера, что приводит к снижению эффективности механического воздействия. Образования молекулярных комплексов также не обнаружено.

Исследование растворимости механокомпозитов бетулина с ПВП и ПЭГ показало, что повышение массовой доли носителя приводит к увеличению растворимости препарата.

Таким образом, показано, что бетулин химически устойчив при механической активации. Добавка полимерного носителя способствует получению разупорядоченного состояния бетулина и препятствует его рекристаллизации. При обработке с ПВП возможно образование устойчивого комплекса бетулина с полимером.

Список литературы

1. Кислицын А.Н. // Химия древесины. 1994. №3. С. 3–28.
2. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 1–30.
3. Shakhtshneider T.P., Boldyrev V.V. In: Reactivity of Molecular Solids. Ed. E. Boldyreva and V. Boldyrev, John Wiley & Sons Ltd. UK. 1999. P. 271.
4. Boldyrev V.V. // J. Chem. Phys. 1986. V. 83. P. 821.
5. Патент РФ № 2264411 Способ получения бетулина / Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Михайлов А.Г., Левданский В.А. / БИ №33. 27.11.2005.

НИЗКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И АНАЛИЗ ПОЛИУРОНИДОВ *LINUM USITATISSIMUM*

Е.В. Ожимкова[1], А.И. Сидоров[1], И.Г. Плащина[2], Е.И. Мартиросова[2], И.В. Ущаповский[3]

1Тверской государственный технический университет, наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, 170026 (Россия) E-mail: eozhimkova@mail.ru

[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 (Россия)

[3]Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт механизации льноводства РАСХН, Комсомольский пр., 17/56, Тверь, 170041 (Россия)

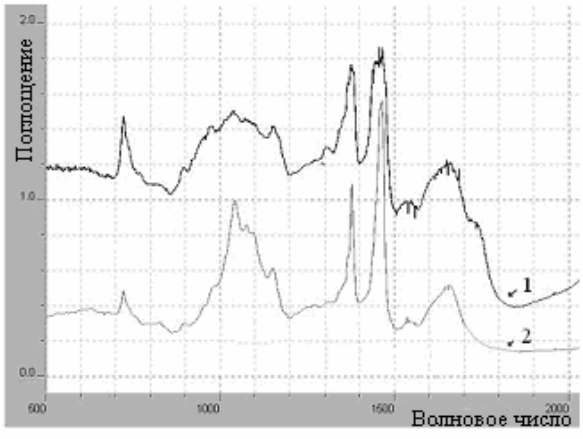
Одним из широко известных и доступных источников полисахаридов являются семена льна (*Linum usitatissimum L.)*, которые широко используются в качестве как лекарственного средства, так и ценного пищевого растительного сырья. В фитохимическом отношении семена льна содержат богатый арсенал биологически активных веществ, имеющих широкий спектр фармакологического действия. Наружная оболочка семян льна содержит ≈10% слизи [1]. Слизь льна состоит из двух полисахаридных фракций: кислой (галактуроновые кислоты) и нейтральной (галактоглюканы и арабиноксиланы). В состав слизи также входит около 5% белка [2].

Гликаны льна являются перспективными пребиотиками. Пребиотические эффекты полисахаридов связаны со следующими факторами: увеличение числа и активности бифидо- и лактобактерий, оптимизация моторики кишечника, увеличение абсорбции кальция, магния и других металлов, снижение уровня холестерина и триглицеридов, предотвращение развития рака кишечника. Полисахариды льна также могут использоваться в качестве водоудерживающих, связующих агентов и текстурантов при производстве хлебобулочных изделий, оказывая при этом протекторное действие на пищеварительную систему [3].

Перспективным методом интенсификации экстракции растительных полисахаридов из природного сырья является использование ультразвукового воздействия [4]. Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе [5].

В настоящей работе проведена водная ультразвуковая экстракция полисахаридов из семян льна. Экстракты полисахаридов получали при комнатной температуре с помощью ультразвукового диспергатора IKASONIC U 50 (IKA Labortechnik, Германия) при соотношении сырье – экстрагент 1 : 10 (вес). Оптимальные параметры ультразвукового воздействия (время и интенсивность) были определены с использованием зависимости вязкости полученных растворов полисахаридов и массы сухого остатка от интенсивности ультразвука и времени обработки.

Для подтверждения структуры полученных гликанов использовалась инфракрасная Фурье-спектроскопия [6]. ИК-спектры полисахаридов семян льна, полученные традиционным настаиванием, сравнивались со спектрами гликанов, полученных ультразвуковой экстракцией при оптимальных параметрах процесса (рис.).



ИК-спектр полисахаридов льна (1 – полученные традиционным настаиванием, 2 – полученные ультразвуковой экстракцией; Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-02» НПФ АП «Люмэкс», Россия)

Анализ полученных спектров показывает, что выбранные оптимальные параметры ультразвуковой обработки не вносят существенных изменений в структуру полисахаридов льна (на спектрах полностью сохраняются все пики, соответствующие функциональным группам полисахаридов льна (CH_2 (720 $см^{-1}$); C–O–C (1090 $см^{-1}$); OH (1380 $см^{-1}$); C=O (1670 $см^{-1}$), нет смещения полос). Особенно четко обозначены пики, отвечающие колебаниям карбоксильной группы (1360–1470 $см^{-1}$), что позволяет отнести выделенные полисахариды к полиуронидам.

В ходе поисковых экспериментов было проанализировано 10 сортов льна (Альфа, Воронежский, Ленок, Росинка, Регина, Норлин, Фландерс, Новоторжский, желтый-ЛМ, коричневый-ЛМ). Установлено, что содержание редуцирующих сахаров варьируется в зависимости от сорта от 5,6 до 18,8 мг/г, что свидетельствует о существенных различиях в средней степени полимеризации гликанов в различных сортах льна. Более высокое содержание редуцирующих сахаров соответствует более низкой средней степени полимеризации гликанов в экстракте. Величина степени полимеризации составляют от 53 до 178. Это соответствует средним значениям молекулярных масс гликанов 10–32 кДа (ВЭЖХ; хроматограф GILSON, эксклюзионная колонка Reprosil SEC 4000).

Гидродинамические размеры частиц различных фракций гликановых экстрактов семян льна (25 °С)

Название экстракта	Исходные экстракты		Экстракты после УЗ-обработки	
	D частиц нм	%	*D* частиц нм	%
Норлин	73	25,7	18,5	9,3
	351	74,3	114	82,2
			535	8,5
Росинка	74,5	21,3	37,1	20,6
	313	78,7	155	79,4
Ленок	55,5	17,6	19,4	9,3
	286	82,4	85	32
			276,5	57
Альфа	51	13	42,3	23,4
	187	55,6	176	76,6
	723	31,4		
Воронежский	117	23,1	35	18,5
	432	76,9	158,5	81
Фландерс	81,7	30,7	34,6	21,8
	423	69,3	130	78,2
Новоторжский	61,6	15,1	47,5	33,6
	309	71,1	158	66,4
	1070	13,7		
Регина	68	25,1	36	29,4
	248	69,4	130,7	69
Желтый	13,9	5,6	17,1	6,3
	91,9	62,2	101	85,4
	466	30,8	654	6,8
Коричневый	15,7	5,3	34,8	15,1
	113	48,4	140	84,9
	348	46,3		

Метод динамического светорассеяния (фотонно-корреляционной спектроскопии) использован для сравнительной характеристики средних размеров и распределения по размерам частиц гликановых экстрактов из семян льна различных сортов (ZetaSizer Nano (ZEN 3600) (Malvern Instrument, UK). В таблице приведены усредненные по интенсивности значения гидродинамических диаметров (D) частиц гликановых экстрактов, их доли в интенсивности рассеяния растворов и значения показателей полидисперсности по диаметру.

Таким образом, установлено, что ультразвуковое воздействие существенно повышает эффективность экстракции полисахаридов *Linum usitatissimum L*, а также сокращает время процесса с 24 ч до нескольких минут, не вызывая деструкции гликанов. Проведенные анализы подтверждают, что использование ультразвуковой обработки не приводит к качественному изменению фракционного состава гликановых экстрактов, но позволяет получить более однородные по составу экстракты. Выделенные из семян льна полиурониды не имеют неприятного запаха, являются перспективными пребиотиками, нетоксичны и могут использоваться в качестве компонентов при создании функциональных продуктов питания.

Список литературы

1. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М., 2002. 656 с.
2. Warrand J. etc. Structural investigations of the neutral polysaccharide of Linum usitatissimum L. seeds mucilage // International Journal of Biological Macromolecules. 2005. №35. P. 121–125.
3. Мельникова Т.И. Растительные олигосахариды – перспективный класс пребиотиков // Фиторедиум. 2003. №2. С. 32–35.
4. Vinatoru M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs // Ultrasonic Sonochemisty. 2001. №8. P. 303–313.
5. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М., 1983. 192 с.
6. Schmitt J. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis / J. Schmitt, H-C. Flemming // International Biodeterioration & Biodegradation. 1998. №41. P. 1–11.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ВЛАГОУДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

В.А. Дубинская, Н.А. Поляков, В.А. Быков

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия) E-mail: polakov@yandex.ru

Одной из форм лекарственных препаратов растительного происхождения являются воздушно-сухие экстракты, которые представляют собой смесь веществ, относящихся к различным классам химических соединений. Следовательно, гигроскопичность растительных экстрактов зависит от структурных особенностей индивидуальных компонентов, входящих в их состав [1].

Использование современных технологий сушки и обработки растительного сырья требует изучения закономерности влагообмена растительных продуктов как функции гидротермических параметров.

Цель данной работы состояла в исследовании закономерностей влагообмена и технологии влагоудаления из воздушно-сухих растительных экстрактов.

Материалы и методы. Объектами исследования служили 15 образцов сухих растительных экстрактов.

Для исследования влагообмена использовали комплекс физико-химических и аналитических методов. Для определения содержания воды применяли классический метод прямого объемного титрования с помощью реактива К. Фишера, рекомендуемый XI Государственной фармакопеей РФ [2]. Изучение динамики обезвоживания осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра марки ДСМ-10 (Россия) в режиме постоянного нагрева со скоростью нагрева 8 °С/мин в статической атмосфере воздуха.

Исследование гигроскопичности искомых сухих растительных экстрактов осуществляли методом построения изотерм сорбции паров воды при температуре 25 °С. Образцы выдерживали в среде паров воды в диапазоне относительной влажности от 3 до 98% [3].

Результаты и их обсуждение. Исходные образцы экстрактов содержали от 1 до 6% воды (табл. 1), при 90% относительной влажности почти все экстракты, за исключением экстракта расторопши, были гигроскопичны и содержали от ~30 до 150% воды. Содержание воды в экстракте расторопши при высоком значении упругости водяных паров составило 8,8%, что характеризует экстракт как негигроскопичный. Вероятно, это является следствием высокого содержания липидов в данном экстракте.

Как следует из данных, представленных в таблице 1, все экстракты являются гигроскопичными и при высоких значениях относительной влажности способны сорбировать и связывать значительные количества воды.

На рисунке 1 в качестве примера представлена изотерма сорбции паров воды экстрактом сабельника болотного в интервале значений упругости водяного пара P/P_S = 0,02–0,98.

Как видно из представленного графика, в условиях относительной влажности 2–61% исследуемый образец монотонно увеличивает свой вес за счет сорбции дополнительного количества воды. При значениях $P/P_S > 0,70$ наблюдается достаточно резкий скачок изотермы сорбции исследуемого образца. Количество общей воды по сравнению с исходным (воздушно-сухим) образцом увеличивается 14 раз, в максимально увлажненном образце содержится 42,5% воды. Следует отметить, что при увеличении значений относительной влажности меняется не только значение содержания воды, но и внешний вид образцов (табл. 2).

Таблица 1. Содержание воды в сухих и увлажненных экстрактах

Исследуемый образец экстракта	Содержание воды в воздушно-сухом экстракте, %	Содержание воды при 90% отн. вл., %
Арника	3,14 ± 0,20	52,5 ± 0,3
Танацехол	4,12 ± 0,27	36,7 ± 0,12
Расторопша	5.90 ± 0,51	8,64 ± 0,05
Сабельник болотный	4,18 ± 0,35	38,2 ± 0,76
Почечный чай	5,63 ± 0,04	69,94 ± 1,12
Календула	3,.58 ± 0,02	103,31 ± 0,10
Календула	4,13 ± 0,07	106 ± 93 ± 0,70
Календула	3,46 ± 0,02	98,17 ± 2,10
Календула	4,4 ± 0,21	92,10 ± 1,1
Толокнянка	4,21 ± 0,71	38,49 ± 0,20
Ромашка	3,98 ± 0,02	65,33 ± 0,51
Ромашка	3,02 ± 0,11	143,61 ± 3,41
Ромашка	2,33 ± 0,05	135,90 ±1,10
Десмодиум	5,17 ± 0,02	90,71 ± 0,70
Горец птичий	3,38 ± 0,06	154,13 ± 7,51

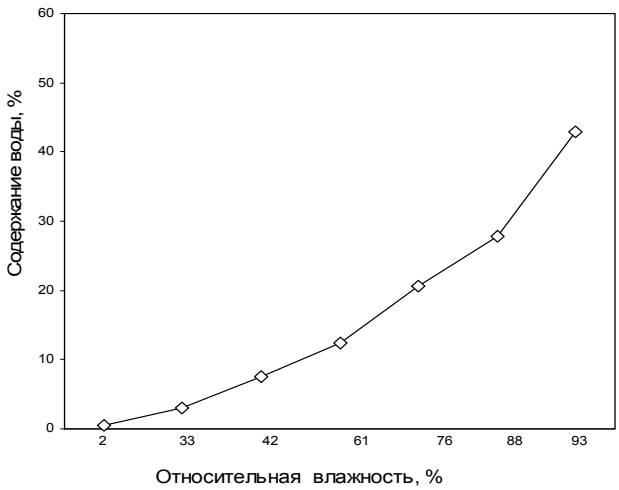


Рис. 1. Изотерма сорбции паров воды экстракта сабельника болотного

Таблица 2. Влияние относительной влажности на внешний вид растительных экстрактов

Относительная влажность над насыщенным раствором соли, %	Внешний вид образца
2	Сыпучий порошок
33	«Слипшийся» потемневший порошок
42	Конгломерат (приклеенный к дну чашки)
61	«Капля сиропа»
76	«Капля сиропа»
88	Тягучая масса
93	Обводненная масса

Для того чтобы определить характер связывания воды с воздушно-сухими экстрактами при различной относительной влажности, были проведены термические исследования.

В качестве примера на рисунке 2 (кривая 1) представлена термограмма исходного образца экстракта сабельника болотного. На термограмме фиксируется эндотермический эффект практически на протяжении всей кривой в диапазоне температур 50–144 °С, свидетельствующий об испарении воды в этом температурном интервале. Внешний вид термограмм (рис. 2, кривые 2 и 3) исследуемого образца при относительной влажности 90 и 98% отличается от описанного выше. Так, на кривой 2 фиксируется 2 пика, что свидетельствует об увеличении количества воды. Термограмма 3 на рисунке 2 регистрирует также 2 эндоэффекта, при этом первый эффект гораздо больше аналогичного эндоэффекта на кривой 2. Стоит отметить, что после увлажнения образца сабельника болотного в водных парах удельная энергия испарения влаги (Еуд) значительно возрастает, а температура начала испарения влаги ($T_{пл}$) изменяется только для первого эндоэффекта (рис. 2). Термодинамические параметры увлажненных образцов позволяют определить, что первый более пологий эндоэффект характеризует испарения сорбционной воды, второй эффект с четким максимумом относится к воде, связанной функциональными группами экстракта.

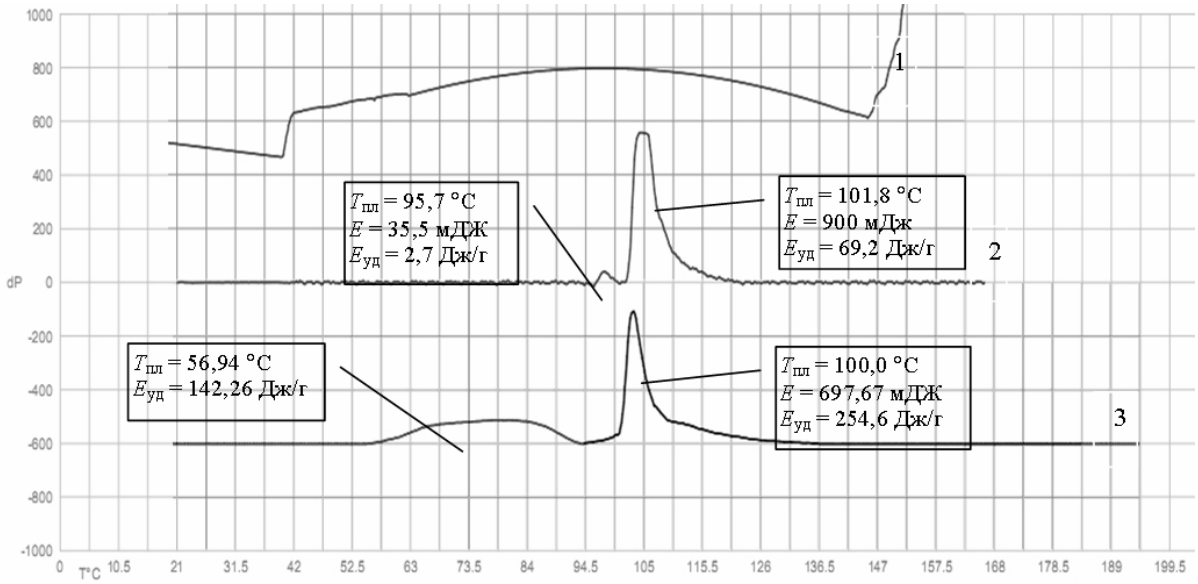


Рис. 2. Термограммы образцов сабельника болотного при различных значениях относительной влажности в положительной области температур: 1 – воздушно-сухой образец; 2 – P/P_S = 0,90; 3 – P/P_S = 0,98

Выводы. Таким образом, исследования по данной теме дают теоретическое и научное обоснование для разработки технологических подходов процессов влагоудаления из растительных экстрактов и позволяют решать вопросы коррекции нормативно-технической документации. Изученные сухие растительные экстракты обладают повышенной гигроскопичностью, при повышении влажности меняют свой внешний вид (из сухого порошка превращаются в потемневший конгломерат, а затем в обводненную массу) и увеличивают массу в десятки раз.

Установлены температурные интервалы удаления различных типов содержащейся в экстрактах воды.

Сравнительное изучение влагообмена и термограмм сухих экстрактов показало, что температурные диапазоны удаления влаги и разложения в процессе сушки экстрактов имеют индивидуальный характер и для научно обоснованного режима их сушки необходимо предварительное изучение каждого конкретного экстракта.

Список литературы

1. Технология лекарственных форм / под ред. Л.А. Ивановой. Т. 2. М., 1991. 554 с.
2. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. С.170–189.
3. Николаева С.С., Бойко Б.Н., Быков В.А., Сокольская Т.А., Рощина А.А., Яковлева Л.В., Ребров Л.Б. Использование отечественного дифференциального сканирующего микрокалориметра для исследования лекарственных препаратов // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2005. №6. С. 64–69.

НОВЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКОТОКСИНОВ В ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

И.Ю. Горячева, Т.Ю. Русанова, Е.Ю. Басова, Н.А. Юрасов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 (Россия) E-mail: tatyanar@mail.ru

Микотоксины – вторичные метаболиты, производимые микроскопическими грибами и оказывающие вредное воздействие на человека и животных. Многие из них обладают канцерогенными, мутагенными, тератогенными, нефротоксическими, гепатотоксическими свойствами, оказывают иммунодепрессивный эффект [1]. Загрязнению микотоксинами подвержены самые разнообразные продукты питания, продовольственное сырье, а также корма для животных. Необходимость их постоянного мониторинга связана с тем, что микотоксины могут образовываться как до, так и после сбора урожая, накапливаться при хранении, распространяться при транспортировке по всему миру. Во многих странах введены ограничения на допустимое содержание микотоксинов в различных пищевых продуктах и кормах для животных [2, 3]. Например, предельно допустимое содержание охратоксина А в продовольственном зерне, крупе и муке, установленное законодательством РФ, составляет 5 мкг/кг [3].

В настоящее время развиваются как инструментальные высокочувствительные методы лабораторного определения микотоксинов (в основном хроматографические), так и экономичные тест-методы, позволяющие проводить контроль непосредственно в полевых условиях. Целью данной работы явилась разработка новых высокочувствительных тест-средств для определения микотоксинов в различных продуктах питания и кормах для животных.

Тест-определение проводили в прозрачных колонках (коммерчески производимых колонках для твердофазной экстракции). Детектирующий слой представлял собой гель на основе бромцианактивированной сефарозы 4Б с привитыми антителами, специфическими к определяемому микотоксину. Подробнее методика приготовления геля описана в работах [4–8]. В случае сложных и окрашенных проб в тест-систему вводили очищающий слой (сорбент), который помещали либо вместе с детектирующим слоем, либо в отдельную колонку (рис. 1). В качестве сорбента использовали силикагель с аминопропильными группами либо силикагель с триметиламинопропильными группами.

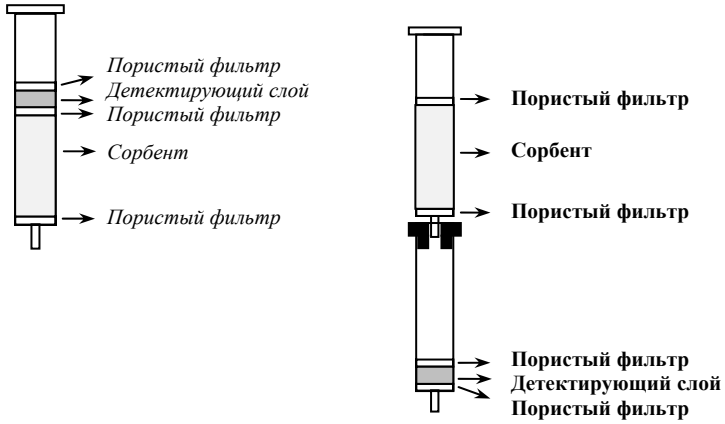


Рис. 1. Тест-устройства для проведения иммуноанализа

В основу разрабатываемого тест-метода положен принцип конкурентного иммуноферментного анализа, отличающийся высокой чувствительностью при определении низкомолекулярных аналитов (рис. 2).

Для проведения анализа пробу пропускали через колонку. В случае таких продуктов питания, как перец, какао, зерно, корма для животных и других твердых продуктов, микотоксины предварительно экстрагировали водно-органическими растворами, затем экстракт разбавляли фосфатно-солевым буферным раствором. Красное вино разбавляли в соотношении 1 : 1 раствором гидрокарбоната натрия с полиэтиленгликолем. Подробнее пробоподготовка различных продуктов описана в работах [4–8]. При пропускании пробы (экстракта) через колонку микотоксин (в случае присутствия в пробе) связывался со специфическими к нему антителами. Последующая промывка позволяла удалить примеси, присутствующие в пробе. Затем в колонки вносили конъюгат микотоксина с ферментом пероксидазой хрена, который занимал оставшиеся свободными места связывания антител. Избыток конъюгата удаляли промывкой. Добавление субстрата, образующего окрашенный продукт в результате реакции, катализируемой ферментом, приводило к развитию синей окраски, причем ее интенсивность уменьшалась при увеличении концентрации микотоксина в пробе.

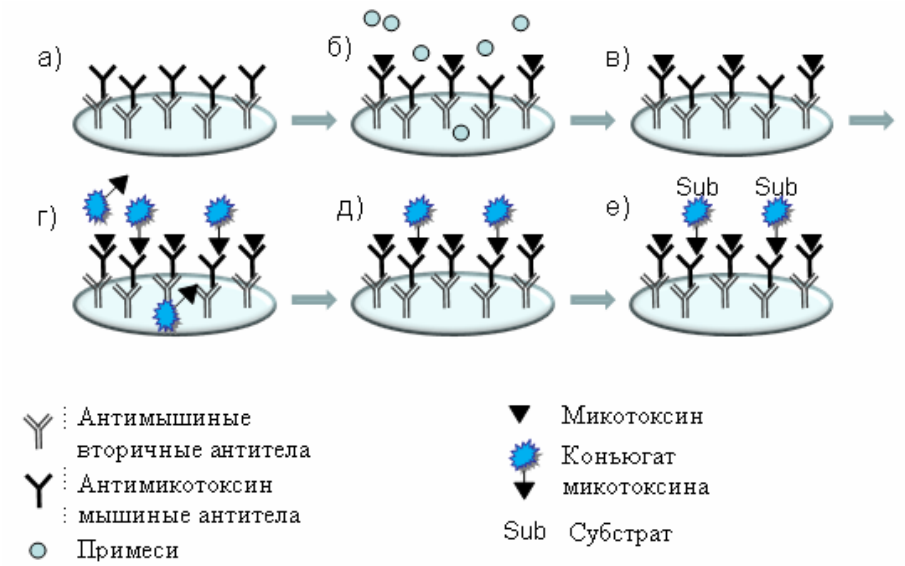


Рис. 2. Принцип действия разрабатываемых иммунохимических тест-систем: а) специфические к микотоксину антитела иммобилизованы на поверхность геля за счет связывания со вторичными антителами; б) проба пропускается через колонку и микотоксин связывается с антителами; в) примеси вымываются из колонки; г) конъюгат микотоксина с ферментом добавляется в колонку и связывается со свободными антителами; д) избыток конъюгата вымывается из колонки; е) добавляется субстрат, который в результате реакции, катализируемой ферментом, превращается в окрашенный продукт

Разработанные тест-системы предполагают получение результата о присутствии микотоксина в пробе в формате «да/нет». При концентрации микотоксина выше некоторой («контрольный уровень») окраска детектирующего слоя полностью отсутствует. Обычно контрольный уровень выбирается на основе законодательно установленного предельно допустимого содержания микотоксина в данном виде продукта (корма). Подбор оптимальных условий иммуноанализа, позволяющих получить необходимый контрольный уровень, включал: выбор объема пробы, способа ее пробоподготовки, природы и массы очищающего слоя, объемов и концентраций растворов антител, конъюгата, состава и объема растворов для промывки, времени детектировании сигнала. В таблице представлены контрольные уровни и соответствующие объемы проб для определения микотоксинов в ряде продуктов питания и кормах для животных с использованием разработанных нами иммунохимических тест-систем.

Характеристики разработанных тест-систем для определения микотоксинов

Микотоксин	Объект анализа	Контрольный уровень, нг/г	Объем пробы (экстракта), мл
Охратоксин А	перец (чили, черный молотый, красный молотый и т.д.)	10	0,5
	кофе	6	1,5
	какао-порошок	2	1,5
	красное вино	2	1
	пиво	0,2	12
Афлатоксин В1	перец	5	0,5
Афлатоксин М1	молоко	0,04	10
Токсин Т-2	зерно и корма для животных	100	2
Зеараленон	зерно и корма для животных	100	2

Список литературы

1. Тутельян В.А., Кравченко Л.В. Микотоксины. М., 1985.
2. European Commission, Commission Recomendation 576/2006 of 17 January 2005 on the presence of deoxynivalenol, zearalenone, ochratoxin A, T-2 and HT-2 and fumonisins in products intended for animal feeding // Off. J. Eur. Commun. 2006. V. L 229. P. 7–9.
3. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» (утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 24 октября 1996 г. № 27) (с изм. и доп. от 11 октября 1998 г., 21 марта 2000 г., 13 января 2001 г.).
4. Goryacheva I.Yu., De Saeger S., Eremin S.A., Van Peteghem C. // Food. Addit. Contam. 2007. Vol. 24. N 10. P. 1169–1183.
5. Goryacheva I.Yu., De Saeger S., Lobeau M. et al. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 577. P. 38.
6. Goryacheva I.Yu., De Saeger S., Nesterenko I.S. et al. // Talanta 2007. Vol. 72. P. 1230.
7. Goryacheva I.Yu., De Saeger S., Lobeau M. et al. // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 590. P. 118.
8. Goryacheva I.Yu., Basova E.Yu., Van Peteghem C. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 390. N 2. P. 723–727.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ТИМЬЯНА ЕНИСЕЙСКОГО

Е.П. Федянина, А.А. Ефремов, Л.С. Соколова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Виды рода тимьяна (*Thymus* L.) принадлежат к числу ценных лекарственных, эфиромасличных и пряно-ароматических растений. В медицинской практике широко применяются препараты из надземной части тимьяна ползучего *Thymus serpyllum* L. и тимьяна Маршалла *Thymus marschallianus* Willd., сырье которых в России заготавливается преимущественно в Краснодарском и Ставропольском краях и Кабардино-Балкарии [1]. Сокращающиеся запасы тимьяна в местах традиционного сбора, нестабильные урожаи сырья и неоднородность его по химическому составу эфирного масла вызывают необходимость проведения работ по изучению запасов различных видов тимьяна в других местах произрастания и изучения химического состава самого масла.

У видов тимьяна наблюдается значительный полиморфизм не только морфологических признаков (например, в Азербайджане произрастает 21 вид тимьяна), но и компонентного состава эфирных масел [2]. Так, например, в случае тимьяна блошиного – *Thymus pulegioides* L. авторы указывают на наличие восьми его хемотипов, различающихся составом эфирного масла [3]. К этим типам относятся: тип тимола, карвакрола, цитраля, цитраля-гераниола, гераниола, линалоола, линалилацетата и фенхона. В случае тимьяна обыкновенного – тимольный тип, карвакрольный тип, лимонный тип.

В Сибири наиболее распространенным из многих видов является тимьян ползучий – *Thymus serpyllum*. Учитывая сказанное выше, можно предположить, что состав эфирного масла тимьяна ползучего может заметно отличаться от такового для других видов тимьяна, а также от эфирного масла тимьяна ползучего, выращенного в других районах его произрастания. На территории Красноярского края тимьян распространен от полярно-арктической, лесной и степной зон до альпийского пояса в Западных и Восточных Саянах. Растет на степных лугах, опушках сосновых боров, на каменистых и щебнистых скалах и склонах. Довольно часто встречается на склонах и скалах г. Красноярска. Весьма полиморфный вид, так как представлен многочисленными сходными формами: тимьян енисейский, сибирский, изящный и другие, трудно отличимые друг от друга.

В работе [4] нами изучен состав эфирного масла тимьяна ползучего, а в данной работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав эфирного масла тимьяна енисейского – *Thymus jenisseensis* L.

Сбор растительного сырья (вся надземная часть растения) производился в период цветения в июне-июле 2008 г. вручную. Собранное сырье (около 2 кг) сушили при комнатной температуре, в затененном, хорошо проветриваемом помещении, раскладывая на бумаге слоем 3–5 см. Сырье после сушки хранили в герметичных стеклянных банках, в темном помещении. Отбор проб для проведения экспериментов проводился с помощью метода квартования, масса средней пробы для получения эфирного масла составляла не менее 500 г воздушно-сухого сырья. Эфирное масло тимьяна получали методом перегонки с водяным паром с использованием установки, описанной в [5]. Хромато-масс-спектрометрию осуществляли на хроматографе Agilent Technologies 7890 A с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 C в качестве детектора. Колонка – кварцевая HP-5 сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 °C, температура источника ионов 173 °C, газ-носитель – гелий – 1 мл/мин. Температура колонки: 40 °C (3 мин), 40–270 °C (со скоростью 6 °C/мин), изотермический режим при 270 °C в течение 10 мин.

Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификация отдельных компонентов осуществлялась на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием библиотеки масс-спектров [6].

В результате проведенных исследований установлено, что эфирное масло тимьяна енисейского из измельченного сырья количественно отгоняется в течение 18–20 ч с момента начала отгонки. Выход эфирного масла составил 1,26 ± 0,1% в расчете на абсолютно сухое сырье. Полученное масло имеет бледно-желтую окраску и терпкий запах. Плотность эфирного масла, определенная пикнометрическим методом, составила 0,8980 г/мл, коэффициент преломления – 1,4770. Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что эфирное масло тимьяна енисейского содержит более 120 индивидуальных компонентов, сорок семь из которых являются основными и идентифицированы в настоящей работе (табл. 1).

В таблице 2 представлены некоторые основные компоненты эфирного масла изученных ранее видов тимьяна. Видно, что эфирное масло тимьяна енисейского заметно отличается по своему составу от эфирного масла тимьяна ползучего из Красноярского края. Основными компонентами эфирного масла тимьяна енисейского, по которым оно отличается от других, являются камфора (8,46%), борнеол (7,53%) и практически полное отсутствие тимола, карвакрола, гераниола, цитронеллола.

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла тимьяна енисейского из Красноярского края

№ п/п	Время удерж., мин.	Компоненты	Содержание, % масс. от цельного масла	№ п/п	Время удерж., мин.	Компоненты	Содержание, % масс. от цельного масла
1	6,45	трициклен	0,27	25	17,57	β-элемен	0,77
2	6,72	α-пинен	3,57	26	18,20	*транс*-кариофиллен	2,83
3	7,07	камфен	5,32	27	18,74	изоледен	0,50
4	7,65	сабинен	0,72	28	18,91	α-гумулен	0,52
5	7,73	β-пинен	1,34	29	19,10	эпи-бициклосесквифел-ландрен	0,99
6	7,79	1-октен-3-ол	0,72	30	19,37	α-аморфен	0,49
7	8,08	β-мирцен	8,79	31	19,50	гермакрен-Д	6,56
8	8,69	А-терпинен	0,59	32	19,80	γ-элемен	1,57
9	8,89	О-цимен	0,35	33	19,93	α-фарнезен	1,73
10	8,99	лимонен	1,91	34	20,15	кадина-4,9-диен	3,61
11	9,07	1,8-цинеол	5,08	35	20,31	Δ-кадинен	2,10
12	9,45	В-оцимен	2,51	36	20,64	α-бизаболен	1,45
13	9,73	γ-терпинен	0,99	37	20,84	элемол	1,29
14	9,96	*цис*-сабиненгидрат	0,48	38	21,04	неролидол	1,29
15	10,46	β-терпинолен	0,38	39	21,44	спатуленол	1,11
16	10,74	линалоол	1,49	40	21,56	β-элемен	1,06
17	11,89	камфора	8,46	41	22,04	α-бизаболен эпоксид	0,49
18	12,42	борнеол	7,53	42	22,15	α-кубебен	1,00
19	12,67	4-терпинеол	2,36	43	22,47	γ-кадинен	0,36
20	12,99	α-терпинеол	1,92	44	22,65	Δ-кадинен	6,55
21	15,20	борнилацетат	1,75	45	22,73	α-кадинен	0,42
22	16,60	?	0,42	46	22,90	α-кадинол	3,02
23	17,30	геранилацетат	0,33	47	23,42	левоменол	1,64
24	17,44	β-бурбонен	1,40				

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла некоторых видов рода тимьяна

Компонент	*Thymus serp*. L citriodora [1]	*Thymus pulegioides* L. [3]	*Thymus serpyllum* L. [5]	*Thymus jenisseensis* L.
p,*o*-цимен	0,47	2,2	49,5	0,35
γ-терпинен	0,40	2,8	18,1	0,99
β-линалоол	–	9,9	1,5	1,49
Камфора	0,40	–	1,2	8,46
Борнеол	1,21	–	2,6	7,53
γ-терпинеол	0,40	–	1,6	2,36
Гераниол	60,3	4,2	–	–
Цитронеллол	2,95	–	–	–
Тимол	1,21	0,56	19,3	–
Карвакрол	0,40	2,8	2,0	–
Тимолацетат	–	4,3	0,6	–
β-кариофиллен	7,37	11,4	1,4	2,83
β-бизаболен	3,42	3,8	0,4	1,45
δ-кадинен	0,54	–	0,9	6,55

Список литературы.

1. Калинкина Г.И., Тихонов В.Н., Гуськова И.Н., Зарубина Л.А., Таран Д.Д. // Растительные ресурсы. 1994. Т. 30. Вып. 3. С. 66–70.
2. Исмаилов Н.М., Касумов Ф.Ю. // Растительные ресурсы. 1983. Т. 19. С. 308–315.
3. Мацкуте Д., Бернотене Г. // Растительные ресурсы. 1998. Т. 34. Вып. 1. С. 131–134.
4. Маляр Т.А., Степаненко Л.В., Ефремов А.А. Химический состав эфирных масел некоторых видов тимьяна // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 2. С. 116–118.
5. McLafferty F.W., Stauffer D.B. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience. University of Notinham. 1989. 563 p.
6. McLafferty F.W., Stauffer D.B. Eight Peak Index of Mass Spectra. Royal Society of Chemistry: University of Notinham, Third Edition. 1983. 256 p.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ПАЛЬМОВОГО МАСЛА

Н.А. Климашина, Н.В. Степычева

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново (Россия)
E-mail: laki@isuct.ru

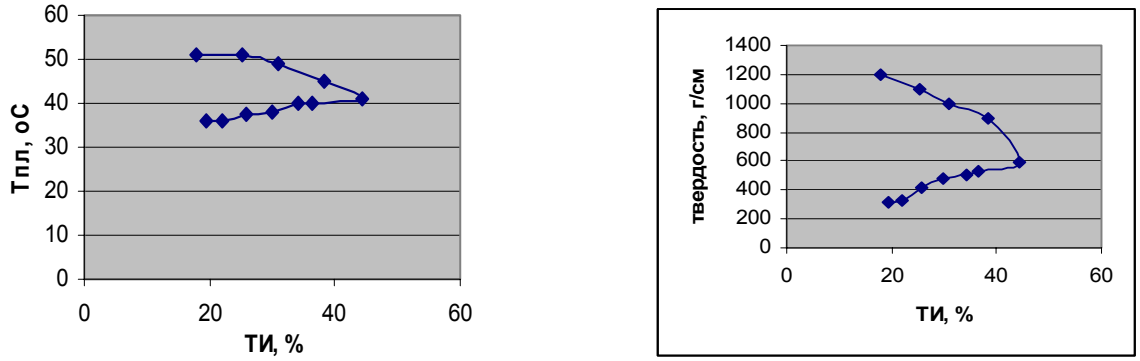
Одним из видов растительного сырья для производства саломасов является пальмовое масло. Пальмовое масло относят к группе тропических масел. Наверное, этому названию способствовало то, что две страны (Малайзия и Индонезия), являющиеся сегодня главными поставщиками этого продукта, расположены в тропиках. На их долю приходится более 90% всего объема тропических масел. Чуть ли не половина получаемого масла экспортируется в Китай и Индию. Существенно, что по объемам экспортных поставок пальмовое масло стоит на первом месте в мире. Пальмовое масло редко используется как натуральный продукт. После различных видов переработки его используют для пищевых целей и в технике. К несомненным положительным характеристикам масла следует отнести легкость фракционирования, которая привела к появлению таких товарных продуктов, как пальмовый стеарин, пальмовый олеин. Эффективно и биологически оправдано применение этого масла в качестве сырья для производства саломасов пищевого назначения. Пальмовое масло пользуется широким спросом в кондитерском и хлебобулочном производствах; используется при выработке сгущенного молока. Однако пальмовое масло характеризуется высокой температурой плавления, недостаточной твердостью, неоднородностью фазового состава, салистым вкусом. Перечисленные особенности пальмового масла объясняются высоким содержанием насыщенных кислот (пальмитиновой и стеариновой) и специфическим распределением ациллов жирных кислот в триглицеридах. Поэтому оно не может быть в больших концентрациях введено в жировую основу маргариновой продукции без предварительной обработки. Его подвергают гидрированию, в итоге получая пищевой саломас стандартного качества. В производстве маргариновой продукции традиционно используют селективно гидрированное пальмовое масло, характеризующееся высоким содержанием геометрических и позиционных изомеров непредельных кислот (массовая доля трансизомеров достигает 40–45%), повышенной твердостью (800–900 г/см) и относительно низкой температурой плавления (42–45 °С). Степень *транс*-изомеризации зависит в основном от условий гидрирования: температуры, типа, количества и активности катализатора, давления и количества водорода, интенсивности перемешивания. Полностью гидрированные жиры не содержат трансизомеров. При неполном гидрировании содержание трансизомеров определяется термодинамическим *цис-транс*-равновесием, отвечающим за 75% от общего числа двойных связей.

Целью данной работы явилось получение пищевого саломаса на основе пальмового масла с оптимальными органолептическими и физико-химическими характеристиками и минимальным содержанием *транс*-изомеров в продукте.

Гидрирование проводили в производственных условиях непрерывным методом в батарее из 3-х автоклавов при температуре гидрирования 180–205 °С, давлении водорода 0,2 МПа, концентрации никеля в масле 0,05%. Скорость вращения мешалки – 120 об/мин. Рецептура саломаса – 100% пальмовый олеин. При гидрировании варьировалась скорость подачи масла в автоклавы от 2 до 6 т/ч, следовательно, изменялось время гидрирования. Благодаря этому был получен саломас с диапазоном температур плавления 36–51 °С и твердости 320–1200 г/см. Закономерности, выявленные при проведении данного эксперимента, отражены в таблице и на рисунке.

Зависимость твердости и температуры плавления саломасов $T_{пл}$ от содержания трансизомеров

$T_{пл}$, °С	Твердость, г/см	Содержание трансизомеров, %
36	320	19,5
36	330	21,9
37,5	410	25,7
38	480	29,9
40	500	34,1
40	530	36,4
41	590	44,4
45	900	38,4
49	1000	30,9
51	1100	25,3
51	1200	18,0



Зависимость твердости и температуры плавления саломасов $T_{пл}$ от содержания трансизомеров (ТИ)

Заметно, что «пик» содержания трансизомеров в гидрогенизате приходится на $T_{пл}$ 40 °С и твердость 600 г/см. Такие показатели готового продукта соответствуют наибольшему приближению к термодинамическому цис-*транс*-равновесию, которое возможно при гидрировании данного вида сырья. Минимум содержания трансизомеров в продукте характеризуется двумя положениями на кривых зависимости: это либо слабо гидрированный (или подгидрированный) продукт, с низкой $T_{пл}$ и твердостью (на кривых соответствует $T_{пл}$ менее 35 °С и твердости менее 300 г/см) или полностью гидрированный продукт (с $T_{пл}$ более 51 °С и твердостью более 1200 г/см).

Необходимо отметить, что с точки зрения органолептических характеристик саломасов, используемых в дальнейшем для получения маргаринов, наиболее приемлемыми являются смеси жиров с температурой плавления 25–45 °С и твердостью 300–800 г/см. Жиры такого типа обеспечивают наилучшую кристаллизацию при застывании, обладают достаточной стабильностью при температуре окружающей среды, быстротой плавления при температуре рта, низкой вязкостью во рту в конце употребления. Саломасы с твердостью более 1000 г/см и Тпл более 45 °С при застывании и в смеси с другими жирами образуют неоднородную крупнокристаллическую структуру, не плавящуюся при температуре тела человека, с неудовлетворительными вкусовыми качествами (наличием «салистого» вкуса).

Следовательно, при промышленном гидрировании пальмового масла и продуктов на его основе необходимо придерживаться показателей «нижнего» порога Тпл и твердости. При этом температура гидрирования не должна превышать 180 °С. В этом случае получается продукт, удовлетворяющий потребителей по органолептическим показателям. Кроме того, данный продукт содержит трансизомеров не более 36%. В дальнейшем при производстве маргаринов, в смеси с другими жирами, за счет эффекта разбавления, это позволит обеспечить необходимое содержание трансизомеров (не более 8%).

ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

Е.Г. Терещенко, А.А. Ефремов, С.В. Качин

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Наблюдающееся расширение спектра возбудителей внутрибольничных инфекций, изменение их биологических свойств, устойчивость к антибиотикам и высокий уровень заболеваемости населения делают актуальным выявление альтернативных средств, обладающих широким спектром действия на патогенную или условно-патогенную микрофлору. Одним из таких средств являются биологически активные вещества растительного происхождения – растительные ароматические биорегуляторы (РАБ), к которым относятся также эфирные масла [1–9].

Дикорастущие растения Сибирского региона и лекарственные препараты из них в течение многих лет применяются в научной и практической медицине. В последние годы большое внимание ученые и медики уделяют изучению природы биологической активности отдельных компонентов растительного сырья и их механизма воздействия на живой организм. При этом совершенствуются методы выделения и очистки биологически активных веществ, проводятся различные модификации, цель которых получить препарат с заранее заданными лечебными свойствами, обеспечивающими укрепление здоровья человека.

Хорошо известно, что практически все лекарственные растения Сибирского региона относятся к эфирномасличным растениям, т.е. содержат в различных частях определенное количество эфирного масла, процентное содержание которого может достигать до 5–10%. В то же время эфирные масла многих растений обладают бактерицидными свойствами, способствуют эпитализации тканей, показывают терапевтический эффект при лечении ряда кожных заболеваний, заболеваний опорно-двигательного аппарата, бронхо-легочной системы и других.

Вместе с тем известно, что летучие фитонциды эфирных масел являются регуляторами физико-химических свойств воздушной среды. Они приводят к увеличению концентрации легких отрицательных ионов, благоприятно действующих на человека, выполняют функцию по «обеспечению» атмосферного воздуха биологически активным кислородом, способствую оседанию пылевых частиц, создают неповторимый аромат и свежесть воздуха, что благоприятно влияет на эмоциональное состояние человека.

Экспрементально доказано, что антимикробное действие эфирных масел распространяется практически на все группы микроорганизмов. Отмечено, что на кокковидные микроорганизмы эфирные масла влияют активнее, чем на палочковидные бактерии. Наибольшей резистентностью к биологически активным веществам растительного происхождения обладают вульгарный протей, синегнойная палочка, клебсиеллы [10].

Ранее в работах [11–12] была изучена бактерицидная активность некоторых эфирных масел дикорастущих растений Сибири и показана их активность по отношению к *Enterobacter cloacea*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Pseudomonas aeroginosa*, *Klebsiella pneumoniae*. В данной работе мы продолжили исследование бактерицидной активности эфирных масел дикорастущих растений Сибири.

Методическая часть. Для скрининга бактерицидной активности эфирных масел были использованы дикорастущие растения, произрастающие на территории Сибирского региона в достаточно большом количестве и содержащие в своем составе более 1% эфирного масла.

Эфирные масла этих растений получали методом гидродистиляции, аналогично [13–14], хранили в темных флаконах в холодильнике при температуре не более 4–5 °С.

Определение антибактериальной активности проводили методом серийных разведений в жидкой среде МПБ [15]. В качестве тест-объектов выбраны условно-патогенные микроорганизмы *Escherichia coli* (штамм К-12А) и стафилококка *Staph. aureus*.

Для посева использовали суспензии суточной агаровой культуры бактерий. Стандартный раствор содержал 2 млрд микробных тел, после дополнительных разведений стандартного раствора микробная нагрузка составляла 250 тыс. микробных тел в 1 мл среды. Посев инкубировали при 37 °С, учет растущих культур проводили через 24 ч. За бактериостатический титр принимали предельную концентрацию препарата в среде при отсутствии видимого роста культур, который оценивали в микрограммах на 1 мл питательной среды. Результаты исследований приведены в таблице.

Бактерицидная активность эфирных масел по отношению к тест-культуре *Escherichia coli* и *Staph. aureus*

Эфирное масла	МПК (мкг/мл) по отношению к *Escherichia coli*	МПК (мкг/мл) по отношению к *Staph. aureus.*
Кедровой сосны сибирской	5,1	2,55
Пихты сибирской из Эвенкии	10,2	–
Можжевельника сибирского из Эвенкии	170	–
Хмеля обыкновенного	85	–
Дягиля лекарственного	85	2,55
Мелиссы лекарственной	5,1	–
Мяты перечной	5,1	–
Укропа пахучего	20,4	5,1

Проведенные эксперименты свидетельствуют, что изученные эфирные масла обладают различающейся бактерицидной активностью, что является очевидным, так как, согласно данным хромато-масс-спектрометрии, эти масла имеют различный набор терпеноидов и их производных [16–18].

По отношению к *Escherichia coli* наиболее активны эфирные масла кедровой сосны сибирской, мелиссы лекарственной и мяты перечной. Наиболее слабой бактерицидной активностью обладают эфирное масло можжевельника сибирского из Эвенкии, эфирное масло хмеля обыкновенного и дягиля лекарственного. По отношению к стафилококку большую бактерицидную активность наряду с эфирным маслом кедровой сосны сибирской показывает эфирное масла дягиля лекарственного.

Для более объективного заключения по активности представленных эфирных масел необходимо исследовать их активность по отношению также к другим условно патогенным микроорганизмам.

Список литературы

1. Вичканова С.А. Петрспективы поиска антимикробных средств среди природных веществ из высших растений // Состояние и перспективы исследований биологически активных веществ из растений и создание на их основе новых лекарственных препаратов / Тр. ВИЛР. М. 1983. С. 107–118.
2. Урсов И.Г., Краснов В.А. Проблемы эпидемии туберкулеза в Западной Сибири // Проблемы инфекционной патологии в регионах Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. Новосибирск, 1998. С. 164–165.
3. Черешнев В.А., Морозова А.А. Экологические аспекты возникновения вирусоносительства // Интерн. журн. иммунореабилитации. М., 1997. №6. С. 157–163.
4. Макарчук Н.М., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. Фитонциды в медицине. Киев, 1990. С. 171–183.
5. Митрофанов Д.П. Химический состав лесных растений Сибири. Новосибирск, 1977. 120 с.
6. Лисовский Г.М., Сидько Ф.Я., Полонский В.И. // Физиология растений. 1987. Т. 34. Вып. 4. С. 636–643.
7. Юсубов М.С., Калинкина Г.И., Дрыгунова Л.А., Покровский Л.М., Королюк Е.А., Ткачев А.В. // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 25–32.
8. Казаринова Н.В., Ткаченко К.Г., Музыченко Л.М. и др. Опыт использования эфирных масел Origanum vulgare L. и Origanum Tytthanthum G. для борьбы с внутрибольничными инфекциями // Растительные ресурсы. 1999. Т. 36. Вып. 4. С. 51–57.
9. Пейчев П. Н., Апостолов Г.А. Антимикробное действие эфирных масел // IV Междунар. конгр. по эфир. маслам: тез. докл. М., 1978. Ч. 1. С. 266–270.
10. Акимов Ю.А., Остапчук И.Ф. Действие эфирных масел на патогенную микрофлору органов дыхания // Симпозиум по эфиромасличным растениям и маслам: 4-й. Тезисы докладов. Симферополь, 1985. Ч. 2. С. 42–43.
11. Сульдина А.Ф., Ефремов А.А., И.А.Рябков и др. Бактерицидная активность эфирных масел некоторых дикорастущих растений Сибири // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: vat. II Всероссийской конф. Барнаул, 2005. Кн. 2. С. 482–488.

12. Сульдина А.Ф., Ефремов А.А., Некрасова В.Д. и др. Антибактериальная активность эфирного масла тысячелистника обыкновенного // Экономика. Психология. Бизнес. Региональный межвузовский журнал. 2005. №6–7. С. 35–39.
13. Алякин А.А., Веретнова О.Ю., Ефремов А.А. и др. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирных масел некоторых дикорастущих растений Красноярского края // Вестник КГУ. Естественные науки. 2004. №2. С. 90–95.
14. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
15. Макарчук М.Н., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. и др. Фитонциды в медицине. Киев, 1990. 216 с.
16. Данилова О.О., Ефремов А.А. Состав эфирного масла укропа пахучего // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. Абакан, 2008. Вып. 12. Т. 1. С. 10.
17. Демитриченко Д.С., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла шишек хмеля обыкновенного // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. Абакан, 2008. Вып. № 12. Т. 1. С. 10–11.
18. Михайлова Н.В., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла листьев мяты перечной // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. Абакан, 2008. Вып. № 12. Т. 1. С. 35–36.

НАКОПЛЕНИЕ И СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НАДЗЕМНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ОРГАНОВ ЛЕВЗЕИ САФЛОРОВИДНОЙ*

Н.П. Тимофеев[1], Д.Г. Чухчин[2]

[1]НПП «КХ БИО», Коряжма (Россия) E-mail: timfbio@atnet.ru

[2]Архангельский государственный технический университет, Архангельск (Россия) E-mail:; dimatsch@mail.ru

Введение. Левзея сафлоровидная – *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Iljin используется в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой и фармацевтической промышленности; медицине, технологиях иммунокоррекции, системах жизнеобеспечения и защиты человека в экстремальных условиях; агропромышленном комплексе. Применяются как подземные, так и надземные части растения в виде порошков, отваров, настоев и настоек, жидких и сухих экстрактов. Комплексная биологическая активность продуктов определяется наличием в их составе веществ разных химических классов, извлекаемых в ходе водной и спиртовой экстракции, среди которых ведущую роль играют экдистероиды (в том числе экдистерон, экдизон). Экдистероиды одинаково хорошо извлекаются как в водные, так и спиртовые экстракты [1].

Исходя из анализа литературы, наблюдается большая разница в дозах и активности экдистероидсодержащих субстанций. Разовые дозы экстрактов *R. carthamoides,* достаточные для проявления физиологических эффектов в организме человека и животных, варьируют от 0,035 до 5–20 мг/кг в пересчете на экдистерон [2], а эффективность самого экдистерона уступает по активности исходным экстрактам [3]. Причина здесь может заключаться в неоднородности состава экстрактов, полученных как из разных органов растения и заготовленных в разные фазы развития, так и элиминацией сопутствующих веществ в процессе очистки.

Цели и задачи исследований. Аналитическое исследование лекарственного сырья *R. carthamoides* было проведено нами для выявления закономерностей накопления экстрактивных веществ, относительной их изменчивости в процессе роста и развития растений, а также выявления спектра соединений, близко связанных с экдистероидами.

Методика. Исследовали подземные и надземные части растений *R. carthamoides* среднегенеративного возраста, собранных в разные фазы развития. В составе вегетативных побегов изучали взрослые розеточные листья, отобранные во время отрастания, бутонизации, цветения, плодоношения и повторной вегетации (отава); в составе генеративных – стебли, стеблевые листья, соцветия, венчики, цветоложе и семена (бутонизация–цветение). В составе подземных органов анализировали корневище и придаточные корни (фаза покоя и выход из него).

Растительный материал отбирали в агропопуляции от 20–25 растений, сушили в тени при температуре 20–45 °С, относительной влажности воздуха 25–40%. Средний образец измельчали на электромельнице до частиц размером 2–3 мм. Содержание экстрактивных веществ определяли двумя способами: а) водная экстракция (H_2O-экстракт) на водяной бане в соотношении 1 : 20), б) экстракция 70% этанолом (EtOH-экстракт) в соотношении 1 : 10). Экстракты после фильтрации и промывки сушили при 105 °С (2 ч), охлаждали и взвешивали. Концентрация экстрактивных веществ в образцах приведена в пересчете на сухое вещество.

Анализ состава веществ из экстрактов проводили методом эксклюзионной хроматографии. Сухую навеску испытываемых образцов экстрагировали в течение 24 ч 0,1 М фосфатным буфером (температура 30 °С, гидромодуль

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Администрации Архангельской области и РФФИ (№08-04-98840).

15, pH = 6,9, антисептик 0,05% азид натрия). Элюент в течение 10 мин центрифугировали со скоростью 6000 об/мин и использовали для анализа. Оборудование и режимы их работы: хроматограф «Стайер» (г. Москва, НПО «Аквилон»), колонка «Phenomenex» BioSep-SEC-S 3000, размер частиц сорбента – 5 мкм, размер пор – 29 нм, привитая фаза С18, геометрические размеры колонки – 300 × 7,8 мм, объем вводимой пробы 20 мкл, скорость элюирования 1000 мкл/мин, детектор – УФ 280 нм. Калибровку проводили на стандартных образцах свиного тироглобулина, иммуноглобулина А и G, сывороточного и яичного альбумина, миоглобина, экдистерона, парацетамола.

Результаты. Сезонное развитие *R. carthamoides* начинается в конце апреля, когда почки возобновления, зимующие на многолетнем корневище, выходят из фазы покоя и в ходе отрастания развертываются в вегетативные побеги, состоящие из розеточных листьев. Через 5–7 дней начинают отрастать генеративные (репродуктивные) побеги. Вначале вегетативные побеги опережают в своем развитии генеративные, их рост во время бутонизации (1–2-я декада июня) замедляется, а затем, во время фазы цветения (3-я декада июня), приостанавливается [4]. Репродуктивные побеги после семеношения (середина июля) отмирают, розеточные же листья новой генерации продолжают вегетировать до наступления постоянных заморозков.

Содержание экстрактивных веществ в различных органах *Rhaponticum carthamoides*

Части и органы растений	Фаза развития	H_2O-экстракт	EtOH-экстракт
Подземные части:			
Корни придаточные	покой	15,6	17,4
–//–	выход из покоя	22,1	23,2
Корневище	выход из покоя	27,4	12,2
Почки	выход из покоя	21,4	24,4
Вегетативные побеги			
Листья розеточные	отрастание	33,5	19,8
–//–	бутонизация	34,8	27,6
–//–	начало цветения	41,3	30,1
–//–	налив семян	37,4	26,0
–//–	плодоношение	16,9	25,6
–//–	завершение вегетации	44,8	25,9
Генеративные побеги			
Листья стеблевые	бутонизация	39,9	21,1
Стебли	начало цветение	21,7	17,0
–//–	цветение	19,9	13,3
Соцветия (корзинки)	цветение	17,4	26,2
Венчики соцветия	цветение	20,9	23,4
Семена	плодоношение	17,9	18,5
–//–	покой	15,5	14,5

Накопление и концентрация экстрактивных веществ в различных органах тесно связаны с их функцией в жизнедеятельности растения и фазой развития (табл.). Минимальное содержание как водо-, так и спирторастворимых веществ приходится на фазу покоя – 15–17% (корни и семена). Во время выхода из покоя концентрация водорастворимых веществ увеличивается до 22–27%, первоначально в подземных органах (корни и корневища). В почках возобновления, представляющих связывающее звено между подземными и надземными органами, концентрация в начале отрастания 21,4%, а после развертывания розеточных листьев – 33,5%. Во время активного роста и развития в мае-июне она достигает 35–41%, а затем, после отцветания и формирования семян, резко снижается до 16,9% (фаза плодоношения). В новой генерации активно развивающихся вегетативных побегов (отава) содержание водорастворимых веществ вновь повышенное и составляет 38–45%. В генеративных побегах наблюдается аналогичная зависимость – максимальная концентрация в стеблевых листьях во время фазы бутонизации (39,9%), в период активного роста и развития. После вступления в фазу цветения и прекращения роста уровень водорастворимых веществ минимален (17–22%).

Спирторастворимые вещества содержатся в меньшей концентрации, чем водорастворимые. Концентрация их в пределах 12–24% для подземных органов, 14–30% для надземных. Синтез и накопление максимальных количеств совпадает с переходом к фазе репродукции (цветение и формирование семян), минимальных – с фазой покоя.

Состав экстрактов. В хроматографическом профиле экстрактов *R. carthamoides* выявлено 14 пиков. По времени выхода сигнала из колонки их можно подразделить на 3 зоны: а) пептиды и белковые соединения – 9,5–11,7 мин; б) экдистероиды – 11,7–12,3 мин; в) низкомолекулярные соединения – 12,7–19,1 мин. Наличие низкомолекулярных белков (3 пика в диапазоне 6–17 kD, 4 пика пептидов в диапазоне 1–3 kD) характерно для зимующих органов (почки и придаточные корни). Для органов, формирующихся в летний период, сигналы этих классов соединений отсутствуют или уровень их носит следовый характер.

Экдистерон (M = 486) обнаружен во всех растительных пробах, экдизон (M = 464) содержится в стеблевых листьях и практически отсутствует в тканях почек, молодых корней и розеточных листьев. Исходя из соотношения высот пиков, концентрация экдистерона выше в образцах розеточных листьев, собранных в более ранние фазы развития. Качественный состав экдистероидов и относительные их уровни коррелируют с результатами ВЭЖХ-анализа [4].

Для хроматограмм сухого и жидкого экстракта характерно присутствие экдистерона и экдизона, и одновременно отсутствие высоко- и низкомолекулярных соединений, что свидетельствует о происхождении их из экдистероидсодержащих растений, а также о прохождении технологических операций по очистке от сопутствующих веществ.

Из комплекса низкомолекулярных веществ интенсивные 3 пика (M = 140–200) характерны для листовых органов, но минимальны в стеблях; вероятнее всего, они участвуют в метаболизме экдистероидов. Известно,

что экдистерон исходно присутствует в растениях не в чистом виде, а в виде конъюгатов с другими, хорошо растворимыми в воде продуктами вторичного обмена веществ: неорганическими (сульфаты, фосфаты) и органическими кислотами (ацетаты, бензоаты, циннаматы), сахарами (глюкозиды, галактозиды, ксилозиды) и т.д. [5]. Легкие фракции во время фазы покоя в корнях и семенах отсутствуют (менее M = 155 и 145).

Выводы. Накопление экстрактивных веществ в органах *R. carthamoides* тесно связано с их функцией в жизнедеятельности растения и фазой развития. Минимальный уровень водных экстрактов (12–17%) во время фазы покоя (корни и корневища, семена). Во время выхода из покоя и отрастания происходит насыщение (23–24%). Максимальное количество водорастворимых веществ (35–45%) накапливается в розеточных и стеблевых листьях в период активного роста и развития (бутонизации и повторной вегетации), в условиях прохладной погоды и оптимальной влажности. Повышенный синтез и накопление спирторастворимых веществ (с 12 до 24% для подземных органов, с 14 до 30% для надземных) связан с повышенной температурой воздуха и переходом к репродукции (цветение и формирование семян).

Экдистерон содержится в экстрактах из всех органов растения, концентрация его выше в образцах розеточных листьев, собранных в более ранние фазы развития. В генеративных побегах, развивающихся позднее, дополнительно присутствует и экдизон. Для экстрактов из зимующих органов (почки и придаточные корни) характерны низкомолекулярные пептиды и белки, из летнеразвивающихся листовых органов – интенсивные пики комплекса низкомолекулярных веществ. Легкие фракции отсутствуют в корнях и семенах во время фазы покоя.

Список литературы

1. Тимофеев Н.П., Лапин А.А., Зеленков В.Н. Оценка качества лекарственного сырья левзеи сафлоровидной методом бромной антиокислительной емкости // Бутлеровские сообщения. 2006. №8(2). С. 35–40.
2. Тимофеев Н.П. Достижения и проблемы в области изучения, использования и прогнозирования биологической активности экдистероидов (Обзор) // Бутлеровские сообщения. 2006. №8(2). С. 7–34.
3. Федоров В.Н., Раков А.А., Смирнов Н.А. и др. Сравнительная эффективность фармакопейных препаратов адаптогенов // Нетрадиционное растениеводство, экология и здоровье. Симферополь, 1997. №6–8. С. 486–487.
4. Тимофеев Н.П., Володин В.В., Фролов Ю.М. Распределение 20-гидроксиэкдизона в структуре биомассы надземной части Rhaponticum carthamoides (Willd.) Iljin // Растительные ресурсы. 1998. №34(3). С. 63–69.
5. Лафон Р. Фитоэкдистероиды и мировая флора: Разнообразие, распространение, биосинтез и эволюция // Физиология растений. 1998. №45(3). С. 326–346.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭКДИСТЕРОИДОВ В ФИТОМАССЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ *RHAPONTICUM CARTHAMOIDES* И *SERRATULA CORONATA*[*]

Н.П. Тимофеев

[1]НПП «КХ БИО», Коряжма (Россия) E-mail: timfbio@atnet.ru

Введение. Лекарственные средства и биологически активные добавки на основе экдистероид-синтезирующих растений левзеи сафлоровидной – *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Iljin (рапонтикум сафлоровидный, маралий корень) и серпухи венценосной – *Serratula coronata* L. используются для профилактики и комплексного лечения сердечно-сосудистых и раковых заболеваний, реабилитации в послеоперационный период, восстановления после тяжелой болезни и химиотерапии, защиты организма человека в условиях действия неблагоприятных и вредных факторов, для коррекции работоспособности и экстренного восстановления после физического и умственного утомления [1–3].

Выделяемые из этих растений фитоэкдистероиды (ФЭС) являются объектами и инструментами современных исследований по клеточной и молекулярной биологии, молекулярной генетике (экдизон-индуцированные системы экспрессии генов), биомедицинской химии, при разработке экологически безопасных инсектицидов селективного действия [4, 5].

Состав мажорных (основных по массовой доле) ФЭС обоих видов одинаков, ими являются 20-гидроксиэкдизон (синонимы: экдистерон, 20-hydroxyecdysone; сокращенно 20E), инокостерон (inokosterone, In), экдизон (ecdysone, E). Если исходить из соотношения активностей, последние два экдистероида в 15 и 148 раз менее активны, чем первый [6].

Знание качественного состава и изменчивости содержания действующих веществ в растениях важно для получения сырья, обогащенного высокоактивными составляющими, как с целью снижения затрат на химиче-

[*] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Администрации Архангельской области и Российского Фонда фундаментальных исследований (Грант № 08-04-98840).

скую его переработку при получения продуктов высокой степени очистки, так и для оптимизации терапевтических доз в медицине при использования экстрактов, настоев и настоек из фитомассы.

Задачами наших исследований явились: изучение биосинтеза экдистероидов различной физиологической активности в онтогенезе агропопуляций *R. carthamoides* и *S. coronata,* установление изменчивости качественного состава экдистероидов в лекарственном сырье, исходя из возрастных состояний жизненного цикла и фаз сезонного развития.

Методика. Исследования вели в агропопуляциях *R. carthamoides* и *S. coronata,* в период с 1989 по 2007 г. (площадь 4 и 1 га), расположенных в подзоне средней тайги Европейского Северо-Востока (Архангельская область). Почвы супесчаные дерново-подзолистые, средней окультуренности (pH_{Kcl} 6,4–6,5; гумус 1,5–3,6). Климат умеренно-прохладный, средняя температура января –14,3 °С, июля +17,4 °С. Сумма температур свыше +5/+10 °С составляет 1936/1577 °С, свыше 15– 911 °С. Тип водного режима промывной. За год выпадает 495–538 мм осадков, в том числе за теплый период 367–387 мм. Коэффициент увлажнения – 1,5. Во время культивирования минеральные и органические удобрения, химические средства защиты и регуляторы роста растений не применялись.

Биологический возраст растений устанавливали по методу полного онтогенеза. Отмечали основные фазы развития: отрастание, стеблевание, бутонизацию, начало цветения, массовое цветение, плодоношение, отмирание. Образцы вегетативных побегов отбирали от 20–25 растений (по 2 листа), генеративных – от 12–15 особей (по 7–8 метамеров длиной 25–30 см). Сушку проводили при переменной температуре от 23–25 до 35–40 °С, относительной влажности воздуха 25–40% (остаточная влажность 8–10%). Образцы формировали методом квартования.

Динамику ФЭС отслеживали по возрастным периодам и возрастным состояниям агропопуляций. Концентрацию экдистероидов в образцах исследовали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ), с компьютерной обработкой данных по методу внутреннего стандарта. Анализы выполнялись в биохимической лаборатории Ботсада Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Содержание ФЭС пересчитано на воздушно-сухое вещество. Точность обнаружения индивидуальных соединений – абсолютная концентрация не менее 0,001%. Изменчивость накопления в органах растений во время развития изучали, исходя из соотношения 20E, In/E.

Результаты. Состав экдистероидов в фитомассе *R. carthamoides.* Исходя из результатов наших исследований, качественный состав ФЭС и соотношение между индивидуальными экдистероидами в фитомассе растений не является постоянным и меняется как в ходе жизненного цикла, так и во время прохождения вегетационного периода. У *R. carthamoides* до вступления в генеративный период состав мажорных экдистероидов представлен только высокоактивным 20-гидроксиэкдизоном (рис. 1). В вегетативных побегах молодых генеративных растений появляется малоактивный инокостерон, а у средне- и старогенеративных – слабоактивный экдизон. Долевое участие экдизона резко возрастает во время развития репродуктивных органов – с 1,5 до 4,7% во время фазы бутонизации, и далее до 13,3% во время фазы цветения у стареющих растений.

В генеративных побегах качественный состав ФЭС меняется аналогичным образом. В стеблевых листьях при отрастании содержатся следовые количества инокостерона (1,6%), во время цветения массовая его доля увеличивается до 18,2–20,7%. Экдизон в начале вегетации не обнаружен, во время цветения долевое участие составляет 9,1%, увеличиваясь во время налива семян и плодоношения до 17,8–18,7%. Состав ФЭС в семенах отражает закономерности возрастной их изменчивости в листьях – у молодых генеративных растений присутствует только 20-гидроксиэкдизон, у стареющих появляются инокостерон и экдизон. Массовая доля последних значительно возрастает у старых субсенильных растений (с 1,9 до 22,4% для инокостерона, с 0,6 до 3,5% для экдизона).

Во время возрастных изменений в онтогенезе и сезонного развития при прохождении вегетационного периода в генеративных побегах уменьшается долевое участие наиболее активных и накапливаются слабо- и малоактивные соединения. Органы взрослых генеративных растений *R. carthamoides* содержат следовые количества экдистероида инокостерона (0,9–2,5% долевого участия), в них не был обнаружен экдизон.

В репродуктивных побегах в онтогенезе происходит накопление инокостерона и экдизона. Соотношение 20-гидроксиэкдизона к экдизону (20E/E) при этом изменяется следующим образом: у отрастающих растений оно близко к 1000 : 1, ко времени цветения убывает и сужается до 20–6 : 1, а к началу плодоношения до 3–4 : 1.

Состав экдистероидов в фитомассе *S. coronata.* У *S. coronata* изменчивость состава ФЭС в генеративных побегах также связана с возрастными изменениями. Как и у *R. carthamoides,* в стеблевых листьях наряду с экдистероидом 20-гидроксиэкдизоном присутствует инокостерон. Экдизон начинает синтезироваться в начале генеративного периода (рис. 2), долевое участие его увеличивается во время развития в онтогенезе с 1,7% (у молодых генеративных) до 11,7% (у стареющих растений). У одновозрастных растений концентрация экдизона увеличивается во время прохождения вегетационного периода. Например, в период с 25 мая по 3 июня, во время перехода генеративных побегов к фазе стеблевания, массовая доля слабоактивного *ecdysone* в апикальных метамерах возрастает с 4,3 до 9,3%.

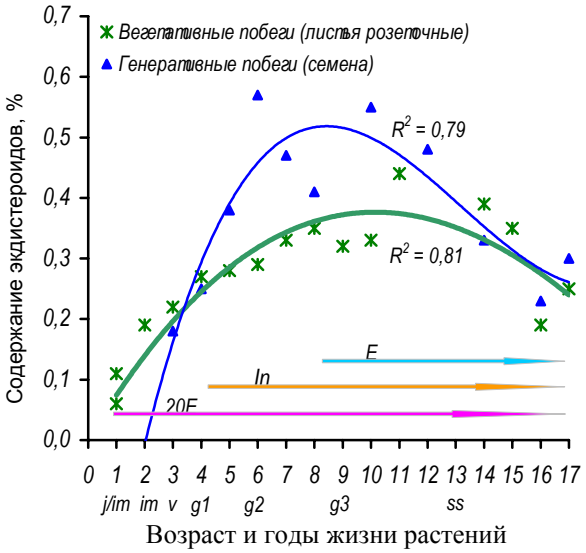


Рис. 1. Динамика накопления ФЭС *R. carthamoides*

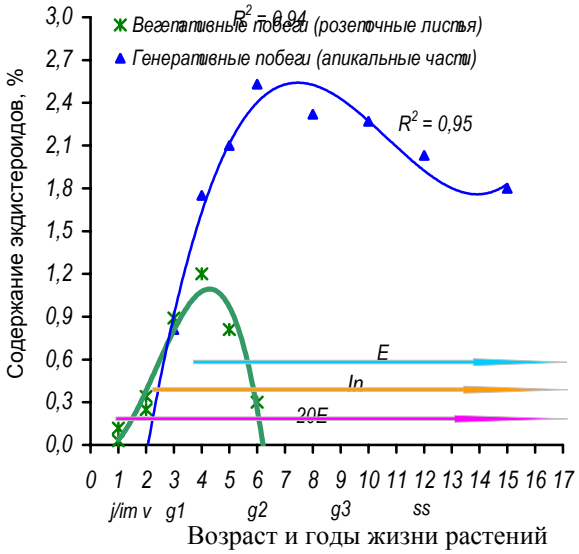


Рис. 2. Динамика накопления ФЭС *S. coronata*

Примечания. Возрастные состояния: *im* – имматурное; *v* – виргинильное; *g1, g2, g3* – молодое, взрослое и старое генеративное; *ss* – субсенильное. ФЭС – фитоэкдистероиды: 20E – *20-hydroxyecdysone,* In – *inokosterone,* E – *ecdysone.* Линии на рис. 1, 2 – сглаженные кривые аппроксимации данных, R^2 – величина их достоверности.

Соотношение 20-гидроксиэкдизон к экдизону (20E/E) по фазам развития изменяется следующим образом: во время отрастания оно близко к 1000 : 1; во время стеблевания-бутонизации уменьшается до 20–9 : 1; во время цветения-плодоношения составляет 9–6 : 1.

Вызревающие семена являются акцепторами экдистероидов из донорных органов, при этом происходит транспорт и перераспределение их из листовых органов через стебли. Как следствие, состав ФЭС и долевое участие экдизона в семенах (8,9%) во время плодоношения, в начале сентября, был подобен составу и соотношению экдистероидов в генеративных побегах во время бутонизации-цветения в июне-июле.

Выводы. Биохимический состав фитоэкдистероидов в растениях непостоянен во времени и меняется как по сезонным фазам развития, так и по возрастным периодам онтогенеза. С прохождением фенофаз и возрастных состояний в онтогенезе уменьшается долевое участие физиологически активного экдистероида 20-гидроксиэкдизона, и накапливаются менее активные соединения инокостерон и экдизон.

В прегенеративном периоде у *R. carthamoides* присутствует только высокоактивный экдистероид 20-гидроксиэкдизон, у *S. coronata* в небольших количествах синтезируется и малоактивный инокостерон. Слабоактивный экдизон начинает синтезироваться у среднегенеративных растений, долевое участие его резко возрастает во время формирования и развития репродуктивных органов, особенно у старогенеративных растений во время фазы цветения и плодоношения. Следствием изменчивости биохимического состава фитоэкдистероидов в растениях может быть неоднозначное проявление биологической активности в медицине, что важно для их стандартизации с целью последующего использования в качестве лекарственных средств или в молекулярной генетике в системах экспрессии генов.

Список литературы

1. Тимофеев Н.П. Достижения и проблемы в изучении биологии лекарственных растений Rhaponticum carthamoides (Willd.) Iljin и Serratula coronata L. (Обзор) // Сельскохозяйственная биология. 2007. №3. С. 3–17.
2. Маслов Л.Н., Гузарова Н.В. Кардиотропные и антиаритмические свойства препаратов Leuzea carthamoides, Aralia mandshurica, Eleutherococcus senticosus // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2007. №70(6). С. 48–54.
3. Gaube F., Wolfl S., Pusch L., Werner U., Kroll T.C., Schrenk D., Hartmann R.W., Hamburger M. Effects of Leuzea carthamoides on Human Breast Adenocarcinoma MCF-7 Cells Determined by Gene Expression Profiling and Functional Assays // Planta Med. 2008. №74(14). P. 1701–1708.
4. BathorI M., Pongracz Z. Phytoecdysteroids – From Isolation to Their Effects on Humans // Current Medicinal Chemistry. 2005. №12. P. 153–172.
5. Dinan L., Lafont R. Effects and applications of arthropod steroid hormones (ecdysteroids) in mammals (Reviw) // J Endocrinology. 2006. V. 191. P. 1–8.
6. Тимофеев Н.П. Достижения и проблемы в области изучения, использования и прогнозирования биологической активности экдистероидов (Обзор) // Бутлеровские сообщения. 2006. №8(2). С. 7–34.

ИЗУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА НОВЫХ ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ СОРТОВ ЖИМОЛОСТИ

А.В. Тимошин, Г.Г. Чепелева

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail redtav@yandex.ru

Плодовые кустарники рода жимолости (*Lonicera*) являются высокоценными, так как способны обеспечить биологически активными и функциональными компонентами население Сибири [1].

Жимолость характеризуется хорошей холодостойкостью (переносят кратковременные заморозки – понижение температуры до –8–10 °С), ранним сроком созревания, устойчивостью и стабильностью плодоношения, а запасы ее на территории Красноярского края достаточны для промышленных сборов [2].

Таблица 1. Оценка новых сортов жимолости по степени плодоношения и урожайности

Название сорта	Урожайность кг/куст				Степень плодоношения (бал.)			
	2006 г.	2007 г.	2008 г.	среднее	2006 г.	2007 г.	2008 г.	среднее
№ 48	2,0	1,0	1,2	1,40	5,0	3,0	3,0	3,67
№ 100	1,6	1,4	1,1	1,37	4,5	4,0	3,0	3,83

Таблица 2. Морфологическая характеристика сортообразцов жимолости

Наименование сортообразца	Признак				
	Высота куста, м	Диаметр куста, м	Длина плода, мм	Ширина плода, мм	Масса плода, г
№ 48	1,65	2,2	12,33	7,67	0,51
№ 100	1,8	1,75	14,67	7	0,58

Таблица 3. Потребительская характеристика сортов жимолости

Наименование сорта	Внешний вид ягод	Вкусовые характеристики	Вкусовые качества сортов, балл
№ 48	овальная форма, кожица синяя с восковым налетом	вкус плодов кисло-сладкий	4,4
№ 100	удлиненная форма, цвет темно-синий	вкус ягод сладкий, без горечи	4,6

Таблица 4. Физико-химические характеристики сортов жимолости

Показатели	Наименование сортообразца	
	№48	№100
Пектины, %	1,84	0,69
Содержание витамина С, мг %	63,8	107,6
Зольность, %	0,82	0,65
Редуцирующие сахара, %	4,04	4,38
Массовая доля сухих веществ, %	9,7	9,86

Таблица 5. Содержание белков, жиров и углеводов в плодах жимолости, %

Показатель	Наименование сорта	
	№ 48	№ 100
Белки	1,8	1,7
Жиры	0,1	0,07
Углеводы	6,2	5,6

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы является изучение плодоношения и урожайности, биолого-морфологической характеристики, а также физико-химических показателей интродуцированных сортов жимолости, которое проводили по общепринятым методикам исследования [3].

Определение урожайности и плодоношения за изучаемые нами года показало (табл. 1), что оба сорта являются продуктивными. По морфологическим признакам сорта практически не отличаются (табл. 2). После изучения потребительской характеристики видно: по вкусовым качествам отличную оценку получил сорт №100 – 4,6 балла, хороший вкус имеют ягоды сорта №48 – 4,4 балла (табл. 3). По содержанию витамина С, редуцирующим сахарам, массовой доле сухих веществ лидирует сорт – №100, по количеству пектинов, зольности – №48 (табл. 4).

Помимо вышеперечисленных анализов, нами было определено количество белков, жиров и углеводов в плодах жимолости, с последующим использованием полученных данных для определения пищевой и энергетической ценности в готовом продукте (табл. 5).

По результатам проведенных экспериментов следует отметить, что оба сортообразца имеют комплекс положительных признаков, благодаря чему можно признать их перспективными.

Список литературы

1. Рязанова О.А., Кириличева О.Д. Использование местного растительного сырья в производстве обогащенных продуктов // Пищевая промышленность. 2005. №6. С. 72–73.
2. Плотникова Л.А. Жимолости // В мире растений. 2001. №10. С. 15–21.
3. Ермаков А.И., Арасимович В.Е., Смирнова-Иконникова М.И. и др. Методы биохимического исследования растений. 2-е изд.; перераб. и доп. Л., 1972. 456 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ, МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ И ВОДНЫХ НАСТОЕВ НА ИХ ОСНОВЕ

Л.Г. Тимошина[1], А.А. Ефремов[2]

[1]Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail ferre@yandex.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Ценность дикорастущих лекарственных и пищевых растений заключается, прежде всего, в их способности благодаря разнообразному химическому составу восполнить дефицит некоторых веществ в организме человека, повысить его иммунологические свойства [1].

Для формирования рационов питания в современных экологических условиях большое значение имеют специальные пищевые добавки различного лечебно-профилактического действия. Выработку таких добавок целесообразно осуществлять из зеленых пищевых растений и цветочно-травянистого сырья [2].

На территории Красноярского края произрастает большое количество разнообразной флоры, и поэтому можно с уверенностью сказать, что он является перспективным районом для промышленных заготовок дикорастущих лекарственно-пищевых растений.

Нами были исследованы пищевые растения – мята перечная (*Mentha piperita* L.) и мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.) – их надземные части. В них определены некоторые физико-химические показатели, показатели химического и минерального состава (таблицы 1–3). Также изучены физико-химические показатели водных экстрактов и их минеральный состав (таблицы 4, 5) [3, 4].

Данные травы имеют богатый минеральный состав и отвечают санитарно-гигиеническим нормам, предъявляемым к растительному лекарственному сырью по содержанию тяжелых металлов. В состав водных настоев на основе растительного сырья входят редуцирующие и дубильные вещества, а также ряд водорастворимых витаминов (табл. 4). На основании полученных результатов можно заключить, что мята перечная более богата практическими всеми компонентами биологически активных веществ. При приготовлении настоев и отваров часть минеральных веществ может переходить в водный раствор, что важно, так как эти минеральные вещества становятся доступными для человека. Содержание некоторых элементов в водных растворах представлено в таблице 5.

Полученные данные по содержанию отдельных элементов в исходном растительном сырье и в водных настоях позволяют рассчитать процент перехода отдельных элементов в водный раствор, что представлено в таблице 6.

Таблица 1. Физико-химические показатели исследуемого растительного сырья

Наименование растительного сырья	Редуцирующие сахара, %	Содержание витамина Р, мг%	Содержание витамина С, мг %	Влажность, %	Пектины, %	Дубильные вещества, %
Мята перечная	11,19	1,17	0,44	8,91	0,92	7,19
Мелисса лекарственная	7,41	0,67	1,59	6,92	0,69	2,05

Таблица 2. Химический состав пищевых растений

Объект	Белки, %	Углеводы, %	Жиры, %	Зола, %	Каротиноиды, 10^{-3}%	Хлорофилл, мг/г
Мята перечная	12,37	14,89	2,24	8,90	11,90	5,8
Мелисса лекарственная	11,06	10,15	1,49	9,21	9,10	6,2

Таблица 3. Содержание некоторых элементов в растительном сырье (г/кг)

Наименование	Содержание минеральных элементов												
	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cr	Co	Cd
Мята перечная	19,27	0,05	8,95	4,54	0,261	0,0177	0,0210	0,0272	0,0020	0,0003	–	0,00016	–
Мелисса лекарственная	23,57	0,10	26,67	5,52	0,658	0,0108	0,0572	0,0377	0,0074	0,0006	–	0,0044	–

Таблица 4. Химический состав водных настоев исследуемого растительного сырья (к а.с.н.)

Исследуемое сырье	Водорастворимые вещества, %	Редуцирующие вещества, %	Дубильные вещества, %	Витамин Р, мг%	Витамин С, мг%
Мята перечная	45,04	10,77	4,89	3,5	2,4
Мелисса лекарственная	25,98	2,84	1,28	1,09	2,06

Таблица 5. Содержание минерального состава в настоях (мг/дм^3)

Элемент	Настой*	
	мелисса лекарственная	мята перечная
K	426,58	555,67
Na	3,15	4,93
Ca	90,44	112,56
Mg	46,63	75,62
Fe	0,21	0,25
Cu	0,053	0,098
Zn	0,39	0,36
Mn	0,13	0,28
Ni	0,015	0,022
Pb	0,0091	0,01
Cr	0,0075	0,0075
Co	0,015	0,015
Cd	0,0015	0,0015

*водный настой получен при использовании 4,00 г воздушно-сухой травы и 180 мл воды

Таблица 6. Количественный переход минеральных веществ из растительного сырья в водный настой (%)

Элемент	Переход минеральных веществ,	
	мелисса лекарственная	мята перечная
K	79,0	72,0
Ca	14,6	54,0
Fe	1,38	4,13
Cu	21,2	24,1
Zn	29,4	74,0
Mn	14,9	44,5

По результатам проведенных экспериментов следует отметить, что в связи с богатым химическим и минеральным составом лекарственных трав подтверждается целесообразность их использования для приготовления пищевых продуктов.

Список литературы

1. Сергеев В.Н., Кокаев Ю.И. Биологически активное растительное сырье в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. 2001. №6. С. 28–31.
2. Пилипенко Л.Н., Олейник Л.Б. Липорастворимые пигменты пищевых растений и экстрактов из них / Л.Н. Пилипенко, Л.Б. Олейник // Химия природных соединений. 1998. №3. С. 294–297.
3. Гринкевич Н.И., Сафранович Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. М., 1983. 175 с.
4. Гуринович Г.П., Савченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968. 520 с.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ГЕЛЕВОЙ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ ФОРМЫ АРГЛАБИНА

Е.В. Тихонова, Х.И. Итжанова, С.М. Адекенов

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: phytoinform@nursat.kz

Отсутствие промышленного производства липосомальных лечебно-профилактических трансдермальных препаратов в Казахстане свидетельствует о необходимости разносторонних исследований в этой области. Нами осуществлен подбор вспомогательных ингредиентов для создания липосомальной формы арглабина в виде геля для изучения влияния фармацевтических, реологических, адгезионных факторов на технологические характеристики производства готовой лекарственной формы.

Целью наших исследований явилось создание липосомальных гелей, содержащих в качестве действующего начала сесквитерпеновый лактон арглабин, выделенный из эндемичного сырья полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.). По данным фармакологических исследований доказана активность арглабина как противоопухолевого, иммуномодулирующего, радиосенсибилизирующего средства.

В качестве основы для получения гелей использованы различные вспомогательные вещества, такие как желатин, поливинилпирролидон, карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия, полиэтиленгликоль 400 и 1500. Арглабин был включен в липосомы эмульгированием в водную фазу. Основным преимуществом этого метода включения является простота и доступность метода. Размер и характер везикул определяли электронно-микроскопическим способом. Полученные липосомы с лекарственным веществом вводили в гелеобразующую основу в зависимости от физико-химических показателей вспомогательных ингредиентов по общеизвестным методам.

Изучение высвобождения действующего вещества из липосомального геля проводили методом прямой диффузии в агар в термостате марки ТС-1/80 СПУ (Россия). В качестве окрашивающего ингредиента использовали индикатор бромтимоловый синий. Готовили 2%-ный раствор агара, разливали в чашки Петри, остужали в течение часа, затем вырезали лунки диаметром 8,5 мм и помещали в них гели с липосомами арглабина с разным составом основ весом по 0,25 г. Исследования проводили в 3 параллелях при температуре 36,6 ± 0,2 °С. Степень диффузии в агар оценивали визуально по изменению окраски зон с зеленой на желтую.

В полученных липосомальных гелях проводили определение pH водных вытяжек. Показатель кислотности среды определен в исследуемых объектах в интервале 5,2–7,0.

Результаты выбора гидрофильных основ, использованных при изготовлении липосомальных гелей, и высвобождение из них действующего вещества в агар (в течение 24 ч) представлены в таблице.

Подбор вспомогательных ингредиентов липосомальных гелей с арглабином и степень диффузии в агар

№ п/п	Вспомогательные ингредиенты		Диаметр окрашенных зон, мм
	наименование	количество, %	
1*	желатин	1,0	10,5 ± 0,2
	лецитин	1,0	
	арглабин	0,1	
2*	желатин	2,0	не высвобождает
	поливинилпирролидон	1,0	
	лецитин	1,0	
	арглабин	0,05	
3*	желатин	2,0	13,5 ± 0,3
	твин-80	1,0	
	лецитин	1,0	
	арглабин	0,05	
4*	карбоксиметилцеллюлоза	1,0	9,5 ± 0,2
	альгинат натрия	1,0	
	лецитин	3,0	
	арглабин	1,0	
5	полиэтиленгликоль 400	50,0	13,5 ± 0,5
	полиэтиленгликоль 1500	30,0	
	лецитин	2,0	
	арглабин	1,0	

*В предложенных композициях использовалось равное количество воды очищенной по 5 мл

Таким образом, по результатам экспериментальных данных, оптимальной основой является композиция №5, где в качестве основообразующей массы использована смесь полиэтиленгликолей 400 и 1500 в соотношении 3 : 2, размер липосом находился в пределах 80–100 нм. Метод диффузии в агар показал, что хорошая высвобождаемость действующего вещества арглабина наблюдается в прописи №3, но по консистенции полученный гель была неоднородной. Показатель pH водных вытяжек соответствовал значениям нейтральной среды.

(1*R*,6*S*)-7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-3-ОКСАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТ-4-ЕН-4-КАРБАЛЬДЕГИД В СИНТЕЗЕ 4,5-ДИГИДРОИЗОКСАЗОЛОВ*

И.П. Цыпышева, В.Г. Касрадзе, Н.А. Ермолаева, Л.В. Спирихин, М.С. Юнусов

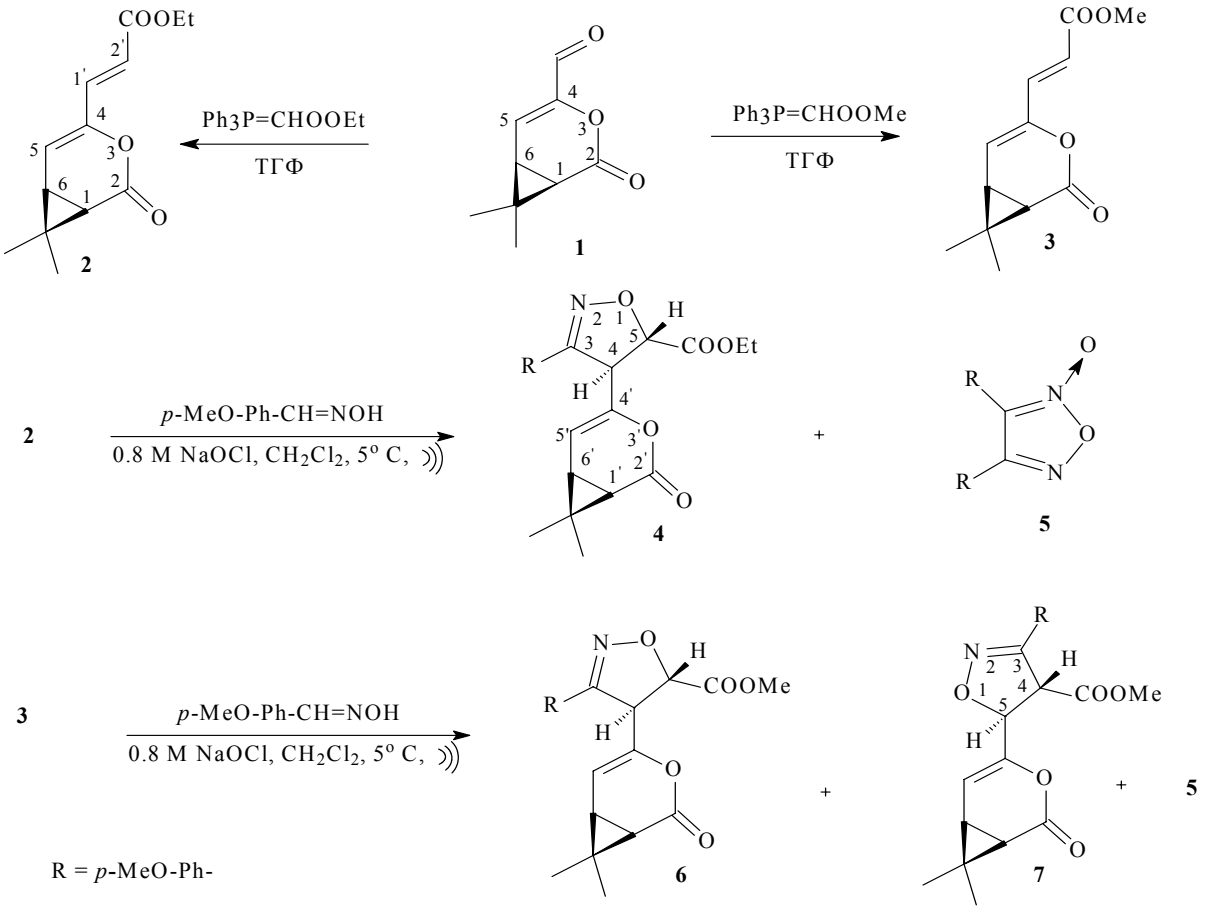
УРАН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН 450054, пр. Октября, 71, Уфа (Россия) E-mail: tsipisheva@anrb.ru

В последние десятилетия бициклический терпен (+)-3-карен с успехом используется для получения оптически активных гетероциклических соединений – исходных хиральных матриц или полупродуктов в синтезах биологически активных соединений, а также лигандов для асимметрического катализа [1].

В качестве ключевого соединения для синтеза 4,5-дигидроизоксазолов, замещенных по положению 4 терпеновым фрагментом, выбран продукт последовательных окислительных трансформаций (+)-карена – (1R,6S)-7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-карбальдегид (**1**) (4-формилпроизводное еноллактона кетокароновой кислоты) [2].

Сопряженные сложные эфиры – этил (2E)-3-(7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-ил)акрилат (**2**) и метил (2E)-3-(7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-ил)акрилат (**3**) получены олефинированием по Виттигу альдегида (**1**) действием карбэтокси- и карбметокситрифенилметилиденфосфорана в среде абсолютного ТГФ. *E*-конфигурация эфиров (**2**) и (**3**) установлена на основании величин констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) протонов двойных связей, наблюдаемых в спектрах ЯМР ^{1}H (J = 15,5 и 15,8 Гц соответственно).

* Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» № ОХНМ - 01 на 2009 г.



Реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения проводили *in situ,* генерируя нитрилоксид из смеси *син-* и *анти*-оксимов анисового альдегида действием 0,8 М водного раствора гипохлорита натрия при ультразвуковом диспергировании реакционной массы [3]. В случае эфира (**2**) в качестве основных продуктов реакции выделены этил 5-(7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-ил)-3-(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазол-4-карбоксилат (**4**) (выход 69%) и фуроксан (**5**). Структура 4,5-дигидроизоксазола (**4**) предварительно установлена на основании данных ЯМР-спектроскопии ^{1}H: дублетные сигналы протонов наблюдаются в области 4,55 и 5,45 мд ($J^{4\text{-}5}$ = 6,2 Гц), дублетный сигнал протона $H^{5'}$ – в области 5,65 мд ($J^{5'\text{-}6'}$ = 4,8 Гц). Физико-химические константы фуроксана (**5**) соответствуют литературным [4].

Взаимодействие 4-метоксифенилнитрилоксида с эфиром (**3**) характеризовалось низкой региоселективностью: соотношение метил 5-(7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-ил)-3-(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазол-4-карбоксилата (**6**) и метил 4-(7,7-диметил-2-оксо-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-4-ил)-3-(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизокса-зол-5-карбоксилата (**7**) составило 4 : 3 при общем выходе 72%. Диастереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения при переходе к метиловому эфиру (**3**) не изменилась, в каждом из случаев образовался только один диастереоизомер, что подтверждается величинами КССВ протонов H^4 и H^5 – $J^{4\text{-}5}$ = 6,4 Гц для (**6**) и 5,8 Гц для соединения (**7**).

Список литературы

1. Fliur Z. Macaev and Andrei V. Malkov // Tetrahedron. 2006. V. 62 P. 9.
2. Гималова Ф.А., Селезнева Н.К., Мифтахов М.С. Синтез (1R,6S)-цис-7,7-диметил-4-формил-3-оксацикло[4.1.0]гепт-4-ен-2-она // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 8. С. 1267.
3. Ермолаева Н.А., Ямилева З.З., Гайзетдинов Р.Ю., Цыпышева И.П., Юнусов М.С. // Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования: тез. докл. IV международной молодежной конференции по органическому синтезу. СПб., 2005. С. III–76.
4. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуроксанов: Строение и синтез. М., 1996. 383 с.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ANGELICA ARCHANGELICA СИБИРСКОГО РЕГИОНА

О.С. Щипицына, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Дудник (дягиль) лекарственный или аптечный (*Angelica archangelica* или *Angelica officinalis*) является типичным представителем флоры Сибирского региона. Этот подвид подходит для пищевой промышленности и фармацевтики по уникальному химическому составу, возможным объемам и легкости заготовок. В качестве сравнения можно отметить Европу, Китай, и Японию, где растения рода *Angelica*, а особенно их эфирное масло, широко применяется в официальной медицине [1–3].

Надо отметить, что в России используются только корневища дудника, основные их характеристики описаны в ГОСТ 21569-76Е «Корневища и корни дягиля лекарственного» [4]. Но данные, указанные в нем, значительно устарели и по его биологически активным извлечениям: экстрактивным веществам и эфирному маслу.

В данной работе приводятся основные физико-химические характеристики эфирного масла корней, соцветий и семян дудника сибирского подвида Angelica archangelica.

Содержание эфирного масла, полученного методом гидродистилляции, составило: из корней – 0,51%, из цветков и соцветий – 0,58%, из семян – 1,99%.

Плотность и показатель преломления эфирного масла из семян дудника, собранного в окрестностях Новокузнецка, составили 0,8531 г/см^3 и 1,511–1,515.

Исследование проводили методом хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф «Agilent Tecnologies 7890A»; селективный масс-спектрометр (5975 C inert MSD) в качестве детектора; 30 м кварцевая колонка HP-5MS (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм, температура колонки программируемая: 2 мин при 60 °С с дальнейшим повышением до 280 °С со скоростью 5 °С/мин; газноситель – гелий с постоянным потоком 1,5 мл/мин, без деления потока; объем вводимого эфирного раствора – 1 мкл; температура испарителя 280 °С; общее время анализа 33 мин; температура интерфейса МСД 270 °С. Ионизация электронным ударом с энергией электронов 70 эВ установлены основные компоненты эфирных масел. В таблице 1–3 представлен компонентный состав полученных масел.

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла корней дудника лекарственного

Время, уд. мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
4,7	(+)α-пинен	23,6
5,6	камфен	0,88
5,7	β-пинен	1,44
6,1	β-фелландрен	4,64
6,4	α-фелландрен	1,89
6,6	Δ^3-карен	0,26
7,2	лимонен	30,47
7,4	β-*транс*-оцимен	1,26
7,7	β-*цис*-оцимен	3,09
17,1	элексен	0,29
18,6	β-бурбонен	0,90
18,9	β-элемен	3,44
19,7	γ-муролен	0,69
20,0	бициклосесквифелландрен	0,38
20,2	γ-элемен	0,73
20,3	1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроазулен	0,89
20,8	α-кариофиллен	7,07
20,9	β-фарнезон	0,27
21,7	гермакрен D	9,11
22,1	бициклогермакрен	1,97
22,5	α-фарнезон	2,64
22,6	α-кадинен	0,52
22,9	β-кадинен	1,44
23,1	γ-кадинен	0,78
26,7	α-кадинол	0,86

Установлено, что эфирное масло из корней дудника лекарственного содержит более 80 компонентов, в том числе 25 идентифицированных, процентное содержание которых превышает 0,2% от цельного масла. Из них преобладают монотерпеновые углеводороды – 67,53%: лимонен, (+)α-пинен, β-фелландрен, β-*цис*-оцимен, β-*транс*-оцимен и элексен. Сесквитерпены составляют 32,4%: гермакрен D, α-кариофиллен, β-элемен.

В эфирном масле из соцветий также насчитывается не менее 80 компонентов, из них идентифицирован 21. Как и в эфирном масле из корней, преобладающими компонентами являются монотерпены и их содержание выше – 81,12%. Причем из них максимально содержание не лимонена – 20,09%, а (+)α-пинена – 25,19%. Содержание других монотерпенов: Δ^3-карена – 13,79%, α-фелландрена – 5,40%, камфена – 3,05%. Сесквитерпены составляют 19,00%, декагидроазулен – 5,42%.

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла соцветий дудника лекарственного

Время, уд. мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
4,7	(+)α-пинен	25,19
5,1	камфен	3,05
5,7	β-пинен	1,53
6,1	β-фелландрен	2,80
6,4	α-фелландрен	5,40
6,6	Δ^3-карен	13,79
7,2	лимонен	20,09
7,4	β-*транс*-оцимен	1,25
7.7	β-*цис*-оцимен	2,94
8,9	Δ^4-карен	1,52
15,4	борнилацетат	3,56
18,6	β-бурбонен	1,85
18,9	β-элемен	0,86
20,3	1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроазулен	1,73
20,5	бисаболен	0,51
20,8	α-кариофиллен	1,10
22,2	селинененол	1,08
23,7	элемол	2,00
24,8	декагидроазулен	5,42
26,7	α-кадинол	2,98
27,6	α-бисаболол	1,36

Таблица 3. Компонентный состав эфирного масла семян дудника лекарственного.

Время, уд. мин.	Компонент	Содержание, % от цельного масла
4,7	(+)α-пинен	15,14
5,1	камфен	0,39
5,7	β-пинен	7,79
5,9	β-фелландрен	1,52
6,1	α- фелландрен	3,55
6,6	Δ^3-карен	7,45
7,5	лимонен	49,33
7,9	β-транс-оцимен	0,58
8,2	γ-терпинен	0,53
9,0	Δ^4-карен	0,26
11,9	4.4-терпинеол	0,70
17,0	элексен	0,27
18,7	β-бурбонен	0,91
18,9	β-элемен	0,67
20,8	α-кариофиллен	1,50
21,7	гермакрен D	2,64
22,1	бициклогермакрен	2,30
22,6	α-кадинен	2,12
23,9	аромадендрен	0,64
24,6	спатуленол	0,51
26,5	γ-элемол	0,45

В эфирном масле из семян исследованного нами дудника лекарственного присутствует около 78 компонентов, из них 21 идентифицирован (табл. 3). Преобладающими так же, как и в корнях и соцветиях, являются монотерпены – 87,24%. Максимально содержание лимонена, (+)α-пинена, β-пинена, Δ^3-карена. Сесквитерпены составляют 12,70% и представлены гермакреном D, бициклогермакреном, γ-кадиненом.

Таким образом, сделаны выводы о том, что компонентный состав эфирного масла из корней, соцветий и семян *Angelica archangelica* различается незначительно. Особенностью масла из семян является то, что в нем происходит накопление основных биологически активных компонентов, характерных для дудника лекарственного: α-пинена и β-пинена, лимонена, Δ^3-карена, α- фелландрена и β-фелландрена. Из этого можно сделать вывод, что семена являются наиболее перспективной частью дудника, а легкость их заготовки увеличивает возможность использования их при получении продукта, содержащего компоненты эфирного масла.

Список литературы

1. Алексеев Ю.Е., Вехов В.Н., Гапочкина Г.Н. Травянистые растения СССР. Т. 2. М., 1971. 309 с.
2. Башкирова, Р.М., Касьянова А.Ю., Галяутдинов И.В. Растения рода дягиль: химический состав и фармакологические свойства // Журн. фармация. 2004. № 4. С. 46–48.
3. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск, 1990. 333 с.
4. ГОСТ 21569-76Е. Корневища и корни дягиля лекарственного. М., 1976. 3 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ВАНИЛИНОВ

Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, Н.В. Маслова

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции, 19, Воронеж, 394000 (Россия) E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Для промышленного получения ароматических веществ, в частности ванилина (3-метокси-4-гидроксибензальдегид) и этилванилина (4-гидрокси-3-этоксибензальдегид), используются гваякол и лигнин. Молекула ванилина содержит фенольную и альдегидную группы, что обусловливает высокую реакционноспособность этого соединения. Вследствие непостоянства состава сырья и его загрязненности получаемые при этом ванилины содержат значительные количества примесей, в том числе *о*-ванилин (2-гидрокси-3-

метоксибензальдегид) и изованилин (3-гидрокси-4-метоксибензальдегид). *О*-ванилин имеет характерный фенольный запах и желто-коричневую окраску, изованилин при нагревании приобретает запах анизола.

Для решения различных технологических задач с применением жидкостной экстракции традиционно используются гидрофобные растворители (бензол, толуол, хлороформ, высшие спирты, петролейный эфир и другие). Эти экстрагенты нередко решают поставленную задачу – обеспечивают достаточно полное извлечение целевых компонентов, например из растительного сырья. Однако они имеют существенный недостаток – характеризуются токсичностью.

Известно широкое применение ванилина в формировании комплекса вкусовых свойств кондитерских продуктов. В этой связи важная аналитическая и технологическая задача состоит в разработке новых экстракционных систем, исключающих применение вреднодействующих экстрагентов для извлечения ванилинов. Особую актуальность эта проблема приобретает в производстве ароматизаторов.

Объекты исследования – ванилин, изованилин, *о*-ванилин и этилванилин, ванилиновая (3-метокси-4-гидроксибензойная) кислота.

В качестве экстрагентов впервые применены водорастворимые полимеры – поливинилпирролидон (ПВП), поливинилкапролактам (ПВК), полиэтиленгликоли (ПЭГ-2000, ПЭГ-5000). Выбор полимеров обусловлен экологической целесообразностью и их высокой комплексообразующей способностью по отношению к биологически активным веществам [1].

Известно применение полимеров для экстракции аминокислот и витаминов [2]. Использование водорастворимых полимеров расширяет возможности жидкостной экстракции.

Для образования двухфазной системы нами применены неорганические соли. Ранее установлено [3], что наиболее эффективные высаливатели органических веществ многих классов – сульфаты аммония и натрия, а также хлорид натрия.

К водному раствору ванилина (этилванилина, *о*-ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты) добавляли высаливатель (сульфат аммония) и раствор полимера с концентрацией 0,5–5%. Объемное соотношение водной и органической фаз составляло 10 : 1. Экстрагировали 20 мин; предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. Аналиты в экстрактах определяли спектрофотометрически на приборе Shimadzy YF Mini-1200 при λ = 190–400 нм.

Установлено, что наиболее эффективным высаливателем ванилинов является сульфат аммония. Это обусловлено двумя факторами – более полным вхождением воды в сольватные сферы ионов аммония, чем в сольватные сферы ионов натрия, а также способностью ионов аммония образовывать водородные связи с молекулами воды при равномерном распределении электронов по уровням [4]. Для образования двухфазной системы применяли раствор сульфата аммония с концентрацией, близкой к насыщению.

Показано, что независимо от природы полимера, применяемого в качестве экстрагента, с увеличением его концентрации повышается степень извлечения ванилинов. Оптимизированы условия достижения максимальных коэффициентов распределения (D). Наиболее эффективным экстрагентом ванилина и этилванилина – ПЭГ-2000, ванилиновой кислоты – ПЭГ-5000, *изо*-ванилина – ПВК, *орто*-ванилина – ПВК и ПВП (табл. 1).

Максимальные коэффициенты распределения и степень извлечения (*R*, %) установлены при концентрации полимера 5% мас. (табл. 2). Экстракционные характеристики рассчитывали по известным формулам. Степень однократного извлечения, например ванилина, достигает 94,4%, этилванилина – 95,7%.

Таким образом, установлено, что двухфазные системы на основе экологически безопасных водорастворимых полимеров применимы для эффективного извлечения и концентрирования ванилинов из водных сред. Полученные результаты позволяют рекомендовать водорастворимые полимеры для практически полного извлечения ванилинов из водных сред и последующего спектрофотометрического определения.

Таблица 1. Водорастворимые полимерные экстрагенты

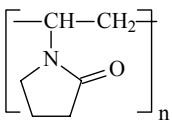
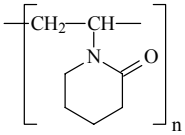
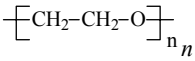
Полимер	Формула	Молекулярная масса, (μ_n), мол. вес
Поли-N-винилпирролидон (ПВП)		$1{,}0\cdot10^4$
Поли-N-винилкапролактам (ПВК)		$2{,}3\cdot10^4$
Полиэтиленгликоли (ПЭГ-2000) (ПЭГ-5000)		 $2{,}0\cdot10^3$ $5{,}0\cdot10^3$

Таблица 2. Количественные характеристики экстракции ванилинов; $V_в : V_о = 10 : 1$, высаливатель – $(NH_4)_2SO_4$; $n = 3$, $P = 0,95$

Распределяемое вещество	Полимер	D	R, %
Ванилин	ПЭГ-2000	167 ± 16,7	94,4
Изо-ванилин	ПВК	35,5 ± 3,6	78,0
Орто-ванилин	ПВП	50,4 ± 5,0	83,5
	ПВК	50,7 ± 5,0	83,5
Этилванилин	ПЭГ-2000	173 ± 17,3	95,7
Ванилиновая кислота	ПЭГ-5000	97,7 ± 9,8	90,7

Список литературы

1. Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. 1995. Т. 37. №5. С. 385–397.
2. Мокшина Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж, 2007. 246 с.
3. Ануфриева Е.В., Рамазанова М.Р., Луцик В.Б. и др. Внутримолекулярная подвижность поли-N-виниламидов в воде и органических растворителях // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1986. Т. 28. №8. С. 573–576.
4. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Бобринская Е.Т. Экстракционно-сорбционные системы для извлечения фенолов из водных растворов // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 54. №10. С. 2305–2310.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТУЛИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Левданский[1,2], А.В. Левданский[1], Н.М. Иванченко[1], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Содержащийся в коре березы бетулинол, а также его многочисленные производные обладают разнообразной биологической активностью [1].

Наличие в бетулиноле гидроксильных групп и двойной связи в изопропенильной группе позволяет осуществлять его разнообразную химическую модификацию. В частности, бетулинол способен изомеризоваться в биологически активный аллобетулин (19β,28-эпоксиолеан-3-ол) – соединение со скелетом олеанона при обработке бетулинола кипящей 88%-ной муравьиной кислотой с последующим омылением образующегося формиата аллобетулина гидроксидом калия. По такой же двухстадийной схеме, через ацильное производное, идет образование аллобетулина при обработке бетулинола уксусной кислотой, содержащей каталитическое количество серной [2].

Изомеризация бетулинола в аллобетулин может быть осуществлена в соляной или бромистоводородной кислоте [3]. Однако в этих условиях наряду с аллобетулинолом, с выходом до 20%, образуется побочный продукт изомеризации – 20,28-эпокси-19βH-лупан-3β-ол, что значительно снижает выход целевого продукта.

Имеются сведения о получении аллобетулина в условиях гетерогенного катализа при кипячении бетулинола в дихлорметане с азотнокислым железом или хлорным железом, адсорбированным на силикагеле или оксиде алюминия [4], а также при нагревании бетулинола в течение 4–8 ч в бутаноле, изобутаноле, диоксане, ксилоле или октане в присутствии ортофосфорной кислоты [5].

Реакции ацилирования бетулинола проводят в пиридине ангидридами или хлорангидридами органических кислот. Диацетат бетулинола с выходом более 90% может быть получен переэтерификацией, путем обработки бетулинола ацетатами спиртов в уксусной кислоте в присутствии катализатора – *п*-толуолсульфокислоты [6].

Установлено, что в присутствии ортофосфорной кислоты высокий выход аллобетулина достигается при проведении реакции изомеризации бетулинола в среде бутанола или изобутанола (рис. 1). Варьировалось количество ортофосфорной кислоты и продолжительность процесса изомеризации с целью определения оптимальных условий изомеризации бетулинола.

Как следует из приведенных на рисунке 1 данных, максимальный выход аллобетулина (до 94%) достигается при кипячении бетулинола в бутиловом или изобутиловом спирте, содержащем 42–46% ортофосфорной кислоты в течение 15–16 ч.

Строение полученного аллобетулина подтверждено H^1 ЯМР-спектрами. H^1 ЯМР-спектр бетулинола имеет сигналы двух протонов концевой двойной связи (4,71 и 4,59 м.д.), характерной для всех производных бетулинола, имеющих изопропенильную группу. В H^1 ЯМР-спектре аллобетулина (рис. 1) сигналы перечисленных выше протонов отсутствуют, что свидетельствует о полном превращении бетулинола в аллобетулин.

Как показано в работе [2], при кипячении бетулинола в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты происходит изомеризация бетулинола в аллобетулин, и одновременно с этим идет ацетилирование по вторичной гидроксильной группе с образованием ацетата аллобетулина. Можно было ожидать, что в присутствии ортофосфорной кислоты превращение бетулинола в среде уксусной кислоты будет происходить по тому же пути, что и в присутствии серной кислоты, с образованием ацетата аллобетулина. Однако нами было установлено, что при кипячении бетулинола в уксусной кислоте в присутствии ортофосфорной кислоты образуется диацетат бетулинола (рис. 2), т.е. скорость ацетилирования превышает скорость изомеризации бетулинола в данных условиях.

Были изучены превращения бетулинола в среде уксусной кислоты в присутствии ортофосфорной кислоты различной концентрации. Количество бетулинола во всех опытах составляло 0,01 моль, объем уксусной кислоты – 50 мл, а концентрацию ортофосфорной кислоты в растворе варьировали от 10 до 45% вес. Превращение бетулинола в диацетат бетулинола контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol.

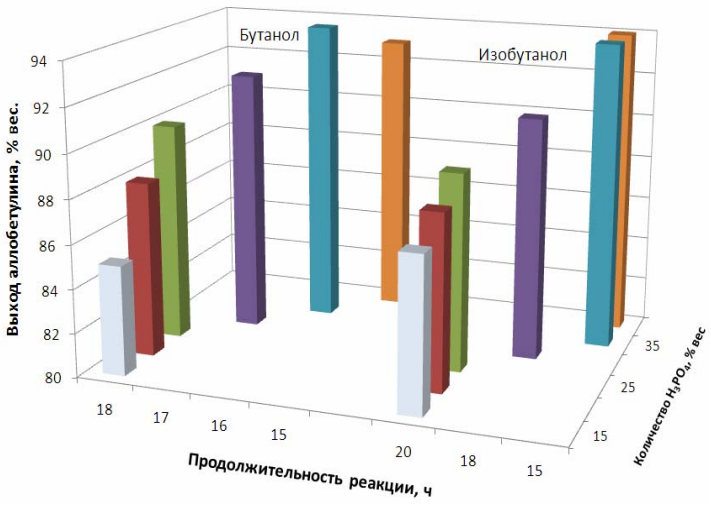


Рис. 1. Данные по изомеризации бетулинола в аллобетулин в присутствии ортофосфорной кислоты

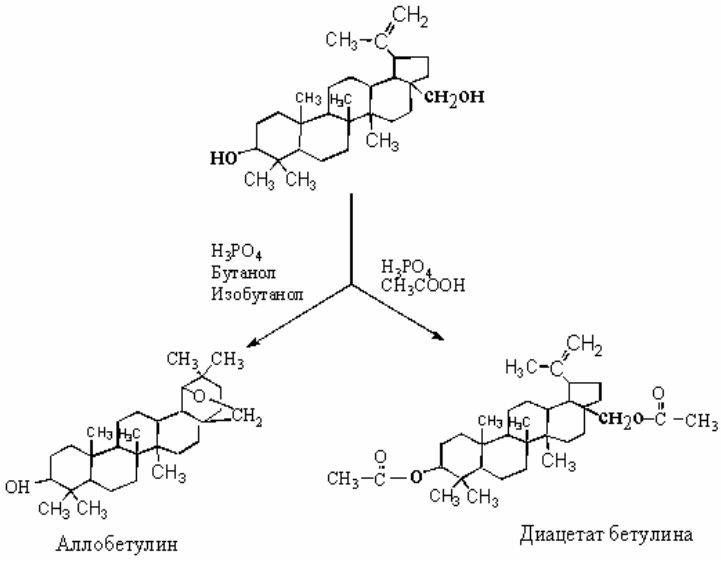


Рис. 2. Схема превращений бетулинола в присутствии ортофосфорной кислоты в различных средах

Как следует из приведенных в таблице данных, высокий выход диацетата бетулинола (более 80% вес.) достигается уже при концентрации ортофосфорной кислоты, равной 9% вес., и продолжительности реакции 150 мин. Максимальный выход диацетата бетулинола (95% вес.) получен в среде уксусной кислоты при концентрациях ортофосфорной кислоты 30–35% вес. и продолжительности реакции 60–90 мин.

Состав диацетата бетулинола, полученного ацетилированием бетулинола уксусной кислотой в присутствии ортофосфорной кислоты, подтвержден элементным анализом, а его строение – ИК- и ПМР-спектрами.

Влияние концентрации H_3PO_4 и продолжительности реакции на выход диацетата бетулинола в среде уксусной кислоты

№ опыта	Количество H_3PO_4, г (% вес.)	Продолжительность реакции, мин	Выход диацетата бетулина, % вес.
1	5 (9,1)	150	81
2	10 (16,7)	150	83
3	15 (23,0)	120	87
4	20 (28,6)	100	89
5	25 (33,3)	90	95
6	30 (37,5)	60	95
7	40 (44,4)	60	94

Вывод. Показано определяющее влияние природы растворителя на состав образующихся производных бетулинола: в присутствии ортофосфорной кислоты в среде бутанола или изобутанола протекает изомеризация бетулинола в аллобетулин, а в среде уксусной кислоты – его ацетилирование в диацетат бетулинола.

Осуществлен подбор условий проведения реакций ацетилирования и изомеризации бетулинола, обеспечивающих получение диацетата бетулинола с выходом 95% вес. и аллобетулина с выходом 94% вес.

Список литературы

1. Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 13. С. 1–30.
2. Barton D.H.R., Holness N.J. Triterpenoids. Part V. Some Relative Configuration in rings C.D. and E. of the β-Amyrin and the Lupeol Group of Triterpenoids // J. Chem. Soc. 1952. P. 78–92.
3. Errington S.G., Chisalberti E.L., Jefferies P.R. The Chemistry of the Euphorbiaceae. XXIV. Lup-20(29)-ene-3β,16β,28-triol from Beyeria brevifolia var. brevifolia./ Austr. J. Chem. 1976. V. 29. № 8. 1809–1814.
4. Lavoie S., Pichette A., Garneau F.-X., Girard M., Gaudet D. Synthesis of betulin derivatives with solid supported reagents // Synth. Commun. 2001. V. 31. № 10. P. 1565–1571.
5. Патент РФ №2174126. Способ получения аллобетулина // Кислицын А.Н., Трофимов А.Н. // Опубл. 27.09.2001.
6. Патент РФ №2150473. Способ получения диацетата бетулинола // Кислицин А.Н., Трофимов А.Н., Патласов В.П., Чуприна В.А. // Опубл. 10.06.2000.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ И САПРОПЕЛЕЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко, В.В. Хасанов, С.С. Кравцова, М.А. Тюнина

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: Marinda@rambler.ru

В пищевой индустрии широко используются биологически активные добавки растительного происхождения, в медицине применяются лекарственные препараты, большая часть которых получена из лекарственного сырья, лечебных грязей (пелоидов). Натуральные пелоиды и продукты ее переработки используются в санаторно-курортных и вне курортных условиях для лечения многих заболеваний и в косметических целях. Некоторые красители, консерванты, мазевые основы получают из растительного сырья. Многие вопросы, связанные с медико-биологическими аспектами, развитием химико-фармацевтической промышленности, развитием производства пищевых добавок, проблемы создания новых технологий переработки органического природного сырья и получение продуктов функционального назначения связываются в настоящее время с инновационными подходами развития этой весьма актуальной проблемы.

Рост заболеваний, связанных с образом жизни, в том числе таких как гиперлипидемия, диабет, гипертензия и другие, являются одной из причин больших социальных проблем.

По этой причине расширяется ассортимент выпускаемых и разрабатываемых пищевых продуктов, которые специально используются для поддержания здоровья (FOSHU) и способствует биорегулирующей функции живых систем. Такие продукты могут применяться для профилактики и коррекции многих заболеваний, связанных с образом жизни. Фундаментальные вопросы, связанные с питанием, сейчас требуют не только знаний физиологии, биохимии, но и детального изучения БАВ, содержащихся в природном органическом сырье, на молекулярном уровне.

В этом направлении следует отметить исследования института творческих исследований (CRIS) университета Хоккайдо, связанные с получением биоматериалов из морских ресурсов с применением нанотехнологий. Эти новые биоматериалы используются в регенеративной медицине для регенерации поврежденных нервных тканей, пересадке глазной роговицы и др.

Второе направление, успешно разрабатываемое в Японии, это производство продуктов функционального назначения для получения продуктов питания для профилактики заболеваний, обусловленных образом жизни.

Изучение БАВ в растительном и другие сырье и продуктах его переработки на молекулярном уровне, совместно с изучением фармакологической активности, позволит глубже понять взаимосвязь человека с окружающей средой.

Нами в качестве объектов исследования были выбраны некоторые растения Горного Алтая и сапропелевая грязь озера Карасевое (курорт «Чажемто» Томской области). Из классов БАВ изучались углеводы, кумарины, флавоноиды и некоторые липиды. Из липидов более подробно изучались омыляемые липиды (карбоновые кислоты). В таблице 1 представлены биологически активные фракции аконита и пиона.

Таблица 1. Биологически активные фракции аконита и пиона

Соединение	Суммарное содержание в аконите, %	Суммарное содержание в пионе, %	Индивидуальные вещества	Содержание в аконите, %	Содержание в пионе, %
Углеводы свободные	9,33	8,29	глюкоза рамноза маннит сахароза сорбит	3,54 4,72 – 3,54 0,96	5,52 1,79 0,62 – 0,034
Углеводы связанные	10,21	11,06	глюкоза рамноза маннит сорбит ксилоза арабиноза галактоза	3,57 – 2,5 1,6 1,1 1,37 –	5,89 1,84 1,62 0,58 0,31 0,44 0,18
Фенолы	0,091	–	резорцин гидрохинон пирокатехин	$4{,}35 \times 10^{-4}$ $7{,}51 \times 10^{-4}$ $6{,}22 \times 10^{-4}$	– – –
Кумарины	0,064	–	ксантотоксин бергаптен изопимпинеллин	$2{,}8 \times 10^{-3}$ $2{,}14 \times 10^{-3}$ $1{,}45 \times 10^{-3}$	– – –
Пектины	1,50	–	–	–	–
Флавоноиды	–	0,11	кверцетин рутин	качественное определение	– 0,07
Иридоины	–	0,31	аукубин каталпол гарнагидацетат		
Сапонины	–	6,81	тритерпеновые с малым содержанием углеводных остатков	–	3,1

Отдельного рассмотрения заслуживают карбоновые кислоты, которые были обнаружены в растениях Горного Алтая, и сапропели озера Карасевое по той причине, что они имеют разнообразное физиологическое значение. Они обладают противовоспалительным действием, капилляроукрепляющим и др. Подробно патофизиологическое и диагностическое значение карбоновых кислот рассмотрено в обзорной статье В.Н. Титовой [1]. В этой работе отмечается, что карбоновые кислоты играют основную роль в патогенезе атеросклероза, а также патогенезе многих других заболеваний (воспалительных, онкологических, сахарный диабет).

Более подробно остановимся на особенностях анализа и результатах изучения карбоновых кислот в органическом природном сырье (лекарственные растения, сапропели). Анализ карбоновых кислот включал несколько стадий. Выделение липидов проводилось с помощью УЗ-экстракции в течение 10–15 мин. В качестве экстрагентов использовались хлороформ, этиловый спирт и их смеси, затем проводилось омыление липидов по методике «холодного» омыления. Кислоты переводились в метиловые эфиры, которые анализировали с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan DSQ. Результаты анализа карбоновых кислот в сапропелях приведены в таблицах 2 и 3.

Анализ карбоновых кислот растительного сырья проводился методом ГЖХ. Результаты этих исследований приведены в таблице 4.

Таблица 2. Экстракт хлороформа

Кислота	Время удерживания	Вероятность
Додекановая (лауриновая)	12,10	20,64
Тетрадекановая (миристиновая)	13,67	72,31
9-цис-октадеценовая (пальмитолеиновая)	14,96	45,76
Гексадекановая (пальмитиновая)	15,09	40,69
Октадекановая (стеариновая)	16,41	51,24
Эйкозановая (арахидоновая)	18,08	45,20

Таблица 3. Экстракт этилового спирта

Кислота	Время удерживания	Вероятность
Додекановая (лауриновая)	12,10	15,85
Тетрадекановая (миристиновая)	13,67	73,25
Пентадекановая	14,39	53,06
9-цис-октадеценовая (пальмитолеиновая)	14,95	26,63
Гексадекановая (пальмитиновая)	15,10	50,92
Гептодекановая	15,74	28,89
Октадекановая (стеариновая)	16,41	68,54

Таблица 4. ГЖХ-анализ карбоновых кислот

Кислота	Содержание кислоты в мг на 1 г УЗ-экстракта, $\times 10^5$			
	Облепиха	Пион	Девясил	Аконит
C_{10}, каприновая	0,7	следы	следы	13,6
C_{12}, лауриновая	1,1	0,7	5,5	76,9
$C_{13,}$ тридекановая	3,7	1,6	3,7	56,6
C_{14}, миристиновая	17,6	10,2	18,9	83,5
C_{15}, пентадекановая	18,9	12,2	15,5	51,4
C_{16}, пальмитиновая	36,9	24,9	23,7	72,5
C_{18}, стеариновая	52,7	47,2	52,7	85,6
$C_{18:1,2,3}$, олеиновая,линолевая,линоленовая	65,9	50,9	60,4	121
C_{20}, бегеновая	1,1	1,0	–	0,55

Как видно из результатов, приведенных в таблице 4, в этих растениях обнаружены также незаменимые карбоновые кислоты, которые не синтезируются в организме человека, и они могут поступать только с пищей. Среди насыщенных кислот преобладают пальмитиновая и стеариновая, больше всего этих кислот содержится в аконите, также в нем больше содержится лауриновой и миристиновой кислот. Жирные кислоты с разветвленной цепью и нечетным числом метильных групп, которые обнаружены в сапропеле, в основном имеют бактериальное происхождение [2]. В формировании сапропелевых грязей в пресных озерах гумидного климата огромное значение играют различные микроорганизмы.

Ранее нами было обнаружено в сульфидно-иловой грязи озера Карачи (Новосибирская область) большое содержание таких кислот, как лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая. Были обнаружены оксибензолкарбоновые кислоты различного строения, в том числе пирогалловая, пирокатехиновая, которые можно рассматривать как продукты частичной деструкции гуминовых кислот.

В хромогенном комплексе, выделенном из чаги (березовый гриб), обнаружены кислоты C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{18}, а также полифенолы (пирокатехин, резорцин и др.).

В институте фармакологии СО РАМН (Томск) были изучены фармакологические свойства отдельных фракций: флавоноиды и углеводы, карбоновые кислоты с полифенольной фракцией [3], которые нами предварительно были выделены и проанализированы. В этих исследованиях показано, что фракции флавоноидов с углеводами проявляют противоязвенную и антиульцерогеннную активность. Фракция карбоновых кислот с фенолами проявляет антитоксическую и радиопротекторную активность.

Список литературы

Титов В.Н., Лисицин Д.М., Творогова М.Г., Амелюшкина В.А. Определение двойных связей в липидах сыворотки крови: метод титрования озоном, патофизиология и диагностическое значение // Клиническая лабораторная диагностика. 2001. №7. С. 3–9.

Васильев А.Н. Липиды. Киев, 1985.

Рыжова Г.Л., Кравцова С.С., Матасова С.А., Грибель Н.В. и др. Химические и фармакологические свойства сухого экстракта чаги // Химико-фармацевтический журнал. 1999. №8. С. 44–47.

ТЕРПЕНОИДЫ ЛИСТЬЕВ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО (LEDUM PALUSTRE *L.* CEM. ERICACEAE)

Т.В. Букреева, А.Л. Шаварда, О.В. Матусевич, М.А. Морозов, Н.П. Кирьялов

Ботанический институт РАН им. В.Л. Комарова, ул. проф. Попова, 2, Санкт-Петербург (Россия)
E-mail: sevillanas@yandex.ru

Официнальное растение багульник болотный, а именно та его форма, которая широко распространена на северо-западе России, хорошо известна как источник эфирного масла, богатого аромадендрановыми биологически активными сесквитерпеноидами – палюстролом и ледолом. Однако его можно рассматривать как один из источников для получения урсоловой кислоты, обладающей ценными противовоспалительными свойствами при ревматических и подагрических артритах.

Кроме уже известных для багульника аромадендрановых сесквитерпеноидов ледола, палюстрола, аллоаромадендрена и циклоколоренона было выделено новое соединение (0,02% на вес сухого сырья) леддиол $C_{15}H_{26}O_2$, $T_{пл}$ = 128 °C, $[\alpha]_d$ = –7,2° (этанол, C [0,83]), структура которого была установлена на основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР, корреляционной NOE, гомо- и гетероядерной спектроскопии как 1α, 4α-дигидрокси-5β, 6α, 7α, 10β-аромадендрана.

После отделения эфирного масла и водного экстракта сырье использовали для получения спиртовых экстрактов. В процессе концентрирования последних получили кристаллические осадки, обогащенные урсоловой кислотой и содержащие тритерпеноиды типа 12-урсена и, в гораздо меньшем количестве, тритерпеноиды типа 12-олеанена.

На основании данных газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализов, расшифровки ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектральных данных для индивидуальных соединений, полученных после многократного колоночного хроматографирования, а также на основании биогенетических соображений пришли к следующим выводам относительно продуцирования тритерпеноидов в листьях багульника болотного. Основным продуктом тритерпеноидного пула, составляющего около 3% от веса сухого сырья, является урсоловая кислота (около 1,5% от веса сухого сырья). Ей сопутствуют в заметно меньших количествах 12-урсены: 19(29)- и 20(30)-дегидроурсоловые кислоты, 3-(4-гидрокси, *цис*- и *транс*-циннамоил)-урсоловые кислоты, уваол и α-амирин, а также 12-олеанены: олеаноловая кислота и эритродиол. Более восстановленные 12-урсены уваол и α-амирин испытывают те же метаболические изменения, как и урсоловая кислота, а именно дегидрирование с образованием дополнительной экзоциклической двойной связи в кольце Е и ацилирование вторичной гидроксильной группы *цис*- и *транс*-4-гидроксикоричной кислотой.

Поскольку содержание урсоловой кислоты в багульнике болотном значительно, и это официнальное сырье широко распространено, можно рассматривать его или шрот после извлечения эфирного масла как один из источников этого биологически активного соединения, интерес к которому, судя по литературным данным, за последнее время заметно возрос.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАСТЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА

Л.А. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)
E-mail: laz@ich.dvo.ru

Известно, что кремний по степени распространения в природе находится на втором месте, уступая лишь кислороду, а его запасы как сырья практически неистощимы. Исходным сырьем для получения разных кремнийсодержащих соединений и материалов, как правило, является диоксид кремния, или кремнезем ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Широкий диапазон технологических свойств кремнезема определяется, прежде всего, особенностями его структуры и качеством вещества. Организация любого химико-технологического процесса предполагает знание свойств материалов, с которыми предстоит работать.

Кремнезем существует в кристаллических и аморфных модификациях. Кристаллические структуры характеризуются необычным полиморфизмом. Известно более 20 разновидностей форм кристаллов и несколько аморфных фаз. Однако, несмотря на интенсивное исследование в течение многих лет физико-химического состояния разных форм диоксида кремния, все ещё остаются вопросы, особенно в отношении некристаллических фаз, которые являются химически более активными.

Перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема являются многотоннажные и ежегодно возобновляемые отходы производства риса, прежде всего – плодовые оболочки (шелуха или лузга), которые концентрируются на крупозаводах. Содержание аморфного SiO_2 в шелухе риса составляет 15–22%. Условиям его получения из такого сырья (с содержанием основного вещества до 99,999%) посвящено уже достаточно много публикаций, в том числе и наших [1–3]. Анализ некоторых характеристик (показатель преломления, величины удельной поверхности, насыпной и удельной плотности) образцов диоксида кремния, выделенных из рисовых отходов, отобранных из разных регионов, показал на их зависимость от источника сырья.

Цель работы – изучить структурные особенности аморфных образцов диоксида кремния, полученных из кремнефильных растений, в сравнении с минеральными аморфными формами вещества.

Использовали следующие методы исследования: химические и аналитические (атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный); рентгенофазовый анализ (РФА); ИК-спектроскопию в области 400–4000 см$^{-1}$; термогравиметрию (25–950 °С); оптическую микроскопию. Исходное сырье и полученные образцы аморфного (согласно данным РФА) кремнезема представлены в таблице 1. Были также выделены кремнийсодержащие образцы золы ели корейской (*Picea koraiensis*), сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris L.*) и сосны корейской (*Pinus koraiensis Sieb.*), которые представляют собой кристаллические фазы и в данной работе не обсуждаются.

Таблица 1. Исследованные образцы аморфного диоксида кремния

Серия	Сырье	Источник сырья, способ получения кремнезема	Содержание, %	
			SiO_2	H_2O (П.п.п.)
I	Опалы	Приморский край	95–96	2–4 (3,1–7,0)
II	Плодовые оболочки злаковых культур (риса, *Oryza sativa L.,* овса, *Avene sativa L.,* гречихи, *Fagopyrum Mill*)	Россия, Китай, Вьетнам, Ю. Корея Способы получения: 1) промывка, обжиг, 650-750°С [3], 2) осаждение через Na_2SiO_3	80–99,99	1) 0,5–1,5 (0,5–2,4); 2) 8–16 (8–16)
III	Хвоя лиственницы даурской (*Larix dahuruca Turcz*)	Приморский край Способ получения: промывка, обжиг,	84	1,2 (1,7)
IV	Ковыль (*Stipa sp.*)	650–750 °С [3]	70	<0,5 (0,1–1,1)
V	Хвощи (лесной, *Equisetum sylvaticum Z.,* зимующий, *Equisetum hyemale* Z.)		68–91	<0,5 (0,1–1,1)
VI	Диатомит	Австралия	67	12,0 (14,1)
VII	Гидротермальные источники	п-ов Камчатка	85–94	8,0 (9,5)
VIII	Отходы ферросплавного производства	Микрокремнезем (МК), ТУ 5743-073-46854090-98 (Кемеровская обл.)	90–99,4	<0,5 (0,2–1,56)
	Реактив «Кремниевая кислота»	$SiO_2.n\ H_2O$ (ГОСТ 4214-78)	88,4	7,7(11,5)
	Полисорб МП	Производитель ЗАО «ПОЛИСОРБ», Челябинск	99,5	<0,2 (0,2)
	Пески	Приморский край. Способ получения: фторидная технология ИХ ДВО РАН	90–99	до 6,0 (до 12,4)

Поскольку в литературе для описания аморфных фаз кремнезема обычно используется термин «опал», то вначале были исследованы 10 образцов природных опалов месторождения Радужное Приморского края. По структурным характеристикам опалы принято разделять на 3 группы: 1) опал К – хорошо упорядоченный α-кристобалит с незначительным количеством тридимита; 2) опал КТ – разупорядоченный α-кристобалит и α-тридимит; 3) опал А – разупорядоченный аморфный опал (для мучнистых и порошковых опалов предложен термин «опаловый кремнезем»). Результаты нашего исследования опалов показали, что, по данным РФА, только два образца имеют аморфное состояние; пять – находятся в форме тридимита; в одном присутствует две фазы – тридимит и α-кварц; два образца состоят из смеси фаз: тридимита и аморфной.

Все образцы диоксида кремния из растений (табл. 1) имеют аморфное состояние, установленное методом РФА: на рентгенограммах наблюдается один размытый пик в области $2\theta = 18–26^o$, характерный для аморфного строения вещества. После нагревания до 1000 °С в течение 30 мин эти образцы, как правило, переходят из аморфного состояния в кристаллическое, соответствующее формам α-кристобалита (преобладает) и тридимита. Встречаются также формы кварца и кахчолонга. Кристаллизация отдельных образцов требует более длительного нагрева. При кристаллизации вещества величина $S_{уд.}$ понижается в среднем от ~ 300 до 5–10 $м^2/г$. Концентрация примесных элементов зависит от степени чистоты образца (т.е. от условий извлечения) и колеблется от 10^{-1} до 10^{-5} масс.%. В порядке убывания эти элементы располагаются в следующей последовательности (содержание в образце SiO_2 = 99,9%): Ca, Fe, K, Na, Al, P (10^{-1}–10^{-2}) > Na, Mg, Mn, B (10^{-3}) > Sr, Ba, Cu, Ti, Ni, Co (10^{-4}) > Li,V, Sn, Sb, Pb, S, Mo (10^{-5}). Количество воды в образцах кремнезема зависит от способа их получения (табл. 1). Небольшая механическая прочность частиц аморфного SiO_2 из растений позволяет получать полидисперсные продукты и регулировать размер частиц. В таблице 2 представлен анализ частот колебаний в ИК-спектрах поглощения исследованных кремнеземов.

Таблица 2. Область частоты колебаний связи Si-O в аморфных образцах $SiO_2{\cdot}nH_2O$ (обозначение интенсивности полосы: с –сильная; ср. – средняя; пл – плечо; Δν – диапазон смещения максимума полосы поглощения)

Сырье (серия по табл. 1)	Частота колебаний, $см^{-1}$				
	силоксановая связь Si–O–Si			силанольная связь Si–OH	колебания кристаллической фазы (SiO_4)
	450–480	785–805	1026–1180	900–980	580–640
Опалы (I)	460–474 с Δν = 14	785–790 ср Δν = 5	1095–1111 с Δν = 16	900–980 пл Δν = 80	нет или пл (620–640)
Растения (II–V), получение SiO_2 по [3]	455–516 ср; с Δν = 61	800 ср Δν = 0	1082–1180 с Δν = 98	нет или пл (920–980) Δν = 60	нет или пл (619–621)
Растения (II), получение SiO_2 осаждением	463–480 с Δν = 17	791–800 ср Δν = 9	1026–1149 с Δν = 123	нет или пл . или ср (920–945) Δν = 25	нет или пл (619–621)
Минеральное (VI–VIII)	464–470 с Δν = 6	800–802 ср Δν = 2	1095–1109 с Δν = 14	947–964 ср Δν = 17	нет или пл, или ср (584–621) Δν = 17

Идентификацию ИК-спектров поглощения, полученных на спектрометре «IR Prestige-2» с Фурье преобразованием (Shimadzu, Япония) по стандартной методике при растирании вещества в вазелиновом масле (ошибка измерения ± 0,5см$^{-1}$), проводили в сопоставлении с литературными данными, включая [4]. Наибольшей чувствительностью к структурным перестройкам характеризуется полоса поглощения силоксановой связи Si–O–Si в области валентных асимметричных колебаний 1026–1180 см$^{-1}$. Полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп также весьма чувствительны к структурному совершенству вещества.

Список литературы

1. Govindarao Venneti M.H. Utilization of rice husk – a preliminary analysis // J. Sci. and Ind. Res. 1980. V. 39. №9. P. 495–515.
2. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. №3. С. 116–124.
3. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 324–328.
4. Плюснина И.И. Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. М., 1983. 226 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ КОРЫ БЕРЁЗЫ

С.А. Кузнецова[1,2], Г.П. Скворцова[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: ksa@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Природные тритерпеноиды являются ценными веществами, проявляющими широкий спектр биологической активности. Диацетат бетулинола [3β,28-диацетокси-луп-20(29)-ен(1)] обладает противоопухолевым, гиполипидемическим и желчегонным действием. Кроме того, диацетат бетулинола служит сырьем для многих органических синтезов, таких как получение бетулиновой кислоты, серопроизводных бетулина, синтез аминопроизводных диацетата бетулина и других.

Известные способы получения диацетата бетулина основаны на реакциях ацетилирования бетулина, предварительно выделенного из бересты. Как правило, они являются многостадийными, технически сложными и не позволяют достичь высокого выхода диацетата бетулина [1]. Нами предложен способ получения диацетата бетулина непосредственно из бересты путём её обработки кипящей уксусной кислотой [2] .

Целью данной работы является интенсификация процесса получения диацетата бетулина из бересты коры берёзы.

В качестве сырья использовали бересту коры березы *Betula pendula Roth.* разной степени измельчения (фракции 10–20, 2–5 и <1 мм), заготовленную в районе Красноярска.

Синтез диацетата бетулина проводили путем обработки подготовленной и высушенной при температуре 105 °С бересты ледяной уксусной кислотой при температуре 118 °С в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. После завершения реакции уксусную кислоту отгоняли на роторном испарителе, а остаток выливали в пятикратное количество воды. Выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Перекристаллизацию полученного продукта проводили из этанола.

Активацию бересты осуществляли методом взрывного автогидролиза [3], при вариации температуры обработки паром от 180 до 240 °С и продолжительности 180–240 с.

Анализ и идентификацию полученных продуктов ацетилирования бересты исследовали на хромато-масс-спектрометре GCD Plus («Hewlett Packard», США) в Центре коллективного пользования Красноярского научного центра.

Перекристаллизованный продукт был идентифицирован методами элементного анализа (элементный анализатор FLASH^{TM} 1112), ИК-спектроскопии – на FTIR-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker) и ЯМР-спектроскопии на спектрометре Bruker DPX-200 при частоте 200 МГц = (^{1}H), растворитель – $CDCl_3$.

С целью интенсификации процесса ацетилирования и увеличения выхода диацетата бетулина варьировали степень измельчения бересты (использовались её фракции 10 × 20, 2 × 5 и менее 1 мм), а также проводили активацию крупной фракции бересты (10 × 20 мм) в условиях взрывного автогидролиза. Кроме того, варьировали

гидромодуль (соотношение объема бересты к объёму уксусной кислоты) от 1 : 10 до 1 : 30 и продолжительность процесса ацетилирования от 0,5 до 18 ч.

Согласно данным элементного анализа состав перекристаллизованного продукта, %: (С) 78,06; (Н) 10,2; (О) 11,9, близок к элементному составу диацетата бетулина, %: (С) 77,6; (Н) 10,3; (О) 12,2, что также подтверждают методы ИКС и ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3070,9 (С=С); 2953,56; 2872,73 (С–Н); 1739,93 (С=О); 1458,23; 1391,79; 1368,56 (С–С); 1246,14; 1151,11; 1108,63 (С–О–С).

Спектр ^{1}Н-ЯМР(δ, м.д., *J*, Гц): 0,78 *с* (3Н, CH_3), 0,82 *с* (3Н, CH_3), 0,90 *с* (3Н, CH_3), 0,96 *с* (3Н, CH_3), 1,32 *с* (3Н, CH_3), 1,61 *с* (3Н, CH_3), 0,70–1,95 *м* (24Н), 1,97 *с* (3Н, $COCH_3$), 2,00 *с* (3Н, $COCH_3$), 2,38 *м* (1Н, $C^{19}H$), 3,77 *д*, 4,18 д (2Н, $C^{28}H_2$, *J* 11,2), 4,39 *м* ($C^{3}H$), 4,52 *с*, 4,62 *с* (2Н, $C^{30}H_2$). По данным хромато-масс-спектрометрического анализа, перекристаллизованный из этилового спирта продукт ацетолиза бересты содержит 95,3% диацетата бетулина и 4,7% ацетата лупеола (рис. 1).

В таблице 1 представлены данные по влиянию степени измельчения бересты на выход продукта её ацетилирования при ГМ 20. Следует отметить, что степень измельчения бересты существенно влияла на выход продукта ацетилирования. Однако при использовании фракции бересты менее 1 мм, выход продукта ацетилирования оставался в пределах 30% от массы а.с.б. при разной продолжительности экстракции.

Из бересты фракции от 2 до 5 мм при продолжительности обработки уксусной кислотой 30 мин получен продукт ацетилирования с выходом 33% от массы а.с.б., в то время как из крупной фракции бересты (10 × 20 мм) – 20%. С увеличением продолжительности ацетилирования с 2 до 18 ч выход продукта из фракции бересты 2×5 мм возрастал с 37 до 44% от массы а.с. бересты. Для более крупной фракции бересты можно получить продукт ацетилирования с высоким выходом (39–45%) только при продолжительности ацетилирования 4 ч и выше.

В таблице 2 представлены данные по влиянию активации бересты в условиях взрывного автогидролиза на выход продукта ацетилирования бересты уксусной кислотой. Как следует из полученных данных, применение автогидролизованной бересты позволяет получить продукт ацетилирования с высоким выходом (от 38 до 44% от массы а.с. бересты) в течение 30 мин обработки бересты уксусной кислотой.

В выделенном из бересты продукте ацетилирования методом ХМС были обнаружены бетулин, диацетат бетулина, в небольших количествах лупеол, ацетат лупеола и моноацетат бетулина. На рисунке 2 показано изменение состава продуктов ацетилирования бересты уксусной кислотой с ростом продолжительности процесса обработки.

С увеличением продолжительности обработки бересты уксусной кислотой с 0,5 до 18 ч содержание диацетата бетулина в продукте возрастает с 33,1 до 83,5%, и одновременно уменьшается содержание бетулина с 51,3 до 3,7%. При этом содержание лупеола и ацетата лупеола возрастает.

Таблица 1. Влияние продолжительности ацетилирования бересты на выход продукта ацетилирования уксусной кислотой разных фракций бересты при ГМ 20

Фракция бересты	Продолжительность ацетилирования, ч								
	0,5	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	18,0
	Выход продукта ацетилирования, % массы а.с.б.								
2–5 мм	33	37	38	39	40	40	42	41	44
10–20 мм	20	36	39	44	43	43	45	44	45

а.с.б. – абсолютно сухая береста

Таблица 2. Влияние условий взрывного автогидролиза на выход продукта ацетилирования уксусной кислотой при ГМ 20

Продолжительность ацетилирования бересты, ч	Условия взрывного автогидролиза				
	180 °С / 180 сек	200 °С / 240 сек	240 °С / 180 сек	240 °С / 240 сек	240 °С / 300 сек
	Выход продукта ацетилирования из автогидролизованной бересты, % от массы а.с.бересты				
0,5	40	44	40	38	43
4,0	44	47	39	48	40
8,0	50	51	55	41	54
12,0	37	43	43	36	40

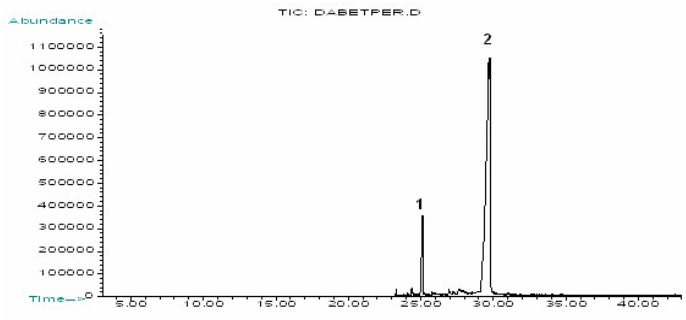


Рис. 1. Ионная хроматограмма перекристаллизованного продукта ацетилирования бересты уксусной кислотой: 1 – ацетат лупеола, 2 – диацетат бетулина

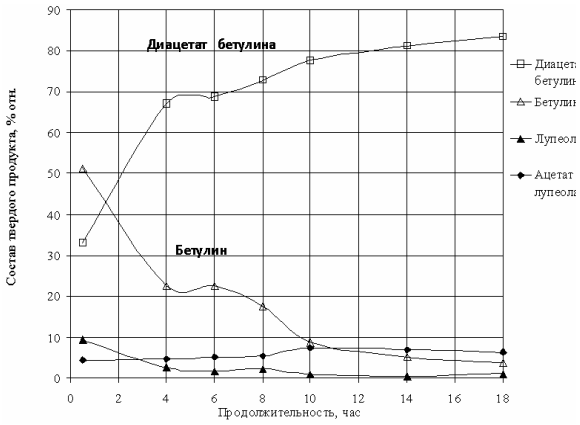


Рис. 2. Изменение состава продуктов ацетилирования бересты уксусной кислотой при увеличении продолжительности ацетилирования (данные ХМС)

Список литературы

1. Патент РФ №2150473. Способ получения диацетата бетулина // А.Н. Кислицын, А.Н. Трофимов, В.П. Патласов, В.А. Чупрова // Опубл. 2000.06.10.
2. Патент РФ №2324700. Способ получения диацетата бетулинола // С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, Е.С. Редькина, В.А. Соколенко, Г.П. Скворцова // Опубл. 20.05.2008. Бюл. № 14.
3. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. №5. С. 655–665.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И 5-БРОММЕТИЛФУРФУРОЛА

В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова, М.Ю. Черняк

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: veta@icct.ru

5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) является одним из продуктов кислотно-каталитической конверсии гексозных растительных углеводов. Это вещество применяется в пищевой промышленности, производстве полимерных материалов, фармацевтических препаратов и др. [1–3]. Получение 5-ГМФ из растительных углеводов осложнено побочным процессом образования гуминовых веществ, а также конверсией образующегося 5-ГМФ в левулиновую кислоту. Последнюю реакцию можно подавить двумя способами: (а) проводя процесс при высоких, более 200 °С, температурах и (б) используя неводные растворители.

Для получения 5-ГМФ применяются различные растворители: полиэтиленгликоль (PG-600, до 64–66 мол.% 5-ГМФ) [4], бутанол (до 80 мол.% целевых продуктов) [5], диметилсульфоксид (до 90 мол.% 5-ГМФ) [6], кетоны или нитрилы (40 мол.% 5-ГМФ) [7].

Перечисленные растворители обладают рядом недостатков, которые затрудняют получение 5-ГМФ. Высокая температура кипения полиэтиленгликоля и диметилсульфоксида затрудняют выделение целевого продукта, кетоны нестабильны в сильнокислых средах, нитрилы токсичны, а в бутаноле образуются в основном эфиры 5-ГМФ и левулиновой кислоты. Эффективный препаративный метод синтеза 5-ГМФ должен быть лишен перечисленных недостатков, т.е. использовать доступный и низкокипящий растворитель.

Изопропанол – доступный вторичный спирт, а вторичные спирты менее эффективны в реакциях этерификации и алкилирования по сравнению с первичными. По этой причине можно предполагать, что образующийся в среде изопропанол-вода 5-ГМФ не будет алкилироваться в соответствующий эфир.

Наряду с 5-ГМФ из углеводов можно получать 5-бромметилфурфурол (5-БМФ), имеющий более реакционноспособный по сравнению с гидроксильной группой атом брома в качестве заместителя. По этой причине 5-бромметилфурфурол перспективен в качестве сырья для синтеза новых веществ, но возможности его получения в литературе практически не обсуждаются.

В настоящей работе изучены возможности получения из фруктозы 5-ГМФ в системе изопропанол – вода и 5-БМФ в системе толуол – вода.

Экспериментальная часть. В работе использовали фруктозу пищевых кондиций. При получении 5-гидроксиметилфурфурола эксперименты проводили в термостатированной колбе, где смешивали разогретые растворы катализатора, углевода и органического растворителя и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем реакционную массу нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, отгоняли изопропанол на ротационном испарителе и трижды экстрагировали 5-ГМФ толуолом.

Для получения 5-бромметилфурфурола в термостатированной колбе смешивали растворы бромида калия и фруктозы, добавляли рассчитанное количество толуола. Колбу нагревали на водяной бане до требуемой температуры и постепенно, в течение часа, добавляли серную кислоту для предотвращения потери HBr. После этого реакционную массу охлаждали, отфильтровывали от нерастворимых гуминовых веществ. Органический слой нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, высушивали над хлоридом кальция и упаривали досуха с помощью ротационного испарителя.

Полученные продукты анализировали методами спектрофотометрии, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ЦКП КНЦ СО РАН).

Результаты и обсуждение. Установлено, что зависимость выхода 5-ГМФ от концентрации изопропилового спирта имеет экстремальный характер с максимумом в области 90 об.% изопропанола (рис. 1).

Эти результаты аналогичны данным [4], где в водном растворе в присутствии 1 М соляной кислоты увеличение содержания полиэтиленгликоля с 10 до 70 об.% приводит к увеличению выхода 5-ГМФ с 15 до 66 мол.%. Хромато-масс-спектрометрическим методом в числе продуктов зарегистрирован изопропиловый эфир гидроксиметилфурфурола, но его выход не превышает 5% относительно основного вещества, 5-гидроксиметилфурфурола.

На рисунке 2 показано влияние концентрации углевода на выход целевого продукта. Максимальный выход 5-ГМФ (77 мол.% в пересчете на углевод) наблюдается в области низких концентраций и падает в 1,5 раза при увеличении концентрации углевода до 0,5М, где выход составляет 48%.

В аналогичных условиях при концентрации фруктозы 0,5 М в среде полиэтиленгликоль-вода выход 5-ГМФ несколько выше (64–66%) [4] по сравнению с конверсией в водном изопропаноле. Такие различия селективности процесса в этих двух средах могут быть обусловлены различиями вязкости растворов. Действительно, образование гуминов в этом процессе включает две важнейшие стадии, обратимое протонирование фуранового кольца 5-ГМФ и взаимодействие образовавшегося карбкатиона со второй молекулой 5-гидроксиметилфурфурола или фруктозы [8]. Эта стадия конденсации является реакцией второго порядка, и ее скорость снижается при увеличении вязкости реакционной среды [9].

Рассмотренные результаты можно сопоставить с полученными нами ранее данными по высокотемпературной конверсии 0,25 М раствора фруктозы при 200–240 °С, где выход 5-ГМФ был в полтора раза ниже и не превышал 40 мол.% [10]. Проведенное сравнение показывает, что низкотемпературные процессы получения гидроксиметилфурфурола из фруктозы более селективны по сравнению с высокотемпературными.

В случае конверсии фруктозы в 5-БМФ максимальный выход целевого продукта (до 35 мол. %) наблюдается при концентрации углевода 0,5 М (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации субстрата приводит к падению выхода практически в 3 раза.

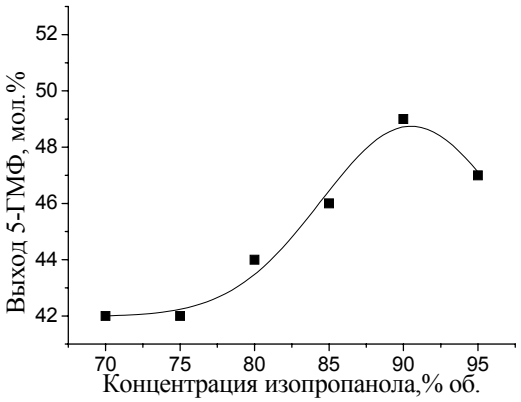


Рис. 1. Влияние концентрации изопропанола на выход 5-ГМФ из фруктозы (0,5 М) при 82 °С в присутствии 1 М HCl

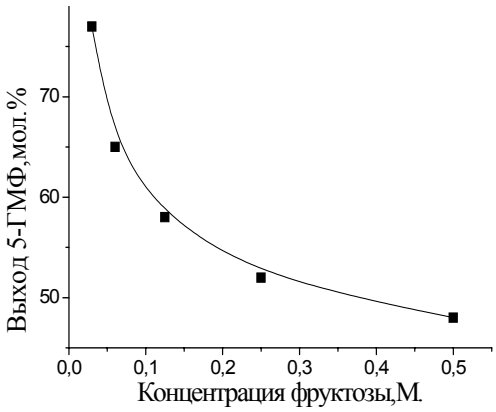


Рис. 2. Влияние концентрации фруктозы на выход 5-ГМФ в системе изопропанол-вода (90 об. %) при 82 °С в присутствии 1 М HCl

Заключение. Полученные результаты показывают, что 5-ГМФ может быть получен кислотно-каталитической конверсией углеводов в легкокипящей и доступной системе вода–изопропанол, и такой процесс более селективен по сравнению с высокотемпературным синтезом целевого продукта. Аналогичные преимущества имеет толуол и процесс получения 5-бромметилфурфурола из фруктозы.

Список литературы

1. Lichtenthaler F.W. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 728–737.
2. Huber W., Iborra S. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4044–4098.
3. Lichtenthaler F.W. // Carb. Res. 1998. V. 313. P. 69–87.
4. Kuster B.F.M. // Carb. Res. 1977. V. 54. P. 177–183.
5. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 551–558.
6. Seri K, Inoue Y. // Chem. Lett. 2000. №1. P. 22–23.
7. US Pat. 4339387 / Fletche G./ 13.07.1982.
8. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А. // Химическая промышленность сегодня. 2007. №10. С. 13–23.
9. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М., 1974. 399 с.
10. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Непомнящий И.В., Смирнова М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №14. С. 53–57.

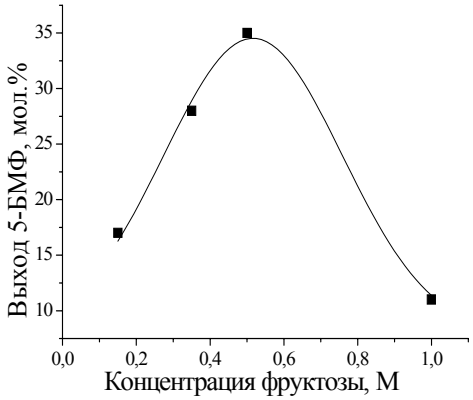


Рис. 3. Влияние концентрации фруктозы на выход 5-БМФ в системе толуол – вода (2 : 1) при 75 °С (5 М KBr, 0,35 М H_2SO_4)

РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОКОМПОЗИТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Е.Р. Гасилова[1], А.А. Торопова[1], А.К. Хрипунов[1], Г.П. Александрова[2], Л.А. Грищенко[2]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, С.-Петербург, 199004 (Россия)

[2]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Исследовано динамическое и статическое рассеяние света в растворах арабиногалактана (АГ) и в сверхразбавленных растворах его нанокомпозитов с благородными металлами (серебром, золотом, палладием и платиной). Композиты получены по методу, описанному в работе [1].

Показано, что вода является плохим по термодинамическому качеству растворителем АГ – второй вириальный коэффициент его водных растворов отрицателен. При концентрациях ≥56 г/л АГ образует гели. Однако и до порога гелеобразования методом динамического рассеяния в водных растворах АГ (его гидродинамический радиус R_{h1}= 3,0 нм), наряду с индивидуальными макромолекулами, наблюдаются и их агрегаты (R_{h2} = 110 нм). Было установлено, что в диметилсульфоксиде АГ не агрегирует: наблюдается только одна мода с $R_h \approx$ 2–3 нм. Молекулярная масса АГ, определенная в диметилсульфоксиде, составляет М = 67400.

Исследование рассеяния света от сверхразбавленных водных растворов нанокомпозитов серебра, золота и палладия показало, что распределение по гидродинамическим размерам в них также бимодально. Быстрая мода отвечает, по-видимому, индивидуальным молекулам АГ. Однако их гидродинамический размер несколько меньше, чем у исходного полимера: R_{h1} = 0,5, 1,5 и 2,0 нм для нанокомпозитов золота, серебра и палладия соответственно. Гидродинамические размеры агрегатов также различаются в этом ряду: R_{h2} = 19,5, 65 и 100 нм соответственно. Таким образом, размер агрегатов увеличивается взаимосвязанно с размером нанокомпозитов. Статическое рассеяние света в этих растворах также косвенно свидетельствовало об их немолекулярной природе, поскольку наблюдалось избыточное малоугловое рассеяние.

Композит АГ с платиной в водных растворах присутствовал только в агрегированном состоянии: R_h (агрегатов) = 75 нм. Статическое рассеяние в данных растворах не имело избыточного малоуглового рассеяния, это позволило корректно определить как радиус инерции агрегатов R_g, так их структурный фактор $\rho = R_g/R_h$ = 1,2.

Принимая во внимание результаты исследования нанокомпозитов методом рентгеновской дифракции [1], можно утверждать, что размер кластеров металла по порядку величины совпадает с R_{h1} индивидуальных молекул АГ.

Размеры крупных частиц нанокомпозитов, которые наблюдаются методом электронной микроскопии [1], по порядку величины совпадают с R_{h2} агрегатов. То, что размеры надмолекулярных образований в пленке несколько больше, чем в разбавленных растворах, свидетельствует о дополнительной агрегации, произошедшей в процессе испарения растворителя.

Список литературы

1. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Феоктистова Л.П. и др. // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 979–984.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДУБОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЬЯЧНЫМ СПИРТОМ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ф.Г. Шепель[1], О.М. Баев[2], Д.Ф. Шепель[1], А.Я. Земшман[3], Т.Г Сорочинская2, А.Ю. Мешалкин[4], Ф.З. Макаев[1]

[1]Институт химии АНМ, ул. Академическая 3, MD-2028, Кишинёв (Молдова)
E-mail: felixshepel@mail.ru

[2]ТВКЗ «KVINT», Тирасполь

[3]Национальный институт винограда и вина АНМ (Молдова)

[4]Институт прикладной физики АНМ (Молдова)

В литературе, посвященной вопросам производства коньячных спиртов (КС) и исследованиям в этой области, нет четких обоснований оптимальных размеров дубовой древесины (ДД), используемой для получения КС. Используется ДД, начиная с материала дубовых бочек вплоть до микроминизированной, размером 0,250–0,350 мкм [1–3]. Известно, что дубовая клепка при многолетнем настаивании в среде спирта подвергается воздействию растворителя на глубину не более 5–8 мм при исходных размерах ДД, определяемых ГОСТ-ом 247-58 [4, 5]. При экстрагировании в системе твердое тело – жидкость интенсивный массоперенос осуществляется с поверхности на границе раздела фаз [6, 7]. Поверхность микропор, которая в ДД занимает 48–62% объема, мало влияет на скорость процесса экстракции. В микропорах затруднен массообмен, так как проникновению растворителя к местам локализации экстрагируемых веществ препятствуют клеточные мембраны [3]. Из законов массопередачи при процессах диффузии следует, что решающую роль в увеличении скорости экстракции играет величина поверхности твердой фазы [6, 7].

Вышеприведенные доводы обосновывают целесообразность применения измельченной ДД в процессах извлечения из нее экстрагируемых веществ. Измельчение древесины с целью интенсификации процессов экстракции является наиболее простым и практически доступным способом увеличения поверхности твердой фазы. Ряд работ, многие из которых нашли применение на практике, были направлены на увеличение поверхности ДД, используемой при получении выдержанного КС, за счет уменьшения геометрических размеров клепки [3, 8, 9]. В большинстве исследований по использованию измельченной древесины (стружек, опилок) получены положительные результаты как по содержанию химических компонентов в экстрактах, так и по вкусовым качествам К.С., где экстракты использовали в купажах [4, 8–9]. В нормативно-технической документации Молдовы и Болгарии [4, 10] на производство экстрактов из ДД разрешено использовать дубовую стружку, размеры которой регламентированы только по толщине.

Несмотря на положительные результаты некоторых исследовательских работ по применению измельченной ДД, она не нашла широкого применения в производстве коньяков. Недостаточность исследований в этой области и те немногочисленные эксперименты с использованием дубовых опилок, где были получены неудовлетворительные результаты, привели, на наш взгляд, к преждевременному заключению о нецелесообразности использования измельченной ДД в коньячном производстве. В качестве аргументов в этих работах приводятся значительные затраты на подготовку ДД, невозможность использования отходов переработки ДД, плохие вкусовые качества КС, получаемые при использовании свежих экстрактов в купажах коньяков [1, 4].

Существует мнение, что специфические химические превращения компонентов спирта и ДД в условиях длительного процесса старения КС происходят в толще дубовой клепки, где предполагается наличие энзимов,

способствующих протеканию этих реакций. Энзимный характер некоторых превращений в условиях старения КС не лишен смысла, но требует более строгих экспериментальных подтверждении [11].

Не менее привлекателен и другой аргумент в пользу использования измельченной ДД При измельчении древесины происходит механическое разрушение части лигнинового каркаса древесины, что ведет к делигнификации природного лигнина. Измельчение многократно увеличивает поверхность контакта деполимеризованного лигнина с гпдролизующими и окисляющими агентами. Это должно способствовать ускоренному образованию растворимых соединений лигнинового комлекса, ароматических альдегидов и других дериватов лигнина. Именно эти процессы играют важную роль в старении КС.

Значительную часть отходов ДД составляют обрезки диаметром 7–12 см, содержащие до 5% дубильных веществ. Древесина ядра, из которой изготовляется клепка, содержит дубильных веществ до 7%. Использование таких отходов требует измельчения, которое в деревоперерабатывающей промышленности осуществляется на серийных рубильных машинах. Некоторые типы таких машин при достаточной производительности сравнительно мало потребляют электроэнергии [12, 13]. Использование измельченной ДД в коньячном производстве может оказаться рентабельным при хорошем качестве получаемых конечных продуктов и переработке отходов, несмотря на значительные энергозатраты на измельчение.

Изучение зависимости скорости извлечения экстрагируемых веществ молодым коньячным спиртом, а также характеристики экстракта по содержанию некоторых компонентов от степени измельчения ДД и определение первичных технологических параметров процесса являются задачами настоящей работы.

В эксперименте использовалась ДД возраста не менее 80 лет, заготовленная в Гомельской области Беларуси. Из этой древесины была изготовлена клепка размером 80×10×5 см. Клепку выдерживали в штабелях под навесом не менее 5 лет с последующей предварительной обработкой [14]. Клепку после обработки измельчали на металлорежущем станке. Полученная стружка со значительным количеством мелкой фракции имела следующий ситовой состав (размеры сит, процент к исходной массе): < 0,315 мм (2,5%); 0,315–0,63 мм (5,3%); 0,63–1,25 мм (8%); 1,25–2,5 мм (12%); > 2,5 мм (72,5%). В основном стружка была различных размеров по длине и не более 4 мм толщины. 20 г каждой фракции измельченной ДД заливали 200 мл молодого КС крепостью 67,8 об.%. Экстракцию вели в условиях молекулярной диффузии (мацерация без механического перемешивания) при температуре 45±2 °С в течение 1 ч.

В процессе исследования после отделения твердой фазы определяли объем экстракта методом фильтрации под вакуумом (остаточное давление $59{,}9\times10^{-3}$ Па). Для предотвращения потерь спирта, сорбированного твердой фазой, фильтрацию заканчивали при скорости отделения фильтрата 0,5–1,0 мл/мин. Количество экстрактивных веществ в фильтрате оценивали по массе сухого остатка в 5 мл экстракта и выражали в массообъемных процентах. Сорбированный измельченной древесиной спирт определяли по разности массы остатка древесины после фильтрации и после высушивания при температуре 100 ± 2 °С в течение 2 ч. Остальные аналитические характеристики, представленные в таблице, получались по известным методикам [15, 16].

Полученные экспериментальные данные показывают, что при многократном увеличении поверхности ДД (фракции I и V) величина сухого остатка и выход экстрагируемых из древесины веществ увеличиваются только в два раза. Количество спирта, удерживаемого измельченной ДД, достигает 60% по отношению к массе древесины и мало зависит от степени измельчения. Содержание дубильных веществ в сухом остатке экстракта увеличивается с увеличением размера частиц измельченной ДД, а содержание лигнина и ароматических альдегидов уменьшается. Этот факт подтверждает влияние степени измельчения на образование растворимых лигниновых дериватов, что, по нашему мнению, связано с механической деструкцией природного лигнина и интенсификацией окислительных процессов.

Характеристика процесса экстракции измельченной Д.Д. и некоторые физико-химические показатели экстрактов

№ фракции измельчения ДД	Размеры частиц, мм	Получено фильтрата, мл	Содержание сухого остатка в фильтрате (масс.об.), %	Выход экстрагируемых веществ к массе измельчен. ДД, %	Количество сорбированного спирта к массе сухой измельченной ДД, %	Содержание дубильных веществ в сухом остатке, %	Содержание лигнина в сухом остатке, %	Содержание ароматических альдегидов в фильтрате, мг/л
I	< 0,315	160	0,39	3,14	62	63	29	212
II	0,315–0,63	152	0,34	2,50	60	65	25	195
III	0,63–1,25	156	0,29	2,11	58,8	69	23	170
IV	1,25–2,5	156	0,27	2,05	58,8	74	16	120
V	> 2,5	166	0,20	1,69	41	79	13	86

Ускорение процессов получения некоторых компонентов, ответственных за вкусовые качества и аромат выдержанных КС, позволяет надеяться, что при определении оптимальных размеров ДД и режимов выдержки можно будет сократить время созревания КС и даже улучшить их вкусовые качества.

Список литературы

1. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. М., 1968. 283 с.
2. Маринов М., Фэрцов К. // Хранит. промышленость. 1992. Т. 41. №2. С. 46–48.
3. Малтабар В.М., Фертман Г.П. Технология коньяка. М., 1971. 343 с.
4. Личев В.И. Разработка технологии получения экстракта из древесины дуба. М., 1977. 52 с.
5. ГОСТ 247-56. Клепка для бочек под вино, коньячный спирт, соки и морсы. Технические условия.
6. Муравьев И.Л. Технология лекарств. М., 1971. 520 с.
7. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л., 1998. 312 с.
8. А.с. СССР №591504. МКИ. С 12. Н 1/22; А.с. СССР № 1452101. МКИ. С 12. Н 1/22; Горанов Николай, Дяков Павел, Бакалов Николай и др. // Лазарство и винарство. 1982. Т. 31. №13. С. 20–23.
9. Шприцман Э.М. Разработка технологии ускоренного приготовления коньяка // Труды Молд. НИИ ПП. 1964. Т. IV. С. 13–27.
10. ТУ 225.082.160-91. Дубовый экстракт. Кишинев, 1992.
11. Егоров И.А., Родопуло Л.К. Химия и биохимия коньячного производства. М., 1988. 193 с.
12. Вахрушев В. И. Производство дубильных экстрактов. М., 1960. 220 с.
13. Шимкевич Ю. Б. Производство технологической щепы. Л., 1988. 82 с.
14. Сборник технологических инструкций, правил и нормативных материалов по винодельческой промышленности. М., 1985. 559 с.
15. Государственная фармакопея СССР. Издание 9-е. М., 1961. 911 с.
16. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М., 1965. 207 с.

ВЛИЯНИЕ ИНСЕКТИЦИДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЕРПЕНОИДНЫХ АЛЬДЕГИДОВ В ЛИСТЬЯХ ХЛОПЧАТНИКА GOSSYPIUM HIRSUTUM

А.М. Асроров[1], Э.М. Султанова[1], В.В. Узбеков[1], О.Н. Вешкурова[1], Ш.Т. Ходжаев[2]

1Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Узбекистан) E-mail: akmal84@mail.ru

2Узбекский НИИ защиты растений, Ташкентская область (Узбекистан)

Хлопчатник, в отличие от других растений семейства Malvaceae, содержит уникальные группы терпеноидов, включающих дезоксигемигоссипол, гемигоссипол, госсипол, гемигоссиполон и гелиоциды H_1, H_2, H_3 и H_4. Эти соединения играют важную роль в защите хлопчатника от широкого спектра насекомых-вредителей и патогенных грибов.

В то же время в Узбекистане после применения на хлопковых полях некоторых инсектицидов, относящихся к различным группам химических соединений, наблюдается резкое увеличение популяции сопутствующих вредителей – тли (*Aphis gossypil.Glov.*) и клеща (*Tetranychus urticae Koch.*). Предполагается, что под действием ряда инсектицидов в тканях растений происходит некоторые изменения процессов биосинтеза и метаболизма органических соединений. В связи с этим нами было изучено содержание терпеноидных альдегидов в листьях хлопчатника в норме и в динамике после обработки инсектицидами – пиретроидной (авaунт, каратэ, сумиальфа, циперметрин) и фосфорорганической природы (карбофос).

Сумму терпеноидных альдегидов выделяли из листьев хлопчатника последовательной экстракцией смесью органических растворителей (гексан и этилацетат в отношении 3 : 1) и хроматографией на силикагеле (изопропиловый спирт – ацетонитрил – вода – этилацетат в отношении 35 : 21 : 39 : 5). Полученную сумму терпеноидных альдегидов анализировали методами ТСХ и ВЭЖХ. Установлено, что в листьях наблюдается низкое содержание госсипола, основными же компонентами являются гелиоциды. Количественное содержание терпеноидных альдегидов определяли спектрофотометрически по реакции с флороглюцином на 1, 4, 7, 10, 13, 16-й день после обработки инсектицидами. Практически все инсектициды, за исключением циперметрина, вызывают снижение терпеноидов на 30–40% на 4–7-е сутки после обработки. На 13, 16-й день количество терпеноидных альдегидов в листьях, обработанных карбофосом, увеличивалось.

Таким образом, установлено, что обработка инсектицидами снижает уровень защитных терпеноидов в хлопчатнике, что делает его более восприимчивым к поражению сопутствующими вредителями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЯГОД КЛЮКВЫ И КЛЮКВЕННОГО АРОМАТИЗАТОРА, ПРИМЕНЯЕМОГО В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.Н. Лютикова, Ю.П. Туров

Сургутский государственный университет, пр. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия)
E-mail: yuri_tom@rambler.ru

Ароматообразующие вещества содержатся в растительном пищевом сырье в небольших количествах. Это летучие соединения, придающие плодам и ягодам характерные для них вкус и запах, представляют собой смесь альдегидов, кислот, спиртов, сложных эфиров и других соединений. Большая часть ароматических веществ при переработке растительного сырья переходит в так называемые эфирные масла, состав и свойства которых для разных видов сырья существенно различаются.

По своему происхождению ароматические компоненты являются промежуточными или конечными продуктами обмена веществ в растениях. Их биологическая роль окончательно не выяснена. Предполагается, что они являются одними из основных активных агентов в экологическом регулировании взаимоотношений между растениями и представителями животного мира (как теплокровными, так и насекомыми), иногда защищают растения от паразитов, привлекают насекомых для опыления, участвуют в процессе терморегуляции и др.

В последнее время изучение состава ароматообразующих компонентов плодов и ягод ставится все более актуальным, поскольку растительное сырьё, применяемое при производстве различных продуктов питания, вносит существенный вклад в формирование вкуса и аромата готового изделия. На некоторых стадиях технологической обработки возможна потеря ароматических веществ. Поэтому знание ароматообразующего состава и свойств отдельных веществ способствует подбору более рациональных режимов обработки плодово-ягодного сырья, позволяющих максимально сохранить его вкус и аромат.

Исследование состава летучих соединений плодов и ягод проводится также для создания их синтетических аналогов с целью получения искусственных ароматизаторов различной квалификации. Ароматизаторы находят широкое применение в различных областях пищевой промышленности, в том числе при изготовлении алкогольных и безалкогольных напитков. Наиболее популярными являются ароматизаторы квалификации «идентичные натуральным». Идентичные натуральным ароматизаторы могут иметь в своем составе как минимум один искусственный (синтетический) компонент, идентичный натуральному, но могут содержать и натуральные компоненты. Идентичные натуральным компоненты – это химические соединения, идентифицированные в сырье растительного или животного происхождения, но полученные химическим синтезом или выделенные из натурального сырья с применением химических методов.

Как правило, в рецептуре напитков и других продуктов на основе растительного сырья для компенсации потерь ароматических веществ в технологическом цикле предусматривают внесение дополнительных количеств веществ-ароматизаторов. Но в настоящее время многие производители пищевой продукции и напитков используют ароматизаторы не в качестве дополняющих веществ, но как основные ингредиенты рецептуры, что, несомненно, снижает их пищевую ценность.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию химических составляющих дикорастущей клюквы и клюквенного ароматизатора, широко используемого в современной рецептуре безалкогольных напитков и других продуктов. Объектами исследования служили свежие ягоды дикорастущей клюквы и ароматизатор «Клюква».

В работе использовали свежие ягоды клюквы, собранные в фазе полного созревания – конец сентября – начало октября, в 10 км на северо-запад от г. Нижневартовска (Ханты-Мансийский автономный округ). Измельченные ягоды клюквы экстрагировали при комнатной температуре водно-спиртовым раствором с объемной долей спирта 40%. Затем проводили последовательную трехкратную экстракцию хлороформом при двух различных значениях pH (pH = 10 и pH = 2). Объединенные хлороформенные фракции высушивали безводным сульфатом натрия, после чего фильтровали на стеклянных фильтрах.

Хлороформенный экстракт, полученный при pH = 10, хроматографировали на колонке с силикагелем. Элюирование проводили последовательно гексаном, затем бензолом.

В результате экстракционной процедуры получили: концентрат нейтральных и основных соединений (при pH = 10) – гексановая и бензольная фракция, и концентрат веществ, обладающих кислотными свойствами (полученный при pH = 2).

Ароматизатор – светло-желтая жидкость с запахом, напоминающим запах клюквы. По заявленному сертификату ароматизатор «Клюква» включает в себя растворитель (монопропиленгликоль) и идентичные натуральным ароматические компоненты (бензиловый спирт, α-терпинеол и др.).

Состав концентратов и ароматизатора анализировали на хромато-масс-спектрометре PerkinElmer Clarus 500MS с использованием капиллярной колонки с неподвижной фазой SE-54 (L = 30 м, d = 0,25 мм). Режим программирования температуры термостата хроматографа: изотерма при 80 °С в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 10 °С/мин до 280 °С. Температура испарителя 250 °С, скорость газа-носителя (гелий) – 0,5 $см^3$/мин. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

На рисунках 1 и 2 показаны хроматограммы ароматобразующих веществ клюквы и ароматизатора.

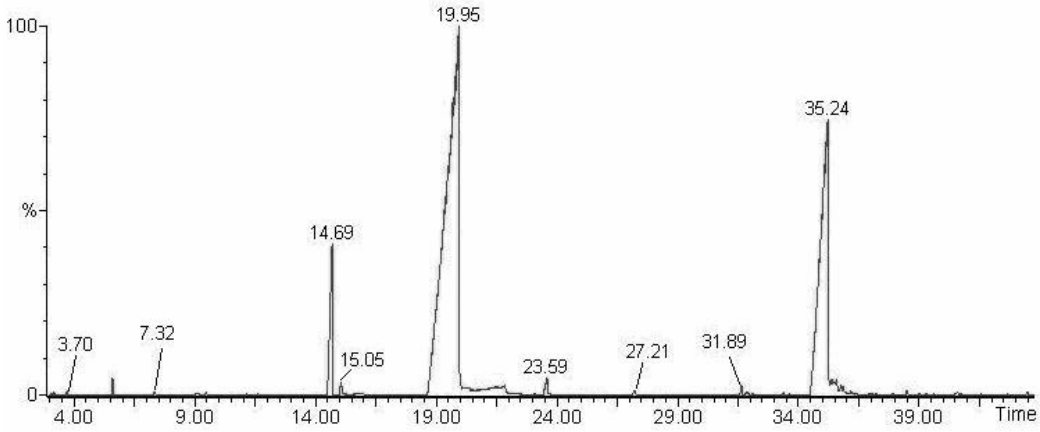


Рис. 1. Хроматограмма ароматобразующих веществ свежих ягод дикорастущей клюквы

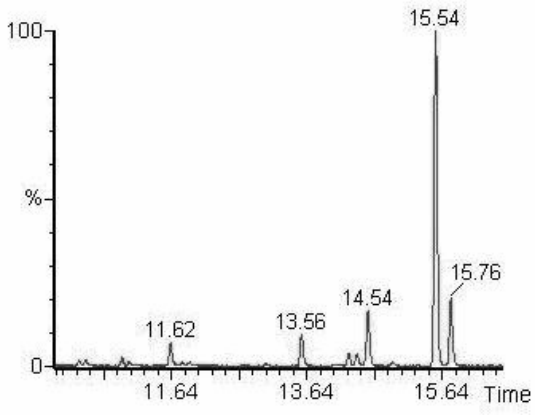


Рис. 2. Хроматограмма ароматизатора «Клюква»

В свежих ягодах дикорастущей клюквы идентифицировано более 20 органических соединений, которые в совокупности обеспечивают её неповторимый вкус и запах. Специфические, или основные, ароматические вещества – это вещества, без которых не может возникнуть специфический аромат данного вида растения, плода, ягод. В составе ароматических веществ ягод клюквы присутствуют изопропиловый, изобутиловый, изоамиловый и другие спирты. Из ароматических спиртов содержится бензиловый, который относится к группе основных ароматических веществ.

Среди обнаруженных эфирных соединений в клюкве преобладают этилбензоат, эфиры яблочной и лимонной кислот, которые являются характерными для данной ягоды. Идентифицирован диэтиловый эфир янтарной кислоты, который придает клюкве оттенок цветочного запаха. В составе ароматобразующих компонентов обнаружены также эфиры коричной, ванилиновой, гидроферуловой, феруловой и галловой кислот.

Из карбоновых кислот в небольших количествах в клюкве встречается бензойная кислота, которая также является одним из характерных веществ.

Своеобразный вкус и аромат клюквы обусловлен содержанием в ней терпеновых соединений. Основным компонентом является терпеновый спирт – α-терпинеол. В составе эфирных масел ягод клюквы также обнаружены терпены состава $C_{10}H_{16}$, терпин состава $C_{10}H_{18}O_2$, терпеноиды состава $C_{12}H_{18}O_2$, более тяжелые терпены состава $C_{15}H_{24}$ – сесквитерпены и их производные. Кроме того, в клюкве идентифицированы соединения алифатического ряда, которые, скорее всего, обусловлены их содержанием в составе семян и воскового налёта ягод: пальмитиновая и стеариновая кислоты, этилпальмитат, метиловый эфир линоленовой кислоты, эфиры лауриновой и миристиновой кислот, арахидиловый спирт.

Состав ароматизатора заметно отличается от состава естественного аромата клюквы. Из обнаруженных в свежей клюкве веществ в ароматизаторе идентифицируется лишь три – этилбензоат, бензиловый спирт и α-терпинеол. В химический состав ароматизатора входят эфиры капроновой кислоты, 2-метил-масляная кислота и её этиловый эфир, бензилацетат, β-фенилэтилкапронат, обладающий фруктовым запахом, и ацетофенон с запахом черёмухи. Из терпеновых соединений найдены: *L*-лимонен, терпеновые спирты (β- и γ-терпинеолы), терпеноиды (линалоола оксид, тимол). Идентифицируется β-дамаскон, который обладает сильным фруктово-цветочным запахом, а также бициклический терпен – 4-карен. Присутствует также монопропиленгликоль, который в сертификате качества заявлен как растворитель.

Составляющие исследованного клюквенного ароматизатора не запрещены к применению. Но при этом объединенным комитетом экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, действующим в рамках Продовольственной организации Объединенных наций (ФАО) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), установлена величина их допустимого суточного потребления. Однако длительное употребление напитков и других пищевых продуктов с синтетическими компонентами нежелательно.

Как показал анализ, в растительном сырье обнаруживается значительно более богатый комплекс органических соединений, многие из которых в ароматизаторе вообще отсутствуют. Следовательно, продукты и напитки на основе растительного сырья будут не только обогащены натуральными полезными компонентами, но и обладать более полным гармоничным вкусом и ароматом и иметь большую пищевую ценность, чем полученные с использованием ароматизаторов.

ТЕРПЕНОИДЫ И БИОАКТИВНЫЕ ПЕПТИДЫ ПРОСВИРНИКА ЛЕСНОГО *MALVA SYLVESTRIS* КАК ЗАЩИТНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОТИВ ПАТОГЕНОВ И НАСЕКОМЫХ-ВРЕДИТЕЛЕЙ

Р.Ш. Абдурахимов, И.А. Арзанова, Э.М. Султанова, О.Н. Вешкурова, Ш.И. Салихов

Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, 700125 (Узбекистан) E-mail: arsatlan@yandex.ru

В последнее время интенсивно разрабатываются и внедряются в практику трансгенные сорта сельскохозяйственных культур с повышенной резистентностью к грибным патогенам и насекомым. С этой целью геномы растений модифицируются генами, ответственными за синтез микробных (Bt-токсины) или антибиотических белков из ядов насекомых и членистоногих. Отдаленные последствия от использования таких генетически модифицированных организмов, содержащих вещества, токсичные и для млекопитающих, не выяснены до конца и вызывают некоторое опасение. Модификация геномов сельскохозяйственных культур веществами, выделенными из растительного сырья, позволит снизить потенциальный риск от использования генетически модифицированных растений.

Мы предполагаем, что дикорастущие мальвовые, родственные хлопчатнику, будут содержать в себе вещества с ярко выраженными инсектицидной и антимикробной активностями, которые послужат маркерами соответствующих генов, перспективных для генетической трансформации хлопчатника и других культур.

Из просвирника лесного *Malva sylvestris* выделены пептиды и терпеноиды, обладающие свойствами ингибировать рост грибов *Verticillium dahliae* и α-амилазу гусениц хлопковой совки *Heliothis armigera*, обитающей во всех странах, культивирующих хлопчатник, в южной степной части России и на Кавказе, и поражающей, помимо хлопчатника, множество пищевых и технических культур и сорные растения (кукурузу, нут, томат, кенаф, канатник, щирицу, баклажан, картофель, подсолнечник, табак, капусту, редис, горчицу, морковь, салат, фасоль, клевер, сою, люцерну, лук, пшеницу, розы, мак, бамию и т.д.). Например, в Краснодарском крае это второй по значимости вредитель кукурузы после кукурузного мотылька.

Терпеноиды из стеблей *Malva sylvestris* выделяли экстракцией 80% ацетоном. Ацетон удаляли выпариванием, из полученной водной взвеси терпеноиды экстрагировали последовательно гексаном, этилацетатом и бутанолом-1. Полученные экстракты исследовали на фунгицидную и инсектицидную активности.

Фунгицидную активность определяли по подавлению роста грибов-вредителей хлопчатника *Verticillium dahliae* турбидиметрическим методом. Наибольшей фунгицидной активностью обладали гексановый и этилацетатный экстракты (IC_{50} – 34,6 и 34,5 мкг/мл соответственно). Инсектицидную активность оценивали по ингибированию α-амилазы гусениц хлопковой совки. Наибольшей инсектицидной активностью обладал этилацетатный экстракт, который разделяли на колонке с силикагелем в ступенчатом градиенте петролейный эфир – этилацетат (табл. 1).

Как следует из полученных данных, наиболее активные терпеноиды содержатся во фракциях 9, 14-16 и 23. В настоящее время проводится накопление этих фракций для установления структуры выделенных веществ.

Кислотной экстракцией были выделены основные пептиды из семян *M. sylvestris* и из других растений семейства мальвовых и бобовых (для сравнения с *M. sylvestris*).

Результаты приведены в таблице 2.

Обнаружено, что просвирник лесной подавляет рост грибов *V. dahliae* в наибольшей степени среди рассмотренных представителей семейств *Malvaceae* и *Fabaceae*.

Таблица 1. Ингибирование α-амилазы *H. Armigera* терпеноидными фракциями из стеблей *M. sylvestris*

Фракция	IC_{50}, мкг/мл	Фракция	IC_{50}, мкг/мл	Фракция	IC_{50}, мкг/мл
1	14,8	16	10,8	21	32,7
8	11,4	17	13,1	22	45,6
9	10,1	18	13,0	23	9,2
14	10,8	19	17,8	27	11,4
15	10,8	20	30,3	28	15,7

Таблица 2. Сумма пептидов семян растений семейств *Malvaceae* и *Fabaceae*

Источник пептидов	Ингибирование α-амилазы *H. armigera,* IC_{50}, мкг/мл	Подавление роста гриба *V. dahliae*, IC_{50}, мкг/мл
Кенаф *(Hibiscus cannabinus)*	295,0	не подавляет
Канатник *(Abutilon theophrasti)*	128,6	не подавляет
Просвирник *(Malva sylvestris)*	70,3	30,1
Солодка голая *(Glycyrrhiza glabra)*	478,5	не подавляет
Софора (*Sophora japonica*)	85,7	650,8

Как следует из полученных данных, в семенах и надземной части *M. sylvestris* содержатся соединения, обладающие выраженной антимикробной и инсектицидной активностями, перспективные для дальнейшего исследования.

Выделение α-амилазы. Фермент выделяли из гусениц хлопковой совки *Heliothis armigera* средних и старших возрастов, выращенных в лабораторных условиях. Гусениц замораживали и растирали с буферным раствором (20 мМ $CH_3COOH/NaOH$, pH 5,4, 5 мМ $CaCl_2$), в гомогенате проводили осаждение белков сульфатом аммония (от 20 до 60%-ного насыщения). Полученный осадок обессоливали на колонке с сефадексом G-15 и наносили на анионообменную колонку с DEAE-целлюлозой. Элюировали линейным градиентом 0-500 мМ NaCl. Фракции осаждали белки сульфатом аммония до насыщения и хранили полученную суспензию при 0–+4 °С без изменения активности в течении нескольких месяцев. В сравнении с начальным экстрактом фермент очищен в 25 раз, выход по активности – 15%.

Определение активности α-амилазы и ингибирования α-амилазы (адаптированный амилокластический фотометрический метод Смита и Роэ) [1].

Изучение фунгицидной активности по отношению к грибам *Verticillium dahliae* проводили турбидиметрически путём измерения уменьшения оптической плотности суспензий конидиальных спор грибов при 540 нм в присутствии исследуемого пептида по сравнению с контролем через 24 ч инкубации. Концентрация пептидов в культуральной жидкости – 6 мкг/мл.

Выделение пептидов. Измельченные семена обезжиривали гексаном в аппарате Сокслета в течение 48 ч. Обезжиренные семена экстрагировали 0,05 н серной кислотой на магнитной мешалке в течение 3 ч. Экстракт отделяли центрифугированием в течение 30 мин при 6000 об/мин и нейтрализовывали 10 н NaOH. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, супернатант лиофильно сушили и наносили на колонку с сефадексом G-50 (1,5×85 см) в 0,01 М NH_4HCO_3. Элюировали тем же буфером.

Выделение терпеноидов. Стебли *Malva sylvestris* измельчали и экстрагировали 80% водным ацетоном, содержащим 1% аскорбиновой кислоты. Ацетон упаривали на роторном испарителе, из полученной водной взвеси терпеноиды экстрагировали последовательно гексаном, этилацетатом и бутанолом-1. Экстракты разделяли на колонке с силикагелем, элюция шла в ступенчатом градиенте *петролейный эфир – этилацетат* (0…70% этилацетата). Контроль фракций вели методом ТСХ на силуфоле в системе *гексан – этилацетат* = 1 : 2. Идентифицировали терпеноиды опрыскиванием смесью равных объемов 5%-ного раствора флороглюцина и концентрированной соляной кислоты.

Список литературы

1. R.W. Smith, J.H. Roe. *J. Biol. Chem.,* 179**,** 53, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В.А. Бабкин[1], Е.Н. Медведева[1], Н.А. Неверова[1], Н.Н. Чипанина[1], Т.Н. Аксаментова[1], Е.С. Метелева[2], А.В. Душкин[2]

[1]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

[2]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), выделяемый из древесины лиственницы, обладает широким спектром биологической активности и низкой токсичностью. Высокая мембранотропность позволяет использовать его для повышения всасываемости лекарственных средств, характеризующихся низкой биодоступностью. Совокупность этих свойств АГ открывает перспективы создания на его основе лекарственных средств повышенной эффективности и безопасности.

Значительный интерес для медицины представляют продукты модифицирования АГ. Известно, что арабиногалактан и его окисленные формы способны к образованию межмолекулярных комплексов [1], а также к химическому взаимодействию с лекарственными веществами [2]. Показано, что продукты окислительной деструкции АГ под действием пероксида водорода проявляют более высокую биологическую активность по сравнению с исходным полисахаридом [3]. Использование АГ в качестве матрицы-носителя фармаконов позволит

снизить токсичность, обеспечить биодоступность и пролонгированность действия последних. При этом может наблюдаться усиление терапевтического действия фармакона.

Перспективным способом химической модификации АГ является механическая обработка ударно-истирающими воздействиями, осуществляемая в специальных механохимических активаторах. Механохимический путь позволяет получать целевые продукты модификации без участия растворителей, в одну технологическую стадию.

При механохимической обработке известных лекарственных веществ (ЛВ) – сибазона, мезапама, азалептина и индометацина – с АГ наблюдается значительное повышение растворимости малорастворимых ЛВ, что демонстрирует высокую эффективность АГ в качестве солюбилизатора. Установлено снижение токсичности и повышение биодоступности механообработанных смесей АГ с указанными ЛВ, по сравнению с исходными лекарственными средствами, позволившие на порядок уменьшить лечебную дозу этих препаратов [4].

Цель настоящей работы – выяснение природы взаимодействия ЛВ с арабиногалактаном при механохимической обработке. Для исследований использовались субстанции сибазона (7-хлор-2-3-дигидро-1-мети-5-фенил 1Н-1,4-бензодиазепин-2-он), мезапама (7-хлор-2,3-дигидро-1-мети-5-фенил-1Н-1,4- бензодиазепин), индометацина (1-(*пара*-хлорбензоил)-5-метокси-2-метилиндол-3-уксусная кислота), азалептина (8-хлор-11-(4-метил-1-пиперазинил)-5Н-дибензо-[*b,e*][1,4]-диазепин) фармакопейного качества, а также образец АГ, полученный из древесины лиственницы сибирской на опытно-промышленной установке и дополнительно очищенный переосаждением из воды в этанол. Содержание основного вещества в нем 99,5%. Соотношение АГ : ЛВ в смесях составляло 10 : 1 и 20 : 1. Для механохимической обработки использовали планетарную мельницу АГО-2 (ускорение мелющих тел 60 g – «жесткий» режим); а также валковую мельницу ВМ-1 (1 g – «мягкий» режим). По данным гельпроникающей хроматографии, при механохимической обработке смесей АГ с ЛВ, как и в случае чистого АГ [5], происходит частичная деструкция полисахарида, сопровождающаяся рекомбинацией образующихся фрагментов. Глубина протекания этих процессов зависит от режима обработки (рис. 1 и 2).

Анализы ВЭЖХ спиртовых экстрактов механически обработанных смесей указывают, что в используемых условиях обработки не происходит химических взаимодействий с участием исследуемых ЛВ. Механическая обработка исходных лекарственных субстанций, а также арабиногалактана не приводит к значимым изменениям их рентгенограмм и термограмм. В то же время такие изменения наблюдаются при механической обработке смесей ЛВ с АГ. В необработанных смесях присутствуют характерные для кристаллических фаз ЛВ рефлексы рентгенограмм и фазовый переход плавления, исчезающие после механической обработки. Следовательно, в механически обработанной смеси исчезают характерные признаки кристаллической фазы исследованных ЛВ. По-видимому, происходит молекулярное диспергирование их в матрице АГ.

Для подтверждения этого предположения нами исследованы ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) твердых образцов, полученные на спектрофотометре Varian-3100-FT IR в области 4000–600 $см^{-1}$.

Установлено, что механохимическая обработка смесей АГ и лекарственных препаратов не вызывает изменения частот и интенсивностей полос поглощения в их ИК-спектрах по сравнению со спектрами исходных соединений.

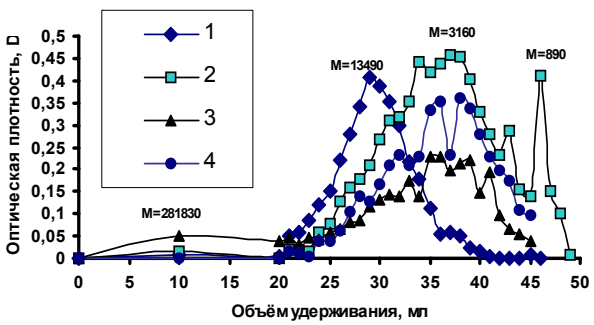


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение образцов до и после обработки в АГО-2. 1 – исходный АГ; 2–4 – после обработки в АГО-2 10 мин: 2 – АГ, 3 – АГ-азалептин (20 : 1), 4 – АГ-индометацин (20 : 1)

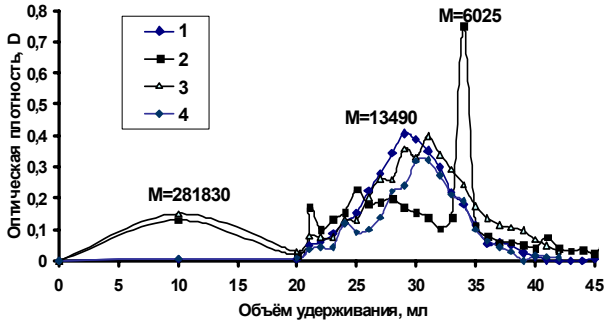


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение образцов до и после обработки в ВМ-1. 1 – исходный АГ; 2–4 – после обработки в ВМ-1 12 ч:
2 – АГ; 3 – АГ-индометацин (10 : 1), 4 – АГ-сибазон (20 : 1)

Атомы кислорода группы C=O и азота группы C=N молекулы сибазона являются центрами наибольшей основности и могут участвовать в образовании водородных связей с гидроксильными группами АГ. В спектре АГ-сибазон (10 : 1) наряду с интенсивными полосами валентных и деформационных колебаний молекулы АГ наблюдаются слабые полосы колебаний сибазона, по частоте и интенсивности полностью соответствующие спектру индивидуального соединения. В частности, неизменным остается значение ν(C=O) (1683 $см^{-1}$), присущее колебанию свободной карбонильной группы молекулы сибазона. При образовании межмолекулярных во-

дородных связей O–H···O=C с участием гидроксильных групп АГ и карбонильной сибазона должен осуществляться низкочастотный сдвиг этой полосы. Неизменными остаются и полосы валентных колебаний связей C=N гетерокольца в области 1600–1480 $см^{-1}$, частота которых повышается в результате участия атома азота в донорно-акцепторном взаимодействии [6]. Следовательно, АГ и сибазон в твердом состоянии в результате механохимической обработки не претерпевают химических изменений и не образуют ассоциатов посредством Н-связей O–H···O=C или O–H···N=C.

Оба атома азота мезапама могут участвовать в его донорно-акцепторном взаимодействии с АГ. Однако полная аналогия в ИК-спектрах мезапама в индивидуальном состоянии и его смеси с АГ (1 : 10), подвергавшейся механохимической обработке, также указывает на неизменность его молекулы и на отсутствие Н-связей O–H···N в исследуемой системе АГ-мезапам, находящейся в твердом состоянии.

Молекулы азалептина в твердом состоянии находятся в виде самоассоциатов, образованных посредством Н-связей O–H···N, чему соответствует низкое значение ν(NH) (3295 $см^{-1}$) в ИК-спектре этого соединения. Такие самоассоциаты сохраняются и в двухкомпонентной смеси – АГ–азалептин (10 : 1), прошедшей механохимическую обработку. Отсутствие дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия между АГ и азалептином подтверждается неизменностью полос ν(NH) (3295 $см^{-1}$), δ(NH) (1550 $см^{-1}$), ν(C=N), ν(C=C) (1610–1480 $см^{-1}$), а также валентных и деформационных колебаний гетероциклов и неплоских колебаний принадлежащих им групп CH (1400–700 $см^{-1}$) в спектрах аддукта АГ-азалептин, по сравнению со спектром азалептина.

Карбоксильная группа индометацина характеризуется в его ИК-спектре дублетной полосой ν(C=O) с максимумами при 1713 и 1691 $см^{-1}$, характерными соответственно для димерных циклических и цепочечных полиассоциатов с Н-связями O-H···O=C. Карбонильная группа амидного фрагмента этого соединения является свободной. Полоса ее валентных колебаний проявляется в виде плеча при 1680 $см^{-1}$ на низкочастотном крыле дублетной полосы колебаний карбоксильной группы. Обе группы C=O индометацина являются электронодонорными центрами его молекулы. Неизменность соответствующих им полос колебаний ν(C=O) в спектре смеси АГ-индометацин (10 : 1), прошедшей механохимическую обработку, а также полная аналогия остальной части спектров обоих образцов наблюдаются, как и в предыдущих случаях. Это служит основанием для заключения об отсутствии донорно-акцепторного взаимодействия (Н-связей) в условиях механохимической обработки между компонентами изучаемых смесей АГ и лекарственных препаратов в твердом состоянии и дополнительным подтверждением механизма молекулярного диспергирования ЛВ в матрице арабиногалактана.

Список литературы

1. Бадыкова Л.А. Взаимодействие арабиногалактана сибирской лиственницы с 5-аминосалициловой кислотой, 4-амино–салициловой кислотой и гидразидом изоникотиновой кислоты: автореф. дисс … канд. хим. наук. Уфа, 2007. 27 с.
2. Ehrenfreund-Kleinman T., Azzam T., Falk R., Golenser J., Domb A. // J. Biomaterials. 2002. V. 23. №5. P. 1327–1335.
3. Мударисова Р.Х., Широкова Е.Н., Бадыкова Л.А., Борисов И.М. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, №8. С. 23–26.
4. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Толстиков Г.А. и др. // Известия РАН. Сер. Хим. 2008. №6. С. 1274–1282.
5. Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Федорова Т.Е., Бабкин В.А. и др. // Химия растительного сырья. 2009. В печати.
6. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 397 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ И АНТИБИОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ОМЕЛЫ БЕЛОЙ *VISCUM ALBUM* L.

Р.Л. Варданян, Л.Р. Варданян, Л.В. Атабекян, Е.Г. Багдасарян

Горисский государственный университет, Горис (Республика Армения) E-mail: vrazmik@rambler.ru

Биологически активные вещества (витамины, ферменты, аминокислоты), в том числе и экстракты различных лекарственных растений, занимают важное место в арсенале лекарственных средств. В этом отношении особое место занимает омела белая (ОБ), экстракт которой с древних времен по сей день используется в народной медицине [1, 2]. Например, в Древнем Риме знаменитый Плиний лечил омелой эпилепсию и раковые опухоли, а врач-алхимик Парацельс использовал ОБ для лечения многих заболеваний: нервных, все виды внутренних кровотечений, паралич спинного мозга, головные боли, болезни глаз, все виды опухолей и т.д. Подобное универсальное применение ОБ объясняется составом ее экстракта. Согласно литературным данным, экстракт ОБ содержит флавоноиды, тритерпеноиды, стероиды, фенольные соединения, алкалоиды, органические кислоты, сложные эфиры, витамины А, С, Е, каротиноиды, каучук и т.д. Наличие в экстракте ОБ фенолов, витаминов и каротиноидов не вызывает сомнения, что ОБ может быть использована в качестве антиоксиданта используется для стабилизации различных пищевых продуктов, лекарственных препаратов, безалкогольных напитков и

т.д. Учитывая вышеизложенное нами подробно изучено влияние экстракта ОБ (растущей на дубе) на процесс инициированного окисления азодиизобутиронитрилом окисления кумола.

Экстракт был получен из водного и бензольного раствора сухих листьев ОБ. Опыты по окислению кумола проводились на манометрической установке с регулированием давления.

Установлено, что в присутствие экстракта ОБ на кинетических кривых поглощения кислорода появляются четко выраженные периоды индукции. Этот факт свидетельствует о наличии в экстракте веществ, обладающих антиоксидантными свойствами. Экспериментально обнаруженные периоды индукции описываются уравнением:

$$\tau = f[InH]_0 / V_i.$$

Спрямляя экспериментальные данные в координатах $\tau - V_i^{-1}$, определили параметры $f[InH]_0$. Учитывая, что для многих антиоксидантов (в частности, для токоферолов, содержащихся в растительных маслах [3]) $f = 2$ [4], из произведения $f[InH]_0$ определено суммарное содержание продуктов, обладающих антиоксидантными свойствами. Опыты показали, что независимо от способа экстракции, каждый миллиграмм свежеприготовленного экстракта содержит $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль антиоксиданта.

Из кинетических кривых поглощения кислорода, определив τ и концентрацию поглощенного кислорода за время $t < \tau$ с помощью уравнения

$$[O_2] / [RH] = ln(1 - t/\tau) \cdot k_2/k_7,$$

вычислили параметр k_2/k_7, характеризующий активность антиоксиданта в реакциях обрыва цепей, где k_2 и k_7, соответственно, константы скоростей реакции продолжения $RO^{\cdot}_2 + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$ и обрыва $RO^{\cdot}_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$ цепей. Оказалось, что в нашем случае, в интервале температур 338–358 К, $k_2/k_7 = 0{,}137\ exp(-5100/RT)$. Учитывая, что для кумола $k_2 = 4{,}677 \cdot 10^6\ exp(-9800/RT)$ [5], для экстракта ОБ получили, что $k_7 = 3{,}414 \cdot 10^7\ exp(-4700 \pm 500)/RT$.

Изучено также влияние экстракта ОБ на биологические объекты. В частности, установлено, что свежеприготовленный водный экстракт из листьев ОБ предотвращает дальнейший рост колоны плесневых грибов. Эти результаты подтверждают тот факт, что экстракт ОБ может быть использован в медицине как антибиотическое лекарственное средство.

Список литературы

7. Ролик И.С., Симоношвили М.О. и др. Омелотерапия: Комплексное клиническое применение. М., 2005. 448 с.
8. Berg PA. Non-lectin component in a fermented extract from Viscum album L. grown on pines induces proliferation of lymphocytes from healthy and allergic individuals *in vitro* // Eur J. Clin. Pharmacol. 1994. V. 47. P. 33–38.
9. Харитонова А.А., Козлова З.Г., Цепалов В.Ф., Гладышев Г.П. Кинетический анализ свойств антиоксидантов в сложных композициях с помощью модельной цепной реакции // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. Вып. 3. С. 593.
10. Денисов Е.Т., Азатян В.Б. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997. С. 66.
11. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 51.

СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ ХАНДЕЛИИ ВОЛОСОЛИСТНОЙ И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

С.А. Ивасенко[1], М.А. Родичев[1], О.В. Морозова[1], С.Б. Ахметова[1], А.В. Ткачев[2], Ю.В. Гатилов[2], С.М. Адекенов[1]

[1]АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

Среди возобновляемых источников биологически активных соединений особое значение имеют растения, традиционно используемые в народной и официальной медицине. Существуют определенные группы растений, которые являются сравнительно распространенными или же доминируют на больших территориях и, вследствие этого, представляют интерес для химического и фармакологического изучения.

К растениям такого рода на территории Казахстана относится ханделия волосолистная, 1,5 кг надземной части которой, собранной на Кордайском перевале Жамбылской области Республики Казахстан во второй декаде июня 2006 г., трижды экстрагировали хлороформом, растворитель упаривали на роторном испарителе. Густой экстракт массой 209 г подвергли водно-спиртовой обработке (в соотношении спирт – вода = 2 : 1), затем фильтровали. Фильтрат трижды экстрагировали хлороформом, хлороформные извлечения объединили, растворитель упарили.

При разделении полученной суммы экстрактивных веществ (116,7 г) на хроматографической колонке, заполненной силикагелем марки КСК в соотношении сумма – носитель = 1 : 20, при элюировании смесью петролейный эфир – этилацетат в соотношении 95 : 5, выделено кристаллическое вещество (**1**) состава $C_{15}H_{20}O_2$, т.пл. 88–90 °С (0,01% при пересчете на массу воздушно-сухого сырья).

В ИК-спектре соединения (**1**) наблюдаются характерные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями С=О γ-лактонного цикла при 1763 $см^{-1}$.

Строение вещества (**1**) установлено на основании данных ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР-спектров, а также двумерных спектров ЯМР ^{1}Н–^{1}Н (COSY) и ^{13}С–^{1}Н (COLOC).

Пространственное строение молекулы (**1**) однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на рисунке 1.

На основании спектральных данных и по результатам рентгеноструктурного анализа вещество (**1**) идентифицировано как сесквитерпеновый лактон костунолид.

При элюировании колонки системой петролейный эфир – этилацетат (9 : 1) выделено кристаллическое вещество (**2**) состава $C_{15}H_{20}O_3$, т. пл. 191 °С (разл.) (0,013% при пересчете на массу воздушно-сухого сырья).

В ИК-спектре вещества (**2**) наблюдаются полосы поглощения ОН-группы (3477 $см^{-1}$), карбонила γ-лактонного цикла (1757 $см^{-1}$).

Строение вещества (**2**) установлено на основании данных ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР-спектров, а также двумерных спектров ЯМР ^{1}Н–^{1}Н (COSY) и ^{13}С–^{1}Н (COLOC).

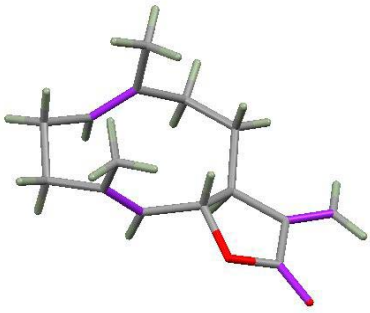
По спектральным данным вещество (**2**) идентифицировано как сесквитерпеновый лактон ханфиллин.

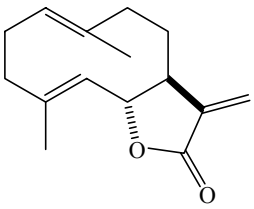
При элюировании колонки системой петролейный эфир – этилацетат (5 : 1) выделено кристаллическое вещество (**3**) состава $C_{17}H_{22}O_5$ (0,06% при пересчете на массу воздушно-сухого сырья).

В ИК-спектре соединения (**3**) наблюдаются характерные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями ОН-группы при 3508 $см^{-1}$, С=О γ-лактонного цикла при 1747 $см^{-1}$.

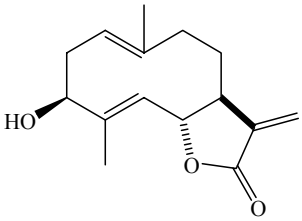
Строение вещества (**3**) установлено на основании данных ^{1}Н- и ^{13}С-ЯМР-спектров, а также двумерных спектров ЯМР ^{1}Н-^{1}Н (COSY) и ^{13}С-^{1}Н (COLOC).

Пространственное строение (**3**) изучено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на рисунке 2.



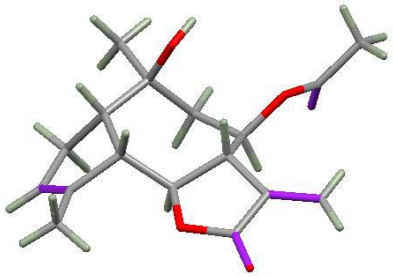


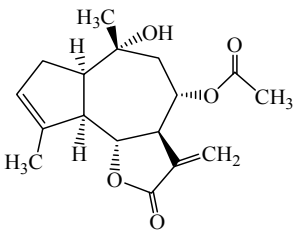
(**1**)



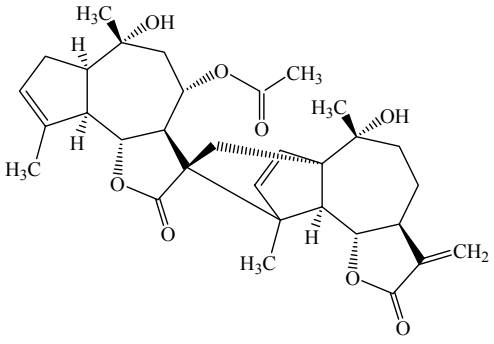
(**2**)

Рис. 1. Пространственное строение молекулы (**1**) по данным рентгеноструктурного анализа





(**3**)



(**4**)

Рис. 2. Пространственное строение молекулы (**3**) по данным рентгеноструктурного анализа

По спектральным данным и результатам рентгеноструктурного анализа вещество (**3**) идентифицировано как сесквитерпеновый лактон кумамбрин А.

При элюировании колонки системой петролейный эфир – этилацетат (3 : 1) выделено кристаллическое вещество (**4**) состава $C_{32}H_{40}O_8$ (0,02% при пересчете на массу воздушно-сухого сырья).

В ИК-спектре соединения (**4**) наблюдаются характерные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями ОН-группы при 3462 $см^{-1}$, С=О γ-лактонного цикла при 1757 $см^{-1}$.

На основании данных ^1H- и ^{13}C-ЯМР-спектров вещество (**4**) идентифицировано как сесквитерпеновый лактон ханделин.

В результате биоскрининга полученных образцов установлено, что суммарный экстракт ханделии волосолистной обладает выраженной антибактериальной активностью как к грамположительным штаммам (*Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*), так и к грамотрицательному штамму (*Escherichia coli*), а также проявляет умеренно выраженное антигрибковое действие в отношении *Candida albicans*.

Сесквитерпеновые лактоны костунолид (**1**), ханфиллин (**2**), ханделин (**4**) проявили выраженное антибактериальное действие в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis,* в то время кумамбрин А (**3**) обладает выраженной антибактериальной активностью в отношении как грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*, так и грамотрицательного штамма *Escherichia coli*. При этом костунолид (**1**) проявил умеренно выраженное антигрибковое действие в отношении *Candida albicans.*

Таким образом, впервые проведено химическое изучение ханделии волосолистной (*Handelia trichophylla* (Schrenk) Heimerl.), произрастающей на территории Казахстана. Выделены четыре сесквитерпеновых лактона костунолид (**1**), ханфиллин (**2**), кумамбрин А (**3**) и ханделин (**4**), строение которых установлено по данным ИК-, ЯМР ^1H, ^{13}C, двумерных спектров ЯМР ^1H–^1H (COSY), ЯМР ^1H–^{13}C (COLOC) и РСА. Костунолид (**1**) из данного вида сырья выделен впервые.

По результатам скрининга на антимикробную активность суммарного экстракта и индивидуально выделенных сесквитерпеновых лактонов ханделии волосолистной установлено, что сесквитерпеновые лактоны костунолид, ханфиллин, ханделин проявили выраженное антибактериальное действие в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*. Кумамбрин А и суммарный экстракт ханделии волосолистной обладают выраженной антибактериальной активностью в отношении как грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*, так и грамотрицательного штамма *Escherichia coli*. Костунолид и суммарный экстракт ханделии волосолистной проявили умеренно выраженное антигрибковое действие в отношении *Candida albicans*.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВИДОВ ФЛОРЫ СИБИРИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Е.А. Краснов, Я.В. Горина, И.П. Каминский, Т.В. Кадырова

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск (Россия)
E-mail: krasnov.37@mail.ru

Одним из приоритетных направлений научных исследований является изучение химического состава растений, находящих широкое применение в народной медицине, и разработка на их основе высокоэффективных ЛС. Актуальность поиска обусловлена неблагоприятной экологической обстановкой, влиянием разнообразного типа ксенобиотиков, что привело к снижению иммунитета и защитной функции гепатобилиарной системы.

Среди разнообразной флоры Сибири значительный интерес представляют растения родов *Centaurea* (василек) сем. *Asteraceae* и *Stellaria* (звездчатка) сем. *Caryophyllaceae*.

Наибольшей известностью в народной медицине многих стран пользуются василек шерстистый *Centaurea scabiosa* L., применяемый как противопаразитарное, противовоспалительное, мочегонное средство и при гепатите, и звездчатка средняя *Stellaria media* L. как противовоспалительное, болеутоляющее, при туберкулезе, ревматизме, для усиления иммунитета, при болезнях печени и желчевыводящих путей [1, 2].

Однако, несмотря на широкое применение этих видов, состав биологически активных веществ (БАВ) и их фармакологическая активность мало изучены.

Химический состав надземной части указанных видов исследовали с помощью современных методов и приемов фитохимического анализа: избирательная жидкостная экстракция, хроматография на бумаге и тонком слое, УФ-, ИК-спектроскопия, адсорбционная колоночная хроматография на силикагеле (табл.).

Состав групп биологически активных веществ в васильке шерстистом и звездчатке средней

Группы БАВ	Василек шерстистый	Звездчатка средняя
Сесквитерпеновые лактоны	+ 0,2%	–
Сапонины	–	+ 1,17%
Экдистероиды	–	+
Иридоиды	–	–
Алкалоиды	–	–
Флавоноиды	+ 4,50–5,15%	следы
Кумарины	+	–
Дубильные вещества	+	+ 4,71%
Полисахариды водорастворимые	+ 4,70%	+ 6,58%
Аскорбиновая кислота	+	+ 120 мг%
Каротиноиды	+	+

Необходимо отметить, что имеются данные [3] о содержании в траве звездчатки средней флавоноидов (сапонаретин, витексин и др.), однако нашими исследованиями растений сибирской репродукции они не нашли подтверждения.

Представляет интерес высокая зольность надземной части звездчатки средней, предварительно промытой проточной водой (18,42 ± 0,56%), что значительно превышает таковую в подземных частях лекарственных растений. Методом нейтронно-активационного анализа установлено содержание не менее 23 элементов, из которых выделяются высоким содержанием следующие биоэлементы: калий (57 мг/г), кальций (6 мг/г), железо (1 мг/г), натрий (0,75 мг/г).

Траву звездчатки средней после удаления липофильных веществ обработкой хлороформом экстрагировали 70% этанолом с целью последующего получения сапонинов. Для выделения водорастворимых полисахаридов (ВРПС) сырье экстрагировали трижды горячей водой, объединенные экстракты концентрировали и ВРПС осаждали этанолом с последующей очисткой этанолом и ацетоном.

В результате получили высокоочищенные ВРПС в виде сероватого порошка с выходом свыше 6% на воздушно-сухое сырье. Моносахаридный состав ВРПС установили кислотным гидролизом (10% H_2SO_4, 105 °С, 12 ч). В нейтрализованном гидролизате методом БХ (FN-4, *н*-бутанол – пиридин – вода 6 : 4 : 3) было выявлено, что мономерными единицами ВРПС являются *D*-Glc, *D*-Gal, *D*-Ara, *D*-Xyl. В параллельных опытах в полисахаридах, не подвергшихся гидролизу, не обнаружено резервных сахаров.

Следует заметить, что в последнее время [4] из звездчатки средней выделен новый пентасахарид, охарактеризованный как α-*D*-Gal-(1→6)-α-*D*-Gal-(1→4)-α-*D*-Glc-(1→2)-β-*D*-Fru-(1→1)-α-*D*-Gal.

Учитывая значительное содержание ВРПС, обладающих разнообразным фармакологическим действием [5], нами изучены некоторые гепатопротективные свойства водного экстракта растения. В результате установлено, что он обладает выраженным гепатозащитным действием, превосходя по некоторым показателям препарат карсил.

Наряду с содержанием фенольных соединений, полисахаридов и витаминов, в васильке шероховатом были обнаружены сесквитерпеновые лактоны (СЛ), относящиеся к распространенной в растительном мире группе веществ, привлекающих в последние десятилетия повышенное внимание ученых благодаря выявленным разнообразным фармакологическим свойствам (противоопухолевые, ангиопротекторные, гиполипидемические, противопаразитарные и др.) [6, 7].

Методом ВЭЖХ на хроматографе Hewlett Packard Agilent 1100 (США), помимо ранее выделенного нами гроссгемина, было установлено наличие в экстрактах василька шероховатого еще двух СЛ гвайанового типа, идентифицированные с репином и цинаропикрином с доминирующим содержанием последнего. Кроме того, данный лактон был выделен нами методом колоночной хроматографии на силикагеле. Суммарное содержание СЛ в экстрактах растения достигает 2,51%. В экспериментах на золотистых хомяках-самцах была установлена выраженная противоописторхозная активность спирто-водных экстрактов, превышающая таковую препарата сравнения – билтрицид, и установлена прямая корреляция «активность – содержание СЛ».

Полученные данные указывают на перспективность дальнейшего исследования указанных видов как источников новых лекарственных средств.

Список литературы

1. Грау Ю., Юинг Р., Мюнкер Б. Дикорастущие лекарственные растения. М., 2003. 287 с.
2. Мазнев Н.И. Лекарственные растения: 1500 наименований лекарственных растений, сборов и рецептов. М., 2006. 1056 с.
3. Kitanov J. // Die Pharmazie. 1992. V. 47. № 6. P. 470–471.
4. Vanhaecke M., Van den Ende W., Lescrinier E., Dyubankova N. // J. Nat. Prod. 2008. V. 71. P. 1833–1836.
5. Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е. и др. // Вестник ДВО РАН. 2005. № 1. С. 72–82.
6. Ивасенко С.А, Танагузова Б. М., Адекенов С. М. // Химический журнал Казахстана. 2005. № 3. С. 79–96.
7. Ghantous A., Abou T. A., Abou L. G. // Internat. J. of Oncology. 2008. V. 32. № 4. P. 841–849.

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ И ГЕНЕРАТИВНЫХ ОРГАНОВ *CHAMANERION ANGUSTIFOLIUM*

Т.П. Кукина[1], О.И. Сальникова[1], Т.С. Фролова[2]

[1]Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Липофильные экстракты генеративных и вегетативных органов иван-чая *Chamanerion angustifolium* исследованы на содержание урсоловой и олеаноловой кислот. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что при выращивании в условиях сибирской климатической зоны это растение накапливает за период вегетации значительную биомассу, поэтому может представлять интерес в качестве сырьевого источника этих биологически активных соединений. В работе применены оригинальные методики экстракции и анализа, обеспечивающие исчерпывающее извлечение и высокую точность определения вышеуказанных веществ.

Наиболее распространенные тритерпеновые кислоты урсанового и олеананового ряда – урсоловая и олеаноловая. Они обладают выраженной биологической активностью в разнообразных медико-биологических тестах. Для этих кислот выявлено кардиотоническое действие, они усиливают кровообращение в коронарных сосудах и мозге [1]. Изучено гиполипидемическое и противосклеротическое действие урсоловой и олеаноловой кислот [2–5]. При этом выявлено, что урсоловая кислота снижает уровень холестерина в крови кроликов на 33%, липопротеидов – на 31% при лечении экспериментального атеросклероза, вызванного скармливанием холестерина в течение 3 месяцев в дозе 200 мг/кг веса животного. При экспериментальной гиперлипидемии крыс, вызванной введением 20 мг/кг Твина-80, уровень холестерина в крови леченых урсоловой кислотой животных снижался на 37%, тогда как официнальный препарат полиспонин давал эффект 11%.

Производные урсоловой кислоты обнаруживают противогрибковую и антимикробную активность [4]. Сама кислота обладает активностью в отношении *St. aurens* в концентрации 250 мкг/мл, в случае *Ps. aeruginosa* эффект менее выражен и проявляется при концентрации 1000 мкг/мл.

Урсоловая кислота проявляет противовоспалительные и анельгезирующие свойства, сравнимые с действием аспирина и индометацина [7], при этом не обнаруживая побочного действия.

Выявлено противораковое действие урсоловой кислоты и уваола при лечении лейкемии [8]. В лечении экспериментального рака кожи эффективны урсоловая и олеаноловая кислоты [9]. Эффект применения этих кислот сравним с действием известного препарата – ретиноевой кислоты. При этом в случае урсоловой кислоты достаточно однократного применения для ингибирования роста опухоли, тогда как эффект олеаноловой и ретиноевой кислот значительно ниже. Изучены цитотоксические свойства урсоловой кислоты (1) и структурно близких соединений: 2-α-гидроксиурсоловой кислоты (3), помоловой кислоты (4), 3-О-*транс-р*-кумароил-2-α-гидроксиурсоловой кислоты (5), 2-α-гидроксиолеаноловой (маслиновой) кислоты (6), 3-О-*транс-р*-кумароил-2-α-гидроксиолеаноловой кислоты (7) и др. Наиболее эффективны соединения 3–5, при этом эффективные дозы всех изученных веществ сравнимы с действием официнального препарата [10]. Многочисленные исследования доказали эффективность урсоловой и олеаноловой кислот при лечении лейкемии [11]. В то же время в ряде тестов олеаноловая кислота превосходит урсоловую [12]. В изучаемом сырье иван-чае обнаружены ранее, помимо урсоловой и олеаноловой, небольшие количества маслиновой и 2-α-гидроксиурсоловой (коросоловой) кислоты [13].

Для исследования взято сырье, собранное в Новосибирской области в июне и сентябре 2008 г. Свежесобранное сырье было фракционировано вручную на листья, стебли и цветочные побеги с цветками, а затем высушено раздельно. Измельченное на шнековой дробилке воздушно-сухое сырье экстрагировали метил-трет-бутиловым эфиром, а затем этанолом и далее водным этанолом. Для анализа использовали МТБЭ-экстракты, наиболее обогащенные целевыми компонентами. Экстракцией водно-спиртовым раствором щелочи из экстрактов выделены фракции свободных кислот, которые после дериватизации анализировали по методике, разработанной в ГФМ НИОХ СО РАН, с применением метода ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Милихром» со спектрофотометрической детекцией в УФ-области, оснащенном микроколонкой 6,3 мм × 0,2 мм, заполненной фазой Lichrosorb-RP-18. Наибольшим содержанием тритерпеновых кислот характеризуются экстракты листьев, наименьшим – генеративных побегов с цветками. При этом в процессе вегетации происходит накопление тритерпеновых кислот как в листьях, так и в стеблях. Верификация полученных результатов проведена при помощи хромато-масс-спектрометрического анализа в ЛФМИ НИОХ СО РАН. Количественные данные по содержанию целевых кислот практически совпали. В ходе ХМС-анализа выявлено присутствие в экстрактах, помимо целевых компонентов, предельных алифатических кислот с длиной цепи от 10 до 30 углеродных атомов, непредельных кислот: линолевой и α-линоленовой, небольшого количества ароматических кислот, а также тритерпеновой кислоты урсанового

ряда – помоловой, так же, как урсоловая и олеаноловая кислоты, обладающей широким спектром физиологической активности. Присутствие в исследуемых экстрактах алифатических кислот с длиной цепи от 24 до 30 углеродных атомов, а также помоловой кислоты выявлено в исследуемом сырье впервые.

Список литературы

1. Schimert G., Blömer H. Bietrag zur Pharmakologie der Crataegus-Wirkstoffe über die Kreislaufwirkung der Triterpensäuren // Arch. exptl Pathol. und Pharmacol. 1953. V. 217. №4. S. 337–347.
2. Somova L.O., Nadar A., Rammanan P., Shode F.O. Cardiovascular, antihyperlipidemic and antioxidant effects of oleanolic and ursolic acids in experimental hypertension // Phytomedicine. 2003. №10. P. 115−121.
3. Balanehru S., Nagarajan B. Protective effect of oleanolic acid and ursolic acid against lipid peroxidation // Biochem. Int. 1991. №24. P. 981−990.
4. Василенко Ю.К., Пономарев В.Д., Оганесян Э Т. Сравнительное исследование гиполипидемических свойств тритерпеноидов // Химико-фармацевтический журнал. 1981. №5. С. 50–53.
5. Парфентьева Е.П. Влияние урсоловой кислоты и ее производных на липидный обмен в условиях экспериментального атеросклероза // Химико-фармацевтический журнал. 1979. №4. С. 10–16.
6. Залетова Н.И., Щавлинский А.Н., Толкачев О.Н., Вичканова С.А. и др. Получение некоторых производных урсоловой кислоты и их противомикробная активность // Химико-фармацевтический журнал. 1986. №5. С. 568–571.
7. Kosuge T., Yokota M., Sugiyama K., Mure T., Yamazawa H., Yamamoto T. Studies on bioactive substances in crude drugs used for arthritic diseases in traditional Chinese medicine. III. // Chem. Pharm. Bull. 1985. V. 33. №12. P. 5355–5357.
8. Trumbull E.R., Bianchi E., Eckert D.J. Tumor ingibitory agents from Vanquelinia corimbosa Rosaceae // J. Pharm. Sci. 1976. V. 65. №9. P. 1407–1408.
9. Tokuda H., Ohigashi H., Koshimizu K., Ito Y. Inhibitory effect of ursolic and oleanolic acids on skin tumor promotion by 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate // Cancer Lett. 1986. V. 33. №3. P. 648–651.
10. Numata A., Yang P., Takahashi C., Fujiki R., Nabae M., Fujita E. Cytotoxic triterpenes from a Chinese medicine Goreishi // Chem. Pharm. Bull. 1989. V. 37. №3. P. 648–651.
11. Ovesna, Z.; Kozics, K.; Slamenova, D. Protective effects of ursolic acid and oleanolic acid in leukemic cells // Mutat. Res. 2006. V. 600. P. 131−137.
12. Yin M.C., Chan K.C. Nonenzymatic Antioxidative and Antiglycative Effects of Oleanolic Acid and Ursolic Acid // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55(17). P. 7177–7181.
13. Glen A.T., Lawrie W., McLean J., El-Garby Younes M. Triterpenoid constituents of rose-bay willow-gerb // J. Chem. Soc. C. 1967. №6. P. 510–515.

ЛИПИДЫ И ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В ПРИРОДНЫХ И КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЯХ РОДА *ALLIUM* L. ИЗ ФЛОРЫ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

Н.В. Матистов, И.В. Бешлей, Т.И. Ширшова

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар (Россия)
E-mail: matistov@ib.komisc.ru

На территории Республики Коми (РК) из большого многообразия растений рода *Allium* L. – лук (подкласс *Liliidae*, класс однодольных), объединяющих 750–800 видов, встречается лишь три – *A. schoenoprasum* L. (лук скорода, резанец, шнитт), *A. angulosum* L. (лук угловатый, луговой) и *A. strictum* Schrad. (лук торчащий). Самым распространенным из них является шнитт-лук, который произрастает по всей территории республики и заходит в Арктику до 75° с.ш. Довольно широко встречается он и в культуре. *A. angulosum* L. в региональной природной флоре произрастает на заливных осоковых лугах. Как редкий вид местной флоры, включен в Красную книгу РК (1999). *A. strictum* во флоре РК встречается в предгорьях и горах Урала, на обнажениях известняков у рек Кожим, Щугор и Илыч. В Ботаническом саду Института биологии КНЦ УрО РАН (БС) эти три вида выращиваются из семян, поступивших из ГБС (Москва) и других ботанических садов России и зарубежья. Изучение липидной составляющей такого ценного пищевого и лекарственного растения, как лук, представляет несомненный интерес. В последние годы внимание исследователей привлекают препараты растительного или животного происхождения, содержащие полиненасыщенные высшие жирные кислоты (ПНЖК) ω-3 и ω-6 ряда. Проведенное нами ранее комплексное исследование химического состава и содержания биологически активных веществ лука *Allium schoenoprasum* L. показало, что его зеленая масса имеет ценное природное сочетание жизненно важных биологически активных соединений и микронутриентов, что позволяет отнести этот вид лука к одному из важных объектов фармаконутриентологии. С целью выяснения биологической ценности нами был проведен сравнительный анализ содержания липидов и высших жирных кислот в природных и интродуцированных образцах трех видов лука – *A. angulosum*, *A. schoenoprasum* и *A. strictum.*

Растения были собраны в фазу бутонизации и цветения в июле 2008 г. в БС, природные образцы – в различных районах РК: *A. schoenoprasum* из БС (обр. 1), его природные образцы с Северного Урала (обр. 2) и из Усть-

Вымского района РК (обр. 3), *A. angulosum* из БС (обр. 4), природный образец из Корткеросского района РК (обр. 5), *A. strictum* из БС (обр. 6). Растения были разделены на части – корни, луковицы, покровные чешуи, листья, бутоны, соцветия, высушены при комнатной температуре при постоянном вентилировании. Нейтральные липиды (НЛ) извлекали трехкратной экстракцией гексаном при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Качественный состав НЛ устанавливали при помощи метода тонкослойной хроматографии (ТСХ). Жирнокислотный состав устанавливали методом газо-жидкостной хроматографии метиловых эфиров (МЭЖК), на газовом хроматографе «Кристалл 2000 М» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. МЭЖК разделяли в изотермическом режиме при температуре термостата колонок (200 °С) на кварцевой капиллярной колонке 30 м × 0,2 мм (TR-WAX, Thermo). Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с помощью системы сбора и обработки хроматографических данных «Хроматэк» (Кристалл, Россия). Идентификацию МЭЖК проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе TRACE-DSQ (Thermo). Максимальное содержание НЛ обнаружено в бутонах и соцветиях всех образцов (от 1,1% в обр. 4 до 2,0% в обр. 2 и 3,0% в обр. 1). Во всех частях растения-интродуцента *A. schoenoprasum,* за исключением листьев, содержание НЛ значительно выше, чем в его природных образцах и в луке угловатом и торчащем. Максимальное содержание НЛ обнаружено в листьях обр. 2 (1,6%), обр. 6 (1,4%) и обр. 1 (1,3%). В луковицах максимальное содержание НЛ обнаружено в обр. 1 (0,7%) и обр. 2 и 6 (0,5%). Результаты ТСХ-анализа показали, что основными компонентами липидных фракций всех образцов являются стерины (R_f = 1,18) и их эфиры (R_f = 0,8), свободные жирные кислоты (R_f = 0,36) и их эфиры (R_f = 0,57), триацилглицериды (ТАГ, R_f = 0,48). Следует отметить более низкое количественное содержание стеринов и более высокое содержание ТАГ в НЛ *A. strictum* по сравнению с *A. schoenoprasum.*

Жирные кислоты представлены молекулами с длиной цепью от С16 до С20 и четным числом углеродных атомов. Во всех образцах преобладает линолевая кислота (С18:2), содержание которой в луковицах обр. 1 и 2 достигает 49% а в обр. 6 – 52%. Листья всех образцов содержат почти в два раза меньшее количество линолевой кислоты, чем луковицы, но при этом значительно повышается содержание линоленовой кислоты (С18:3) (22,8 и 38,7% в обр. 1; 46,0 и 37,4% в обр. 2; 32,3 и 34,4% в обр. 3; 27,2 и 29,0% в обр. 4; 25,5 и 29,2% в обр. 5; 34,9 и 31,4% в обр. 6). Из насыщенных высших жирных кислот наиболее высоко содержание пальмитиновой кислоты, содержание которой в листьях всех образцов шнитт-лука составляет 24,5–25,9%, в луковицах достигает 56% (обр. 3). Стеариновая (18:0) и олеиновая кислоты (18:1) в максимальных количествах содержатся в покровных чешуях и соцветиях.

Таким образом, из всех частей лука *A. angulosum*, *A. schoenoprasum* и *A. strictum*, произрастающих на территории РК и интродуцированных в БС, нами выделены нейтральные липиды, в состав которых входят полиненасыщенные высшие жирные кислоты линолевая и линоленовая, являющиеся предшественниками эйкозановых высших жирных кислот (с 20 углеродными атомами), которые при попаднии в организм человека с пищей образуют ряд биологически активных соединений, обладающих многообразным влиянием на различные стороны метаболизма. Наиболее высоким содержанием НЛ отличается *A. schoenoprasum* L. как природного происхождения, так и интродуцент.

ТРИТЕРПЕНОИДЫ И СТЕРИНЫ *PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA* (L.) O. SCHWARZ

Т.П. Кукина, О.И. Сальникова

Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Пятилистник кустарниковый, более известный как курильский чай, является наиболее распространенным кустарниковым видом этого рода. Это растение произрастает в естественных условиях в Европе, Азии и Северной Америке, а также широко вводится в культуру в качестве декоративного и лекарственного растения. Настои и отвары его применяют в народной и официнальной медицине как противовоспалительное, кровоостанавливающее, обезболивающее средство, при лечении желудочно-кишечных заболеваний, для профилактики и лечения стоматита, гингивита и ангины. Экстракты и настойки этого сырья повышают иммунитет и резистентность организма к инфекциям, обладают высокой антиоксидантной активностью [1, 2]. В монгольской медицине настоем листьев курильского чая лечат нервно-психические заболевания [3]. Способ приготовления лекарственной формы, сводящийся к водной экстракции измельченного сырья, обеспечивает достаточно полное извлечение водорастворимых биологически активных компонентов: флавоноидов, в основном в гликозидированной форме, фенолкарбоновых кислот, катехинов, высокоценной эллаговой кислоты [3, 4].

В составе стериновой фракции обнаружены β-ситостерин, стигмастерин и кампестерин [5]. Среди тритерпеновых кислот – урсоловая, эпиурсоловая, маслиновая (α-гидроксиурсоловая) и торментовая кислоты [6].

Нами проведено детальное исследование тритерпеноидов курильского чая. Сырьё предварительно измельчали на шнековой дробилке до размера частиц 0,2–0,3 мм и загружали в проточный перколятор, в качестве которого использовали цилиндрическую капельную воронку с верхним шлифом и нижним выпускным краном, предварительно поместив в него фильтрующий материал (вату медицинскую). Сырьё заливали растворителем с таким расчетом, чтобы слой растворителя над сырьём был 1,5–2,0 см. При этом гидромодуль (соотношение растворитель : сырье) составляет 1,5–2. После часового настаивания экстракт сливали через нижний кран и заливали новую порцию растворителя. Смену растворителя на более полярный осуществляли без выгрузки сырья из перколятора и подсушивания. Растворитель сливали, применяя избыточное давление воздуха из централизованной коммуникации. В качестве экстрагентов последовательно использовали метил-*трет*-бутиловый эфир, этанол и водно-этанольную смесь с содержанием этанола 50%. Свободные кислоты выделяли количественно путем отмывки из МТБЭ-экстракта 2%-ным раствором щелочи в воде с добавкой этанола до 10%. Хроматографическое разделение проводили после исчерпывающего метилирования диазометаном.

При этом во фракции моногидроксикислот, помимо урсоловой, обнаружено значительное количество олеаноловой кислоты, а также бетулиновой, которая из-за трудностей выделения из природных источников обычно продуцируется синтетически. Фракция дигидроксикислот, при идентификации которой авторы [6] затруднялись в отнесении, содержит смесь маслиновой и коросоловой кислот, которые легко выделяются раздельно в виде эфиров (метиловых или ацетатов). Кроме того, выделена в виде метилового эфира помоловая кислота. Все выделенные соединения охарактеризованы хроматографическими и спектральными методами.

Среди нейтральных тритерпеноидов обнаружены методом хромато-масс-спектрометрического анализа обогащенных целевыми компонентами фракций циклоартенол, бетулин, эритродиол, уваол, десмостерин, холестерин, стигма-7-ен-3-β-ол, стигмастанол. Пробоподготовка включала омыление освобожденного от свободных кислот экстракта и хроматографическое разделение нейтральных продуктов омыления. ХМ-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G 1800 A, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% – дифенил, 95% – диметилсилоксан). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин при 50 °С, далее 4 °С/мин до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С. Идентификация проводилась сравнением с базой данных.

Эти данные, в сочетании с литературными сведениями о биологической активности олеаноловой, маслиновой, коросоловой, помоловой и бетулиновой кислот, а также нейтральных тритерпеноидов, позволяют считать курильский чай не только уникальным источником флавоноидов, но и ценным сырьем для получения высокоактивных тритерпеновых соединений широкого спектра действия.

Список литературы

1. Шкель Н.М, Храмова Е.П., Кузаков Е.В., Волхонская Т.А., Триль В.М. Фенольные соединения *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. № 1. С. 123–127.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения их химический состав, использование. Т. 3. С. 58, СПб., 1987. 328 с.
3. Miliauskas G; van Beek T. A; Venskutonis P. R; Linssen J.P H; de Waard P.; Sudhölter E.J.R.Antioxidant activity of Potentilla fruticosa // Journal of Science of Food and Agriculture. V. 84. №15. December 2004. P. 1997–2009.
4. Ганенко Т.В., Луцкий В.И., Ларин М.Ф., Верещагин А.Л., Семенов А.А. Химический состав Potentilla fruticosa 1. Флавоноиды // Химия природных соединений. 1988. № 3. С. 451.
5. Ганенко Т.В., Верещагин А.Л., Семенов А.А. Химический состав Potentilla fruticosa 3. Флавоноиды и свободные стерины // Химия природных соединений. 1991. № 2. С. 285.
6. Ганенко Т.В., Семенов А.А. Химический состав Potentilla fruticosa 2. Тритерпеноиды // Химия природных соединений. 1989. № 6. С. 856.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ РИСА, ГРЕЧИХИ И ПОДСОЛНЕЧНИКА

Н.В. Макаренко[1], Л.А. Земнухова[1], Л.Я. Тищенко[2], П.А. Задорожный[1], Е.В. Ковалёва[1]

[1]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток (Россия)

[2]Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток (Россия)

Растительные белки и аминокислоты образуют большую и важную группу органических соединений. Они обладают уникальными биологическими, фармакологическими и токсикологическими свойствами. Широкое распространение как связанных, так и свободных аминокислот в растениях и их высокая биологическая актив-

ность способствуют эффективному действию на организм лекарственного сырья и препаратов на его основе, как, например, показано в работах [1, 2]. Анализ литературы показывает, что аминокислоты перспективны в качестве хелатообразующих агентов, а также ингибиторов коррозии [3–5].

Источником белков и свободных аминокислот могут быть не только сами растения, но и отходы, образующиеся в больших объемах при переработке разнообразного растительного сырья. Например, в процессе выращивания и очистки зерна риса, гречихи и подсолнечника образуются многотоннажные отходы в виде соломы и плодовых оболочек (шелухи, лузги), которые могут служить сырьевой базой для получения лекарств и биологически активных веществ, содержащих аминокислоты, сведения о которых практически отсутствуют. Поэтому изучение качественного и количественного состава аминокислот в многотоннажных отходах переработки однолетних растений имеет практическое значение.

Настоящая работа посвящена изучению аминокислотного состава белков и свободных аминокислот в плодовых оболочках риса (РШ), гречихи (ГШ) и подсолнечника (ПШ).

Объектом исследования служили воздушно-сухие измельченные плодовые оболочки риса, гречихи и подсолнечника, которые предварительно просеивали через сито, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Навеску измельченного сырья экстрагировали 70% этиловым спиртом (массовое соотношение 1 : 10) в течение двух суток. Экстракцию одной навески проводили последовательно три раза. Суммарный объем экстракта, полученный за шесть суток, упаривали на роторном испарителе. Образовавшийся сухой остаток растворяли в воде, экстрагировали хлороформом для удаления липидов. Водную фракцию вновь упаривали на роторном испарителе, растворяли в литий-цитратном буфере (pH = 2,2), добавляли сульфосалициловую кислоту для осаждения белка и центрифугировали. В растворе свободные аминокислоты определяли методом ионно-обменной хроматографии на аминокислотном анализаторе Biochrom-30 (Англия) в литиевой системе буферов. Количественное содержание обнаруженных свободных аминокислот в исследуемом сырье (в пересчете на сухое вещество) было рассчитано в автоматическом режиме с использованием в качестве стандартов аминокислот фирмы «Sigma». Полученные данные приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают, что набор свободных аминокислот в плодовых оболочках риса, гречихи и подсолнечника разнообразен и зависит от вида растения. Всего идентифицировано аминокислот для образцов ПШ – 28, РШ – 27 и ГШ – 19, из которых 8 (ПШ и РШ) и 6 (ГШ) относятся к ряду незаменимых (табл. 1). Общий выход свободных аминокислот составляет (в пересчете на абсолютно-сухое вещество) в отходах риса – 0,06%, гречихи – 0,05%, подсолнечника – 0,08%.

Аминокислотный состав белков шелухи исследуемых растений выполнен на аминокислотном анализаторе Hitachi L-8800 (Япония) по стандартной методике [6], результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Состав и содержание свободных аминокислот в плодовых оболочках риса (РШ), гречихи (ГШ) и подсолнечника (ПШ)

Аминокислоты	Содержание свободных аминокислот в г/кг·10^{-3} (в пересчете на воздушно-сухое сырье)		
	сырье		
	РШ	ГШ	ПШ
1	2	3	4
Незаменимые			
Треонин	0,04	0,001	0,01
Валин	0,05	0,002	0,07
Метионин	0,002	н/о*	0,001
Изолейцин	0,03	0,0009	0,01
Лейцин	0,09	0,008	0,1
Лизин	0,01	0,0003	0,003
Фенилаланин	0,03	0,0008	0,01
Триптофан	0,004	н/о	0,01
Заменимые			
Гистидин	0,003	н/о	0,008
Аргинин	0,01	н/о	0,009
Аспарагиновая кислота	0,05	0,005	0,04
Аспарагин	0,0008	0,0004	0,06
Серин	0,04	0,005	0,02
Глутамин	0,003	0,0002	0,003
Глутаминовая кислота	0,06	0,003	0,08
Пролин	0,02	н/о	0,03
Аланин	0,04	0,003	0,03
β-аланин	0,0002	0,0005	0,0008
Тирозин	0,03	0,0008	0,005
Фосфосерин	0,01	0,01	0,006
Таурин	0,0007	0,0004	0,003
Цитруллин	0,003	н/о	0,001
Цистатионин	0,001	н/о	0.001

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Оксилизин	н/о	н/о	0,0006
Орнитин	0,001	0,0006	0,002
α-аминомасляная кислота	н/о	н/о	0,003
γ-аминомасляная кислота	0,007	0,002	0,2
α-аминоизомасляная к-та	0,0005	н/о	н/о
Глицин	0,02	0,003	0,01
Сумма аминокислот	0,6	0,5	0,8

*н/о – не обнаружено

Таблица 2. Состав и содержание белковых аминокислот в плодовых оболочках риса (РШ), гречихи (ГШ) и подсолнечника (ПШ) (г/100 г белка)

Аминокислоты	РШ	ГШ	ПШ
		Незаменимые	
треонин	4,61	5,57	5,15
валин	6,42	6,02	5,80
метионин	1,15	2,29	0,85
лейцин	8,61	9,33	7,92
изолейцин	3,36	4,79	4,65
лизин	3,77	3,55	4,47
фенилаланин	5,32	5,69	5,19
		Заменимые	
аспарагиновая кислота	10,48	10,05	12,74
серин	4,31	5,87	5,54
глутаминовая кислота	14,50	14,14	15,17
глицин	6,94	9,22	12,17
аланин	3,17	3,56	5,85
цистеин	н/о	0,30	0,22
гистидин	н/о	н/о	н/о
аргинин	4,20	4,29	5,15
пролин	18,12	7,91	3,55
тирозин	1,88	2,92	3,38
Сумма аминокислот	97,11	95,50	92,65

*н/о – не обнаружено

Анализ полученных данных показывает, что в исследуемых образцах обнаружено 16 связанных аминокислот, содержание и состав которых зависят от вида растения. Из числа заменимых во всех отходах установлено преобладание аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также глицина. Шелуха риса и гречихи отмечается высокими концентрациями пролина. В ряд незаменимых аминокислот, обнаруженных в плодовых оболочках риса, гречихи и подсолнечника в достаточном количестве, входят лейцин, валин, фенилаланин и триптофан. Не найден гистидин, а в шелухе риса – цистеин.

Список литературы

1. Судачкова Н.Е., Милютина И.Л., Семенова Г.П. Белки и свободные аминокислоты в древесине сосны обыкновенной, лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина в центральной Сибири // Химия растительного сырья. 2000. № 1. С. 69–76.
2. Kuo Y.H., Ikegami F., Lambein F. Neuroactive and other free amino acids in seed and young plants of Panax ginseng // Phytochemistry. 2003. V. 62. № 7. P.1087–1091.
3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия аминокислот. М., 2008. 240 с.
4. Waheed A. Badawy, Khaled M. Ismail, Ahlam M. Fathi. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. № 20. P. 4182–4189.
5. N.H. Helal, M.M. El-Rabiee, Gh.M. Abd El-Hafez, W.A. Badawy. Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 456. № 1–2. P. 372–378.
6. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., 1985. 536 с.

АНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТОВ «БЕФУНГИН» РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

О.Ю. Кузнецова [1], М.А. Сысоева[1], В.С. Гамаюрова[1], Г.К. Зиятдинова[2], Г.К. Будников[2]

[1]Казанский государственный технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия) E-mail: kuznetsovaolga@mail.ru

[2]Казанский государственный университет, ул. Кремлевская, 18, Россия, Казань, 420008 (Россия)

На сегодняшний день фармацевтическая промышленность РФ на основе водных извлечений чаги выпускает галеновый препарат «Бефунгин».

«Бефунгин» традиционно используется при лечении онкологических заболеваний. Он показан при лечении запущенных формах рака IV стадии, в качестве симптоматического средства, улучшающего общее состояние онкологических больных. Его применяют при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, при хронических гастритах, дискинезиях желудочно-кишечного тракта с явлениями атонии, при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Кроме того, его используют в комплексном лечении псориаза и как общетонизирующее и болеутоляющее средство.

Технология получения препарата «Бефунгин» заключается в последовательной экстракции чаги в батарее экстракторов, с последующим увариванием полученных диффузионных соков. По технологическому регламенту в полученные соки добавляют этанол и соли кобальта. Препарат выпускается в виде полугустого экстракта.

Международное непатентованное наименование препарата «Бефунгин» − «Чаги экстракт + Кобальта хлорид», либо «Чаги экстракт + Кобальта сульфат + Кобальта хлорид» («Fungi betulini extract + Cobalt sulfate + Cobalt chloride»).

На сегодняшний день в России в промышленном масштабе этот препарат производят несколько предприятий – АЙ СИ ЭН «Марбиофарм» (Россия), АЙ СИ ЭН «Томскхимфарм» (Россия), «Вифитех» (Россия, МО), ОАО «Татхимфармпрепараты» (Россия), Тверская фармацевтическая фабрика (Россия), Ярославская фармацевтическая фабрика (Россия) [1].

В данной работе проведено исследование на антиоксидантную активность нескольких партий препарата «Бефунгин» разных производителей. Проведен их сравнительный анализ по отношению к препаратам на основе водных извлечений чаги, разработанных в нашей лаборатории [2], а также к спиртовой настойке чаги.

Антиоксидантная активность определена кулонометрическим методом [3, 5].

Помимо антиоксидантной активности были определены стандартные характеристики, используемые для анализа препаратов на основе чаги, выход полифенолоксикарбонового комплекса, содержание сухих веществ. Содержание зольных элементов определено как в растворах, так и в выделенных полифенолоксикарбоновых комплексах [4–6].

Проанализированные партии препарата «Бефунгин» различных производителей отличались в первую очередь по органолептическим показателям (вкус, цвет, запах, консистенция, наличие осадка/хлопьев, степени растворимости в воде), хотя они в целом соответствовали фармакологическим требованиям.

Исследование антиоксидантной активности показало различие в значениях между препаратами «Бефунгин» разных производителей, а также от партии к партии у одного и того же производителя.

Показано, что антиоксидантная активность препаратов «Бефунгин» в среднем составляет 2,3–2,8 Кл/мл, а препаратов, разработанных на кафедре пищевой биотехнологии КГТУ, – 3,0–9,0 Кл/мл.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Справочник. М., 2000.
2. Патент РФ №2343930. Способ получения водных экстрактов чаги // Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Хабибрахманова В.Р. / БИ №2. 20.01.09.
3. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К., Зиятдинова Г.К., Гайсина Г.Х. Электрогенерированный бром – реагент для определения антиоксидантной способности соков и экстрактов // Заводская лаборатория. 2002. Т. 68. № 9. С. 12–15.
4. Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Халитов Ф.Г., Суханов П.П. Исследование золя водных извлечений чаги. II. Изменение изучаемой системы при проведении экстракции различными способами // Вестник Казанского технологического университета (КГТУ), 2003. №2. С.172–179.
5. Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Суханов П.П. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Исследование золя водных извлечений чаги. IV. Антиоксидантная активность. Влияние способа извлечения и применение комплексонов, гидроокиси натрия // Химия растительного сырья. 2005. №1. С.41–47.
6. Кузнецова О.Ю., Сысоева М.А., Гамаюрова В.С. Особенности формирования полифенолоксикарбонового комплекса препарата «Бефунгин» // Материалы всероссийской конференция молодых ученых с международным участием «Пищевые технологии». Казань, 2008. С. 95–96.

АРБУТИН ЛИСТЬЕВ РОДОДЕНДРОНА КАВКАЗСКОГО (*RHODODENDRON CAUCASICUM PALL.*)

Р.Г. Мелкадзе

Кутаисский научный центр НАН Грузии, Кутаиси (Грузия)
E-mail: revmelk@rambler.ru, revmelk@gmail.com

Введение. Рододендрон кавказский вечнозеленый кустарник высотой 1,5 м, растет в высокогорном поясе до 3000 м над уровнем моря, где образует обширные чистые заросли. Все части растения богаты разными биологически активными веществами. В листьях обнаружены витамины С и Р [1], фенолы и их производные: арбутин [2], катехины [3], дубильные вещества, флавоноиды. Из-за их высокого содержания листья широко применяются в гомеопатии при отравлении ртутью, гипоксии, заболевании слизистых оболочек, головных болях, сердечно-сосудистых заболеваниях, для лечения гастроэнтеритов. Препараты, полученные из листьев, обладают высокой Р-витаминной активностью, широко применяются для изготовления чайных напитков [4].

Рододендрон кавказский известен как растение, содержащее арбутин [2]. Для идентификации и количественного определения этого вещества используются химические и физико-химические методы анализа. К химическим методам относится йодометрическое титрование арбутина после кислотного гидролиза. Метод нашел отражение в ГФ XI изд. Метод довольно громоздкий и длительный. На одно определение затрачивается более 4 ч.

Известен также метод количественного определения арбутина реакцией его с 4-аминоантипирином в щелочной среде в присутствии окислителя – феррицианида калия. Окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом и определяют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре. Метод специфичен, требует ограниченного времени и связан с большими объемами токсичных органических растворителей [5].

Нами для определения количественного содержания арбутина в листьях рододендрона кавказского предложен фотоэлектроколориметрический метод, в основе которого лежит реакция азосочетания арбутина с сульфацилом натрия и нитритом натрия в щелочной среде.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовали смесь высушенных листьев растения. Для анализов аналитическую пробу массой 10 г измельчали до размеров частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметра 1 мм.

Около 0,5 г (точная навеска) тщательно перемешанного измельченного сырья помещали в колбе вместимостью 100 мл, заливали 50 мл воды и кипятили на водяной бане 30 мин. Горячее извлечение фильтровали через вату в мерную колбу вместимостью 100 мл. Вату с сырьем снова помещали в колбу, прибавляли 25 мл воды, предварительно смывая частицы сырья с воронки в колбу, фильтровали через вату в ту же мерную колбу. Сырье на фильтре промывали 6 мл очищенного раствора свинца ацетата основного, перемешивали и доводили водой до метки. Колбу помещали на кипящую водяную баню и выдерживали до полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывали через складчатый фильтр. Избыток свинца ацетата основного осаждали, прибавляя 0,8 г сульфата натрия. Полученное извлечение фильтровали через складчатый фильтр в сухую колбу, отбрасывая первую порцию фильтрата. В мерную колбу вместимостью 10 мл вносили 4 мл 0,02% раствора нитрата натрия и 4 мл 0,08% раствора сульфацила натрия. Через 3 мин в колбу прибавляли 1 мл фильтрата, 0,08 мл 10% раствора натрия гидроксила и доводили водой до метки. Раствор помешали на 1 мин в водяную баню, нагретую до температуры 45–50 °С, затем выдерживали при комнатной температуре 20 мин.

Измеряли оптическую плотность полученного раствора на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны около 490 нм. В качестве раствора сравнения использовали воду.

Содержание арбутина в пересчета на абсолютно сухое сырье в процентах (X) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{D \cdot 0{,}938 \cdot 10 \cdot 100 \cdot 100}{E^{1\%} \cdot m \cdot a \cdot (100 - W)} = \frac{D \cdot 846{,}95}{m \cdot (100 - W)},$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора; 0,938 – коэффициент пересчета на безводный арбутин; $E^{1\%}$ – удельный показатель поглощения арбутина при 490 нм; m – масса навески сырья, г; a – объем извлечения, взятый для анализа, мл; W – содержание влаги в сырье, %.

Обсуждение результатов. В таблице приведены результаты статистической обработки данных количественного содержания арбутина двумя методами анализа.

Из полученных результатов можно заключить, что предложенный нами метод определения арбутина по сравнению с известным характеризуется рядом преимуществ, что выражается в сокращении продолжительности проведения анализа и количества органических растворителей, а также высокой точностью.

Результаты определения содержания арбутина в листьях рододендрона кавказского

Метод	X	$\bar{X}$	S	P, %	t (P, t)	ΔX	ε
ГФ XI изд., йодометрический	1,87 2,03 1,79 1,94 1,81 1,96	1,9	0,093	95	2,57	0,0975	4,8
Фотоэлектроколориметрический	1,48 1,37 1,36 1,44 1,38 1,50	1,42	0,0602	95	2,57	0,0063	3,4

Выводы. Разработан упрощенный метод определения содержания арбутина в листьях рододендрона кавказского. Метод характеризуется экспрессностью и по точности анализа превосходит йодометрический метод по ГФ XI (уровень погрешности измерения 3,4% против 4,8%). Ввиду указанного предложенный метод можно рекомендовать для применения в анализах растительного сырья на содержание арбутина.

Список литературы

1. Кезели Т.А. Чрелашвили М.Н. Аскорбиновая кислота и каталаза в листьях рододендрона в связи с вертикальной зональностью. Сооб. АН ГССР. 1947. Т. 8. № 6. С. 413–416.
2. Золотицкая С.Я. Лекарственные ресурсы флоры Армении: В 2 т. Ереван, 1958. Т 1. 327 с.
3. Дурмишидзе С.В., Шалашвили А.Г., Ушакова М.П. Новые источники биофлавоноидов. Сообш. АН ГССР. 1960. Т. 25. № 6. С. 673–676.
4. Патент Грузии GE U887. 2002 (на груз. яз.) Способ производства заменителя чая. / Мелкадзе Р.Г.
5. Государственная фармакопея СССР. Вып.1. Общие методы анализа. МЗ СССР. 11-е изд, доп. М., 1987. 336 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. I. КАРОТИНОИДЫ И ХЛОРОФИЛЛ

О.М. Мельников, А.Л. Верещагин, Ю.А. Кошелев*

ЗАО «Алтайвитамины», Бийский технологический институт, Бийск (Россия)
E-mail: val@bti.secna.ru

Общеизвестно значение облепихи, и в первую очередь ее ягод, как источника для получения облепихового масла и препаратов на его основе [1].

Достаточно подробно исследован состав коры и листьев облепихи как сырьевого источника для лекарственных средств. Эти данные [1] позволили рассматривать листья облепихи в качестве источника БАД. Вместе с тем в доступной литературе нами не обнаружены сведения о химическом составе почек растений облепихи. В связи с этим целью нашей работы явилось изучение биологически активных веществ почек в сопоставлении с аналогичными данными по листьям облепихи.

В данной работе представлены результаты исследования каротиноидов и хлорофилла.

В качестве объекта исследования были взяты почки растений облепихи, произрастающей в окрестностях Бийска, собранные в 2008 г.

Определение содержания каротиноидов и хлорофилла проводили из 100%-ного ацетонового экстракта, получаемого следующим образом: навеску сырья (листья или почки) взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем навеску помещали в коническую колбу и заливали 20-кратным объемом ацетона квалификации х.ч. Содержимое колбы перемешивали в течение 1 ч. Ацетоновый экстракт декантировали, фильтровали в мерную колбу, а навеску вновь заливали 10-кратным объемом ацетона и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин. Процедуру повторяли еще раз. Объединенный фильтрат доводили до метки ацетоном.

Спектр поглощения регистрировали в диапазоне от 200 до 800 нм на спектрофотометре Shumadzu UV 2401 PC. Расчет содержания проводили по Шлыку А.А. [2].

Хлорофиллы. Полученные данные по содержанию хлорофиллов представлены в таблице 1.

*Авторы выражают благодарность Л.Д. Агеевой за полезные замечания.

Из данных следует, что максимальное содержание хлорофиллов отмечается в листьях женских растений, а в листьях мужских растений – значительно больше, чем в почках. Эти данные согласуются с более ранними исследованиями. Так, по данным М.А. Коровиной [3], отмечено, что женские растения накапливают больше хлорофиллов (7–14%). Значительно меньшее содержание хлорофиллов обнаружено в сырье промышленной заготовки, что объясняется довольно жесткими условиями сушки и наличием примеси плодов и неодревеснев-ших побегов [1].

Каротиноиды. Качественный состав каротиноидов листьев бурятской облепихи, по данным Д.Ц. Цибиковой, Д.Б. Распутиной [5], представлен β-каротином, неоксантином, виолаксантином, лютеином и, предположительно, фитофлюином.

В работе Г.М. Скуридина [4] отмечается более высокое содержание каротиноидов в листьях растений с темно-окрашенными плодами, по сравнению с этим показателем для растений, имеющих слабо-окрашенные плоды, что, по мнению автора, свидетельствует о возможной положительной связи между содержанием каротиноидов в листьях и плодах облепихи. При хранении сырья наблюдали некоторое снижение содержания каротиноидов, но в меньшей степени, чем хлорофиллов [1].

Экспериментальные данные по содержанию каротиноидов в листьях и почках мужских растений облепихи представлены в таблице 2.

Таблица 1. Содержание хлорофиллов в листьях и почках облепихи

Часть растения	Содержание хлорофиллов, мг%	Примечание	Район произрастание	Источник
Листья	560–760	период массового сбора плодов	Катунская популяция	[3]
	583–717	в листьях женских растений	Новосибирская область	[4]
	520–660	отбор 3 сентября	Алтайский край	[1]
	440–530	отбор 18 сентября		
	160–190	сырье промышленной заготовки		
	173	отбор 15 сентября в листьях мужских растений	Алтайский край	полученные нами данные
Почки мужских растений	37	отбор 15 сентября	Алтайский край	полученные нами данные

Таблица 2. Содержание каротиноидов в листьях и почках облепихи

Часть растения	Содержание к аротиноидов, мг%	Примечание	Район произрастание	Источник
Листья	52–127	в листьях женских и мужских особей	Новосибирская область	[4]
	0,5–2,3	на сырой вес	Азербайджан	[6]
	55–85	в сырье промышленной заготовки	Алтайский край	[1]
	50–60			
	35,4	отбор 15 сентября в листьях мужских растений	Алтайский край	полученные нами данные
Почки мужских растений	12,1	отбор 15 сентября	Алтайский край	полученные нами данные

Из представленных данных следует, что и листья, и почки мужских растений уступают по содержанию каротиноидов листьям женских растений.

Представленные данные требуют проверки на сезонную, сортовую и гендерную изменчивость содержания хлорофилла и каротиноидов в листьях и почках облепихи.

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что листья и почки мужских растений облепихи содержат меньше хлорофиллов и каротиноидов, по сравнению с листьями женских растений.

Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: монография. Бийск, 2004. 320 с.
2. Шлык А.А. Определение хлорофиллов каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений. М. С. 181–189.
3. Коровина М.А., Елисеева И.П. Содержание и состояние хлорофилла в листьях облепихи крушиновидной в связи с полом растений // Биологические аспекты интродукции, селекции, агротехники облепихи. Горький, 1985. С. 85–98.
4. Скуридин Г.М. Взаимосвязь некоторых показателей химического состава у облепихи // Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи. Новосибирск, 1991. С.70–73.
5. Цыбикова Д.Ц., Распутина Д.Б. Каротиноиды листьев облепихи // Биохимические и технологические процессы в пищевой промышленности. Улан-Удэ, 1978. С. 519–520.
6. Мамедов С.Ш. Биологические особенности и фитохимическое исследование облепихи крушиновидной Малого Кавказа (в пределах Азербайджанской ССР): автореф. дис. канд. биол. наук. Баку, 1984. 25 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. II. ТОКОФЕРОЛЛЫ

О.М. Мельников, А.Л. Верещагин, Ю.А. Кошелев*

ЗАО «Алтайвитамины», Бийский технологический институт, Бийск (Россия)

E-mail: val@bti.secna.ru

Продолжая исследование почек и листьев облепихи, провели исследование состава токоферолов мужских растений, собранных 15 сентября 2008 г. в естественных зарослях в окрестностях Бийска.

Определение токоферолов в сырье проводили без предварительного омыления. Определенный объем, отобранный из объединенного гексанового фильтрата, упаривали на роторном испарителе. Остаток растворяли в *н*-пропаноле (растворение было неполным), фильтровали через фильтр «синяя лента» и хроматографировали. Условия проведения анализа: хроматографическая система «Милихром А-02», колонка ProntoSIL-120-5-C18 AQ, элюент: этанол – вода (9 : 1), определение проводилось при длине волны спектрофотометра 292 нм.

Идентификацию и количественный расчет проводили путем сравнения времен удерживания и построения абсолютной калибровки соответствующих стандартных растворов α-, β-, γ-токоферолов.

Экспериментальные данные по составу токоферолов в листьях и почках мужских растений облепихи представлены в таблице.

К сожалению, в доступной литературе нам не удалось выявить состав токоферолов в масле из листьев облепихи, что не позволяет провести сравнение полученных данных с известными, что важно в связи с их разной биологической активностью. В таблице приводятся данные для сравнения по содержанию токоферолов в экстракционном масле мякоти плодов.

Полученные данные хорошо согласуются с данными В.А. Саленко [2] и значительно отличаются от данных А.А. Лобановой [3]. Возможно, это объясняется различием аналитических методик определения токоферолов.

Необходимо отметить, что в масле из листьев и из почек преобладает наиболее активная форма токоферола – альфа. Содержание β-токоферола, чья активность в 3,3 меньше (по сравнению с α-формой), в обоих объектах исследования представлено следовыми количествами;. γ-токоферол обнаружен в небольших количествах, и хотя его биологическая активность значительно ниже α-формы (порядка 8%), он, являясь активным антиоксидантом, защищает от окисления каротин, витамины А и К, ненасыщенные жирные кислоты.

Из представленных данных следует, что почки и листья мужских дикорастущих растений облепихи преимущественно содержат биологически активный α-токоферол.

Состав и содержание токоферолов в почках и листьях дикорастущих мужских растений облепихи

Образец	Состав и содержание токоферолов, мг%	Район произрастания	Источник
Масло из листьев женских растений	1137	Новосибирская область	[2]
	235	Алтайский край	[3]
	96,3	Азербайджан	[4]
	γ-токоферол 28,97 α-токоферол 1103	Алтайский край	листья мужских растений
Масло из почек мужских растений	γ-токоферола 16,34 α-токоферола 716	Алтайский край	
Экстракционное масло мякоти плодов облепихи	68–174	Азербайджан	[5]
	136–280	Алтайский край	[6]
	200–260	Западный Памир	[7]
	320–520	Алтайский край	[1]
Фармакопейное облепиховое масло	190–240	Алтайский край	[1]

Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: монография. Бийск, 2004. 320 с.
2. Саленко В.Л., Радуген В.А., Пентегова В.А. Основные компоненты неомыляемой части экстракта жома плодов облепихи // Биология, химия и фармакология облепихи. Новосибирск, 1983. С. 42–46.
3. Лобанова А.А., Дадочкин В.М., Виноградов А.К., Першин Н.С. Масло из листьев *Hippophae rhamnoides* // Растительные ресурсы. 1992. Т. 28. Вып. 4. С. 49–52.
4. Асланов С.М. Химический состав плодов облепихи крушиновидной, выращиваемой на Апшероне // Растительные ресурсы. 1982. Т. XVIII. Вып. 1. С. 73–76.
5. Мамедов С.Ш. Биологические особенности и фитохимическое исследование облепихи крушиновидной Малого Кавказа (в пределах Азербайджанской ССР): автореф. дис. канд. биол. наук. Баку, 1984. 25 с.
6. Лоскутова Г.А. Химический состав плодов облепихи культурных сортов и создание безотходной технологии ее переработки: автореферат. дис. канд. техн. наук. М., 1988. 21 с.
7. Жмырко Т.Г. Гигиенова Э.И. Умаров А.У. Витамины масел плодов *Hippophae rhamnoides* // Химия природных соединений. 1978. №3. С. 313–317.

* *Авторы выражают благодарность Л.Д. Агеевой за полезные замечания.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧЕК И ЛИСТЬЕВ МУЖСКИХ РАСТЕНИЙ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ. III. ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ

О.М. Мельников, А.Л. Верещагин, Ю.А. Кошелев*

ЗАО «Алтайвитамины», Бийский технологический институт, Бийск (Россия)

E-mail: val@bti.secna.ru

Продолжая исследование почек и листьев облепихи, провели исследование состава жирных кислот мужских растений, собранных 15 сентября 2008 г. в естественных зарослях в окрестностях Бийска.

Для исследования был использован гексановый экстракт, который упаривали в вакуумном роторном испарителе. Получение метиловых эфиров жирных кислот омылением триглицеридов с последующей этерификацией проводили в соответствие с ГОСТ Р 51486-99 [1].

Анализ метиловых эфиров жирных кислот липидной фракции листьев или почек проводили на газовом хроматографе «Кристалл люкс 4000» в соответствии с ГОСТ Р 51483-99 [2] при следующих условиях: детектор – ПИД; колонка – FFAP 50 м; газ-носитель – гелий.

Результаты исследований представлены в таблице, где они сравниваются с данными Т.П. Кукиной, В.А. Ралдугина [3] и А.А. Лобановой с соавт. [4] для листьев женских растений облепихи.

Из представленных данных следует, что жирнокислотный состав для рассматриваемых образцов существенно различается. Так, почки мужских растений, по сравнению с листьями, наиболее обогащены полиненасыщенными жирными кислотами – примерно на 26%, примерно в два раза меньше насыщенных кислот и в полтора раза – мононенасыщенных. Исходя из полученных данных, можно предположить, что состав жирных кислот почек ближе всего с составу жирных кислот семян облепихи [5].

Кроме того, нами предположительно обнаружены в почках облепихи эйкозадиеновая С20:2 – 0,8% и лигноцериновая С24:0 – 1,5%, вакценовая С18:1 – 1,94% кислоты. Данные по этим кислотам получены с помощь математической обработки, описанной в ГОСТ 51483-99, и нуждаются в дальнейшем подтверждении с помощью стандартов данных веществ. Отметим, что эти кислоты обнаружены в диффузионном облепиховом масле из мякоти плодов масс-спектрометрией пирролидиновых производных [6].

Таким образом, почки мужских растений дикорастущей облепихи можно рассматривать как перспективный источник полиненасыщенных жирных кислот.

Состав жирных кислот гексанового экстракта почек и листьев мужских растений облепихи

Наименование кислоты		Массовая доля, %			
		[5]	[6]	листья мужских растений	почки мужских растений
Сумма насыщенных жирных кислот		42,1	–	32,35	21,12
Миристиновая	С14:0	3,4	0,7	3,93	0,75
Пальмитиновая	С16:0	23,1	16,8	19,9	6,0
Стеариновая	С18:0	3,6	4,3	3,2	3,3
Арахиновая	С20:0	3,2	–	1,52	2,68
Бегеновая	С22:0	8,0	–	2,8	6,89
Лигноцериновая	С24:0	0,8	–	1,0	1,5
Сумма мононенасыщенных жирных кислот		12,6	40,8	9,8	7,82
Пальмитолеиновая	С16:1	4,9	17,7	2,1	0,12
Олеиновая	С18:1	7,7	23,1	7,7	7,7
Сумма полиненасыщенных жирных кислот		45,3	37,3	47,45	59,57
Линолевая	С18:2	10,4	29,5	10,83	21,06
Линоленовая	С18:3	34,9	7,8	36,62	38,51

Список литературы

1. ГОСТ Р 51486-99. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот. 01.01.2001.
2. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. 01.01.2001.
3. Кукина Т.П., Ралдугин В.А. Сравнительная химико-фармакологическая характеристика алифатических эфиров из жома и листьев облепихи // Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи. Новосибирск, 1991. С.121–125.
4. Лобанова А.А., Дадочкин В.М., Виноградов А.К., Першин Н.С. Масло из листьев *Hippophae rhamnoides* // Растительные ресурсы. 1992. Т. 28. Вып. 4. С. 49–52.
5. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: монография. Бийск,. 2004. 320 с.
6. Цыбикова Д.Ц., Болотова М.Н., Байков В.Г., Даржанова Г.Ж. К исследованию жирнокислотного состава облепихи крушиновидной // Биология, химия, интродукция и селекция облепихи. Горький, 1986. С. 134–135.

* *Авторы выражают благодарность Л.Д. Агеевой за полезные замечания.*

ВЭЖХ ДИЕНОНОВЫХ ГВАЙАНОЛИДОВ ПОЛЫНИ БЕЛОВАТОЙ

С.А. Ивасенко

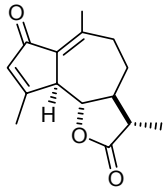
АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

Исследования в области химии природных соединений всегда связаны с изучением многокомпонентных и сложных смесей веществ, поэтому работы в этой области невозможны без применения современных хроматографических методов анализа. Одним из наиболее динамично развивающихся среди них является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая открывает широкие возможности в плане качественного и количественного анализа проводимых исследований.

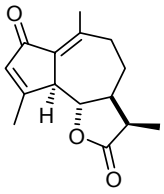
Нами проведено изучение хроматографических свойств в ряду диеноновых гвайанолидов полыни беловатой (*Artemisia leucodes* Schrenk.) в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ.

Произведены расчеты хроматографических параметров *k* (коэффициент емкости, или извлечения) и *α* (коэффициент разделения, или селективности колонки).

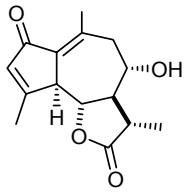
Анализ диеноновых сесквитерпеновых лактонов – леукомизина (**1**), гроссмизина (**4**), 5β(H)-аустрицина (**5**), матрикарина (**6**), ангидрогроссмизина (**8**), кетопентаенолида (**9**) и их стереоизомеров – ахиллина (**2**), аустрицина (**3**), артилезина (**7**), – проводили на приборе HEWLETT PACKARD Agilent 1100 Series с использованием обращенно-фазового варианта ВЭЖХ.



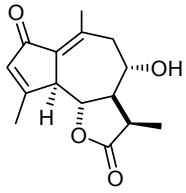
1



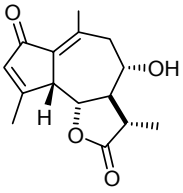
2



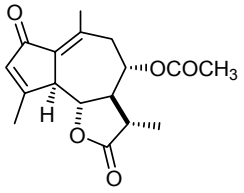
3



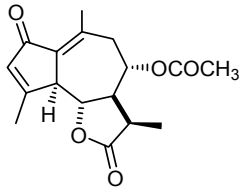
4



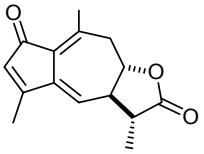
5



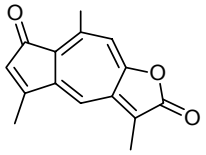
6



7



8



9

Для подбора оптимальных условий разделения исследуемые образцы хроматографировали индивидуально и в смесях на аналитической колонке 150 × 4,6 мм Zorbax SB-C_{18} (5 мкм), используя смеси растворителей: ацетонитрил – вода 1 : 1 (0,5 мл/мин), метанол – вода 1 : 1 (0,5 мл/мин) и на полупрепаративной колонке 250 × 9,4 мм Zorbax SB-C_{18} (5 мкм) с использованием смесей растворителей: ацетонитрил – вода 1 : 1 (1,5 мл/мин), метанол – вода 1 : 1 (2,0 мл/мин).

Чёткого разделения исследуемых соединений удалось добиться при следующих условиях хроматографирования: стационарная фаза – полупрепаративная колонка (9,4 × 250 мм) заполненная сорбентом Zorbax SB-C_{18} (5 мкм); подвижная фаза: ацетонитрил – вода 1 : 1 (1,5 мл/мин), о чем свидетельствуют значения хроматографических параметров *k* (коэффициент емкости, или извлечения) и *α* (коэффициент разделения, или селективности, колонки). Полученные результаты представлены в таблице.

Время удерживания, *k, α* и чистота исследуемых сесквитерпеновых лактонов и их модифицированных производных по данным ВЭЖХ

Название соединения	t_R, мин	*k*	*α*	Чистота, %
5β(H)-аустрицин (**5**)	7,89	1,77	1,1	99,21
Гроссмизин (**4**)	8,38	1,94	1,05	99,52
Аустрицин (**3**)	8,67	2,04	1,9	98,97
Ахиллин (**2**)	14,08	3,94	1,06	98,88
Артилезин (**7**)	14,74	4,17	1,02	98,84
Леукомизин (**1**)	14,93	4,24	1,07	99,30
Матрикарин (**6**)	15,86	4,55	1,05	99,34
Ангидрогроссмизин (**8**)	16,44	4,77	1,91	99,37
Кетопентаенолид (**9**)	28,76	9,09	–	99,31

Гроссмизин (**4**) и аустрицин (**3**) являются стереоизомерами, которые отличаются лишь пространственным расположением метильной группы при С-11, что оказывает значительное влияние на порядок выхода с колонки исследуемых образцов.

Так, гроссмизин (**4**) с коэффициентом емкости 1,94 элюируется с колонки раньше, чем аустрицин (**3**) – 2,04. Значение α = 1,05 представляет достаточное разрешение и селективность для соединений, которые являются стереоизомерами.

Аналогичная закономерность прослеживается при хроматографировании ацетата гроссмизина – артилезина (**7**) k = 4,17 и ацетата аустрицина – матрикарина (**6**) k = 4,55, ахиллина (**2**) k = 3,94 и леукомизина (**1**) k = 4,24, т.е. соединения с α-ориентированной метильной группой при С-11 имеют более высокие значения времени удерживания.

В ходе проведения исследований установлено, что при наличии β-ориентированного атома водорода при С-5 время удерживания уменьшается, поэтому 5β(Н)-аустрицин (**5**) с k = 1,77 элюируется раньше, чем аустрицин (**3**) с k = 2,04 соответственно.

Структура молекулы ахиллина (**2**) отличается от гроссмизина (**4**) наличием ОН-группы при С-8, вследствие чего значение коэффициента емкости гроссмизина k = 1,94 меньше, чем значение коэффициента емкости ахиллина k = 3,94. При введении ацетогруппы в молекулу гроссмизина (**4**) коэффициент емкости артилезина (**7**) k = 4,17 становится больше не только коэффициента емкости гроссмизина (**4**), но и ахиллина (**2**), что доказывает порядок элюирования с колонки аустрицина (**3**) k = 2,04, леукомизина (**1**) k = 4,24 и матрикарина (**6**) k = 4,55.

Анализ ангидрогроссмизина (**8**) показал, что данное вещество имеет самое большое время удерживания 16,44 мин. по сравнению с вышеперечисленными диеноновыми гвайанолидами, что связано с наличием в структуре данной молекулы третьей двойной связи С(5)=С(6) и расположением лактонного цикла при С(7)–С(8). Доказательством данного предположения служит результат хроматографирования кетопентаенолида (**9**) со временем удерживания 28,76 мин, в молекуле которого насчитывается пять двойных связей.

Таким образом, нами определены оптимальные условия для проведения хроматографического анализа сесквитерпеновых лактонов полыни беловатой, позволяющие проводить разделение не только соединений, которые имеют близкие структуры, но и стереоизомеры, что подтверждено значениями k (коэффициент емкости, или извлечения) и α (коэффициент разделения, или селективности, колонки). Кроме того, изучены эффекты влияния структурных особенностей молекул исследуемых сесквитерпеновых лактонов на порядок элюирования в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ.

В АО «НПЦ «Фитохимия» на основе сесквитерпенового лактона леукомизина, выделенного из полыни беловатой, разработан новый оригинальный гиполипидемический фитопрепарат «Атеролид».

На основании проведенных исследований разработана унифицированная селективная и высокочувствительная методика качественного и количественного определения леукомизина в сырье полыни беловатой, в CO_2-экстракте полыни беловатой, густом экстракте полыни беловатой, субстанции леукомизина и таблетках «Атеролид».

Разработанная методика включена в нормативную документацию на леукомизин – стандартный образец (ВФС РК 42-1326-04), лекарственное растительное сырье – трава полынь беловатая (ВФС РК 42-1350-05) и леукомизин – субстанция (ВФС РК 42-1909-08), а именно для объективного контроля при определении посторонних примесей и количественного определения леукомизина.

По валидационным характеристикам разработанная методика является специфичной, характеризуется корректной точностью, воспроизводимостью и линейной зависимостью, что позволяет использовать ее для достоверной оценки качества лекарственного растительного сырья, субстанции и лекарственных форм вышеуказанного фитопрепарата.

МОНОТЕРПЕНОИДЫ С ПРОТИВОГРИБКОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ (+)-3-КАРЕНА

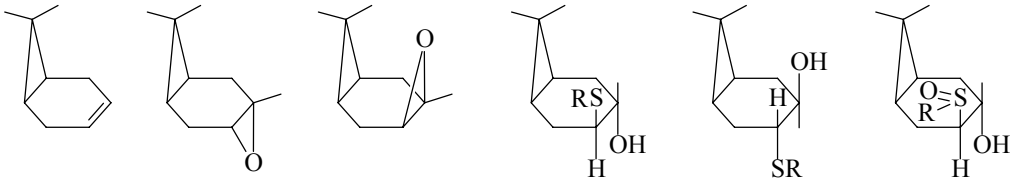
Л.Е. Никитина[1], В.А. Старцева[1], И.А. Вакуленко[1], Л.Ю. Дорофеева[1], С.А. Лисовская[2], Н.П. Глушко[2]

[1]Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49 б, Казань, 420012 (Россия) E-mail: dorof_larisa@mail.ru

[2]Казанский НИИ эпидемиологии и микробиологии, ул. Б. Красная, 67, Казань, 420015 (Россия)

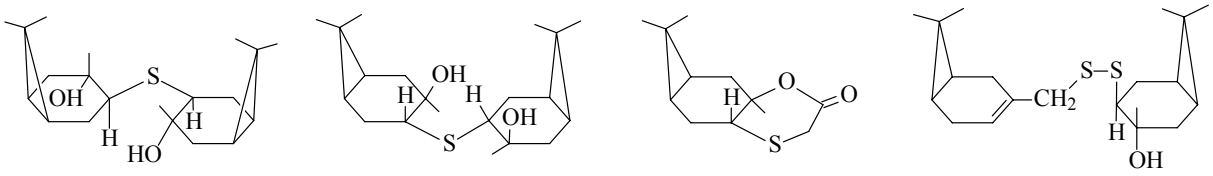
Ранее нами были проведены исследования противогрибковой активности ряда моно- и бициклических монотерпенов (вербенолов, α-терпинеола, карвона и карвеола), а также их серусодержащих производных в отношении широкого спектра плесневых и дрожжеподобных грибов [1, 2]. Найдены соединения с умеренной и высокой активностью в отношении грибов рода *Candida*, *Epidermophyton*, *Aspergillus, Penicillium*. В продолжение исследований нам представлялось интересным изучить противогрибковую активность соединений каранового ряда.

(+)-3-Карен (**I**), α-окись 3-карена (**II**), β-окись 3-карена (**III**) и серосодержащие производные каранового ряда (**IV–XVI**) были использованы нами для изучения противогрибковой активности в отношении мицеллиальных и дрожжеподобных грибов.



I **II** **III** **IV, VI, VIII** **V, VII, IX-XI** **XII**

R = CH_3 (IV, V), $CH_2CH{=}CH_2$ (VI, VII, XII), CH_2Ph (VIII, IX), *iso*-Bu (X), *n*-Bu (XI)



XIII **XIV** **XV** **XVI**

Тиотерпеноиды (**IV–XV**) синтезированы реакциями стереоизомерных окисей 3-карена с тиолами (**X**), (**XI**), (**XV**), солями изотиурония (**IV**), (**V**), (**VI–IX**), (**XIII, XIV**) и тиомочевиной (**XVI**) в присутствии этилата натрия [3–6]. Сульфоксид (**XII**) получен при окислении сульфида (**VI**) перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте. Строение выделенных колоночной хроматографией целевых продуктов установлено с использованием спектральных данных.

Результаты испытаний представлены в таблице. Знаком «+» обозначена зона задержки роста 1–3 мм (слабая активность); знаком «2+» – зона задержки роста 3–5 мм (умеренная активность); знаком «3+» обозначена зона задержки роста ≥ 5 мм, что соответствует высокой активности. Отсутствие активности обозначено знаком «–», а знаком «+/–» в таблице обозначена зона задержки роста до 1 мм (очень слабая активность). В качестве отрицательного контроля использовали диски без препаратов, обработанные растворителем аналогичным образом. В качестве положительных контролей использовали диски с фунгицидным препаратом «Полисепт» («4+»).

Сравнительный анализ противогрибковой активности α- и β-окисей 3-карена (**II**), (**III**) показал, что активность β-окиси 3-карена (**III**) выражена в большей степени, чем у α-окиси 3-карена (**II**). Введение фрагмента $S–CH_3$ в молекулу окисей 3-карена привело к повышению противогрибковой активности терпенсульфидов. Сравнительный анализ противогрибковой активности соединений (**IV**) и (**V**) показывает, что на проявление соединением противогрибковой активности оказывает влияние пространственное строение молекулы и структура вводимого фрагмента.

Противогрибковая активность соединений каранового ряда

Соед.	C.a. непат	C. a. пат.	C.p.	R.r.	A. n.	P.t.	C.k.	E.f.	A.f.	P.c.
I	3+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	+	2+
II	–	–	–	–	–	–	+/–	–	–	+/–
III	–	–	2+	+	–	–	2+	+	+/–	–
IV	2+	–	+/–	+/–	2+	+	2+	3+	+	2+
V	+/–	+/–	+/–	+/–	2+	+/–	+	+	+	2+
VI	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
VII	+	–	+/-	–	+	–	–	–	–	–
VIII	–	–	–	–	+/–	–	–	–	+/–	–
IX	+/–	+/–	+	+	-	+/–	+/–	–	–	+
X	–	–	+/–	+/–	2+	+/–	+/–	–	–	–
XI	–	+/–	+/–	–	–	–	+/–	–	–	–
XII	+/–	-	+/–	–	–	+	–	–	нет данных	нет данных
XIII	–	-	+/–	–	+/-	+	+	–	–	2+
XIV	–	нет данных	нет данных	–	2+	нет данных	–	–	нет данных	нет данных
XV	–	–	+/–	–	–	–	+/–	–	–	–
XVI	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+/–

C.a.*: Candida albicans,* **C.p.***: Candida parapsilosis,* **R.r.***: Rhodotorula rubra,* **A.n.***: Aspergillus niger,* **P.t.***: Penicillium tardum,* **C.k.***: Candida kruzei,* **E.f.***: Epidermophyton floccosum,* **A.f.***: Aspergillus fumigatus,* **P.c.***: Penicillium chrysogenum.*

Нами было сделано предположение о том, что введение в карановую структуру фармакофорных групп (-S-allyl, -SO-allyl, -S-S-allyl, -S-benzyl) может способствовать повышению противогрибковой активности соединения. Однако сравнение противогрибковой активности соединений (**VI**), (**VII–IX**), (**XII**), (**XVI**) с противогрибковой активностью исходных окисей (**II**), (**III**) свидетельствует о значительном снижении противогрибкового эффекта.

Далее нам представлялось интересным сравнить противогрибковую активность структурных изомеров – соединений (**X**) и (**XI**), содержащих бутильный и *изо*-бутильный фрагменты. Как видно из таблицы, соединение (**X**) отличается от соединения (**XI**) в лучшую сторону, проявляя умеренную активность против *Aspergillus niger*, в то время как противогрибковая активность соединения (**XI**) выражена слабо. Таким образом, на противогрибковую активность влияет и степень разветвленности углеводородной цепи вводимого фрагмента.

Нами также были протестированы соединения (**XIII–XV**), которые не проявили выраженного противогрибкового эффекта.

В настоящее время отсутствуют точные данные о механизме противогрибкового действия терпенов, имеется лишь ряд гипотез, в которых действие терпеновых молекул на структуру клеточных мембран объясняется с биофизической точки зрения [7–9].

Из всех протестированных соединений наилучший противогрибковый эффект проявил 3-карен (**I**) (табл.). Сходство структуры фермента грибковой клетки (сквален-эпоксидазы) со структурой 3-карена позволяет нам выдвинуть предположение о том, что механизм антифунгального действия 3-карена связан с подавляющим действием на фермент сквален-эпоксидазу, катализирующей один из ранних этапов синтеза эргостерола клетками гриба [10]. Возможно, конкурентное окисление 3-карена при участии сквален-эпоксидазы приводит к накоплению сквалена в клетке гриба и ее гибели вследствие разрыва клеточной мембраны.

Список литературы

1. Vakulenko I.A., Startseva V.A., Nikitina L.E. et all // Tes. Doc. Int. Conf. «Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present». St. Petersburg, 2006, P. 415.
2. Sirazieva E.V., Startseva V.A., Nikitina L.E. et all // Tes. Doc. Int. Conf. «Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present». St. Petersburg, 2006. P. 447.
3. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В. и др. // ЖОХ, 1989. V. 59(12), С. 2718–2724.
4. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В. и др. // ЖОХ, 1990. V. 60(10), С. 2374–2381.
5. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В. и др. // ХПС, 1991. №2, С. 193–196.
6. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В. и др. // ЖОХ, 1991. V. 61(6), С.1484–1485.
7. Bard M., Albrecht R.M., Gurta N. et all // Lipids, 1988. №23. P. 534–538.
8. Sikkema J., De Bont J.A.M., Poolman B. // Microb. Rev., 1995. V. 59, P. 201–222.
9. Hammer K.A., Carson C.F., Riley T.V. // J. Antimicr. Chemother. 2004. V. 53. P. 1081–1085.
10. Белоусова Т.А., Горячкина М.В. // Русский медицинский журнал. 2004. V. 12(18). С. 1082–1084.

ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ МОНОТЕРПЕНОИДОВ МЕНТАНОВОГО РЯДА И ИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Л.Е. Никитина[1], В.А. Старцева[1], Е.В. Сиразиева[1], Л.Ю. Дорофеева[1], С.А. Лисовская[2], Н.П. Глушко[2]

[1]Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49 б, Казань, 420012 (Россия) E-mail: dorof_larisa@mail.ru

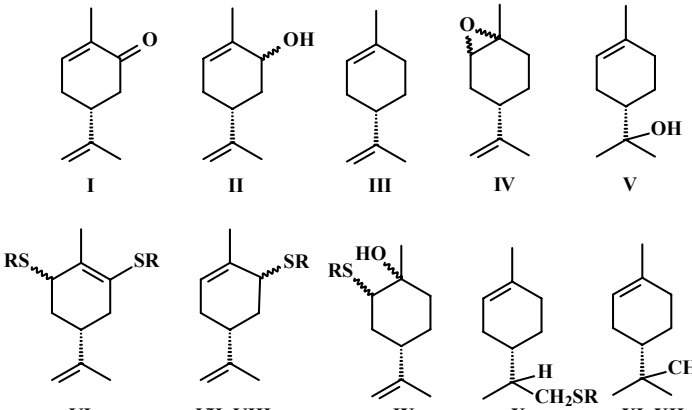
[2]Казанский НИИ эпидемиологии и микробиологии, ул. Б. Красная, 67, Казань, 420015 (Россия)

Эфирные масла и живица хвойных растений, благодаря высокому содержанию в них соединений терпенового ряда, являются важным источником получения биологически активных соединений [1, 2]. Широкий спектр биологической активности природных монотерпенов послужил основой для синтеза ряда медицинских препаратов, в том числе и противогрибковых («Лесептик», «Селодез») [3, 4]. Описано применение некоторых монотерпеноидов ментанового ряда для замедления неполового размножения патогенных для человека грибов, а также для уменьшения адгезии плесневых грибов на текстиле, керамике, металлах, стройматериалах, мехах, пластмассах [5].

Сведения о биологической активности серосодержащих монотерпеноидов в литературе ограничены. Так, у эпимерных терпенсульфидов, полученных на основе (+)-карвона и *R*-(+)-лимонена, было обнаружено умеренное антималярийное действие [6]. В продолжение наших исследований по поиску биологически активных соединений с противогрибковой активностью [7, 8] была проведена модификация монотерпеноидов ментанового ряда путем введения в их молекулы серосодержащих фрагментов.

Тиопроизводные (**VI–VIII**), (**X**), (**XII**) синтезированы реакциями соответствующих монотерпеноидов с тиолами в присутствии кислот Льюиса, соединение **(IX**) получено реакцией 1,2-оксида лимонена (**IV**) с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в присутствии метилата натрия [9, 10]. Соединения (**II**)**,** (**IV**)**, (VI–XII**) представляют собой смесь двух стереоизомеров. Целевые продукты выделены колоночной хроматографией на силикагеле, строение установлено с помощью спектральных методов.

R-(–)-карвон (**I**), карвеол (**II**), (+)-лимонен (**III**), (+)-1,2-оксид лимонена (**IV**)**,** α-терпинеол (**V**), а также серосодержащие производные ментанового ряда (**VI–XII**) были исследованы на противогрибковую активность в отношении мицеллиальных и дрожжеподобных грибов.



R = C_2H_5 (VI), $CH(CH_3)_2$ (VII), CH_2COOCH_3 (VII-X) , CH_2CH_2OH (XI), CH_2CH_2SH (XII)

Результаты испытаний представлены в таблице. Знаком «+» обозначена зона задержки роста 1–3 мм (слабая активность); знаком «2+» – зона задержки роста 3–5 мм (умеренная активность); знаком «3+» обозначена зона задержки роста ≥ 5 мм, что соответствует высокой активности. Отсутствие активности обозначено знаком «–», а знаком «+/–» в таблице обозначена зона задержки роста до 1 мм (очень слабая активность). В качестве отрицательного контроля использовали диски без препаратов, обработанные растворителем аналогичным образом. В качестве положительных контролей использовали диски с фунгицидным препаратом «Полисепт» («4+»).

Сравнительный анализ противогрибковой активности монотерпенов ментанового ряда (**I–V**) показал, что наименьшая степень противогрибковой активности наблюдается у (+)-1,2-оксида лимонена (**IV**), для карвона (**I**) и карвеола (**II**) характерна умеренная степень активности в отношении некоторых видов грибов, а наилучшие противогрибковые свойства отмечены у α-терпинеола (**V**) и (+)-лимонена (**III**) (табл.).

К началу наших исследований была изучена противогрибковая активность *R*-(–)-карвона (**I**) в отношении грибов рода *Candida albicans, Fusarium solani, Fusarium sulphureum* и *Trychoderma pseudokoningii* [11]. Нами была установлена умеренная активность (**I**) в отношении грибов *Candida kruzei* и *Epidermophyton floccosum*.

Ранее была установлена фунгистатическая активность α-терпениола (**V**) в отношении патогенных грибов *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis, Staphylococus aureus* и некоторых других видов грибов [12]. Наши исследования показали, что α-терпениол (**V**) проявляет высокую (3+) и умеренную активность (2+) в отношении грибов *Rodotorula Rubra, Penicillium chrisogenum, Aspergillus fumigatus,* а также против непатогенных грибов *Candida albicans* и *Candida parapsilosis*.

Противогрибковая активность соединений ментанового ряда

Соед.	C.a. непат	C. a. пат.	C.p.	R.r.	A. n.	P.t.	C.k.	E.f.	A.f.	P.c.
I	+/–	+	+/–	+	–	+/–	2+	2+	+	–
II	2+	2+	+/–	+/–	+/–	2+	+	нет данных	–	+/–
III	2+	+	2+	2+	2+	3+	+	+	2+	2+
IV	+	+/–	+/–	+	–	+/–	–	–	–	+/–
V	2+	+	2+	3+	+/–	+	+	+/–	2+	3+
VI	–	нет данных	нет данных	–	–	нет данных	–	+/–	нет данных	нет данных
VII	–	–	+/–	+/–	+	–	+/–	-	+/–	+/–
VIII	+/–	–	2+	+	–	+/–	+	+	–	+
IX	нет данных	3+	нет данных	3+	3+	нет данных	нет данных	3+	3+	3+
X	+/–	нет данных	нет данных	+/–	нет данных	нет данных	–	+/–	нет данных	нет данных
XI	–	–	–	+/–	+/–	+/–	–	–	–	2+
XII	+/–	–	+	–	–	+/–	–	–	–	+/–

C.a.*: Candida albicans,* **C.p.***: Candida parapsilosis,* **R.r.***: Rhodotorula rubra,* **A.n.***: Aspergillus niger,* **P.t.***: Penicillium tardum,* **C.k.***: Candida kruzei,* **E.f.***: Epidermophyton floccosum,* **A.f.***: Aspergillus fumigatus,* **P.c.***: Penicillium chrysogenum.*

Известно, что для серосодержащих соединений характерен широкий спектр биологической активности, некоторые сероорганические соединения входят в состав противогрибковых средств [2]. Поэтому можно было ожидать, что объединение в одной молекуле терпенового фрагмента и сульфидных групп приведет к получению биологически активных соединений. Однако функционализация монотерпеноидов ментанового ряда серосодержащими реагентами (этантиолом, изопропилмеркаптаном, 2-меркаптоэтанолом, этандитиолом) в целом приводит к снижению противогрибковой активности у тиотерпеноидов (**VI**), (**VIII**), (**XI**), (**XII**).

Биоиспытания противогрибковой активности ранее полученных в нашей лаборатории бициклических терпенсульфидов показали, что наиболее высокую активность проявляют сульфиды с фрагментом метилового эфира меркаптоуксусной кислоты [7]. В продолжение исследований нам представлялось интересным изучить противогрибковые свойства сульфидов ментанового ряда со сложноэфирным фрагментом.

Введение сложноэфирной функции в молекулы карвеола (**II**) и α-терпинеола (**V**) (сульфиды (**VII**), (**X**)) вместо повышения противогрибковой активности соединений приводит к её снижению. Продукт реакции (+)-1,2-оксида лимонена (**IV**) с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты (сульфид (**IX**)) проявил исключительно высокую противогрибковую активность в отношении всех видов исследованных грибов. Можно предположить, что к возникновению у соединения (**IX**) исключительно высокой противогрибковой активности широкого спектра действия приводит сочетание пространственного строения молекулы, структуры вводимого фрагмента и наличие у молекулы гидрофильных свойств.

Список литературы

1. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А. и др. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 97 с.
2. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. М., 1981. 411 с.
3. Патент РФ № 2000113057. 2003.
4. Патент РФ № 95109894. 1996.
5. Патент РФ № 2004122120. 2005.
6. Verstegen-Haaksma A.A. // Industrial Crops and Products. 1995. №4(1). P. 15.
7. Вакуленко И.А., Старцева В.А., Никитина Л.Е. и др. // Химия и техн. раст. веществ: Тез. докл.VI Всеросс. конф., Сыктывкар, 2006. С. 235.
8. Сиразиева Е.В., Старцева В.А., Никитина Л.Е. и др. // Орган. химия от Бутлерова и Бейльштейна до современнсти: тез. докл. межд. конф., СПБ, 2006. С.447.
9. Сиразиева Е.В., Старцева В.А., Никитина Л.Е. и др. // ХПС, 2006. V. 42(6). С. 564.
10. Сиразиева Е.В., Старцева В.А., Никитина Л.Е. и др. // ХПС, 2007. V. 43(1). С. 44.
11. McGeady P. // J. Nat. Prod., 2002. 65(7). P. 953.
12. Carson C.F. // Journal of Applied Bacteriology. 1995. V. 78. P. 264.

АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕМЕЙСТВА *BEGONIACEAE* В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БРОМИД-АНИОНОВ

А.В. Башилов

Центральный ботанический сад НАН Беларуси, ул. Сурганова, 2в, Минск, 220075 (Республика Беларусь) E-mail: anton.bashilov@gmail.com

Введение. В последнее десятилетие тема свободных радикалов и их роли в патогенезе стали предметом многих исследований. Существует большое число доказательств того, что они участвуют в развитии более 50 заболеваний, в том числе и трудно излечимых. Так, активация процессов перекисного окисления липидов в тканях организма приводит к развитию свободнорадикально-обусловленных патологий, таких как атеросклероз, гипертония, ишемическая болезнь сердца, онкология, катаракта и др. Для коррекции указанных состояний рекомендуют лечебные и профилактические средства, а в настоящее время все чаще применяют малотоксичные препараты природного происхождения, содержащие большой набор биоантиоксидантов, обладающих мягким воздействием на организм и сравнительно низкой токсичностью [1].

В настоящее время биологически активные вещества, используемые в фармацевтической промышленности, выделяют из растений, часто принадлежащих к редким видам. В связи с этим идет активный поиск новых источников получения биологически активных соединений растительного происхождения, важное место среди которых занимают тропические растения, в частности представители семейства бегониевых (*Begoniaceae*).

Семейство *Begoniaceae* насчитывает свыше 800 видов. Представители бегониевых характеризуются наличием широкого спектра продуктов вторичного обмена – алкалоидами, изопреноидами; фенольными соединениями, что в значительной степени определяется практическое использование растений в фармацевтической промышленности в качестве сырья для производства лекарственных препаратов [2].

Цель работы – дать оценку интегральной антиоксидантной активности (ИАА) галеновым препаратам представителей семейства *Begoniaceae*.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали листья растений семейства *Begoniaceae* из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси, собранные в фазу цветения.

Экстрагирование растительного сырья проводили в соответствии с ГФ РБ. В мерную колбу емкостью 100 мл помещали 10 г экстрагируемого растительного сырья, измельченного до размера частиц 3 мм, и доводили 70%-ным этанолом до метки. Затем отстаивали 3 суток при температуре не выше 10 °С. Полученный экстракт фильтровали.

Определение ИАА проводили с помощью кулонометрического титрования с внутренним генерированием соединений брома на потенциостате П–5827М. В качестве рабочего электрода использовали платиновую пластину площадью 1 см^2. Вспомогательный электрод состоял из платиновой спирали. Катодная камера, в которую помещали вспомогательный электрод, отделялась от анолита полупроницаемой перегородкой. Кулонометрическое титрование проводили в гальваностатическом режиме (I = 5 мА). Конечную точку титрования устанавливали амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами (ΔE = 300 мВ). Бром генерировали из водного раствора 0,2 моль/л бромида калия в присутствии 0,1 моль/л серной кислоты с выходом по току 100%.

В ячейку вместимостью 50 мл вводили 20 мл фонового электролита, опускали электроды и включали генераторную цепь. По достижении определенной величины индикаторного тока в ячейку вносили аликвоту исследуемого раствора и одновременно включали секундомер. Конечную точку титрования фиксировали после установления первоначального индикаторного тока, отключали секундомер и генераторную цепь.

Количество электричества в кулонах, затрачиваемое на титрование, рассчитывали по уравнению:

$$Q = (100 \cdot I \cdot t)/V,$$

где Q – количество электричества, Кл; I – сила тока, А; t – время достижения конечной точки титрования, с; V – объем аликвоты, мл.

Единицы измерения ИАА: кКл/100 мл [3, 4].

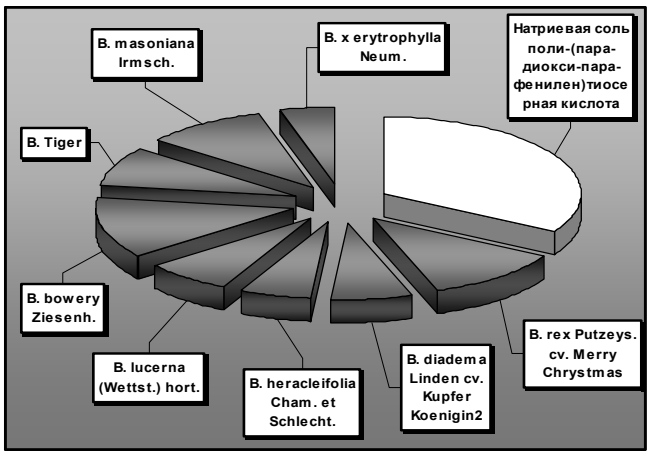
Результаты и их обсуждение. Для физиологически активных соединений различных классов, выделяемых из природных объектов, с точки зрения проявления биологической активности, наиболее часто используемой характеристикой является ИАА. Исследование этого параметра особенно актуально для галеновых препаратов и биологически активных добавок, применяемых для терапии и профилактики патологических состояний организма человека.

Модельные системы, в которых критерием ИАА являются электрохимические процессы, сопровождающиеся окислительно-восстановительными реакциями и генерацией свободных радикалов, в настоящее время получили широкое распространение. При этом одним из направлений исследований является изучение ИАА препаратов растительного происхождения в модельной системе на основе электрохимической генерации активных форм брома.

В результате электрохимического скрининга выявлена ИАА для восьми таксонов семейства *Begoniaceae*, а именно *Begonia rex* Putzeys. cv. Merry Chrystmas, *Begonia diadema* Linden cv. Kupfer Koenigin, *Begonia heracleifolia* Cham. et Schlecht., *Begonia lucerna* (Wettst.) hort., *Begonia bowery* Ziesenh., *Begonia* Tiger, *Begonia masoniana* Irmsch. и *Begonia x erytrophylla* Neum.

В качестве стандарта ИАА использовали натриевую соль поли-(*пара*-диокси-*пара*-фенилен) тиосерной кислоты (торговое название «Митофен»). Митофен – это антигипоксантантиоксидант пролонгированного действия. Его структурными аналогами являются убихинон, цитохром С, коэнзим Q10, солкосерин, биофен, олифен и гипоксен.

Наибольшую ИАА проявил экстракт из листьев *Begonia bowery* Ziesenh. (рис.): 38,6% от ИАА стандарта – натриевой соли поли-(пара-диокси-пара-фенилен) тиосерной кислоты. Небольшое снижение антиокислительной активности зарегистрировано для *Begonia rex* Putzeys. cv. Merry Chrystmas – 33,8% от активности митофена. Для *Begonia masoniana* Irmsch. зарегистрирована ИАА – 29,8%. Такие таксоны, как *Begonia* Tiger, *Begonia lucerna* (Wettst.) hort. и *Begonia diadema* Linden cv. Kupfer Koenigin, показали сравнительно одинаковый уровень ИАА – соответственно 24,3, 21,9 и



ИАА экстрактов представителей семейства Begoniaceae

19,9% от ИАА митофена. *Begonia heracleifolia* Cham. et Schlecht. и *Begonia x erytrophylla* Neum. проявили самый низкий уровень ИАА – 17,4 и 13,5% соответственно.

Электрохимическое окисление бромид-анионов на платиновом электроде в кислых средах приводит к образованию Br_3^-, Br_2, а также короткоживущих радикалов брома. Образующиеся при электроокислении соединения брома способны вступать в радикальные, окислительно-восстановительные, электрофильного замещения и присоединения по кратным связям реакции, что позволило охватить широкий спектр физиологически активных соединений изученных таксонов. На основании этого можно утверждать, что уровень ИАА является комплексным показателем, характеризующим суммарное содержание действующих веществ различных классов в экстрактах растений семейства *Begoniaceae.*

Выводы. Дана оценка ИАА восьми представителей семейства *Begoniaceae*. Показана перспективность использования такого показателя, как ИАА, для скрининга растительного сырья с целью расширения номенклатуры лекарственных растений, что свидетельствует о необходимости исследований в области антиоксидантных свойств лекарственных растений, фитопрепаратов и биологически активных добавок растительного происхождения.

Список литературы

1. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. № 3.
2. Шахова Г.И. Бегонии. М., 2006.
3. Годовальников Г.В. Государственная фармакопея Республики Беларусь. Общие методы контроля качества лекарственных средств. Минск, 2006.
4. Лапин А.А., Борисенко М.Ф., Карманов А.П. и др. Антиоксидантные свойства продуктов растительного происхождения // Химия растительного сырья. 2007. № 7.

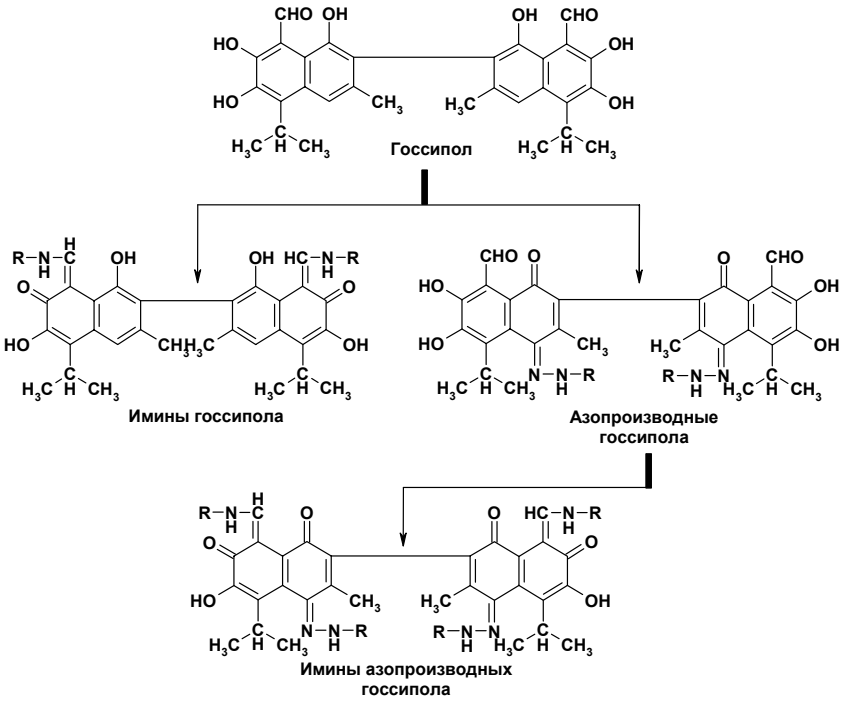
ИНДУКТОРЫ ИНТЕРФЕРОНА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Х.Л. Зияев, Н.И. Барам, А.И. Исмаилов, К.Ж. Режепов

Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан) E–mail: ibchem@uzsci.net, rcuralus@mail.ru

Первыми индукторами интерферона растительного происхождения, описанными в литературе, были госсипол и его производные. Госсипол – специфический пигмент хлопчатника, отличающийся от других растительных пигментов формой локализации. Он содержится в особых морфологических образованиях, присущих только хлопчатнику – в железках, располагающихся в толще семядолей неравномерно по всей их площади.

Впервые госсипол был обнаружен в 1886 г., и понадобилось почти 40 лет труда большого коллектива ученых, чтобы установить химическое строение госсипола и полифункциональность его молекулы. На основе госсипола были синтезированы и изучены простые и сложные эфиры за счет гидроксильных групп, проведены конденсации с алкил-, арил-, гетериламинами, сульфаниламидами и с метиленактивными соединениями за счет альдегидных групп, осуществлены реакции азосочетания за счет активного атома углерода. Такое многообразие реакций объясняется возможностью существования молекулы госсипола в трех таутомерных формах: нафталин-альдегидной, нафталон-карбинольной и нафталин-лактольной.



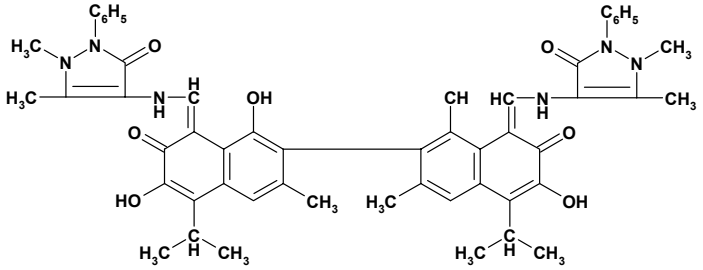
Естественно, что такие структурные особенности строения госсипола отражаются на его свойствах.

Нами впервые синтезировано более 200 производных госсипола, существующих в различных таутомерных формах и обладающих широким спектром биологической активности. Структурно-функциональный анализ полученных соединений показал, что все они в большей или меньшей степени иммунотропны и обладают способностью индуцировать α-, β-, γ-интерфероны в организме.

Установлено, что:

- вид и величина интерферон-индуцирующей активности вещества зависят от природы введенных заместителей и от расположения функциональных групп (*о*-, *м*-, *п*-) в них;
- титры интерферона, продуцируемые веществом, зависят от дозы, путей введения и продолжительности контакта вещества с клеткой.

Широкий спектр биологической активности производных госсипола объясняется способностью того или иного вещества индуцировать высокие титры интерферона в разных популяциях клеток. Накопление интерферона в том или ином органе в ответ на введение индуктора определяет стратегию его применения. Практически все без исключения индукторы вызывают образование значительных количеств интерферона в печени. Именно поэтому большой интерес представляет одно из производных госсипола, названное Рагосином, индуцирующее образование высоких титров интерферона в кишечнике.

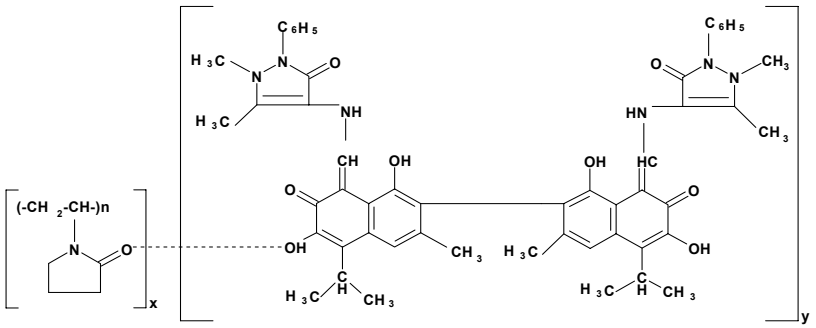


При внутрибрюшинном введении Рагосина титры циркулирующего в кровотоке интерферона достигали максимального значения через 48 ч (2048 ИЕ/мл). При этом пути введения отмечается 2 пика образования интерферона: раннего – через 6–8 ч после индукции и позднего – 48 ч; интерфероновый ответ организма на Рагосин отмечается в течение 72–96 ч.

При пероральном введении уже через 4 ч отмечается высокий уровень интерферона – 20 тыс. ИЕ/мл; через 24 ч – уровень снижается вдвое, через 48 ч – он составляет 1024 ИЕ/мл. Такой высокой интерфероноиндуцирующей способностью Рагосина объясняется широкий спектр его противовирусной активности, изученный на различных моделях инфекций, таких как вирус гриппа (штамм A/Aichi; $68/H_3T_2$), вирус энцефаломиокардита мышей EMC (штамм SK–Col–Sk) и вирус гепатита мышей (штамм «Мищерина»).

Нами была разработана и утверждена в установленном порядке вся необходимая нормативно-техническая документация по препарату Рагосин, и в настоящее время он разрешен для медицинского применения в виде таблеток по 0,05 г №12 для лечения вирусных гепатитов В, С, Д.

Некоторым недостатком госсипола и препаратов на его основе является их нерастворимость в воде. Наиболее подходящим способом придания им способности растворяться в воде оказалось получение их комплексов с N-поливинилпирролидоном в «мягких» условиях, сохранивших активность препарата. Водорастворимый комплекс Рагосина, названный Гозалидоном, обладал большей биодоступностью и эффективностью при более низких дозах.



$C_{52}H_{52}N_6O_8 \cdot (C_6H_9NO)_n$, где $n = 75$; $x/y = 9$; $x = 91{,}00–90{,}8$ масс %; $y = 9{,}0–9{,}2$ масс %

Работами, проведенными в НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН, для Гозалидона была определена антихламидийная активность. Изучение фармакокинетики ^{14}C-радиоактивно–мечен–ного образца Гозалидона показало, что при пероральном введении максимальное накопление его наблюдается в желудочно-кишечном тракте, печени, селезенке, почках. В течение 4 суток выводится 95% препарата. Большое преимущество Гозалидона – практическая нетоксичность, высокие титры образующегося в организме α- и γ-интерферона.

После исследования применения препарата в 4 клиниках Ташкента было получено разрешение на широкое медицинское применение его при хламидийной инфекции.

Таблетки гозалидона 0,1 г №20 разрешены для лечения заболеваний, вызываемых хламидиями: бесплодие первичное и вторичное, привычное невынашивание, рецидивирующие воспалительные процессы органов малого таза (кольпит, цервицит, эрозия шейки матки, метроэндометрит, сальпингит, уретрит, эпидидимит, простатит, реактивный артрит урогенитальной этиологии, болезнь Рейтера).

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКДИСТЕРОНА В КАПСУЛАХ «ЭКДИФИТ»

Х.И. Итжанова

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

В данной работе доказана валидность методики количественного определения экдистерона в капсулах «Экдифит» методом ВЭЖХ на основе изучения валидационных характеристик.

В «НПЦ «Фитохимия» на основе сухого экстракта серпухи венценосной (*Serratula coronata* L. сем. *Asteraceae* Dumort.) создан новый оригинальный фитопрепарат «Экдифит», обладающий анаболическим, адаптогенным и тонизирующим действием. Разработана его новая лекарственная форма в виде капсулы с содержанием сухого экстракта 0,12 г. Основным действующим компонентом препарата является экдистерон, относящийся к фитоэкдистероидам.

Объектом исследования являлись микрогранулы «Экдифит», содержащие 0,12 г сухого экстракта серпухи венценосной, опытного производства АО «НПЦ «Фитохимия» г. Караганды. В качестве стандартного образца применяли стандартный образец (СО) экдистерона (ВФС РК 42-1322-04) производства АО «НПЦ «Фитохимия».

Хроматографические условия. Оптимальные условия анализа экдистерона были достигнуты при использовании обращенно-фазового варианта ВЭЖХ. Анализ осуществляли на жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series (HEWLETT PACKARD) с УФ-детектором; аналитическая длина волны – 254 нм; колонка размером 4,6 × 150 мм, заполненная Zorbax XDB-C_8 с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза: спирт изопропиловый – вода очищенная (1 : 9), дегазированная под вакуумом. Скорость подвижной фазы – 1,0 мл/мин при температуре колонки 20 °С.

Содержание экдистерона в капсулах «Экдифит» по 0,12 г (X), в процентах, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_1 \cdot m_0 \cdot 25 \cdot 100 \cdot b \cdot 100}{S_0 \cdot m_1 \cdot 25 \cdot (100 - W)},$$

где S_1 – среднее значение площадей пиков экдистерона, вычисленное из хроматограмм испытуемого раствора; S_0 – среднее значение площадей пиков экдистерона, вычисленное из хроматограмм раствора РСО экдистерона; m_0 – масса навески РСО экдистерона, в граммах; m_1 – масса навески препарата, в граммах; b – средняя масса микрогранул, в граммах; W – потеря в массе при высушивании препарата, в %; 25, 25 – разведения, в мл.

Приготовление образцов. Раствор №1. Около 0,002 г (точная навеска) РСО экдистерона помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, растворяли в 10 мл спирта этилового 20% при нагревании до 50–60 ºС в течение 5 мин, доводили объем раствора тем же растворителем до метки и перемешивали. По 20 мкл полученного фильтрата хроматографировали на жидкостном хроматографе, получая не менее 5 хроматограмм.

Растворы №2–8. Точная навеска порошка растертых микрогранул 0,125 г (0,150; 0,175; 0,200; 0,225; 0,250; 0,275) поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворили в 10 мл спирта этилового 20% при нагревании до 50–60 ºС в течение 5 мин, довели объем раствора тем же растворителем до метки и перемешали (раствор А). 10 мл раствора А поместили в мерную колбу вместимостью 25 мл, довели объем раствора тем же растворителем до метки и перемешали (раствор Б). По 20 мкл полученного фильтрата хроматографировали на жидкостном хроматографе, получая не менее 5 хроматограмм.

Результаты и обсуждение. Валидация предложенной методики количественного определения экдистерона проводилась по следующим характеристикам: пригодность хроматографической системы, специфичность, линейность, правильность и воспроизводимость.

Проверка пригодности хроматографической системы. Для проверки пригодности хроматографической системы 20 мкл раствора РСО экдистерона хроматографировали, получая не менее 5 хроматограмм в условиях, описанных выше.

Расчет параметров пригодности хроматографической системы проводился на пяти хроматограммах РСО экдистерона (рис. 1), полученных в вышеописанных условиях.

Эффективность хроматографической колонки составляет по пику экдистерона не меньше 4800 теоретических тарелок, относительное стандартное отклонение составило 0,81%, фактор симметрии близок к 1 и степень разделения пиков не ниже 1,7, что говорит о хорошем разделении смеси, достигнутом в предлагаемых условиях (табл. 1).

Специфичность методики основана на достоверности определения количества экдистерона в присутствии вспомогательных веществ и родственных соединений.

Идентификация действующего вещества подтверждалась совпадением времени удерживания анализируемого компонента и СО экдистерона. Пики родственных экдистерону соединений, вспомогательных веществ и посторонних примесей, входящих в состав капсул «Экдифит», хорошо разделяются с пиком действующего вещества (рис. 2).

Таблица 1. Оценка пригодности хроматографической системы

Эффективность хроматографической колонки, т.т.	Относительное стандартное отклонение площади пика экдистерона, %	Коэффициент асимметрии пика экдистерона	Степень разделения пиков
4806	0,81	1,07	1,84
4864		1,11	1,71
4905		1,05	1,92
4817		1,17	1,89
4801		1,21	1,77

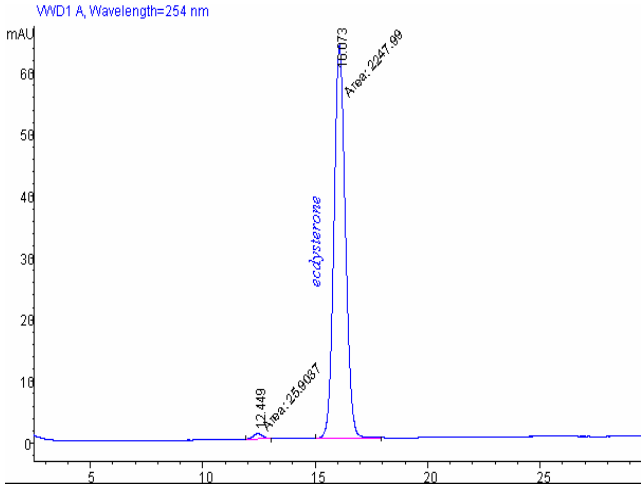


Рис. 1. Хроматограмма экдистерона стандартного образца

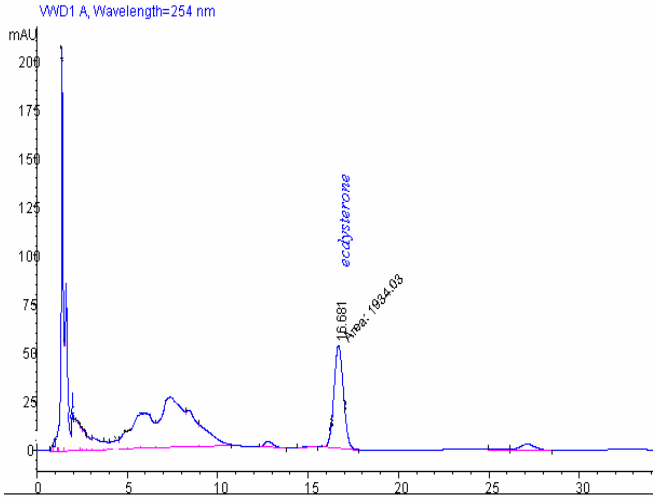


Рис. 2. Хроматограмма микрогранул «Экдифит»

Линейная зависимость исследована в интервале 85–115% от заявленного содержания экдистерона (в микрогранулах) и охарактеризована уравнением $y = bx + a$, где b – тангенс угла наклона прямой; a – точка пересечения прямой с осью y. Калибровочная зависимость для экдистерона отражается уравнением: $y = 355309x – 75,79$.

Полученные результаты подтверждают линейную зависимость между величинами пиков и содержанием экдистерона в испытуемых растворах (рис. 3).

Правильность и точность методики установлена по результатам анализа в трех повторностях 7 аналитических концентраций (табл. 2). Согласно представленным данным, методика обладает удовлетворительной точностью. Средний процент регенерации составляет для экдистерона 100,1%. Все полученные данные находятся в интервале 97–103%.

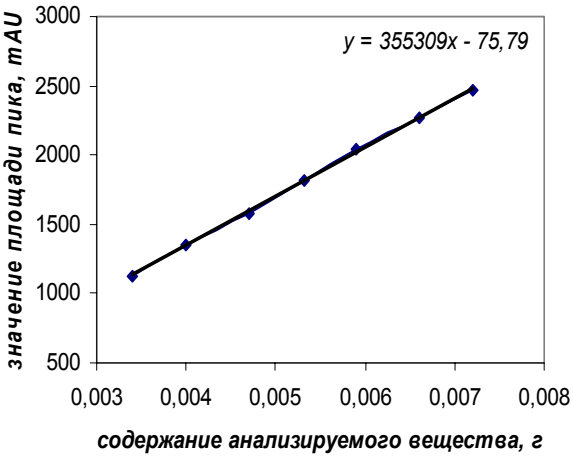


Рис. 3. Диаграмма линейности аналитической методики

Параметры ***воспроизводимости методики*** показывают, что изучаемая методика отвечает всем критериям критических значений метрологических характеристик. Относительная ошибка среднего результата составляет 0,02, случайная ошибка – 0,117, что говорит о хорошей воспроизводимости аналитической методики (табл. 3).

Таблица 2. Оценка правильности

Масса навески таблеток, г	Количество действующего вещества от заявленного в микрогранулах, %	Количество действующего вещества, г	Найдено*, г	Регенерация*, %
0,125	85	0,00325	0,00325	100
0,15	90	0,0039	0,00381	97,7
0,175	95	0,00455	0,00458	100,6
0,2	100	0,0052	0,00526	101,1
0,225	105	0,0058	0,0059	101,7
0,25	110	0,0065	0,00661	101,6
0,275	115	0,0071	0,007	98,5

*среднее из 5 определений

Таким образом, по валидационным характеристикам аналитической методики количественного определения содержания экдистерона в микрогранулах «Экдифит» установлено, что используемая методика удовлетворяет условиям тестов на специфичность, точность и воспроизводимость, характеризуется линейной зависимостью в аналитической области ± 15% по отношению к заявленному содержанию действующего вещества в препарате, что позволяет использовать ее для достоверной оценки качества препарата.

Таблица 3. Оценка воспроизводимости методики

$X_{ср}$	n	$\Delta X_{ср}$	S	$\varepsilon_{ср}$	$t\,(P, f)$
0,00533	5	0,145	0,117	0,02	2,78

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ КАЛИНЫ

И.К. Султанова, С.Н. Петрова, Н.В. Мальцева

Ивановский государственный химико-технологический институт, Иваново (Россия)
E-mail: laki@isuct.ru

Радикально-цепные процессы окисления играют основную роль при порче жиров, масел и других жиросодержащих продуктов. Они обусловливают ухудшение органолептических свойств жиросодержащих продуктов, снижение их пищевой и биологической ценности, разрушение жирорастворимых витаминов, уменьшение остатков полиненасыщенных жирных кислот в триглицеридах. Поэтому задача повышения сроков хранения жиров и жиросодержащих продуктов при максимальном сохранении их качества является в настоящее время весьма актуальной. Для торможения окислительных процессов возможно использование различных синтетических и природных антиоксидантов. Синтетические антиоксиданты имеют высокую стоимость и довольно токсичны. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется поиску натуральных добавок, содержащих природные антиоксиданты. Применение экстрактов растительного сырья в этом плане имеет большие потенциальные возможности [1].

В работе изучено влияние спиртового экстракта листьев калины на процесс окисления рафинированного подсолнечного масла. Экстракт вносили в пробы масла в количестве от 0,5 до 5%. Окисление масла проводили ускоренным способом путем выдерживания в термостате в открытом стакане при 100 °С при перемешивании. Через 1 и 2 ч в пробах масла определяли перекисное число (ПЧ) йодометрическим методом [2]. Контрольным образцом служила проба масла без добавки. Эффективность действия добавки оценивали по кинетике изменения ПЧ и темпу роста их значений (табл. 1).

Влияние экстракта листьев калины на процесс окисления масла

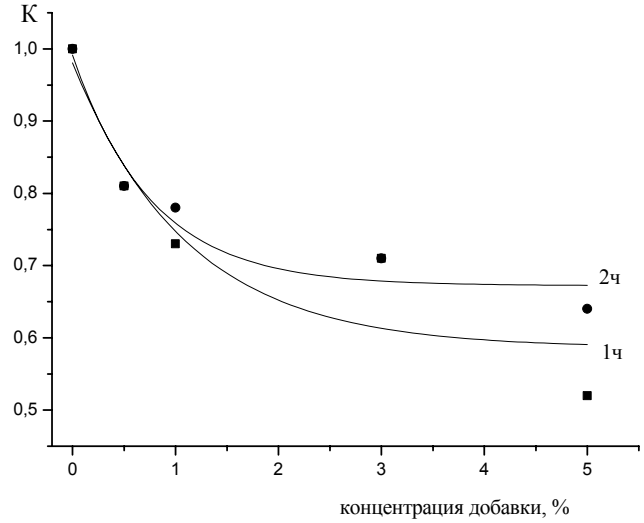
Концентрация добавки, %	ПЧ масла при продолжительности окисления, ч	
	1	2
0	11,52	14,95
0,5	10,50	13,22
1	10,05	12,95
3	9,94	12,35
5	8,85	11,76

Результаты исследования показали, что спиртовой экстракт листьев калины проявляет стабилизирующие свойства в процессе окисления подсолнечного масла. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице. На основании экспериментальных результатов рассчитана степень понижения скорости окисления подсолнечного масла по формуле

$$K = (ПЧ_\tau - ПЧ_0) / ПЧ_\tau^\circ,$$

где $ПЧ_\tau$ – перекисное число образца при времени τ; $ПЧ_0$ – перекисное число исходного масла, $ПЧ_0$ = 6,02; $ПЧ_\tau^\circ$ – перекисное число образца без добавки при времени τ.

Полученные зависимости представлены на рисунке.



Зависимость степени понижения накопления гидропероксидов от концентрации добавки экстракта

Таким образом, показано, что спиртовой экстракт листьев калины является эффективным стабилизатором процесса окисления подсолнечного масла и может использоваться для стабилизации жиров при их хранении и производстве продуктов питания.

Список литературы

1. Удалова Л.П. Разработка добавок, обладающих антиокислительными свойствами, на основе местного лекарственно-технического сырья // Сборник материалов Международной научно-практической конференции, Челябинск, 14–15 апр., 2004. Т. 3. Челябинск, 2004. С. 213–214.
2. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Мартовщук Е.В. и др. Лабораторный практикум по химии жиров / Под ред. Н.С. Арутюняна и Е.П. Корненой. 2-е изд., перераб. и доп. СПб, 2004. 264 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭСТРАГЕННОГО ПРЕПАРАТА КУФЭСТРОЛ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *FERULA KUHISTANICA* ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ КУР-НЕСУШЕК

М.А. Маматханова, Р.М. Халилов, Л.Д. Котенко, Х.С. Ахмедходжаева, А.У. Маматханов

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Республика Узбекистан) E-mail: munir_05@mail.ru

Промышленное ведение птицеводства базируется в основном на использовании полнорационных комбикормов и нормировании питательных веществ при сухом типе кормления.

При выращивании сельскохозяйственной птицы, включающем введение в кормовую смесь биостимулятора и ежедневное кормление птицы полученной смесью, в качестве биостимуляторов используют эстрогенные препараты. Большую часть этих препаратов составляют синтетические, недостаток которых заключается в том, что они при использовании длительное время экологически небезопасны, а также проявляют узкую биологическую направленность (анаболическое действие). Синтетические эстрогены вызывают генетические нарушения, канцерогенность, бесплодие у потомства, а также накапливаются в мясе и яйцах кур, получавших эти препараты. Синтетические эстрогены не разрушаются при термической обработке. Кроме того, длительное использование в пище мяса птиц, получавших синтетические эстрогены (диэтилсильбестрол, синэстрол и др.), вызывают патологические нарушения у потребителей (феминизация). Природные эстрогены этими свойствами не обладают.

Наиболее безопасным в практике птицеводства является использование растительных соединений (паноферол, кумэстрол, пратол), которые проявляют эстрогенные свойства и повышают яйценоскость птиц [1–3]. Фитоэстрогены увеличивают синтез белков в организме, проявляют высокую активность и разрушаются в процессе кулинарии. Основные действующие вещества этих препаратов более близки к организму травоядных животных, чем синтетические препараты.

Эти данные послужили причиной создания препаратов эстрогенного действия растительного происхождения.

Исследованы возможности применения нового в кормопроизводстве дикорастущего растения *Ferula kuhistanica* (ферула кухистанская) для кормления кур-несушек, для чего из надземной части ферулы кухистанской выделили препарат куфэстрол, проявляющий эстрогенное действие.

Куфэстрол представляет собой смесь сложных эфиров ароматических кислот с сесквитерпеновым спиртом и микрокристаллической целлюлозы, предназначенный для применения в качестве биостимулятора в птицеводстве. Основными действующими веществами являются ферутинин и тенуферидин. Препарат мало токсичен, обладает эстрогенным действием и по активности не уступает известным синтетическим гормональным препаратам. Исследования, проведенные в условиях птицеводческого предприятия, показали положительное влияние на скороспелость и яйценоскость молодок кур. В семимесячном возрасте куры достигают интенсивности яйцекладки, увеличивают выход яйцемассы, экономят затраты кормов. При выращивании кур-несушек яйценоскость увеличена на 18,8%, выход яичной массы на 1 несушку увеличен на 18,7%, и экономия корма при получении 10 яиц составила 17,9%.

С этой целью была разработана технология получения субстанции куфэстрола. 2 кг измельченной воздушно-сухой надземной части ферулы кухистанской загружали в экстрактор и заливали 10 л 96%-ного спирта. Экстракцию повторяли еще 4 раза, заливая по 6 л спирта, настаивая по 6–8 ч. Спиртовый экстракт упаривали до 1 л, разбавляли водой до 2 л и экстрагировали эфиром по 500 мл 2 раза. Эфирное извлечение промывали 5%-ным раствором поташа 5 раз по 500 мл с целью удаления свободных органических кислот. Из очищенного эфирного раствора сложные эфиры ароматических кислот экстрагировали 1%-ным раствором NaOH 5 раз по 500 мл, щелочное извлечение подкисляли 10%-ным раствором H_2SO_4 до pH 4–5. Сложные эфиры извлекали эфиром (500 мл), сгущали. Густую смесь сложных эфиров смешивали с 40 г МКЦ (микрокристаллическая целюлоза) и сушили. При этом выход субстанции куфэстрола составил 60 г с содержанием сложных эфиров 21,7%. Выход суммы сложных эфиров 1% от массы сырья.

Полученная субстанция куфэстрола представляет собой порошок от зеленого до темно-зеленого цвета. Запах слабый, своеобразный.

Список литературы

1. А.С. 948365 (СССР). Способ получения панаферола – смеси ферутинина, ферутина и теферина / Рыбина Е.В., Курмуков А.Г. Решатова Т.А. и др. Опубл. В БИ. 1982. № 29.
2. www.doctor-m.ru.
3. Патент Р.Ф. № 1790382, кл. А23 К1/16. 1993. Способ выращивания сельскохозяйственной птиц / Рафиков Р.А. Маматханов А.У., Тураходжаев М.Т. и др.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ЭНДЕМИЧНОГО ВИДА ТУРЦИИ *CYCLAMEN TROCHOPTERANTHUM* O. SCHWARZ

Р. М. Мамедов[1], А. Макасчы (Афаджан)[2], Т. Гюндоган[3]

[1]Кафедра биологии университета Памуккале, Кыныклы, Денизли, 20100 (Турция)
E-mail: rmammad@yahoo.com

[2]Кафедра химии университета Текирдага, Текирдаг (Турция)

[3]Кафедра биологии университета Муглы (Турция)

Введение. Последнее время серьезное внимание уделяется так называемому «оксидативному стрессу» – окислительному повреждению биологических молекул, который генерируется в основном свободными радикалами. Такие заболевания, как рак, атеросклероз, болезнь Паркинсона, ряд воспалительных заболеваний, катаракта, сердечно-сосудистые заболевания и процессы старения все чаще ассоциируют с последствиями свободнорадикального окисления [1–3].

Луковицы, корневища и клубнелуковицы растительной группы геофитов тоже являются источником биологических активных веществ (БАВ). Среди родов геофитов цикламен (*Cyclamen* L.), с точки зрения богатства БАВ, занимает особое место. У этих биологически активных веществ имеются антиокислитетьные особенности. Род Цикламен (*Cyclamen* L.) насчитывает до 20 видов растений семейства первоцветных (*Primulaceae*). В Турции 10 видов, из них 4 эндемичных. Цикламены – травянистые многолетние растения с клубневидно утолщенным корнем. Некоторые виды цветут в зимние месяцы, другие – весной [4].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Cyclamen trochopteranthum O. Schwarz эндемичный вид, в Турции совсем не изучен, кроме таксономических особенностей. Поэтому мы изучили антиокислительные особенности этого вида. Этот вид включен в следующую систематическую категорию [5]: семейство *Primulaceae*, род *Cyclamen* L. (цикламен), вид *Cyclamen trochopteranthum* O.Schwarz.

Материалы (листья и клубни) были собраны на территории поселка Дальяна (Mugla, Турция) и села Чукур кой (Деизли, Турция) на опушках лесов *Pinus nigra* и *P. brutica* (700–1150 м над уровнем моря) в марте-апреле 2006–2008 гг. Высушенные на воздухе листья и клубни стали основой прекрасного порошка. Антиокислительные исследования сделаны в лаборатории биохимии университета Мугла (Турция).

Приготовление экстрактов. Экстракты выделены из листьев и клубней *Cyclamen trochopteranthum* O. Schwarz. Поэтому материал (листья и клубни) разрезан на мелкие куски и высушен на воздухе. 10 г клубней и листьев были извлечены с двумя различными растворителями (петролейный эфир и ацетон). Пудру из К-СТ [К-СТ – корни (клубни) *C. trochopteranthum* O. Schwarz] и Л-СТ (Л-СТ – листья *C. trochopteranthum* O. Schwarz) растворили в петролейном эфире и в ацетоне, и был получен экстракт. Из каждой пудры по 10 г смешивали со 100 мл петролейного эфира или ацетона. Эту смесь нагревали 24 ч на водяной бане при температуре 55 ºС. Экстракты были отфильтрованы, и органические растворители удалены в вакууме ротационным испарителем (Heidolph Laborota 4010, Германия) [6].

Выход различных экстрактов от Л-СТ и К-СТ приведен в таблице 1. Для листьев (1,85%) и клубней (0,75%) самый высокий выход был получен с ацетоном.

Определение полных фенологических составов. Концентрации фенологических составов во всех экстрактах *C. trochopteranthum* O. Schwarz были определены с реактивом Folin–Ciocalteu (FCR) согласно методу Slinkard и Singleton [7]. На 1 мл раствора экстракта добавлен 46 мл дистиллированной воды и 1 мл реактива FCR, и они были полностью смешаны. После 3 мин в смесь было добавлено 3 мл карбоната натрия (2%), и массу периодически встряхивали в течение 2 ч. Спектральная поглощательная способность исчислялось в 760 нм. Концентрации фенологических составов были рассчитаны по следующему уравнению, которое было получено от стандарта графика пирокатехола. Спектральная поглошательная способность = 0,002248 пирокатехол (мкг) + $0{,}0024 \cdot R^2$ / 0,999.

При антиокислительном исследовании важно определить эффект полного фенолического состава экстракта различных частей *C. trochopteranthum* O.Schwarz. Фенолический состав экстрактов К-СТ и Л-СТ в петролейном эфире и ацетоне (1 мг) представлен на таблице 2. Количество полных фенолических составов экстракта Л–СТ в петролейном эфире больше (42,34), чем в ацетоне (21,56) (табл. 2).

Таблица 1. Выход экстрактов Л–СТ и К–СТ в различных растворителях

Растворитель	Выход, %	
	Л–СТ	К–СТ
Петролейный эфир	1,48	0,29
Ацетон	1,85	0,75

Таблица 2. Фенолический состав (*PE**) экстрактов К–СТ и Л–СТ в различных растворителях

Растворитель	мкг *PE**/мл	
	Л–СТ	К–СТ
Петролейный эфир	42,34 ± 0,87	19,42 ± 1,35
Ацетон	21,56 ± 0,46	14,03 ± 0,22

* Эквивалент пирокатехола

Определение антиокислительной деятельности. Антиокислительная активность извлечений от различных частей (К–СТ и Л–СТ) были определены тиоцианитным методом [8]. На 1 мл БАД К-СТ и Л-СТ добавлено 2,5 мл эмульсии линолевой кислоты [включая: линолевую кислоту на 155 мкл, 175 мкл полиоксиэтиленсорбат монолаурата, буфера фосфат калия (0,04 М, pH 7,0)], смешано с 1,5 мл буфера фосфата калия (0,04 М, pH 7,0). Смесь (5 мл) выдерживалась при температуре 37 ºС в течение 110 ч в темноте. К 0,1 мл этого раствора добавлен этанол (4,7 мл, 75%), хлорид железа (0,1 мл, 3,5%) и тиоцианид аммония (0,1 мл, 30%). После этого смесь взбалтывали в течение 3 мин. Потом была измерена спектральная поглощательная способность в 500 нм. Антиоксилительная активность рассчитана (табл. 3) по следующему уравнению:

$$AA = [1 - (A_0 - A_t / A_0^{o} - A_t^{o}) \times 100$$

Определение уменьшения силы радикалов. Уменьшение силы радикалов в экстрактах определено методом Ояизу [9]. Выбраны в различных пропорциях (0,2–1 мг на 1 мл метанола) экстракты К–СТ и Л-СТ, добавлен 4 мл 0,004%-ного метанольного раствора DPPH. Образцы выдерживались в течение 30 мин в темноте при комнатной температуре. По уменьшению поглощения при 517 нм рассчитана способность очищения радикала DPPH (табл. 4) по уравнению:

$$\text{DPPH (\%)} = 100 - [(A^1 / A^{\circ}) \times 100],$$

где A° – спектральная поглощательная способность контроля; A^1 – спектральная поглощательная способность образца СТ [6].

Выводы. 1) В приготовлении экстракта с разными растворителями из листьев (1,85) и клубней (0,75%) самый высокий выход был получен с ацетоном. Результаты показывают, что листья дают высокий выход, в отличие от корней. 2) Количество полных фенолических составов экстракта Л-СТ в петролейном эфире был больше (42,34), чем в ацетоне (21,56). 3). Экстракты корней и листьев СТ обладают высокой антиокислительной активностью и могут быть легко доступным источником естественного антиокислителя. 4) Устойчивый радикал DPPH можно использоваться в оценке радикальной очистительной деятельности экстракта СТ.

Таблица 3. Показатели антиокислительной активности экстрактов К–СТ и Л–СТ

Растворитель	мкг *PE**/мл	
	Л–СТ	К–СТ
Петролейный эфир	87, 32 ± 0,55	71,40 ± 0,14
Ацетон	51,39 ± 0,44	48,16 ± 0,22

* Эквивалент пирокатехола

Таблица 4. Определение уменьшения силы радикалов с методом DPPH

Растворитель	мкг *PE**/мл	
	Л–СТ	К–СТ
Петролейный эфир	48,63 ± 0,55	52,69 ± 0,24
Ацетон	51,71 ± 0,44	82,42 ± 0,22

Список литературы

1. Olinski R., Gackowski D., Foksinski M., Rozalski R., Roszkowski K., Jaruga P. Oxidative DNA damage: assessment of the role in carcinogenesis, atherosclerosis, and acquired immunodeficiency syndrome. Free Radic. // Biol. Med. 2002. V. 33 (2). P. 192–200.
2. Athar M. Oxidative stress and experimental carcinogenesis // Indian J. Exp. Biol. 2002. V. 40 (6). P. 656–667.
3. Bandyopadhyay D, Chattopadhyay A, Ghosh G, Datta AG. Oxidative stress-induced ischemic heart disease: protection by antioxidants // Curr. Med. Chem. 2004. V. 11 (3). P. 369–387.
4. Seçmen Ö., Gemici Y., Görk G., Bekat L., Leblebici E. Tohumlu Bitkiler Sistematiği. Ege Üniversitesi Fen Fak. Kitapları seri 1998. №116. İzmir.
5. Davis P.H. Flora of Turkey and The East Aegeon Islands, 6, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, 1978.
6. Duha P.D., Yeh D-B., Yen G-C. Extraction and identification of an antioxidative component from peanut hulls // Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS), 1992. V. 69, P. 814–818.
7. Silinkard K., Singleton V.L. Total phenol analyses: Automation and comparison with manual methods // American Journal of Enology and Viticulture, 1977. V. 28(1). P. 49–55.
8. Matsuzaki H., Tamatani M., Mitsuda N., Namikawa K., Kiyama H., Miyake S., Tohyama M. Activation of Akt Kinase Inhibits Apoptosis and Changes in Bcl-2 and Bax Expression Induced by Nitric Oxide in Primary Hippocampal Neurons // Journal of Neurochemistry. 1996. V. 73(5). P. 2037.
9. Oyaizu. Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine // Japanese Journal of Nutrition, 1986. V. 44. P. 307–315.

К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА КАЧЕСТВО СЫРЬЯ ЭХИНАЦЕИ ПУРПУРНОЙ

Е.Ю. Бабаева, В.Б. Загуменников, В.Ф. Волобуева

Российский университет дружбы народов, Всероссийский институт лекарственных и ароматических растений, Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, Москва (Россия) E-mail: babaevaelena@mail.ru

Растения традиционно являются ценными и во многих случаях единственными источниками сырья для получения лекарственных форм с высокой терапевтической активностью и широким спектром действия. Борьба с иммунодефицитами приобретает особую актуальность в связи с резко возросшим физическим, химическим и медикаментозным загрязнением окружающей среды. В этих условиях, существенно ослабляющих иммунную систему, проблема разработки новых иммуностимуляторов является приоритетной в иммунофармакологии. Среди растительных иммуностимулирующих средств большое значение имеют препараты из сырья эхинацеи пурпурной – многолетнего травянистого растения семейства астровых. Для экономически эффективного промышленного производства лекарственных форм требуется сырье с высоким содержанием биологически активных соединений. Одним из возможных путей повышения содержания биологически активных веществ в сырье эхинацеи пурпурной является некорневая обработка растений растворами микроэлементов.

Предыдущими опытами установлено, что применение комплексного удобрения «Кемира – Свекловичное 6», содержащего комплекс макро- и микроэлементов, из расчета $N_{80}P_{60}K_{90}$ в качестве основного удобрения оптимально для изучаемой культуры. Корневая подкормка проводилась осенью и весной в половинной дозе.

Однако в это удобрение не включен кобальт. С помощью ручного опрыскивания в фазу розетки проведена некорневая подкормка 2% раствором мочевины; в фазу бутонизации – 0,05 и 0,1% растворами $CoSO_4$ по схеме опыта. Сырьем у эхинацеи пурпурной является трава – цветущая облиственная часть побега. Учетная площадь делянки – 5,7 м^2, повторность опыта шестикратная.

Как показали наши исследования, урожай травы эхинацеи пурпурной в значительной степени определяется условиями минерального питания (табл. 1). В июле 2007 г. сложились неблагоприятные погодные условия, что привело к снижению урожая в целом по сравнению с 2006 г. Существенное влияние на урожай травы эхинацеи пурпурной оказала некорневая подкормка растений 2% раствором мочевины в фазу розетки. В данном варианте он был выше по сравнению с контролем соответственно на 44,4% в 2006 г. и 16,7% в 2007 г. Обработка растений растворами $CoSO_4$ также оказала положительное влияние на урожай независимо от их концентрации. Превышение к контролю составило в 2006 г. в среднем 36,1%, а в 2007 г. – 47,7%. Наибольшее влияние на данный показатель в оба года проведения опыта оказало сочетание некорневых подкормок растений 2% раствором мочевины в фазу розетки и 0,1% раствором $CoSO_4$ в фазу бутонизации. Изучение структуры урожая показало, что наибольшее долевое участие в урожае приходится на листья и стебли, в меньшей степени – на соцветия.

По годам на долю стеблей по всем вариантам в среднем приходилось соответственно 43,8 и 38,6%, на листья – 41,0 и 42,4% а на соцветия – 15,3 и 19,0%. Обработка растений растворами $CoSO_4$ в большей степени приводила к увеличению массы листьев. Для многолетней культуры, которой является эхинацея пурпурная, важнейшую проблему представляет сохранение высокого уровня урожая в течение нескольких лет. На основании проведенных исследований можно сказать, что наилучшим вариантом является комплексная подкормка мочевиной в фазу розетки и кобальтом в фазу бутонизации.

Таблица 1. Урожай травы эхинацеи пурпурной (3–4 г.в.) и его структура при некорневых подкормках растворами мочевины и кобальта, кг/делянка

Вариант	Урожай травы	Масса стеблей	Масса листьев	Масса соцветий
1. $N_{80}P_{60}K_{90}$-фон	1,7/1,2	0,8/0,5	0,7/0,4	0,2/0,3
2. Фон + H_2O	1,8/1,0	0,9/0,4	0,7/0,4	0,3/0,2
3. Фон + 2% $CO(NH_2)_2$	2,6/1,4	1,3/0,5	0,9/0,6	0,4/0,3
4. Фон + 0,05% $CoSO_4$	2,2/1,3	0,9/0,5	1,0/0,6	0,3/0,2
5. Фон + 0,1% $CoSO_4$	2,3/1,4	0,9/0,5	1,0/0,7	0,4/0,2
6. Фон + 2% $CO(NH_2)_2$ + 0,05% $CoSO_4$	2,5/1,8	1,0/0,7	1,1/0,8	0,4/0,3
7. Фон + 2% $CO(NH_2)_2$ + 0,1% $CoSO_4$	2,8/2,0	1,1/0,8	1,1/0,8	0,6/0,4
$НСР^{A}_{0.5}$	0,3/0,2			
$НСР^{B/AB}_{0.5}$	0,2/0,2			

Числитель – опыт 2006 г., знаменатель – 2007 г. Фактор А – влияние мочевины, фактор В – влияние кобальта, фактор АВ – взаимодействие факторов А и В.

Производные оксикоричных кислот (ПОКК) играют важную роль в действии препаратов эхинацеи на организм человека. Содержанием этих биологически активных веществ обусловлены иммуностимулирующие, антибактериальные, противогрибковые, антиоксидантные свойства лекарственных средств на основе сырья эхинацеи пурпурной. В связи с этим представляет большой интерес изучение содержания суммы ПОКК в сырье данной культуры в зависимости от условий минерального питания. Необходимо отметить, что содержание биологически активных соединений зависело как от концентрации применяемых растворов $CoSO_4$, так и наличия или отсутствия совместной обработки 2% раствором мочевины (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что некорневые подкормки растений растворами мочевины и $CoSO_4$ повышали качество сырья эхинацеи пурпурной. Максимальной концентрацией биологически активных веществ в траве эхинацеи пурпурной характеризовался вариант, где применялась совместная обработка растений 2% раствором мочевины и 0,1% раствором кобальта. При этом увеличение содержания суммы ПОКК наблюдалось по годам исследований в среднем в 1,3–1,4 раза по сравнению с контролем. Что касается изменения качества лекарственного сырья эхинацеи в зависимости от некорневых обработок растворами $CoSO_4$ в фазу бутонизации, то независимо от концентрации растворов достоверно повышалось содержание действующих веществ в 2006 г. в 1,3, а в 2007 г. – в 1,2 раза.

В производственных условиях важным показателем эффективности применения различных агроприемов повышения урожая и качества сырья является общий сбор биологически активных веществ с единицы площади. Во всех опытных вариантах общий сбор производных оксикоричных кислот был выше, чем в контроле. Обработка растений 2% раствором мочевины увеличила сбор действующих веществ с делянки в 2006 г. в 2 раза, а в 2007 г. в 1,9 раза. Независимо от года вегетации максимальный сбор суммы ПОКК зафиксирован при обработке растений 2% раствором мочевины в фазу розетки совместно с 0,1% раствором $CoSO_4$ в фазу начала бутонизации – 2,3 раза в 2006 г., и в 2,5 раза в 2007 г. по отношению к контролю. Следует отметить, что показатели сбора биологически активных веществ в равной степени определялись как урожаем, так и содержанием суммы ПОКК в траве эхинацеи пурпурной. Сырье такого качества характеризуется более высоким выходом сухого экстракта, представляющего основу препарата «Эстифан». По расчетам, содержание микроэлементов в препарате не будет превышать суточную потребность организма человека.

Таблица 2. Содержание суммы ПОКК при некорневых подкормках эхинацеи пурпурной 3–4 г.в. растворами соединений мочевины и кобальта

Вариант опыта	2006 г.		2007 г.	
	% на абсолютно сухую массу	Содержание ПОКК, г/делянка	% на абсолютно сухую массу	Содержание ПОКК, г/делянка
1. $N_{80}P_{60}K_{90}$-фон	2,38	40,7	2,34	28,8
2. Фон + H_2O	2,43	43,7	2,41	24,1
3. Фон + $CO(NH_2)_2$ 2%	3,37	87,6	3,26	45,6
4. Фон + $CoSO_4$ 0,05%	3,10	68,7	2,90	37,7
5. Фон +$CoSO_4$ 0,1%	3,05	70,2	2,84	39,7
6. Фон + $CO(NH_2)_2$ 2% + $CoSO_4$ 0,05%	3,30	82,5	3,22	58,0
7. Фон + $CO(NH_2)_2$ 2% + $CoSO_4$ 0,1%	3,81	99,1	3,34	60,1
$НСР^{A}_{0.5}$	0,14	8,4	0,1	5,1
$НСР^{B/AB}_{0.5}$	0,3	4,2	0,1	5,6

Фактор А – влияние мочевины, фактор В – влияние кобальта, фактор АВ – взаимодействие факторов А и В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ТРАВЫ РЕПЕШКА ВОЛОСИСТОГО

В.В. Дудко, Т.Г. Хоружая, В.Ю. Бабиков, О.Н. Середа

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)

Все виды рода репешок – многолетние травянистые растения, распространенные в Европе, Азии, в том числе и на территории Сибири. В окрестностях Томска произрастает репейничек волосистый, который и явился объектом исследования.

Химический состав растений представлен различными группами биологически активных веществ: это флавоноиды, в том числе катехины, фенилкарбоновые кислоты, тритерпеноиды, кумарины, дубильные вещества, жирные и ароматические кислоты, полисахариды, моносахара и др.

Репейнички широко применяются в народной медицине, а в Германии, Франции и Болгарии являются официнальным сырьём, в последние годы рекомендуются в России в качестве биологически активных добавок к пище.

Основное назначение – это лечение заболеваний печени и желчного пузыря: гепатит, желтуха, камни желчного пузыря и другие показания.

Из прочих видов активности следует отметить тонизирующее, противоглистное, кровоостанавливающее, противовоспалительное, диуретическое, противоопухолевое.

Целью исследования явилось определение оптимальных условий извлечения флавоноидов из травы репешка волосистого. Наличие этой группы веществ связано с использованием растения при заболеваниях печени.

Количественное определение флавоноидов проводили методом дифференциальной спектрофотомерии, который основан на реакции комплексообразования с раствором алюминия хлорида. В расчетах был использован удельный показатель поглощения $E^{1\%}_{1см} = 145$ нм, установленный для лютеолин-7- глюкозида (циннаризида) при оптической длине волны 396±2 нм. Результаты исследований представлены как среднее из трех определений.

При выборе экстрагента использовались концентрации этанольно-водных смесей 40, 70 и 90%. Для этого точная масса травы, измельченной до 2–3 мм, заливается соответствующим экстрагентом в соотношении 1 : 30 и нагревается на водяной бане в течение 30 мин. После фильтрования определяется количество флавоноидов. Наибольшее количество флавоноидов извлекается 70% этанолом (1,29%), далее 40% этанолом (1,14%), наименьшая извлекающая способность характерна для 90% спирта (1,05%).

Следующим показателем, влияющим на выход исследуемой группы веществ, является степень измельченности сырья, были исследованы фракции со степенью измельчения 0,5–1, 2–3 и 5–7 мм.

При проведении исследования использовалась та же методика, что и при выборе оптимального экстрагента, с той лишь разницей, что в качестве экстрагента применялся 70% этанол, а степень измельченности сырья варьирует в указанных приделах. Наиболее полное извлечение наблюдается при измельченности сырья 2–3 мм (1,33%), несколько ниже у фракции 5–7 мм (1,19%), и самый низкий выход со степенью измельченности 0,5–1 мм (1,04%).

При определении оптимального соотношения сырья и экстрагента был использован 70% этанол, степень измельчения сырья соответствует 2–3 мм, соотношение сырья и экстрагента 1 : 10, 1 : 30, 1 : 50. Больше флавоноидов извлекается при соотношении сырье – экстрагент до 1 : 50, что также ведет к снижению флавоноидов 1,05%.

Для выяснения оптимального времени, экстрагирование проводилось в течение 15, 30 и 45 мин, при этом больше исследуемых веществ извлекается за 30 мин (1,06%), за 15 мин (1,01%) и ещё меньше за 45 мин (0,81%).

Для определения более точных условий экстрагирования проведена двукратная экстракция сырья также в течение 15, 30 и 45 мин. При этом было установлено, что достаточно проводить двукратную экстракцию сырья по 30 мин, при этом содержание флавоноидов увеличивается незначительно – до 1,10%; в остальных случаях увеличение также незначительное: 15 мин – 1,07% и 45 мин – 0,87%.

Таким образом установлено, что оптимальной степенью измельченности травы репешка волосистого является размер частиц 2–3 мм, экстрагирование следует проводить 70% этанолом при соотношении сырья и экстрагента 1 : 30, достаточно проводить двукратную экстракцию по 30 мин.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ИЗ ЦВЕТКОВ КАЛЕНДУЛЫ И ЕЕ СТАНДАРТИЗАЦИЯ

А.А. Блинникова, Т.В. Хоружая, Т.А. Смакотина

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск (Россия)
E-mail: krasnov.37@mail.ru

В последние годы предложен оригинальный метод комплексной переработки растительного сырья, позволяющий получать за один цикл гидрофильную и липофильную фракции биологически активных веществ (БАВ) при их минимальной деградации в процессе получения – метод двухфазной системы экстрагирования [1].

В медицинской практике находит широкое применение настойка календулы, однако она содержит небольшие количества основных БАВ (флавоноидов и каротиноидов), которыми обусловлены лечебные свойства лекарственного сырья. Поэтому целью настоящего исследования явилась разработка рационального способа экстракции для увеличения выхода указанных групп БАВ. В качестве экстрагента использовали смесь воды очищенной, спирта этилового и растительного масла в различных пропорциях.

В работе использованы цветки однолетнего травянистого растения ноготков лекарственных (календулы лекарственной) − *Flores Calendulae*, собранные в фазе цветения в июле-августе 2007–2008 гг. в окрестностях села Межениновка Томской обл. По внешним признакам и числовым показателям растительное сырье (высушенные цветочные корзинки) соответствовало требованиям ГФ [2].

Нами изучено влияние ряда технологических факторов на выход БАВ: характер экстрагента и соотношение сырья к экстрагенту, продолжительность, температура и кратность экстракции. Об оптимальном подборе параметров судили по количественному содержанию флавоноидов и каротиноидов в полученных сериях экстрактов. Для ряда серий экстрактов были разработаны параметры стандартизации.

При установлении подлинности полученных экстрактов из цветков календулы использовали спектрофотометрический метод в УФ- и видимой областях. Электронный спектр спиртового раствора экстракта в области от 200 до 700 нм имеет два максимума поглощения при 266±2 и 329±2 нм, минимум при 280±2 нм, плечо от 260 до 265 нм. Учитывая наличие в цветках *Calendulae officinalis* L. каротиноидов, флавоноидов, тритерпеновых сапонинов, полисахаридов, карбоновых кислот и других БАВ [3], идентификацию проводили, используя хроматографию в тонком слое сорбента (ТСХ) на пластинках «Сорбфил – ПТСХ-П-А», при этом нами были апробированы семь разнообразных систем растворителей. Найдено, что наилучшие результаты получаются в следующих двух системах: хлороформ – этанол 19 : 1 и бутанол – уксусная кислота – вода (БУВ) 20 : 1 : 4.

Детектирование хроматограмм осуществляли путем просматривания в фильтрованном УФ-свете при длине волны 254 нм. Вещества обнаруживали 2% этанольным раствором алюминия хлорида с целью идентификации флавоноидов, 25% этанольным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты (тритерпеновые сапонины) и 10% раствором фосфорно-молибденовой кислоты для установления подлинности каротиноидов. На хроматограммах был обнаружен ряд пятен веществ, одно из которых идентифицировано с рутином (R_f 0,48±0,01), другое пятно соответствовало β-каротину с R_f 0,79 ± 0,01. Кроме того, выявлено два вещества с R_f 0,21±0,01 и 0,15±0,01, соответствующие сапонинам. При анализе полученных хроматограмм для флавоноидов, сапонинов и каротиноидов величины R_f были определены как средние из 5 измерений.

Количественное содержание флавоноидов в полученных экстрактах определяли методом дифференциальной спектрофотометрии по реакции образования комплекса с алюминия хлоридом в кислой среде при длине волны 410 нм. По результатам исследования оптимальное содержание флавоноидов в экстракте в пересчете на рутин составляет 0,194±0,004% , что значительно превышает количественное содержание данной группы БАВ в настойке календулы лекарственной.

Подобранные оптимальные технологические условия получения экстракта из цветков календулы лекарственной методом двухфазной системы экстрагентов позволяют получить за один технологический цикл извлечение, содержащее флавоноиды в пересчете на рутин в количестве около 0,2%, каротиноиды – не менее 10 мг%, а также сапонины и хлорофилл, что значительно превышает количество указанных БАВ в настойке календулы на 70% этаноле

Список литературы

1. Иванова С.А., Вайнштейн В.А., Каухова И.Е. // Химико-фарм. журнал. 2003. Т. 37, № 8. С. 30–33.
2. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. Вып. 2. М., 1990. С. 237–238.
3. Коновалова О.А., Рыбалко К.С. // Растительные ресурсы. 1990. Т. 26. №3. С. 448–460.
4. ФСП № 42-0252165001 ООО «РОСБИО», Настойка календулы.

КЛЕТОЧНАЯ КУЛЬТУРА ИЗ МААКИИ АМУРСКОЙ – НОВЫЙ ИСТОЧНИК ИЗОФЛАВОНОИДОВ*

Е.В. Григорук

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: priveticee@mail.ru

Введение. Маакия амурская (*Maackia amurensis* Rupr et Maxim.) – уникальное лекарственное растение сем. бобовых (*Fabaceae*) флоры российского Дальнего Востока. Этот вид является реликтом третичной флоры. Ранее сотрудниками ТИБОХ ДВО РАН было найдено, что основными компонентами спиртового экстракта ядровой древесины маакии являются полифенольные соединения: стильбены, изофлавоны и птерокарпаны. На основе полифенольного комплекса (ПФК) *M. amurensis* создан гепатопротекторный препарат максар, который по активности превосходит известные гепатопротекторы легалон, силибор и др. [1].

Альтернативным методом получения биологически активных соединений является создание культуры клеток растений. Развитие методов культивирования клеток позволяет решить проблему сохранения в природе редких видов растений. Кроме того, препараты, полученные биотехнологическим путем, не уступают по эффективности традиционным, что доказано рядом фармакологических экспериментов. В БПИ ДВО РАН из про-

* *Работа поддержана грантами РФФИ и ДВО РАН.*

ростков семян *M. amurensis* впервые была получена клеточная культура, ПФК которой также обладал гепатопротекторной активностью [2]. Данная работа была выполнена с целью изучения химического состава ПФК клеточной культуры *M. amurensis*.

Материалы и методы. Семена *M. amurensis* были собраны в южных областях Приморского края. Растение и семена идентифицированы в отделе ботаники БПИ ДВО РАН. Из семян *M. amurensis* была получена культура клеток А-18 [3]. Препаративное разделение спиртового экстракта клеточной культуры осуществлено на сорбентах с обращенной фазой в системе спирт–вода, содержащей 0,05% муравьиной кислоты. Для анализа хроматографических фракций и препаративного выделения индивидуальных соединений использовали ВЭЖХ (хроматограф Agilent Technologies серия 1100). Структуры всех выделенных соединений были установлены на основании данных спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии, а также сравнением их физико-химических характеристик с литературными данными [3]. Для ферментативного гидролиза глюкозидов изофлавонов и их фракций использован высокоочищенный препарат фермента, представляющий собой β-*D*-глюкозидазу (глюкогидролаза ЕС 3.2.1.21) из морского моллюска *Littorina kurila* [4]. Препарат фермента был любезно предоставлен сотрудниками лаборатории химии ферментов ТИБОХ ДВО РАН. К 1 ммоль субстрата добавляли 1 мл фермента (0,538 ед. активности) и инкубировали в течение 15, 30, 45, 60, 120 и 240 мин. Реакции останавливали быстрой заморозкой, а растворитель удаляли под вакуумом при пониженной температуре. Остаток после лиофилизации анализировали методом ВЭЖХ (рис. 1).

Результаты. В результате проведенных исследований установлено, что каллусы *M. amurensis* способны синтезировать значительные количества изофлавоноидов, максимальное содержание которых составляет 1,8% на сухую массу каллусов. В клеточной культуре было идентифицировано 20 изофлавоноидов: изофлавоны (**9, 10, 12, 13, 14, 15**); их моно-, ди-β-*D*-глюкопиранозиды (**1**–**6**, **8**) и малонил-β-*D*-глюкопиранозиды (**7**, **11**); птерокарпаны (**19**, **20**) и их малонил-β-*D*-глюкопиранозиды (**17**, **18**) и новый птерокарпан **16**. Его структура была установлена как *6′*-О-малонил-3-О-β-*D*-глюкопиранозил-6,6а-дегидромаакиаин [3] (рис. 2). Кроме изофлавоноидов (**1**–**20**), из клеточной культуры *M. amurensis* были выделены еще 2 полифенольных соединения: розмариновая кислота (**21**) и этиловый эфир розмариновой кислоты (**22**), структуры которых установлены методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Согласно литературным данным, розмариновая кислота биосинтезируется исключительно растениями сем. *Boraginaceae* и *Labiata*. Выделение розмариновой кислоты (**21**) из клеточной культуры *M. amurensis* является первым примером её обнаружения в сем. *Fabaceae*. Известно, что общим биогенетическим предшественником оксинеолигнанов и изофлавонов является коричная кислота, из которой, в случае фенилпропаноидного пути биосинтеза, под действием халконсинтетазы, через образование промежуточного продукта изоликвиритигенина, биосинтезируются изофлавоноиды [5]. Для реализации биосинтеза оксинеолигнана (**21**) из коричной кислоты необходимо включение второй ступени синтеза, а именно образование 3-(4-гидроксифенил)молочной кислоты из тирозина [5, 6]. Возможно, что в клеточных культурах *M. amurensis* под воздействием стресса включаются гены, запускающие этап биосинтеза розмариновой кислоты, который не реализуется в нативном растении.

Основываясь на литературных данных о том, что агликоны могут проявлять более высокую биологическую активность по сравнению с их гликозидами, был проведен ряд экспериментов по ферментативному дегликозилированию соединений **3**, **6**, **8**, **11** с использованием β-*D*-глюкозидазы из морского моллюска *Littorina kurila*. Установлено, что фермент способен расщеплять β-*D*-глюкозидную связь в изофлавоноидах. Скорость ферментативного гидролиза изофлавоноидов зависела от их структуры.

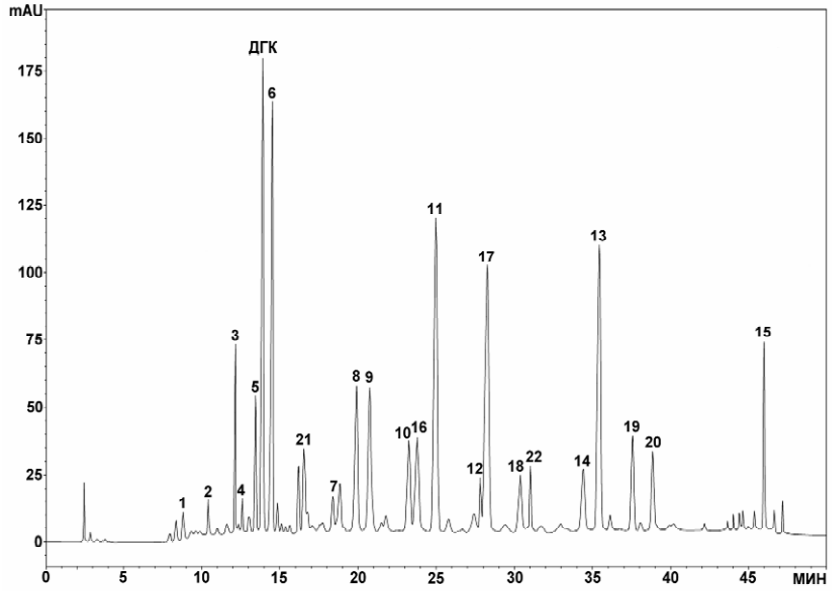
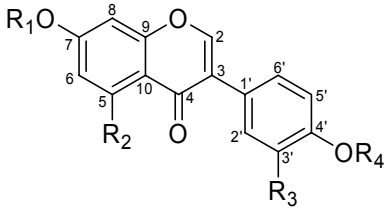
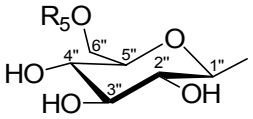


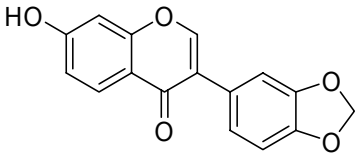
Рис. 1. ВЭЖХ ПФК из клеточной культуры *M. amurensis* штамм А-18 (ДГК – стандартный образец дигидрокверцетина)



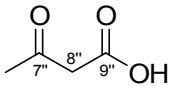
1-13



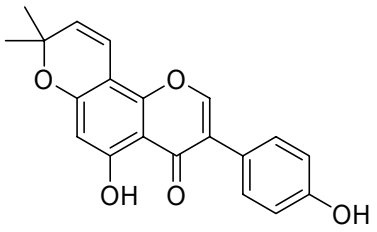
β-*D*-глюкопиранозил
(β-*D*-glc)



14 псевдобаптигенин

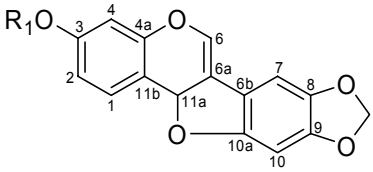


малонил
(mal)

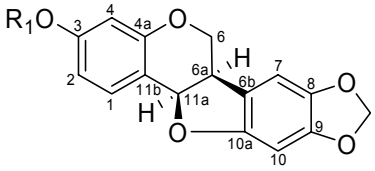


15 деррон

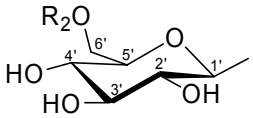
№	Соединение	R_1	R_2	R_3	R_4
1	4'-O-β-*D*-глюкопиранозилдаидзин	β-*D*-glc	H	H	β-*D*-glc
2	4'-O-β-*D*-глюкопиранозилгенистин	β-*D*-glc	OH	H	β-*D*-glc
3	даидзин	β-*D*-glc	H	H	H
4	3'-метоксидаидзин	β-*D*-glc	H	OCH_3	H
5	7-O-β-*D*-глюкопиранозилкаликозин	β-*D*-glc	H	OH	CH_3
6	генистин	β-*D*-glc	OH	H	H
7	6"-O-малонилгенистин	β-*D*-glc	OH	H	H
8	ононин	β-*D*-glc	H	H	CH_3
9	даидзеин	H	H	H	H
10	каликозин	H	H	OH	CH_3
11	6"-O-малонилононин	β-*D*-glc	H	H	CH_3
12	генистеин	H	OH	H	H
13	формононетин	H	H	H	CH_3



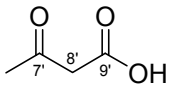
16



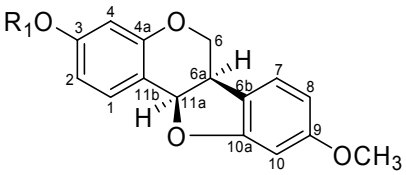
17, 19



β-*D*-глюкопиранозил
(β-*D*-glc)



малонил
(mal)



18, 20

№	Соединение	R_1	R_2
16	6'-O-малонил-3-O-β-*D*-глюкопиранозил-6,6а-дегидромаакиаин	β-*D*-glc	mal
17	(6а*R*,11а*R*)-6'-O-малонил-3-O-β-*D*-глюкопиранозилмаакиаин	β-*D*-glc	mal
18	(6а*R*,11а*R*)-6'-O-малонил-3-O-β-*D*-глюкопиранозилмедикарпин	β-*D*-glc	mal
19	(6а*R*, 11а*R*)-маакиаин	H	–
20	(6а*R*, 11а*R*)-медикарпин	H	–

Рис. 2. Химические структуры изофлавонов, птерокарпанов и их производных. Условные обозначения: glc – глюкопиранозил, mal – малонил.

Список литературы

1. Федореев С.А., Кулеш Н.И., Глебко Л.И., Покушалова Т.В. и др. Препарат максар из дальневосточного растения маакии амурской // Хим. фарм. журнал. 2004. Т. 38. № 11. С. 80–84.
2. Саратиков А.С., Чучалин В.С., Ратькин А.В., Ратькин Е.В. и др. Гепатопротективные свойства полифенольных комплексов из древесины и клеточной культуры маакии амурской // Экспер. и клин. фармакол. 2005. Т. 68. № 2. С. 51–54.
3. Fedoreyev S.A., Bulgakov V.P., Grishchenko O.V., Veselova M.V., Krivoschekova O.E., Kulesh N.I., Denisenko V.A., Tchernoded G.K., Zhuravlev Yu.N. Isoflavonoid composition of a callus culture of the relict tree *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim. // J. Agric. Food Chem. 2008. V. 56. №16. P. 7023–7031.
4. Pesentseva M.S., Kusaykin M.I., Anastyuk S.D., Sova V.V., Zvyagintseva T.N. Catalytic properties and mode of action of endo-(1→3)-*beta-d*-glucanase and beta-d-glucosidase from the marine mollusk *Littorina kurrila* // Carbohydr. Res. 2008. V. 343. P. 2393–2400.
5. Ellis B.E., Towers G.H.N. Biogenesis of rosmarinic acid in Mentha // Biochem. J. 1970. V. 118. №2. P. 291–297.
6. Petersen M., Simmonds M.S.J. Molecules of interest. Rosmarinic acid // Phytochemistry. 2003. V. 62. №2. P. 121–125.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ДИСПЕРСИЙ КВЕРЦЕТИНА

С.А. Гуськов[1], А.В. Душкин[1], Л.Н. Прибыткова[2], С.И. Писарева[3]

[1] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия) E-mail: sergeyguskov@yandex.ru

[2] Сибирский государственный медицинский университет, ул. Московский тракт, 2, Томск 634050 (Россия)

[3]Институт химии нефти СО РАН, просп. Академический, 3, Томск, 634021 (Россия)

Одним из важнейших направлений развития современной мировой фармации является разработка эффективных средств доставки активных ингредиентов лекарственных средств (ЛС) – так называемые «Drugs Delivery Systems» [1]. В русле этого направления находится повышение эффективности и безопасности лекарственных средств путем увеличения скорости растворения и растворимости труднорастворимых ЛВ. К таким веществам относится в частности природный антиоксидант кверцетин. Потенциально высокая биологическая активность этого препарата в большой мере ограничена низкой биодоступностью как следствием низкой растворимости кверцетина в воде.

С начала 80-х годов в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН развивается направление исследований в области механохимии низкомолекулярных органических веществ. На основе полученных результатов разработаны технологические процессы, позволяющие избавиться от жидкофазных стадий. В частности, разработана и доведена до опытного производства технология получения быстрорастворимой лекарственной формы ацетилсалициловой кислоты [2].

Основываясь на успехах, достигнутых в последние годы в области механохимии низкомолекулярных органических веществ [3], мы получили ряд препаратов кверцетина с улучшенными показателями растворимости и биодоступности.

Для достижения поставленной цели использовалось два подхода:

1. За счет образования молекулярных комплексов с водорастворимыми углеводными веществами преимущественно растительного происхождения: арабиногалактаном, пектином, хитозаном и сорбитом, в условиях механической обработки.

2. За счет возможности образования растворимых солей при взаимодействии с карбонатами металлов.

В ходе работы были получены составы, содержащие кверцетин и вышеописанные добавки. Механическая обработка производилась в шаровой мельнице валкового типа в течение 1–4 ч. Затем все образцы исследовались на растворимость кверцетина и на антиоксидантную активность. Совокупные данные представлены в таблице.

Наибольший интерес представляет состав с карбонатом магния, так как в этом случае достигнуты значительное увеличение растворимости и наибольшая антиоксидантная активность. В целом же все полученные материалы представляют значительный интерес с точки зрения разработки перспективных лекарственных препаратов и БАД.

Совокупные данные по увеличению растворимости и антиоксидантной активности кверцетина в механически обработанных составах

Состав (весовое соотношение), время механической обработки	Увеличение растворимости кверцетина, *n* раз	Изменение антиоксидантной активности, отн. кверцетина
Кверцетин/арабиногалактан (1/10), 1 ч	2,75	–
Кверцетин/арабиногалактан (1/10), 4 ч	11,59	1,25
Кверцетин/арабиногалактан (1/20), 1 ч	32,01	–
Кверцетин/арабиногалактан (1/20), 4 ч	70,96	0,70
Кверцетин/сорбит (1/10), 1 ч	3,91	–
Кверцетин/сорбит (1/10), 4 ч	20,13	1,26
Кверцетин/ацетилсалициловая кислота/магния карбонат (2,2/11/6,8), 1 ч	8,4	–
Кверцетин/пектин цитрусовый (1/10), 2 ч	5,63	–
Кверцетин/карбонат магния (6/4), 1,5 ч	67,22	1,40

Список литературы

1. Гетьман. М.А. Большая фарма. М., 2003. 312 с.
2. Патент № 2170582 от 20.07.2001 по заявке № 2000104050. Приоритет от 17.02.2000. Способ получения быстрорастворимой таблетированной формы ацетилсалициловой кислоты / Душкин А.В., Тимофеева Н.В.
3. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Толстиков Г.А. и др. Механохимическое получение и фармакологическая активность водорастворимых комплексов арабиногалактана и лекарственных веществ // Известия РАН, сер. Химическая. 2008. №6. С.1274–1282.

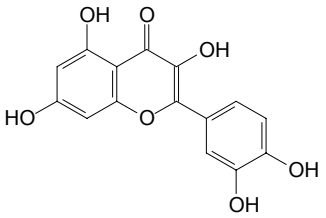
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С КВЕРЦЕТИНОМ

Е.П. Желтоухова, О.В. Ковальчукова, Б.Е. Зайцев, С.Б. Страшнова

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 (Россия)
E-mail: kotrik534@mail.ru

Кверцетин (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавон) относится к разряду биофлавоноидов (водорастворимых веществ растительного происхождения), которые оказывают многостороннее воздействие на организм человека.

Установлено, что кверцетин защищает мембраны клеток и улучшает работу капилляров, восстанавливает микроциркуляцию крови во всем организме, нормализует обмен веществ на клеточном уровне. Его антиоксидантное действие во много раз превышает уровень витаминов А, С и Е. Кроме того, кверцетин обладает противовоспалительным, противоотечным, антигистаминным действием, снижает уровень холестерина и глюкозы, уменьшает вязкость крови [1].



(H_5L)

Немаловажное значение имеет способность флавоноидных соединений образовывать комплексы с ионами металлов [2], обладающих переменной валентностью, например, меди, железа, цинка, марганца, кобальта и т.п. Эта способность послужила основанием для успешного применения некоторых полифенолов в качестве антидотов при отравлении тяжелыми металлами. Комплексообразующая способность флавоноидов играет определенную роль в их собственном биологическом действии. Возможно, реакции флавоноидов с металлами являются более существенным моментом в понимании биологического действия их на организм, чем это полагали раньше.

Известно [3], что кверцетин образует со многими элементами комплексные соединения, а с Zr, Hf, Ti, Th, Sn и Al – интенсивно окрашенные лаки. Присутствие в органической молекуле пяти гидроксильных и одной карбонильной группы может приводить к многообразию возможностей его координации катионами металлов.

Целью настоящего исследования явилось изучение взаимодействия кверцетина с водными растворами хлоридов железа (III), алюминия и меди (II) в щелочной среде, выделение комплексных соединений в кристаллическом состоянии и установление их состава и строения.

Синтез комплексных соединений проводили путем смешивания водных растворов кверцетина, предварительно очищенного перекристаллизацией из этанола, и хлорида соответствующего металла в соотношении металл : лиганд как 1 : 2. Реакционную смесь выдерживали на водяной бане в течение 30 мин. Затем к горячему раствору по каплям добавляли 2 н раствор NaOH до начала кристаллизации. Осадки комплексных соединений выдерживали в маточном растворе в течение суток, после чего отделяли от раствора центрифугированием, промывали небольшим количеством воды и высушивали до постоянной массы. Выходы кристаллической массы составили 30–50%.

Качественная реакция на хлорид-ион (проба с нитратом серебра) показала отсутствие неорганического аниона в медном комплексе и его внешнесферный характер в случае комплексов алюминия и железа.

Результаты химического анализа:

Найдено, %: C 50,43%; H 3,05%; Cu 18,43%
Для $Cu(H_3L)$, M 364 г/моль, вычислено, %: C 49,39%; H 2,49%; Cu 17,42%
Найдено, %: C 52,35%; H 3,65%; Cl 4,48%; Fe 8,43%
Для $Fe(H_4L)_2Cl$, M 709 г/моль, вычислено, %: C 52,53%; H 2,99%; Cl 5,00%; Fe 7,88%
Найдено, %: C 54,94%; H 3,47%; Cl 4,96%; Al 4,31%
Для $Al(H_4L)_2Cl$, M 680 г/моль, вычислено, %: C 54,76%; H 3,11%; Cl 5,21%; Al 3,97%

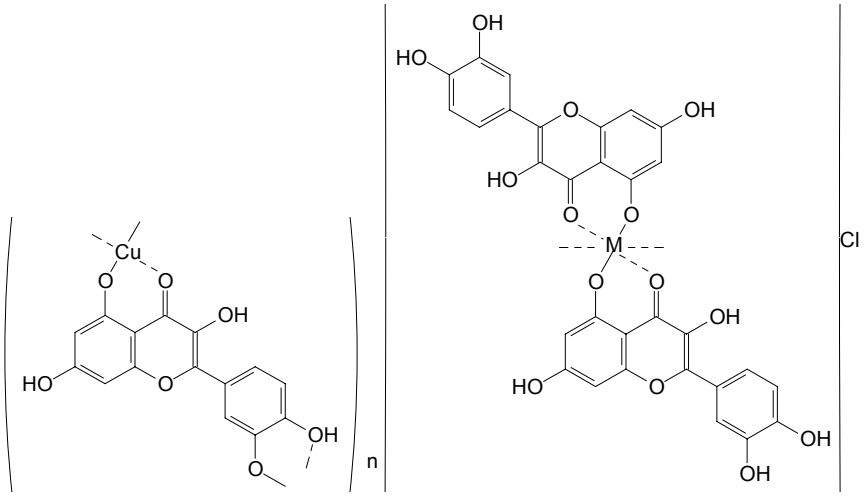
Для определения способа координации кверцетина использовали методы ИК- и электронной спектроскопии.

Электронные спектры поглощения водных растворов кверцетина характеризуются набором полос в ультрафиолетовой области, которые претерпевают батохромное смещение при титровании раствора гидроксидом натрия. Присутствие трех изобестических точек свидетельствует о протекании обратимого процесса ионизации органической молекулы. Аналогичные изменения в спектре происходят при добавлении к раствору кверцетина растворов хлоридов меди (II), железа (III) или алюминия. Этот факт подтверждает результаты химического анализа и указывает на вхождение органической молекулы в состав комплекса в ионизированной форме.

ИК-спектры кверцетина характеризуются интенсивным поглощением в области 1700 $см^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы). В связи с тем, что кверцетин кристаллизуется с двумя молекулами воды, а гидроксильные группы вовлечены в сильное внутри- и межмолекулярное водородное связывание, в области валентных колебаний гидроксильных групп присутствует интенсивная широкая полоса поглощения 3380–

3100 см$^{-1}$. В ИК-спектрах комплексных соединений полоса валентных колебаний C=O группы кверцетина смещается в область низких частот, что может указывать на ее участие в координации металлом.

Известно, что образование хелатных металлоциклов увеличивает прочность комплексных соединений, а гидроксильные группы фенольного типа обладают кислотными свойствами и способны замещать атомы водорода на металл. В связи с этим схемы строения выделенных комплексных соединений можно представить в следующем виде:



M = Fe, Al

Достройка координационных сфер трехвалентных металлов до 6 происходит, вероятно, за счет неподеленных пар электронов гидроксильных групп соседних молекул, молекула кверцетина находится в форме моноаниона. В случае $Cu(H_3L)$ кверцетин входит во внутреннюю сферу в виде дианиона и играет роль мостикового лиганда в полимерном комплексе. Различие в способах координации можно объяснить большей основностью катиона Cu^{2+} по сравнению с катионами трехвалентных металлов.

Список литературы

1. Рустембеков Г.Б., Горяев М.И., Нежинская Г.А. // Химия природных соединений. 1974. №3/ С. 403.
2. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 47.
3. Химическая энциклопедия. Т. 2 / под ред. Кнунянца И.Л. М., 1990. 671 с.

НОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗОФЛАВОНОИДОВ И (+)-ПИНИТОЛ ИЗ КЛЕВЕРА

А.А. Дренин, Э.Х. Ботиров

Сургутский государственный университет, ул. Энергетиков, 14, Сургут, 628412 (Россия)
E-mail: bioecologist@yandex.ru

В настоящее время все больший интерес фармакологов привлекают вещества группы флавоноидов и изофлавоноидов. Эти соединения обладают высокой биологической активностью и, что особенно ценно, низкой токсичностью. Многочисленные исследования показывают, что препараты, созданные на основе этих веществ, являются высокоэффективными противоопухолевыми средствами, обладают антиоксидантными свойствами, снижают риск заболеваний сердечно-сосудистой системы [1, 2].

Особый интерес в качестве источников соединений указанных классов представляют растения семейства Fabaceae (бобовые), объединяющего 17–18 тысяч видов и приблизительно 650 родов [3]. В частности, представители рода *Trifolium* L. богаты флавоноидами и изофлавоноидами различных групп. Эти растения распространены почти на всей территории России, широко применяются в народной и официальной медицине и известны большим содержанием флавоноидов и изофлавоноидов [3–7].

В рамках данной работы проводилось исследование флавоноидов двух видов клевера – *Trifolium pratense* L. и *Trifolium lupinaster* L., произрастающих на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры.

Для выделения индивидуальных природных соединений из растительного сырья применялись разнообразные методы: экстракция этанолом с последующим разделением на близкие по полярности фракции обработкой упаренного и разбавленного водой экстракта гексаном, хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом, разделение полученных фракций на хроматографических колонках с силикагелем, перекристаллизация выделенных соединений. Структуры выделенных веществ устанавливались методами ИК-, УФ-, ЯМР-^{1}Н- и ЯМР-^{13}С-

спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии кругового дихроизма, а также на основании результатов химических превращений.

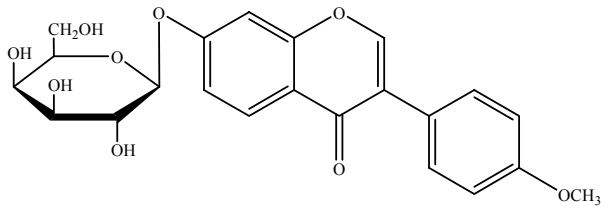
Из корней клевера лугового ранее были выделены новые моногалактозиды изофлавоноидов формононетин-7-О-β-D-галактопиранозид и инермин-3-О-β-D-галактопиранозид, а также известный изофлавон формононетин (7-гидрокси-4'-метоксиизофлавон) [8]. Из надземной части этого растения получены новые соединения генистеин-7-О-β-*D*-галактопиранозид [9], прунетин-4'-О-β-*D*–глюкопиранозид и известные изофлавоны формононетин, прунетин, генистеин, прунетин-4'-О-β-*D*-глюкопиранозид (рис.1, 2).

Клевер люпиновидный был изучен впервые. Из надземной части этого растения выделен формононетин-7-О-β-*D*-глюкопиранозид (ононин) (рис. 2).

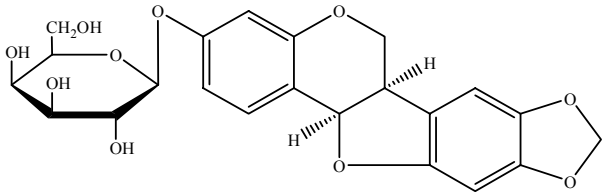
Из надземной части клевера лугового и клевера люпиновидного впервые был выделен цилополиол (+)-пинитол. Это вещество состава $C_7H_{14}O_6$ ([α]$_D$(этанол) +65,63°) не дает поглощения в УФ- и видимой области, а в его ИК-спектре присутствуют полосы колебаний гидроксильных групп (3600–3250 см$^{-1}$) алифатических углерод-углеродных связей (2300–2950 см$^{-1}$), а также связей С–О (1175 см$^{-1}$).

В спектре ЯМР-^{13}С (ДМСО-d_6) присутствуют сигналы шести атомов углерода циклогексанового кольца, связанных с кислородной функцией (70,1–83,8 м.д.), и сигнал углерода метоксильной группы со значением химсдвига 59,7 м.д.

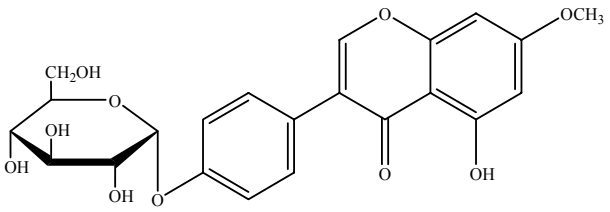
Формононетин-7-О-β-*D*-галактопиранозид



Инермин-3-О-β-*D*-галактопиранозид



Прунетин-4'-О-β-*D*–глюкопиранозид



Генистеин-7-О-β-*D*-галактопиранозид

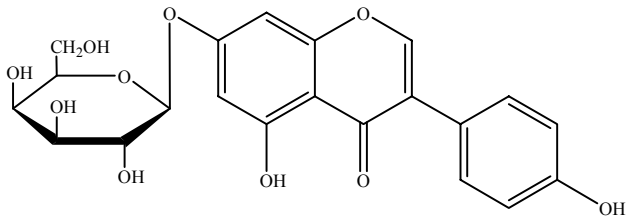


Рис. 1. Новые гликозиды изофлавоноидов из корней и надземной части клевера лугового (*Trifolium pratense* L.)

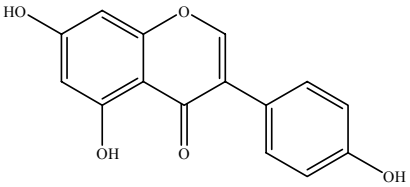
Формононетин



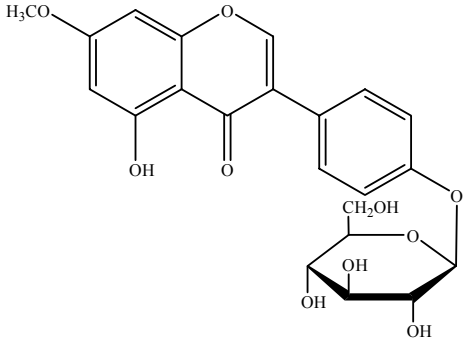
Прунетин



Генистеин



Прунетин-4'-О-в-*D*-глюкопиранозид



Ононин

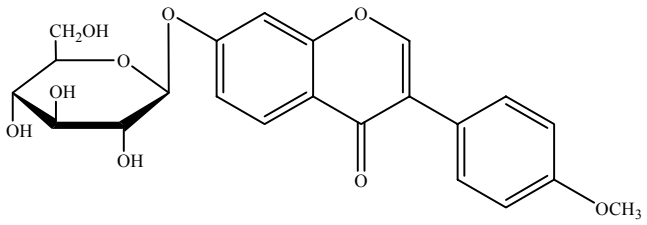


Рис. 2. Известные изофлавоноиды, выделенные из клевера лугового и клевера люпиновидного

В ЯМР-^{1}Н-спектре проявляются сигналы пяти атомов водорода >CH–OR групп циклогексанового кольца в области 4,34–4,73 м.д. и сигналы протонов метоксильной группы. Сигнал протона при С-6 проявляется в виде триплета в сильном поле при 3,0 м.д. Парамагнитный сдвиг сигнала Н-6 по сравнению с таковым циклогексана обусловлен наличием метоксильной группы в ипсо-положении, а сигналов остальных пяти атомов водорода цикла – наличием пяти спиртовых гидроксильных групп [10].

Детальный анализ данных ПМР-спектра, сопоставление значений химсдвигов сигналов протонов и значений констант спин-спинового взаимодействия, позволил нам идентифицировать исследуемое соединение как (1R, 2S, 3s, 4S, 5S, 6r)-6-метоксициклогексан-1,2,3,4,5-пентаол (рис. 3).

Содержание этого вещества в надземной части клевера лугового в период сбора (июль) составило 0,9%, а клевера люпиновидного – 0,6%.

(+)-пинитол запатентован в США в качестве гипогликемического и антидиабетического средства [11]. Таким образом, в ходе данных исследований были выявлены новые перспективные источники этого биологически активного соединения.

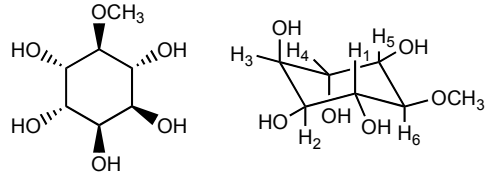


Рис. 3. Пинитол

Список литературы

1. Middleton E., Kandaswami C., Theoharis C.T. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer // Pharmacol. Rev. 2000. V. 52. P. 673–751.
2. Кугач В.В., Никульшина Н.И., Ищенко В.И. Лекарственные формы флавоноидов // Хим.-фарм. журнал. 1988. Т. 22. С. 1018–1025.
3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hydrangeaceae – Haloragaceae* / отв. ред. В.П. Соколов. Л., 1987. С. 137–142.
4. Кьосев П.А. Полный справочник лекарственных растений. М., 2005. С. 887.
5. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия / под ред. Г.П. Яковлева, К.Ф. Блиновой. СПб., 2004. С. 728.
6. Bouea S. M., Wiese Th. E., Nehls S., Burow M. E., Elliott S., Carter-Wientjes C. H., Shih B. Y., Mclachlan Jh. A., Cleveland Th. E. Evaluation of the Estrogenic Effects of Legume Extracts Containing Phytoestrogens // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 2193–2199.
7. Heinonen S.-M., Wahala K., Adlercreutz H. Identification of Urinary Matbolites of The Red Clover Isoflavones Formononetin and Biochanin A In Human Subjects // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. P. 6802–6809.
8. Дренин А.А., Ботиров Э.Х., Петруляк Е.В. Два новых моногалактозида изофлавоноидов из корней *Trifolium pratense* L. // Химия природных соединений. 2008. Т. 44. №1. С. 21–23.
9. Дренин А.А., Ботиров Э.Х., Петруляк Е.В. Новый моногалактозид генистеина из надземной части *Trifolium pratense* L. // Химия природ. соед. 2008. Т. 44. №2. С.141–143.
10. Плиев Т. Н. Молекулярная спектроскопия: В 5-ти т. Владикавказ, 2004. Т. 3. С. 573–600.
11. Misra L. N., Siddiqi S. A. Dhaincha (Sesbania bispinosa) leaves: A good source for antidiabetic (+)-pinitol // Current Science. 2008. V. 87. №11. P. 1507.

НОВЫЕ ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ В ВИДАХ РОДА *SILENE* L. *(CARYOPHYLLACEAE)*

Л.Н. Зибарева, Р. Лафон, Н. Мунхжаргал

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск-50 (Россия)
E-mail: zibareval@inbox.ru

Обнаружение гормонов линьки и метаморфоза насекомых – экдистероидов в растениях плавно укладывается в концепцию биохимической коэволюции между насекомыми и растениями. Их экологические взаимодействия опосредуемы наряду с другими соединениями экдистероидами. Поскольку насекомые не способны синтезировать стероидные соединения из алифатических, необходимых им на протяжении всего жизненного цикла, они находятся в постоянной зависимости от биологически активных соединений растений.

Экдистероиды проявляют широкий спектр фармакологического действия – анаболическую, адаптогенную [1], радиопротекторную [2], гемореологическую [3, 4] активности. Растения являются предпочтительными источниками экдистероидов для создания фармпрепаратов, так как по качественному, количественному содержанию превосходят другие.

Ранее методами тонкослойной хроматографии и радиоиммунным анализом нами выявлено более 100 новых продуцентов этих ценных БАВ [5–7]. Выделено 23 экдистероида, в том числе 5 новых из 15 видов, структуры которых установлены современными физико-химическими методами – УФ-, ИК-, высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), ЯМР- и масс-спектрометрией.

Предметом исследования настоящей работы является изучение химического состава экдистероидов новых растительных источников, интродуцируемых из Западной Европы в Сибирском ботаническом саду ТГУ – *Silene frivaldszkyana* Hampe*., S.gigantea* L.*., S.roemeri Friv., S.viscosa* (L.) Pers*, S.graminifolia* Otth*, S.jenissensis* Willd*, S.melzheimeri* Greuter*., S.schmuckeri* Wettst*, S.mellifera* Boiss. et Reuter.

Выделение экдистероидов из 70% этанольных экстрактов проводили селективным извлечением с последующим неоднократным хроматографическим разделением бутанольной фракции на колонках, заполненных силикагелем L 40/100. Системы растворителей – хлороформ – этанол (9 : 1 – 1 : 1). Контроль за разделением осуществляли методом ТСХ (сорбфил, хлороформ-этанол, в соотношении 4 : 1, реактив обнаружения – ванилальдегид в C_2H_5OH, с добавлением H_2SO_4).

Разделение выделенной суммы экдистероидов некоторых растений осуществлено с помощью нормально-фазовой (Zorbax Sil) и обращенно-фазовой (ACE 5 C_{18} – HL) ВЭЖХ в Парижском университете. Идентификацию мажорных экдистероидов в некоторых видах исследуемых растений *Silene* проводили с помощью ВЭЖХ, сопоставляя с временами удерживания эталонов при элюировании различными системами растворителей. Пики экдистероидов на хроматограммах идентифицировали по УФ-спектрам (λ = 242–245 нм).

УФ-спектры получены на спектрофотометре Shimadzu UV 2402 PC. Спектры ЯМР зарегистрированы на приборах Bruker Avance DRX400 с использованием стандартных Bruker микропрограмм. Масс-спектры записаны на масс-спектрометрах Finigan MAT-8200 и Jeol JMS-700 (десорбция/химическая ионизация).

Элюированные экдистероиды приведены в таблице.

Наиболее богатыми объектами оказались *S. frivaldszkyana* и *S. gigantea*, из этих растений выделено восемь и пять экдистероидов соответственно, в том числе новые – 26-гидрокси-интегристерон А и 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон-25-глюкозид. ВЭЖХ суммы экдистероидов представлена на рисунке 1. Кроме того, *S. frivaldszkyana* оказался видом, богатым 26-гидроксипроизводными (рис. 2).

В масс-спектре имеется пик молекулярного иона с m/z 512. Сопоставление масс молекулярных ионов нового экдистероида (M^+ 512) и интегристерона А (M^+ 496) свидетельствует об их различии на 16 единиц, что предполагает наличие в исследуемом соединении дополнительной гидроксильной группы. Характер распада свидетельствует о присутствии дополнительной ОН-группы в боковой цепи, положение которой было установлено на основании полученных данных ЯМР.

Фитоэкдистероиды, выделенные из видов рода *Silene*

Соединения	Источники
20-гидроксиэкдизон	*S. frivaldszkyana, S. gigantea, S. jenissensis, S. viscosa, S. graminifolia, S. melzheimeri, S. roemeri, S. schmuckeri, S. mellifera*
2-дезокси-20-гидроксиэкдизон	*S. frivaldszkyana, S. gigantea, S. graminifolia, S. melzheimeri, S. roemeri*
2-дезоксиэкдизон	*S. frivaldszkyana, S. gigantea, S. viscosa., S. graminifolia, S. melzheimeri*
полиподин в	*S. frivaldszkyana, S. melzheimeri, S. roemeri, S. schmuckeri, S. mellifera*
интегристерон а	*S. frivaldszkyana, S. gigantea*
20,26-дигидроксиэкдизон	*S. frivaldszkyana*
26-гидрокси-полиподин в	*S. frivaldszkyana*
26-гидрокси-интегристерон а*	*S. frivaldszkyana*
2-дезокси-20-гидроксиэкдизон-25-глюкозид*	*S. gigantea*

Примечание: * – новый экдистероид

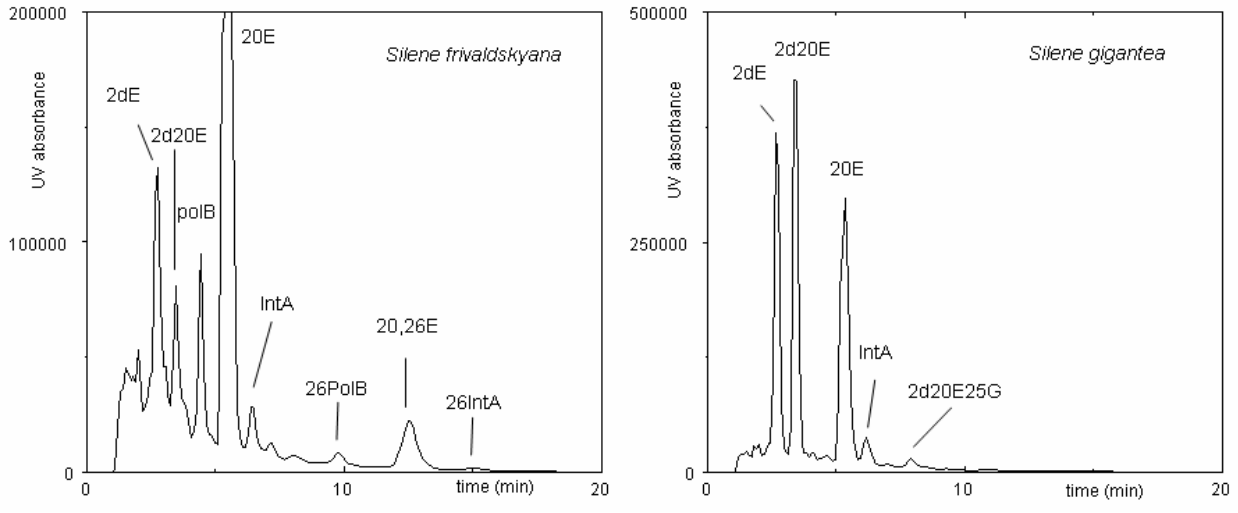


Рис. 1. НФ-ВЭЖХ анализ *S. frivaldskyana* и *S. gigantea*: 2dE – 2-дезоксиэкдизон, 2d20E – 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон, PolB – полиподин B, 20E – 20-гидроксиэкдизон, IntA – интегристерон A, 26PolB – 26-гидроксиполиподин B, 20,26E –20,26-дигидроксиэкдизон, 2 d20E25 G – 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон-25-глюкозид

Структуры новых и известных 26-гидроксипроизводных представлены на рисунке 3.

При сравнении ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров соединения (**8**) и интегристерона А наблюдается хорошее совпадение положения большинства сигналов, однако в исследуемом соединении наблюдается появление $–CH_2–OH$ сигнала в виде синглета при δ = 3,45 м.д., характерного для 26-гидроксиэкдистероидов. Кроме того, отмечено смещение сигнала $CH_3–$ 27 в сильное поле по сравнению с интегристероном А. Для соединения (**8**) предложена структура 26-гидроксиинтегристерона А.

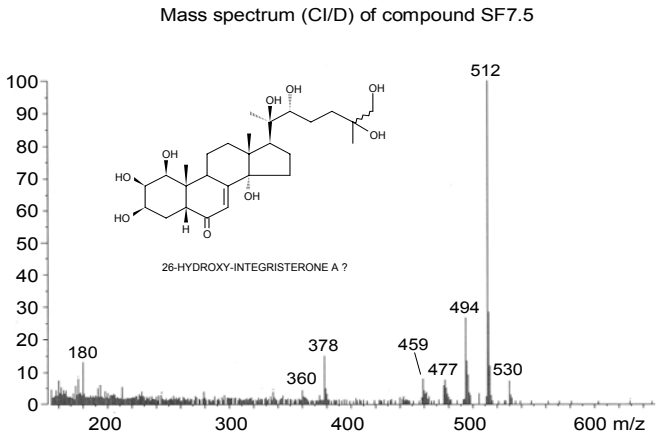
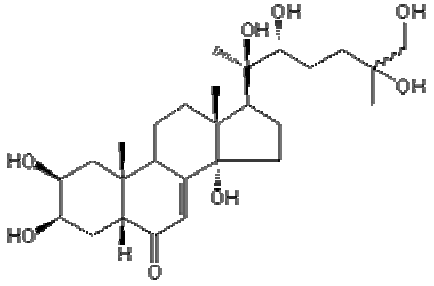
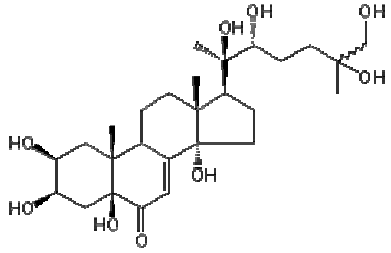


Рис. 2. Масс-спектр 26-гидрокси-интегристерона А

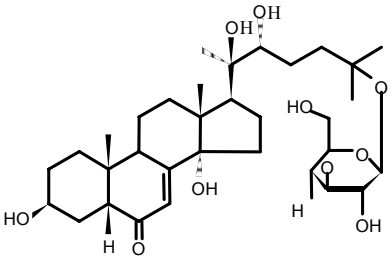
Таким образом, изучен состав экдистероидов, изолированных из 9 видов рода *Silene*. Мажорные компоненты 20-гидроксиэкдизон, 2-дезокси-20-гидроксиэкдизон, 2-дезоксиэкдизон и полиподин В синтезируются большей частью видов. Установлено, что для *S.frivaldszkyana* и *S. gigantea* характерны высокие уровни фитоэкдистероидов и синтез 26-гидроксипроизводных экдистероидов – 26-гидроксиинтегристерона А, 20,26-дигидроксиэкдизона и 26-гидрокси-полиподина В, в том числе новые – 26-гидроксиинтегристерона А и дезокси-20-гидроксиэкдизон-25-глюкозид.



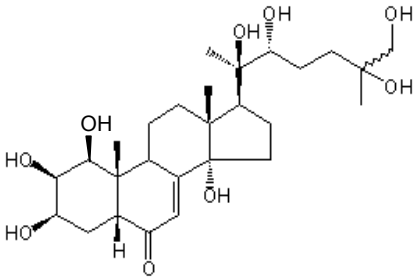
20,26-дигидроксиэкдизон



26-гидроксиполиподин В



2-дезокси-20-гидроксиэкдизон-25-глюкозид



26-гидроксиинтегристерон А

Рис. 3. Структуры экдистероидов, выделенных из *S.frivaldszkyana* и *S. gigantea*

Список литературы

1. Абубакиров Н.К. Экдистероиды цветковых растений (Angiospermae) // Химия природ. соедин. 1981. С. 685–702.
2. Зибарева Л.Н. Фитоэкдистероиды растений семейства Caryophyllaceae: автореф. дис. док. хим. наук. Новосибирск, 2003. 31 с.
3. Патент РФ №2160592. Гемореологическое средство / Л.Н. Зибарева, О.И. Алиев, А.А. Колтунов, М.Б. Плотников / БИ №35. 11.09.1996.
4. Патент РФ №2138284. Гемореологическое средство и способ его получения / М.Б. Плотников, О.И. Алиев, А.С. Васильев, М.Ю. Маслов, Л.Н. Зибарева / БИ №.27. 14.07.98.
5. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of genus Silene during development // Archives of insect biochemistry and physiology. 2000. V. 43. P. 1–8.
6. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. Distribution of phytoecdysteroids in the Caryophyllaceae // Phytochemistry. 2004. V. 64. № 2. P. 499–517.
7. Meng J., Whiting P., Zibareva L., Bertho G., Girault J.-P., Lafont R., Dinan L. Identification and quantitative analysis of the phytoecdysteroids in Silene species (Caryophyllaceae) by high performance liquid chromatography. Novel ecdysteroids from Silene pseudotites // J. Chromatography. 2001. V. 935. P. 309–319.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ РОДА *POLYGONUM* L.

Н.В. Курбатова, Р.А. Музычкина

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай батыра, 95а, Алматы, 050012 (Республика Казахстан) E-mail: kurbatova_nv77@ mail.ru

Для обеспеченности отечественной фармацевтической промышленности растительным сырьем актуальным становится поиск новых объектов (семейств, родов и видов), перспективных для создания новых фитопрепаратов.

Семейство *Polygonaceae Juss.* характеризуется видовым разнообразием, эндемизмом, богато дубильными и лекарственными растениями, в том числе фармакопейными*:* горец змеиный *Polygonum bistorta* L., г. перечный *P.hydropiper* L.*,* г. почечуйный *P.persicaria* L.*,* г. птичий *P.aviculare* L.*,* ревень длaневидный тангутский *Rheum palmatum* L. *var.tanguticum* Maxim. (культивируется в Казахстане)*,* щавель конский *Rumex confertus* Willd.*,* щ. Маршалловский *R.marschallianus* Reichenb.*,* щ. русский *R.rossicus* Murb., щ. пирамидальный *R.thyrsiflorus* Fingerh., щ. тянь-шанский *R.tianschanicus* Losinsk. [1, 2].

По М.С. Байтенову [3], сем. *Polygonaceae* представлено 11 родами и 141 видом (в их числе 14 эндемичных).

Полиморфный род *Polygonum* L. в Казахстане представлен 48 видами с одним эндемиком *P.betpakdalense* Bait. [3] и рассматривается как перспективный источник БАВ с широким спектром активности [4].

Нами изучаются горец земноводный (*P. amphibium* L.), г. шероховатый (*P. scabrum* Moench.), г. многолистный (*P. foliosum* H. Lindb.), г. узловатый (*P.nodosum* L.), г. альпийский (*P. alpinum (*All.) Kit.), г. живородящий (*P. viviparum* L.), г. джунгарский (*P. songoricum* Schrenk.) и г. птичий (*P. aviculare* L.).

Проведенный количественный анализ на содержание основных групп БАВ показал, что исследуемые образцы растений, собранные в местах естественного произрастания (Алматинская область), в фазу цветения и плодоношения отличались значительным содержанием в них следующих основных групп БАВ: дубильных веществ (3,96–10,20%), флавоноидов (2,28–6,37), фенолов и фенолокислот (1,24–2,30%) сапонинов (1,26–1,64%), аминокислот (2,32–8,55%), алкалоидов (0,05–0,09%) и углеводов (0,77–2,63%). Оптимальными экстрагентами для 8 изучаемых видов явились 40–50% водный спирт и 50% ацетон. Состав компонентов определен методом БХ в сравнении с метчиками известных соединений с применением специфических проявителей [5].

Сравнительный химический анализ трех видов горцев (*P. amphibium* L., *P. scabrum* Moench., *P. Viviparum* L.), собранных в разных условиях произрастания в фазу цветения и плодоношения, представлен в таблице.

Сравнительный анализ количественного содержания основных групп БАВ в надземной части исследуемых видов горцев, %

Название вида	Место произрастания	Влажность сырья	Экстрактивные вещества (H_2O)	Аминокислоты	Полисахариды	Дубильные вещества	Флавоноиды	Кумарины	Сапонины
Polygonum amphibium	Талгарский хребет	9,5	0,70	5,52	0,12	7,72	2,50	0,022	1,53
(горец земноводный)	Куршумский хребет	10	0,74	6,00	0,10	8,15	3,20	0,022	1,42
P. scabrum	Талгарский хребет	8,0	0,58	4,21	0,14	5,20	2,47	0,025	1,61
(г.шероховатый)	Куршумский хребет	8,4	0,57	3,65	0,09	4,63	1,78	0,023	1,27
P. viviparum	Талгарский хребет	7,2	0,68	5,00	0,15	6,35	1,53	0,020	1,40
(г.живородящий)	Куршумский хребет	8,0	0,50	4,75	0,08	6,48	0,98	0,022	1,18

Растительное сырье было собрано в июле-августе 2007 г. вдоль макросклона Куршумского хребта, расположенного на территории Восточно-Казахстанской области. Собранные виды произрастали разрозненно в низкогорной части хребта на высоте 1108 м над уровнем моря, почвы хребта характеризуются преобладанием горно-луговых. Образцы сырья аналогичных видов горцев были собраны и на территории Талгарского хребта и ущелья, расположенных на территории Южно-Казахстанской области на высоте в среднем от 900 до 1200 м над уровнем моря, где наблюдается чередование степных, кустарниковых и лесных участков.

Как известно, лекарственные растения, взятые из разных почвенно-климатических природных условий, могут иметь изменения в фитохимическом составе. Полученные нами результаты свидетельствуют о незначительных изменениях количественного состава полисахаридов (0,08–0,15%), кумаринов (0,020–0,025%) и сапонинов (1,18–1,61%) независимо от мест сбора, однако значительно меняется содержание дубильных веществ (5,20–8,15%), аминокислот (3,65–6,00%) и флавоноидов (0,98–3,20%), что в дальнейшем необходимо учитывать

при заготовке лекарственного растительного сырья. Растения, собранные в Восточно-Казахстанской области, отличаются наибольшим содержанием основных групп БАВ.

Список литературы

1. Иллюстрированный определитель растений Казахстана. Алма-Ата, 1969. Т. 1. С. 236–271.
2. Список официально признанных лекарственных растений // Руководство по работе с лекарственными растениями. Алматы, 1999. С. 95–132.
3. Байтенов М.С. Флора Казахстана. Алматы, 2001. Т. 2. 280 с.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Сем. *Magnoliaceae-Limoniaceae*. Л.,1984/1985. 460 с.
5. Музычкина Р.А., Кабанова В.Б., Гемеджиева Н.Г., Курбатова Н.В. Химическое исследование состава и содержание БАВ у некоторых представителей рода *Polygonum L.* // Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений: Материалы II Междунар. науч. конф. Алматы, 2007.С. 244.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ЗАГОТОВКИ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ

В.А. Куркин, О.Е. Правдивцева, Л.Н. Зимина

Самарский государственный медицинский университет, ул. Чапаевская, 89, Самара, 443099 (Россия) E-mail: vakur@samaramail.ru

Зверобоя трава (*Hyperici herba*) является популярным лекарственным сырьем как в нашей стране, так и за рубежом и широко применяется в медицинской практике Российской Федерации для получения настоев, сборов и препарата «Зверобоя настойка», которые используются в качестве противовоспалительных, ранозаживляющих и вяжущих средств [1, 2]. За рубежом зверобоя трава служит источником антидепрессантных лекарственных препаратов, таких как «Деприм», «Негрустин» и «Гелариум Гиперикум», разрешенных к применению в нашей стране. Зверобоя трава имеет сложный химический состав, включающий флавоноиды (рутин, гиперозид, бисапигенин), антраценпроизводные (гиперицин, псевдогиперицин), флороглюцины (гиперфорин), дубильные вещества, эфирное масло и другие биологически активные соединения (БАС) [2, 3, 5]. Учитывая современные требования унификации методик анализа для сырья и фитопрепаратов, нами были разработаны методики качественного и количественного определения флавоноидов и антраценпроизводных в траве зверобоя и лекарственном средстве «Зверобоя настойка» [3, 4].

Как известно, для получения сырья высокого качества прежде всего необходима рациональная заготовка растительного материала. Траву зверобоя получают, срезая надземные части двух видов растений – зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.) и зверобоя пятнистого (четырехганного) (*Hypericum maculatum* Crantz.), причем сырье может быть получено как от дикорастущих, так и культивируемых растений. Одной из важнейших проблем является правильная эксплуатация зарослей зверобоя, обеспечивающая рациональное использование природных ресурсов и получение сырья высокого качества. Как известно, в сырье зверобоя (воздушно-сухая трава) допускается наличие стеблей длиной до 30 см [6]. При этом необходимо учесть, что само растение имеет размеры от 30 до 80 см, а иногда достигает 1 м в высоту. Следовательно, при заготовке сырья надземные части в некоторых случаях могут быть срезаны под корень. В инструкциях по заготовке указано, что надземную часть следует срезать без нижних огрубевших стеблей. Однако практика показывает, что они часто не заметны у свежего растения. Это приводит к тому, что большинство образцов зверобоя травы, заготовленных по всем правилам, имеет одревеснение в нижней части стеблей. При этом важно подчеркнуть, что в сырье других видов лекарственных растений с похожим габитусом регламентируемая длина стеблей гораздо меньше. Так, у душицы травы допускается наличие стеблей только до 20 см, а у тысячелистника травы собирают лишь верхушки стеблей до 15 см [1]. Совершенно естественно, что в нижних одревесневших частях стеблей зверобоя травы можно прогнозировать невысокий уровень действующих веществ, хотя они значительно увеличивают массу сырья. Кроме того, способ заготовки сырья зверобоя путем срезания всей надземной части может наносить вред и зарослям этого растения.

Объектами нашего исследования служили собранные во время начала цветения вручную воздушно-сухие образцы надземных частей *Hypericum perforatum* L. Для целей качественного анализа методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) нами наряду с растворами государственных стандартных образцов (ГСО) рутина и гиперозида был использован раствор рабочего стандартного образца бисапигенина. Далее нами были проанализированы на содержание суммы флавоноидов и антраценпроизводных образцы сырья зверобоя травы с различной длиной стеблей. Анализ показал, что содержание основных действующих веществ – антраценпроизводных и флавоноидов – снижается при увеличении длины стеблей зверобоя травы (табл.). Это связано с тем обстоятельством, что при увеличении длины стебля в сырье существенно снижается доля цветков и листьев, которые содержат основные количества действующих веществ.

Следовательно, при заготовке сырья зверобоя стебли не должны, на наш взгляд, превышать длину 20 см.

Следует также отметить, что стандартизация сырья и препаратов зверобоя травы в нашей стране проводится по содержанию флавоноидов [1]. За рубежом оценивают качество по сумме антраценпроизводных [3, 4]. При этом важно также учесть, что антидепрессантный эффект зверобоя характерен для флавоноида гиперозида [3, 5], а в случае антраценпроизводных до сих пор не доказан. Учитывая сложность и многообразие химического состава травы зверобоя, на наш взгляд, целесообразно осуществлять стандартизацию сырья и препаратов данного растения по двум группам действующих веществ – флавоноидам и антраценпроизводным.

Содержание флавоноидов и антраценпроизводных в образцах зверобоя травы с различной длиной стеблей

Длина стеблей зверобоя травы, см	Содержание флавоноидов в пересчете на рутин, %	Содержание антраценпроизводных в пересчете на гиперицин, %
5	5,30 ± 0,08	0,719 ± 0,028
10	5,16 ± 0,08	0,688 ± 0,280
15	4,77 ± 0,07	0,568 ± 0,023
20	4,65 ± 0,07	0,540 ± 0,022
30	4,55 ± 0,07	0,489 ± 0,020
40	4,44 ± 0,07	0,417 ± 0,017

Список литературы

1. Государственная Фармакопея СССР. 11-е издание. Вып. 2. М., 1990. С. 323–325.
2. Куркин В.А. Фармакогнозия: Учебник для фармацевтических вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Самара, 2007. 1239 с.
3. Куркин В.А., Правдивцева О.Е., Зимина Л.Н. Вопросы стандартизации сырья и препаратов зверобоя // Фармация. 2007. Т. 55. №4. С. 12–14.
4. Правдивцева О.Е., Куркин В.А. Обоснование ресурсосберегающих технологий производства и переработки сырья зверобоя // III Всероссийская научно-практическая конференция «Процессы, технологии, оборудование и опыт переработки отходов и вторичного сырья». Специальный выпуск. Самара, 2008. С. 156–158.
5. Куркин В.А., Правдивцева О.Е. Флавоноиды надземной части *Hypericum perforatum* L. // Химия природных соединений. 2007. №5. С. 512–513.
6. Правила сбора и сушки лекарственных растений (сборник инструкций). М., 1985.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ПОБЕГАХ ВОСКОВНИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *MYRICA GALE* L.

А.А. Кашина

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, ул. проф. Попова, 14, Санкт-Петербург, 197376 (Россия) E-mail: anakashina@yandex.ru

Восковница обыкновенная *Myrica gale* L. – листопадный двудомный кустарник из сем. *Myricaceae*, распространенный в приморской зоне северного полушария (на северо-западе России, а также в странах Северной и Западной Европы и Северной Америки) [1–3]. Растение издавна применялось в народной медицине как вяжущее, противовоспалительное, антимикробное средство [4]. Химический состав восковницы обыкновенной представлен компонентами терпеноидной и фенольной природы (моно- и сесквитерпеноиды эфирного масла, сапонины, фенольные кислоты, флавоноиды, дубильные вещества) [4]. По данным литературы, в надземной части восковницы обыкновенной содержатся флавоноиды, производные флавонола – кверцетина, кемпферола и мирицетина (мирицитрин, мирицетин-3′-галактозид, мирицетин-3,3′-дигалактозид, изокверцитрин, гиперозид и др.), а также С-метилированные дигидрохалконы и антоцианы [5].

Целью настоящей работы была разработка методики количественного определения флавоноидов в побегах восковницы обыкновенной. Материалом для исследования послужило сырье, заготовленное в Ленинградской обл. – пос. Лахта и окрестностях г. Сестрорецка в фазу плодоношения в августе-сентябре 2007 г. Восковница обыкновенная относится к эфирно-масличным растениям; изучение динамики накопления эфирного масла *M. gale* показало, что его содержание увеличивается в фазу плодоношения [6]. Однако для определения содержания эфирного масла требуется большая навеска сырья, что ведет к неэкономному расходу растительного материала. Поэтому в качестве маркерных соединений при оценке качества сырья были выбраны также флавоноиды – доминирующая группа биологически активных веществ в растении.

Методом двумерной бумажной хроматографии в системе растворителей н-бутанол – кислота уксусная – вода (4 : 1 : 2) и 15% кислота уксусная по соответствующей окраске пятен было установлено наличие в побегах *M. gale* не менее 7 компонентов флавоноидной природы. Один из компонентов по значению своей хроматографической подвижности и окраске после проявления растворами аммиака, натрия карбоната и алюминия хлорида оказался идентичным свидетелю гиперозиду (кверцетин-3-О-галактозиду). Прочие соединения не совпали по

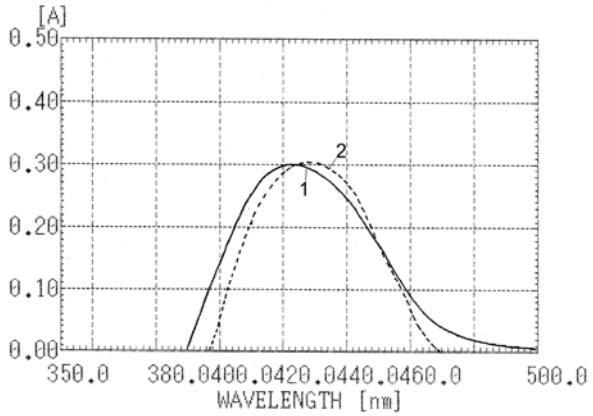
значениям R_f с каким-либо из имеющихся в нашем распоряжении свидетелей, но по положению на хроматограмме и окраске они, вероятно, являются гликозидами флавонола неустановленной структуры.

В качестве стандартного образца для пересчета содержания флавоноидов в сырье был выбран близкий по структуре, содержащимся в сырье флавоноидам и доступный государственный стандартный образец (ГСО) кверцетина (ФС 42-1290-79). Так как в сырье преобладают флавоноды в форме гликозидов, то извлечения предварительно подвергали кислотному гидролизу.

Использовали метод дифференциальной спектрофотометрии, основанный на способности флавоноидов образовывать окрашенный комплекс с раствором алюминия хлорида, который вызывает батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения.

Для выбора аналитической длины волны снимали спектры поглощения извлечения из сырья после гидролиза и проведения реакции комплексообразования с алюминия хлоридом и комплекса кверцетина с алюминия хлоридом. Данные комплексы имеют близкие значения максимумов поглощения. Извлечение из побегов восковницы обыкновенной имеет четко выраженный максимум поглощения при длине волны 425 нм. Стандартный образец кверцетина имеет близкий максимум поглощения при длине волны 430 нм (рис.). Таким образом, длина волны, равная 425 нм, может быть выбрана в качестве аналитической при проведении количественного определения.

Для определения оптимальных параметров извлечения флавоноидов из побегов *M. gale* применяли экстракцию на кипящей водяной бане с обратным холодильником сырья различной степени измельченности при соотношении сырья и экстрагента от 1 : 20 до 1 : 100 в течение 0,5, 1, 1,5, 2 и 2,5 ч. В качестве экстрагентов использовали воду, 40, 70 и 96% спирт этиловый, содержащие 1% кислоты хлористо-водородной для проведения гидролиза флавоноидных гликозидов. Оптическая плотность практически не зависела от количества добавленного раствора алюминия хлорида и увеличивалась в течение 30 минут с момента добавления реактива, далее оставаясь стабильной. Сумму флавоноидов определяли спектрофотометрически после реакции с 1% спиртовым раствором алюминия хлорида при длине волны 425 нм в пересчете на кверцетин. Параллельно измеряли оптическую плотность раствора ГСО кверцетина.



УФ-спектры поглощения окрашенных комплексов с алюминия хлоридом: 1 – гидролизованное 70% спиртовое извлечение из побегов *Myrica gale*, 2 – раствор ГСО кверцетина

Было установлено (табл. 1), что наиболее полное извлечение суммы флавоноидов достигается при использовании 70% спирта этилового, содержащего 1% кислоты хлористо-водородной, который был выбран экстрагентом для проведения дальнейших исследований. Оптимальными условиями экстракции являются также измельченность растительного материала до размера частиц 1 мм, соотношение сырья и экстрагента 1 : 100, длительность экстракции 1,5 ч.

Таблица 1. Содержание суммы флавоноидов в побегах восковницы обыкновенной (% в пересчете на абсолютно-сухое сырье) в зависимости от условий экстракции

Экстрагент*			
Вода	40% этанол	70% этанол	96% этанол
1,36 ± 0,05	1,77 ± 0,08	2,32 ± 0,11	1,61 ± 0,03

Размер частиц сырья, мм		
1	2	3
2,35 ± 0,05	1,89±0,04	0,98 ± 0,70

Гидромодуль				
1 : 20	1 : 30	1 : 40	1 : 50	1 : 100
1,85 ± 0,06	1,99 ± 0,09	2,18 ± 0,07	2,33 ± 0,06	2,35 ± 0,04

Длительность экстракции, ч				
0,5	1	1,5	2	2,5
2,02 ± 0,07	2,17 ± 0,08	2,37 ± 0,06	2,36 ± 0,05	2,3 4± 0,05

Примечание: *все экстрагенты содержали 1% кислоты хлористо-водородной.

Для проверки воспроизводимости методики проведено 10 независимых определений для сырья. Результаты статистической обработки свидетельствуют о том, что ошибка единичного определения с доверительной вероятностью 95% не превышает 5% (табл. 2).

Таблица 2. Метрологические характеристики методики определения содержания суммы флавоноидов в побегах восковницы обыкновенной в пересчете на кверцетин

f	x	s^2	s	P, %	t (P, f)	Δx	ε, %
10	2,35	0,0032	0,056	95	2,23	0,04	1,70

Содержание суммы флавоноидов в пересчете на кверцетин в побегах восковницы обыкновенной составило 2,35±0,04%.

Таким образом, в результате проведенного исследования была разработана методика количе-

ственного определения флавоноидов в надземной части *M. gale* с помощью дифференциальной спектрофотометрии. Показано, что данная методика является воспроизводимой и может быть использована для включения в проект стандарта качества на сырье «Восковницы обыкновенной побеги».

Список литературы

1. Burges N. A. Myricaceae // Flora Europaea. Cambridge University Press, 1964. Vol. 1. Lycopodiaceae to Plantaginaceae. P. 56.
2. Bornstein A. J. Myricaceae // Flora of North America Editorial Committee, eds. Flora of North America. New York, 1997. Vol. 3. Magnoliidae and Hamamelidae. P. 430–434.
3. Иллюстрированный определитель растений Ленинградской области / под ред. А. Л. Буданцева и Г. П. Яковлева. М., 2006.
4. Дикорастущие полезные растения России / под ред. А. Л. Буданцева, Е. Е. Лесиовской. СПб., 2001.
5. Кашина А. А., Яковлев Г. П. Компонентный состав и биологическая активность видов рода *Myrica* (*Myricaceae*) флоры России // Растительные ресурсы. СПб., 2008. Т. 44. Вып. 3. С. 136–149.
6. Кашина А.А., Яковлев Г.П. Оценка содержания эфирного масла в побегах *Myrica gale* // Материалы Международного форума «Интегративная медицина 2008». Часть III. Лекарственные растительные средства, фитотерапия. М., 2008. С. 110–112.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ОРТИЛИИ ОДНОБОКОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ МАНСКОГО РАЙОНА КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Л.П. Кириллова, Ж.А. Плынская, Н.А. Величко

Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 90, Красноярск (Россия)
E-mail: lidyxa_k@mail.ru

С глубокой древности человек использует растения. Многие из них люди употребляют в пищу, другими кормят домашний скот и птицу, третьи применяют в лечебных целях.

Раньше растения были практически единственным доступным лекарством при самых разных болезнях.

Одним из лекарственных растений, заслуживающих внимание, является ортилия однобокая *Orthilia secunda* (L.) относящаяся к семейству грушанковых.

Ортилия однобокая, рамишия однобокая, боровая мата, боровая трава, боровинка, винная трава, винка, грушовник, грушовк, заячья соль, зимосоль, лесная грушка – *Orthilia secunda* (L.) *Hou* (грушанковые – *Pyrolaceae*) – все это одно и то же растение, относящееся к семейству грушанковых. Растет преимущественно в сухих хвойных лесах, часто встречается в смешанных хвойно-лиственных лесах, березняках с примесью хвойных пород, а также осины, образуя местами значительные скопления. Встречается преимущественно в западных районах Восточной Сибири до Байкала и вокруг Байкала. Цветет в июне-июле. Это многолетнее травянистое растение со стелющимися стеблями. Листья от продолговато-яйцевидных до широко-яйцевидных, с округло клиновидным основанием и короткозаостренной верхушкой, пильчатые, на тонких корешках. Цветонос с чешуевидными листьями. Мелкие зеленые цветки собраны в однобокую поникающую кисть. Венчик зеленоватый или белый, колокольчатый. Плод – шаровидная коробочка.

С лечебной целью заготавливают всю надземную часть вместе со стеблем и остатками подземных органов. Заготовку ведут с весны, как только стает снег, и до глубокой осени, пока снеговой покров полностью не укроет растения. Лучшим периодом сбора считается поздняя осень, перед снегом. Собранный материал отчищают от потемневших и испорченных листьев, примесей земли, остатков прошлогодних цветоносов и высушивают в теплых проветриваемых помещениях [1].

В химическом отношении растение мало изучено. В литературных источниках представлены лишь единично-разрозненные сведения о химическом составе.

Одним из главных этапов изучения лекарственных растений является анализ их химического состава. Дело в том, что входящие в них соединения имеют неодинаковое значение при лечении заболеваний [2].

По химическому составу боровая трава представляет сложный комплекс, главными компонентами которого являются: экстрактивные вещества, зольные компоненты, липиды, алкалоиды, витамины.

Было проведено исследование химического состава надземной части растения ортилии однобокой, произраставшей и собранной в лесу Манского района Красноярского края в летний период. Подготовка проб проводилась методом квартования.

Результаты исследования химического состава приведены в таблице.

Содержание зольных компонентов в ортилии составляет 4,37%. Количество легко- и трудногидролизуемых полисахаридов было установлено с использованием метода Кизеля и Семигановского [3]. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов – 26,07%, а трудногидролизуемых – 16,26%. Количество лигнина – 21,99%.

Химический состав ортилии однобокой

Наименование компонента	Содержание, % от а.с.м.
Экстрактивные вещества	22,60
Легкогидролизуемые полисахариды	26,07
Трудногидролизуемые полисахариды	16,26
Лигнин	21,99
Зольные вещества	4,37

Список литературы

1. Телятьев В.В. Целебные клады. Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1991. 400 с.
2. Блинова К.Ф., Вандышев В.В., Комарова М.Н., и др. Растения для нас / Под ред. Яковлева Р.П и Блиновой К.Ф. М., 1996. 653 с.
3. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 358 с.

ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПИНАНА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ПИНЕНА

А.И. Козлов[1], Т.И. Долинский[2], Н.В. Ходов[2], А.Ф. Куимов[2], А.Б. Радбиль[2]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва (Россия) E-mail: kozlov_a_i@mail.ru

[2]ЗАО Торговый Дом «Оргхим», Н. Новгород (Россия) E-mail: t _i_dol@mail.ru

Исследовательским центром ЗАО ТД «Оргхим» совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан двухстадийный каталитический процесс получения пинана из сульфатного пинена.

На первой стадии сульфатный пинен (содержание α-пинена 95 мас. %) с массовой долей общей серы от 50 до 400 ppm подвергается гидрообессериванию на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе с подложкой из сульфатированного диоксида циркония (ВПЯПК). Содержание палладия в катализаторе составляет 0,2 мас. %. Массовая доля общей серы после гидрообессеривания находится в пределах 0–5 ppm.

В ходе реакции происходит гидрирование органических соединений серы до сероводорода, который удаляется с избытком водорода. При этом предусмотрен возврат в процесс водорода после его очистки от сероводорода известными способами.

Процесс гидрообессеривания пинена осуществлен в непрерывном режиме на пилотной установке. Найдены условия ведения процесса, при которых гидрообессеривание пинена не сопровождается его изомеризацией и гидрированием: давление водорода – не выше 2 МПа, температура – не выше 100 ºС. В течение 45 суток падения активности катализатора не обнаружено.

На второй стадии процесса предварительно очищенный от серы пинен подвергается гидрированию на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе со слабощелочной подложкой. В этом случае содержание палладия в катализаторе – 3 мас. %.

Процесс гидрирования пинена осуществлен в периодическом режиме на пилотной установке в интервале температур 100–150 °С и давлении водорода 0,5–1,5 МПа. Установлено, что температура ведения процесса и давление водорода оказывают существенное влияние на соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, которое при температуре 150 °С и давлении 0,5 МПа составляет 75 : 25, а при температуре 100 °С и давлении 1,5 МПа – 85 : 15.

В результате проведенных исследований найден оптимальный режим процесса гидрирования с получением цис-пинана, максимальное содержание которого составило 87%, а соотношение *цис*- и *транс*-изомеров – 93 : 7. Полученный пинан содержит примеси (до 6 мас. %) трициклена, камфана, ментанов, карана, цимола, которые образуются в результате гидрирования камфена, карена и ментадиенов, содержащихся в исходном сырье. При этом конверсия пинена практически 100%. На основании кинетических исследований определены порядок реакции и энергия активации реакций гидрообессеривания и гидрирования пинена.

Физико-химические показатели и потребительские свойства полученного нами пинана из сульфатного пинена аналогичны пинану, получаемому известными способами из живичного скипидара. Поэтому пинан на основе сульфатного пинена может применяться без ограничения во всех известных областях практического использования, в частности для синтеза гидроперекиси пинана, душистых веществ и других продуктов тонкого органического синтеза. Несомненным преимуществом разработанного нами уникального способа является возможность использования для получения пинана дешевого и доступного сульфатного скипидара. Следует особо отметить, что очищенный от серы путем гидрообессеривания сульфатный пинен (скипидар) может наряду с гидрированием, эффективно применяться в качестве сырья и в других направлениях глубокой переработки скипидара с получением ценных товарных продуктов.

В настоящее время проводятся работы по получению ментана из ментадиенов сульфатного скипидара с целью получения гидроперекиси ментана (более дешевой по сравнению с гидроперекисью пинана) для использования в качестве инициатора в производстве синтетических каучуков.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОЛИФЕНОЛСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.Ф. Андрусенко, С.С. Аванесян, Е.Ю. Кравцова, М.В. Кристаллинская

Ставропольский государственный университет (Россия)
E-mail: svet1677@yandex.ru, biomedchem@stavsu.ru

В последние годы возрос спрос на препараты растительного происхождения. Растения являются источниками получения лекарственных препаратов, содержащих биологически активные вещества (БАВ), такие как алкалоиды, флавоноиды, эфирные масла, дубильные вещества и др. При этом дубильные вещества обладают широким спектром действия: влияют на системы нейрогуморальной и нейроэндокринной регуляции; обладают противовоспалительной активностью; обладают антиоксидантным, вяжущим, антимикробным свойством; укрепляет капилляры, усиливают свертываемость крови; способствуют выводу солей тяжелых металлов из организма. Благодаря вышеперечисленным свойствам, дубильные вещества нашли широкое применение в медико-биологическом назначении.

В связи с этим важным моментом является оптимизация процесса получения дубильных веществ. Перспективным источником дубильных и других биологически активных веществ служит кора деревьев, которая является неиспользуемой частью биомассы дерева при переработке древесины и скапливается на деревообрабатывающих предприятиях. Объектом нашего исследования была кора дуба обыкновенного (*Quercus robur L.*).

Основным методом определения дубильных веществ является метод перманганатометрии. Для получения экстракта 1,0 г измельченного сырья помещали в плоскодонную колбу вместимостью 200 мл и вносили 100 мл экстрагента. В качестве экстрагента использовали водно-спиртовую смесь. Экстракцию проводили в течение 30 мин, на водяной бане. Жидкость охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали. Отбирали 5 мл извлечения, помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл. Прибавляли 100 мл воды и 5 мл индигосульфокислоты. Параллельно ставилась контрольная проба. К 105 мл воды добавляли 5 мл индигосульфокислоты и титровали раствором калия перманганата до золотисто-желтого цвета. Содержание дубильных веществ X рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot k \cdot 100 \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 5 \cdot (100 - W)},$$

где V – объем раствора калия перманганата, израсходованного на титрование, мл; V_1 – объем раствора калия перманганата, израсходованного на титрование в контрольном опыте; k – количество дубильных веществ, соответствующее 1 мл раствора калия перманганата, г: для гидролизуемых дубильных веществ равно 0,004154, для конденсированных – 0,00582; m – масса сырья, г; W – потеря в массе при высушивании сырья, %; 100 – общий объем извлечения, мл; 5 – объем извлечения, взятого для титрования, мл.

Содержание дубильных веществ при данном способе экстракции составило 15,6% .

Так как этот метод имеет ряд недостатков: способность $KMnO_4$ окислять многие природные соединения, относящиеся к различным классам по химическому строению, различный перерасчетный коэффициент, растянутость перехода окраски раствора при титровании, то этот метод не позволяет объективно оценить содержание дубильных веществ, особенно при их содержании менее 10%, то был дополнительно использован фотоколориметрический метод. Для этого отбирали 10 мл фильтрата и переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, туда же добавляли 10 мл 2% раствора молибденово-кислого аммония и объем доводили до метки водой. Оптическую плотность измеряли на приборе ФЭК-56 при длине волны 440 нм.

При подборе оптимальных условий экстракции дубильных веществ из коры дуба учитывались следующие факторы: тип экстрагента, температурный режим, время, кратность. Для осуществления данного исследования экстракт получали несколькими способами, изменяя некоторые параметры.

Проводилась оптимизация параметров выделения дубильных веществ по следующим параметрам: тип экстрагента, температура экстракции и продолжительность экстракции.

При установлении наилучшего типа экстрагента использовали следующие виды экстрагентов: вода, водно-спиртовая смесь, этилацетат, бутанол и ацетон. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Как видно из данных, представленных на рисунке, наиболее полное извлечение дубильных веществ происходило при использовании в качестве экстрагента водно-спиртовой смеси.

При изучении оптимальной температуры экстракции использовали следующие режимы извлечения: 20–25; 70–80, 100–110 °С. Данные представлены в таблице.

Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что оптимальное извлечение дубильных веществ достигается при 100–110 °С.

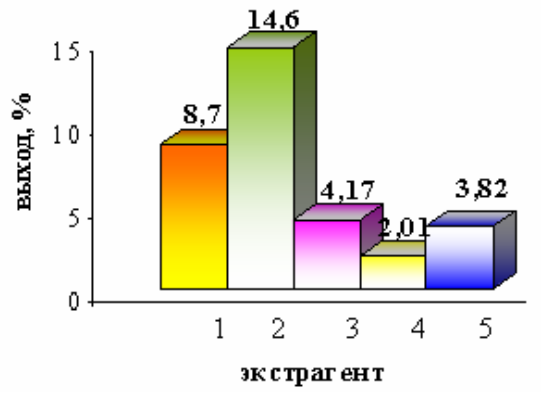


Рис. 1. Зависимость выхода дубильных веществ от вида экстрагента: 1 – вода, 2 – водно-спиртовая смесь, 3 – бутанол, 4 – ацетон, 5 – этилацетат

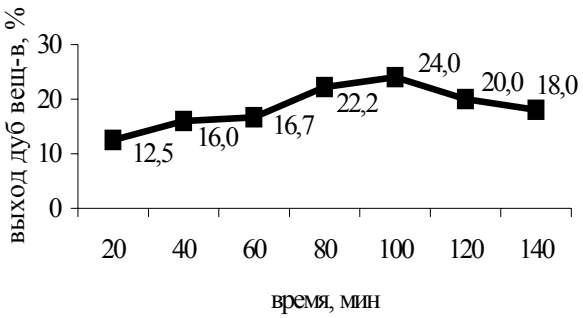


Рис. 2. Зависимость выхода дубильных веществ от времени

При изучении продолжительности экстракции время экстракции варьировали от 20 до 140 мин. Полученные данные представлены на рисунке 2.

При анализе данных рисунка можно сделать вывод о том, что оптимальная продолжительность экстракции составляет 80–100 мин, дальнейшее увеличение продолжительности экстракции не целесообразно.

Зависимость выхода дубильных веществ от температуры

Температурный режим, °С	Содержание дубильных веществ, %
20–25	3,2
70–80	4,4
100–110	7,6

Таким образом, была проведена оптимизация условий выделения дубильных веществ с учетом следующих факторов: тип экстрагента, температурный режим, продолжительность экстракции. Установлено, что наиболее полное извлечение дубильных веществ из сырья происходит при использовании: в качестве экстрагента водно-спиртовой смеси; температурного режима 100–110 °С, продолжительность экстракции 80–100 мин.

Список литературы

1. Бабич С.Р., Медведева Р.А. Факторы, влияющие на процесс извлечения дубильных веществ из растительного сырья. М., 1946. № 4. С. 26–29.
2. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: в 2 ч. М., 1993. Ч. 1. С. 88–94.
3. Гусева Л.Н., Кулишова М.И., Сивицкая О.К. Пособие по качественному анализу лекарств. М., 1980. 208 с.
4. Збарский Б.И., Иванов И.И., Мардашев С.Р. Биологическая химия. Л., 1972. С. 265–307.
5. Запрометов М.Н. Фенольные соединения / под. ред. Дж. Харборна, пер. с англ. М., 1993. С. 78–85.
6. Практикум по фармакогнозии / под ред. А.А. Ковалева, Е.Н. Попова. Харьков, 2004. С. 125–191.
7. Соколов С.Л., Замотаев И.П. Справочник по лекарственным растениям. М., 1990. С. 182–184.
8. Фармакогнозия. Атлас: учеб. пособие / под ред. Н.И. Гринкевич. М., 1989. 512 с.

АНТРАХИНОНЫ КОРНЕЙ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ ЩАВЕЛЕЙ (*RUMEX* L.)

Ю.А. Литвиненко, Р.А. Музычкина

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай-батыра, 95 а, Алматы, 050012 (Республика Казахстан) E-mail: yuliya_litvinenk@mail.ru

В мировой флоре насчитывается около 150 видов растений рода *Rumex* L. (щавель), из них 49 видов описаны во флоре СССР [1] и 23 вида – в Казахстане [2].

Изученные растения этого семейства обладают широким спектром биологической активности и используются для лечения различного рода воспалений, опухолей и других заболеваний. В составе большинства из них доминируют полифенольные соединения (дубильные вещества, флавоноиды, антрахиноны, фенолы и фенолокислоты), а также другие биологически активные вещества.

Из 49 видов флоры СССР только щавель конский используется официнальной медициной, казахстанский вид, щавель тяньшанский, ранее введен в медицину Р.А. Музычкиной. Нами разработана и утверждена ВФС на корни и корневища еще 3 казахстанских видов щавелей: русского, пирамидального и Маршалловского.

Исследование химического состава новых видов растений, разработка схем выделения БАВ, исследование их структур и разработка новых фитопрепаратов является актуальным и имеет социальное значение, так как позволяет расширить ассортимент лекарственных средств РК, производимых из местного, дикорастущего, самовозобновляемого растительного сырья.

Объектами нашего исследования явились корни 7 казахстанских видов щавелей: *R. thyrsiflorus Fingerh*., *R. pamiricus Rech. f.*, *R. pseudonatronatus Borb*., *R. aquaticus L.*, *R. Marschallianus R.chb.*, *R. rossicus Murb.* и *R. maritimus L.*, заготовленных в фазу покоя в Алматинской, Кокшетауской и Актюбинской областях, один вид – в Алматинской и Семипалатинской областях (сравнение от мест заготовок).

По общепринятым методикам ГФ XI издания в исследуемом сырье определены показатели доброкачественности [3, 4]; анализ качественного и количественного содержания амино- и жирных кислот осуществлен методом ГЖХ на приборе «CARLO-ERBA-420» [5, 6]; микроэлементный состав изучен методом атомно-адсорбционной спектроскопии [7]. Так как, действующим началом казахстанских щавелей являются полифенольные соединения, они в большом количестве извлекают из почвы медь, цинк, марганец и железо, которые доминируют в зольных остатках. Оценка состава основных групп БАВ проведена на основе качественных реакций, специфичных для каждой группы БАВ, а также методом хроматографии на бумаге и в тонких слоях сорбента в сравнении с метчиками стандартных образцов. В корнях щавелей обнаружены дубильные вещества, фенолы, антрахиноны, флавоноиды и их гликозиды, катехины, углеводы, феноло-, амино- и жирные кислоты, полисахариды, кумарины, сапонины и алкалоиды.

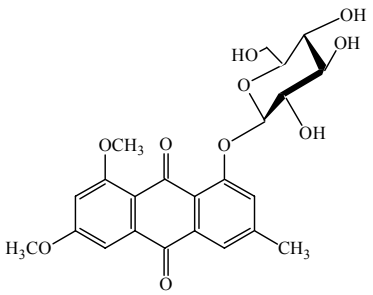
Количественное определение содержания основных групп БАВ осуществлено по методикам [3, 4, 8].

Для выделения БАВ из изученных видов растений проведен подбор экстрагентов. Из 9 опробованных растворителей по качественному набору БАВ и количественному содержанию экстрактивных веществ оптимальным для всех видов щавелей оказался 50% водный ацетон. Для предварительного разделения БАВ проведена дробная экстракция всех водно-ацетоновых экстрактов – бензолом, толуолом, этилацетатом, смесью хлороформ – метанол (2 : 1).

Методом адсорбционной хроматографии на карбонате магния из бензольного и толуольного экстрактов выделены в индивидуальном состоянии 5 антрахинонов, на основании физико-химических констант, в сравнении с достоверными образцами и литературными данными идентифицированы фисцион, хризофановая кислота, эмодин и реин. Одно вещество из щавеля пирамидального оказалось новым, ранее не описанным в литературе соединением. Это оранжево-желтые кристаллы с т.пл. 256–258 °С; на основании R_f и цветных реакций вещество отнесено к гликозидированным окисленным формам. При стадийном кислотном гидролизе образуется 1-гидрокси-6,8-диметокси-3-метилантрахинон и глюкоза, при этом не было отмечено появления промежуточных продуктов, что говорит о том, что вещество является моногликозидом.

Максимум в области 235–245 нм в УФ-спектре вещества является характеристичным для окисленных форм антрахинонов. В ПМР-спектре прописываются протоны ароматических колец при 6,77, 7,21, 7,39 и 7,45 м.д. (*d*, 1H, *J* = 2 Hz), протоны молекулы глюкозы – в области 3,0–5,04 м.д. и два синглета интенсивностью в три протона (OCH_3) при 3,72 и 3,96 м.д., расположение которых у С-5 и С-7 атомов, установлено из анализа ^{13}С-ЯМР-спектра (100,26 м.д. – С-5 и 105,26 м.д. – С-7); сигналы углеродных атомов С=О прописываются при 184,34 и 181,71 м.д. за счет различного экранирования заместителями, находящимися в α-положении. β-Конформация углеводного заместителя установлена по характеру поглощения в ИК-спектре (890, 1080 см$^{-1}$). Пик иона 180 соответствует массе фрагмента глюкозы.

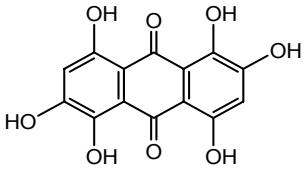
Исходя из анализа экспериментальных данных, для вещества предложена структура **1-О-β-*D*-глюкопиранозил-6,8-диметокси-3-метилантрахинона**.



Методом БХ и ТСХ в этилацетатном экстракте обнаружено 4 вещества, элюирование которых с колонки целлюлозы смесью бензол–ацетон различного соотношения, ацетоном и 50% водным ацетоном позволило разделить их, и два вещества оказались **новыми** для изученных растений рода щавель.

Вещество 1 – красноватые иглы с т. пл. 360–362 °С, по качественным реакциям отнесено к окисленным формам антрахинона. Антрахиноновый скелет молекулы подтвердился наличием характеристичных максимумов: 258, 262, 282, 291, 327, 467, 476, 500, 510, 536, 548 нм в УФ-спектре в метаноле и полосой при 1670 см$^{-1}$ (хелатная С=О) в ИК-спектре. Интенсивные полосы поглощения при 3480 и 3360 см$^{-1}$ указывают на наличие двух или более α- и β-ОН-групп, связанных внутримолекулярными водородными связями. В ПМР-спектре прописались два однопротонных синглетных сигнала в области 6,58 м.д. (Н-7) и 6,70 (Н-3). Два сигнала 189,398 и 189,411 м.д. в ^{13}С-ЯМР-спектре вещества свидетельствуют об эквивалентном экранировании С=О групп, т.е. α-положения 1, 4, 5 и 8 заняты одинаковыми заместителями.

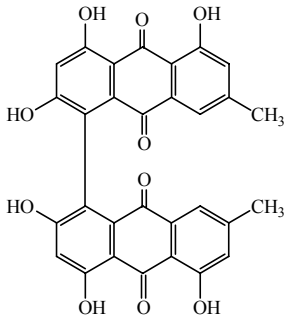
На основании качественных реакций, данных щелочной деструкции, УФ-, ИК-, ПМР- и ^{13}С-ЯМР-спектров, сравнения с литературными данными вещество идентифицировано как **1,2,4,5,6,8-гексагидроксиантрахинон.**



Для растений рода щавель это вещество является **новым**, ранее оно было выделено из растений семейства *Rubiaceae, Leguminose*, лишайников и мхов [9].

Вещество 2 – кристаллы с т. пл. 300–302 °С, отнесено к димерным формам антрахинонов на основании образования зелено-желтого окрашивания с 0,5 н спиртовым раствором калия гидроксида, которое при стоянии на воздухе переходит в красно-коричневое окрашивание. Пики с *m*/*e* 538, 520, 504, 196 в масс-спектре (ЭУ) соответствуют массе димера с брутто формулой $C_{30}H_{18}O_{10}$. В ПМР-спектре в области от 7,05 до 7,35 м.д.прописываются 2*d* ($I_м$) и 6,38 м.д. (*s*, 1Н); при 2,53 м.д. (*s*, 6Н, CH_3). В ^{13}С-ЯМР-спектре прописываются сигналы 30 атомов углерода, что подтверждает димерную структуру вещества. Тип связи мономерных фрагментов доказан по сдвигу сигнала на 12 м.д. у С-5 по сравнению с сигналом C_5 мономера (эмодина). Два сигнала 189,512 и 181,857 м.д., различно экранированных С=О групп и сигнал при 24,45 м.д. свидетельствуют о наличии CH_3-групп и подтверждают идентичность мономерных фрагментов.

На основании качественных реакций, т. пл., данных УФ-, ИК-, ПМР-, ^{13}С-ЯМР- и масс-спектров, сравнения с литературными данными, вещество отнесено к **1,1',6,6',8,8'-гексагидрокси-3,3'-диметил-5,5'-диантрахинону (скирин)** или **5,5'-диэмодину**.



Для изученных видов это вещество является новым, ранее оно было выделено из лишайников, грибов, *Gupericum luttiferae*, из корней и корневищ *Rumex tianschanicus A.Los*. [9].

Таким образом, триада антрахинонов (хризофановая кислота, эмодин и фисцион) обнаружена во всех изученных видах, реин – в 3 видах (*R. thyrsiflorus F.*, *R. rossicus Murb.*, *R. Marschallianus R. chb.*), гексагидрохинона нет в *R. aquaticus L.*, а скирина – в *R. maritimus L.* и *R. pseudonatronatus Borb.*

Список литературы

1. Флора СССР / под ред. В.А. Комарова. М.–Л., 1936. Т. 5. С. 444–482.
2. Флора Казахстана / под ред. Н.В. Павлова. Алма-Ата: АН КазССР, 1960. Т. 3. С. 92–102
3. Государственная фармакопея СССР, XI изд. М., 1987. Ч. 1. С. 283, 286, 295.
4. Государственная фармакопея СССР, XI изд. М., 1990. Ч. 2. С. 24–25, 296, 307, 337, 367.
5. Adams R.F. Determination of amino acid profiles in biological samples by gas chromatography // J. Chromatography. 1974. Vol. 95. № 1. P. 188–212.
6. Горяев М.И., Евдакова Н.А. Справочник по газожидкостной хроматографии органических кислот. Алма-Ата, 1977. С. 550.
7. Ермаченко Л.А. Атомно-адсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях / под ред. Л.Г. Подуновой. М., 1997. 208 с.
8. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. Алматы, 2004. 288 с.
9. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. Биологические свойства и физико-химические характеристики. М., 1998. 864 с.

ЭКСТРАКЦИЯ ГИПЕРИЦИНА ИЗ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ

И.О. Ломовский, К.Г. Королев

Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия) E-mail: lomovsky@solid.nsc.ru

Трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.) содержит широкий ряд нафтодиантроновых соединений, основным из которых является гиперицин. Интерес к веществам нафтодиантроновым соединениям обусловлен проявляемой ими биологической активностью. Основной профиль биологической активности этих соединений связан с их антиоксидантными свойствами – способностью инактивировать свободные радикалы.

Клиническими исследованиями показано, что интенсивная дезактивация свободнорадикальных процессов в клетке позволяет восстановить ее правильное функционирование, остановить развитие болезней, оказать нормализующий, общеукрепляющий, успокаивающий эффект на живой организм. При введении соединений антиоксидантов в клеточную ткань замедляются процессы перекисного окисления липидов, что очень важно при хранении продуктов, так как ведет к значительному увеличению их срока хранения.

Данная работа имеет своей задачей изучение процесса экстракции гиперицина из растительного сырья и влияния механохимической обработки на данный процесс, изучение возможности создания технологии производства препарата из травы зверобоя с использованием реакций без растворителей.

В воде при нейтральном pH гиперицин практически нерастворим, при этом он хорошо растворяется в щелочах. При растворении в щелочи образуется соль гиперицина, так как гиперицин обладает кислым протоном благодаря резонансной стабилизации аниона. Однако, как многие полифенольные соединения, гиперицин в щелочной среде легко вступает в свободнорадикальные реакции и окисляется кислородом.

Значения эффективных констант деградации гиперицина в приближении реакции псевдопервого порядка

Условия реакции	Эффективная константа скорости реакции, $с^{-1}$
Водный экстракт, воздух	$2{,}3 \pm 0{,}7 \cdot 10^{-5}$
Водный раствор, 1 М NaOH, воздух	$0{,}3 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$
Воздушно-сухое растительное сырье, воздух	$1{,}2 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-8}$

Изучена кинетика деградации гиперицина в растворе. Показано, что гиперицин деградирует нацело за 5–10 ч, а сам процесс, несмотря на его сложность и многостадийность, можно описывать уравнением псевдопервого порядка. При этом гиперицин в твердой фазе в составе растительного сырья устойчив. Посчитаны соответствующие эффективные константы реакции деградации (табл.).

Изучена кинетика экстракции водой гиперицина из растительного сырья (рис. 1). Кинетика имеет три стадии. Первая – накопление гиперицина (0–1,5 ч), вторая, когда концентрация практически неизменна (2–8 ч), после чего концентрация начинает уменьшаться (8–∞ ч). Из полученных данных нами было сделано предположение о том, что в данном случае экстракция – это растворение, осложненное окислением и процесс на второй стадии можно описывать квазистационарным уравнением (1), (2).

$$\frac{dHyp_{Aq}}{dt} = V_{extraction.} - K_{\deg radation}[Hyp_{Aq}] = 0; \quad (1)$$

$$[Hyp_{aq}] = \frac{V_{extraction.}}{K_{oxidation}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{extraction}}$ – скорость экстракции; $K_{\text{degradation}}$ – эффективная константа скорости деградации гиперицина.

Далее выходом экстракции будем называть равновесную концентрацию гиперицина в экстракте, приведенную к объему растворителя и массе растительного сырья.

Изучена устойчивость гиперицина в матрице растительного сырья к механическому воздействию в мельнице-активаторе АГО-2. Показано, что существуют пороговые времена и интенсивности обработки, превышение которых ведет к разложению гиперицина. Выбраны условия, позволяющие проводить активацию без значительной потери гиперицина.

Проведена экстракция водой и щелочью исходного растительного и механически активированного сырья. Показано, что выход экстракции щелочью на 20% выше, чем водой, при этом механическая активация позволяет увеличить выход гиперицина в 1,5 раза как при экстракции водой, так и щелочью (рис. 2).

При механической активации в данных условиях обработки происходит преимущественно хрупкое разрушение растительного сырья без значительной пластической деформации между частицами (рис. 3 а, б).

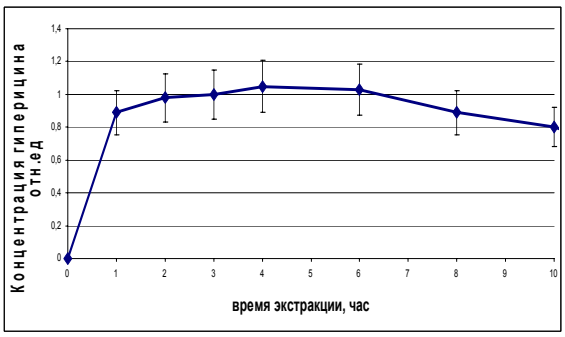


Рис. 1. Кинетика экстракции гиперицина

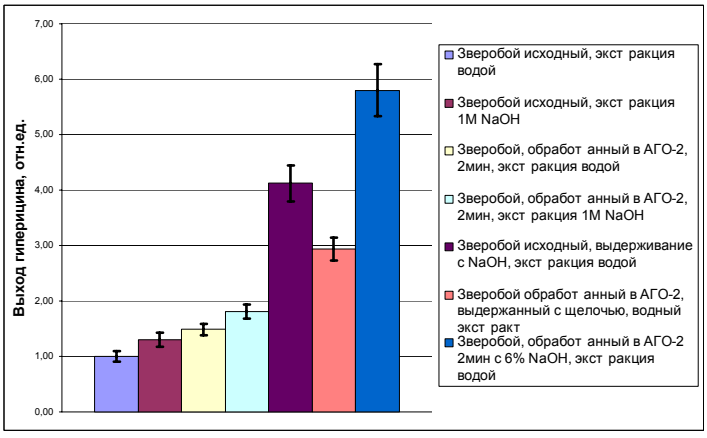


Рис. 2. Выход экстракции гиперицина в зависимости от растворителя и предварительной обработки

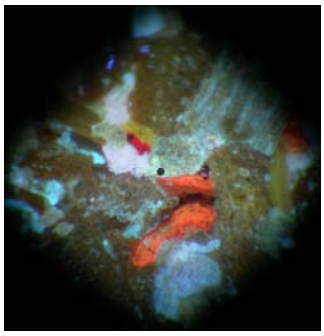
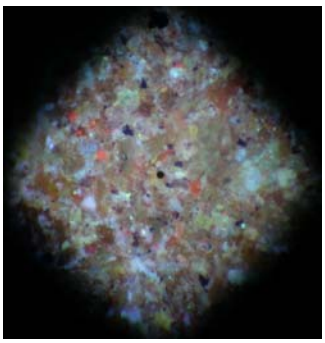
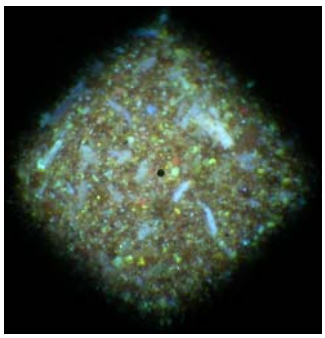
а)  б)  в) 

Рис. 3. Люминесценция растительного сырья: а) исходное растительное сырье, б) растительное сырье, механически активированное без добавок, в) растительное сырье, механо-химически активированное с NaOH

Так как клетки растительного сырья окружены плохопроницаемыми целлюлозными оболочками, то при экстракции с NaOH стадии диффузии щелочи в клетку и соли гиперицина из клетки должны быть лимитирующими при экстракции.

Нами было рассмотрено два варианта ускорения данных стадий. Первый – это пропитка исходного и механически активированного растительного сырья щелочью и последующая экстракция водой. Второй – это механо-химическая активация со щелочью. Показано, что пропитка образца щелочью позволяет повысить выход экстракции в 4 раза, а механо-химическая активация со щелочью – в 5,5 раз.

При механо-химической активации с NaOH также происходит преимущественно хрупкое разрушение частиц. Однако благодаря развитой границе раздела фаз, большому числу контактов и избыточной поверхностной энергии происходит изменение кислотно-основных свойств поверхности и образуется механокомпозит, имеющий высокую реакционную способность по отношению к воде, о чем свидетельствует изменение люминесценции образца (рис. 3 в).

Предложен процесс получения механокомпозита из растительного сырья, содержащего гиперицин, и щелочи. Получаемый препарат устойчив при хранении и обладает высокой активностью при добавлении воды.

КЛЕТОЧНАЯ КУЛЬТУРА ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ BORAGINACEAE КАК ИСТОЧНИК ПОЛИФЕНОЛОВ СО СПЕЦИФИЧЕСКОЙ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

О.Н. Зяблова[1], О.В. Азарова[1], В.М. Брюханов[1], Я.Ф. Зверев[1], В.В. Лампатов[1], В.П. Булгаков[2], С.А. Федореев[3], М.В. Веселова[3]

[1]Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия)
E-mail: kunaza@rol.ru

[2]Биолого-почвенный институт Дальневосточного отделения РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия)

[3]Тихоокеанский институт биоорганической химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия)

Розмариновая кислота, относящаяся по существующей классификации к димерам кофейной кислоты, весьма распространена в растениях семейств *Lamiceae* и *Boraginaceae*, включая *Melissa officinalis, Menta piperita, Ocimum sanctum, Rosmarinus officinalis, Perilla frutescens*, *Coleus blumei, Anchusa officinalis, Lithospermum erythrorhizon и* др. Благодаря выявленному широкому спектру фармакологической активности розмариновой кислоты, начиная с 80-х гг., в мировой биотехнологии растительных клеток отмечен динамичный рост исследований в области ее биосинтеза суспензионными и каллусными культурами клеток различных растений. В результате фитохимических исследований видов дальневосточной флоры обнаружены новые источники розмариновой кислоты среди представителей семейства *Boraginaceae:* незабудочник шелковистый *Eritrichium sericeum* Lehm. и воробейник краснокорневой *Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc. Как выяснилось, культуры незабудочника *Eritrichium sericeum* Er-1 и воробейника *Lithospermum erythrorhizon* ВК-39F являются эффективными продуцентами розмариновой кислоты и находятся сегодня среди клеточных линий дальневосточных растений, поддерживаемых в коллекции Биолого-почвенного института ДВО РАН. Настоящая работа посвящена определению в клеточных культурах незабудочника и воробейника олигомеров кофейной кислоты и изуче-

нию специфической фармакологической активности извлечений, содержащих данную фракцию физиологически активных веществ.

Объектом исследования являлись каллусы воробейника и незабудочника, штаммы которых созданы в БПИ ДВО РАН из подземных частей дикорастущих растений, произрастающих в Приморском крае и на Камчатке. Фармакологическая активность экспериментальных препаратов клеточных культур была исследована в лаборатории по изучению лекарственных растений АГМУ.

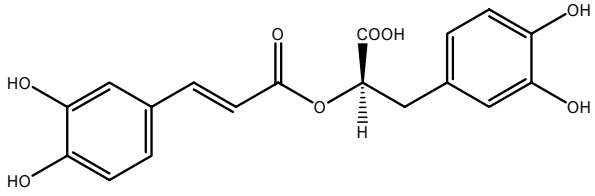
После тридцатисуточного цикла культивирования каллусы высушивали и экстрагировали гексаном до полного удаления хиноидных пигментов и растительных восков. Полученную клеточную биомассу экстрагировали 50% этанолом, подкисленным кислотой хлористо-водородной в течение 12 ч. После центрифугирования супернатант использовали для выделения компонентов полифенольной фракции методами препаративной колоночной хроматографии. Последующий анализ фракций проводили методами ТСХ и ВЭЖХ. Количественное содержание полифенольных соединений в пересчете на массу сухого сырья определяли методом ВЭЖХ. Для оценки продуктивности культуры клеток растений были выделены в индивидуальном состоянии и идентифицированы полифенольные метаболиты из нативных растений незабудочника и воробейника. Структуры этих соединений установлены путем сравнения данных УФ-, ЯМР-, хроматомасс-спектров и спектров кругового дихроизма полифенолов клеточных культур и производящих растений с характеристиками стандартных образцов идентифицированных веществ.

Клеточные культуры Er-1 и ВК-39F продуцируют в высоком количестве (+)-розмариновую кислоту (**I**), содержание которой в биотехнологическом материале превышает аналогичный показатель в нативных растениях в 2–29 раз (табл.).

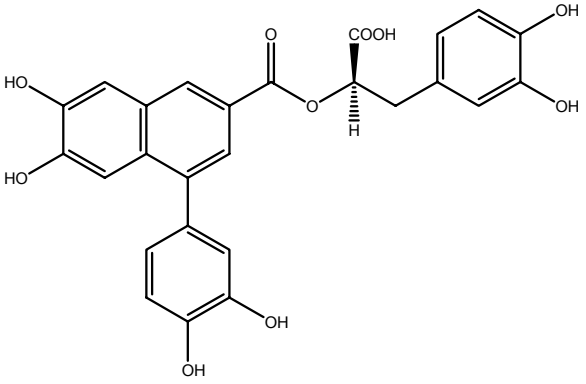
Следует отметить, что дальневосточные представители *Boraginaceae* являются продуцентами редко встречающегося в растительном мире тетрамера кофейной кислоты – рабдозиина. Установлено, что клетки воробейника синтезируют исключительно (+)- рабдозиин (**II**), а клетки незабудочника – его энантиомер (–)-рабдозиин (**III**).

Содержание полифенольных соединений в корнях и клеточных культурах *Eritrichium sericeum Lehm.* и *Lithospermum erythrorhizon Sieb. et Zucc*.

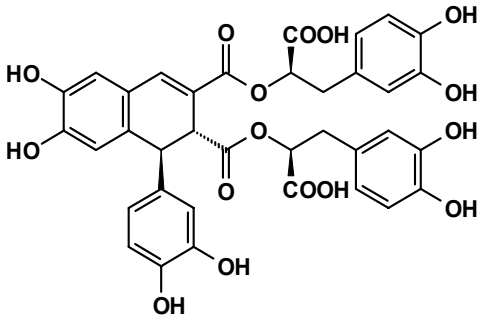
Объект исследования		Сумма полифенольных соединений, %	Рабдозиин, %	Розмариновая кислота, %	Эритрихин
E. sericeum	Культура клеток	2,74 ± 0,34	0,66 ± 0,22	2,04 ± 0,4	0,040 ± 0,005
	Корни	0,41 ± 0,12	0,32 ± 0,12	0,07 ± 0,02	0,02 ± 0,005
L. erythrorhizon	Культура клеток	1,92 ± 0,12	0,82 ± 0,08	1,1 ± 0,15	–
	Корни	0,73 ± 0,17	0,070 ± 0,001	0,66 ± 0,19	–



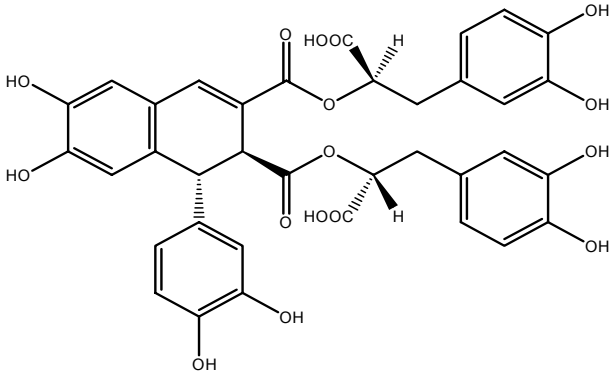
I



IV



II



III

Содержание рабдозиина в биотехнологическом источнике воробейника в 12 раз выше, чем в природном (табл.). Кроме того, в отличие от *L. erythrorhizon* из растения *E. sericeum* и его клеточной культуры выделен и идентифицирован новый триммер кофейной кислоты, структура которого определена как (2*R*)-3-(3,4-дигидроксифенил)-2-[4-(3,4-дигидроксифенил)-6,7-дигидрокси-2-нафтоилокси] пропановая кислота (**IV**). По названию производящего растения данный метаболит назван эритрихином.

Содержание суммы полифенольных соединений в каллусах *E. sericeum* в 7 раз выше, чем в природном источнике. Сходная картина получена при анализе культуры и корней воробейника. При этом отмечено количественное доминирование во фракции полифенолов обеих клеточных культур розмариновой кислоты, которая является наиболее изученным в фармакологическом отношении полифенолом.

В результате экспериментов *in vivo* и *in vitro*, проведенных в лаборатории по изучению лекарственных растений Алтайского государственного медицинского университета, установлено, что комплексы полифенольных соединений клеточных культур *Lithospermum erythrorhizon* и *Eritrichium sericeum,* в которых содержание розмариновой кислоты составило 57 и 75% соответственно от общего содержания полифенолов, обладают выраженной фармакологической активностью. При длительном энтеральном введении крысам фитокомплексов *L. erythrorhizon* и *E. sericeum* в дозе 250 и 100 мг/кг соответственно нами было отмечено усиление экскреторной функции почек и угнетение экссудативной фазы воспалительного процесса. Учитывая возможное патогенетическое значение выявленных фармакологических эффектов в лечении воспалительных заболеваний, возник закономерный интерес к изучению влияния экспериментальных фитопрепаратов на течение одного из распространенных иммунно-воспалительных заболеваний почек – гломерулонефрита. Обнаруженное сотрудниками нашей лаборатории благоприятное влияние фитокомплексов данных растений, содержащих розмариновую кислоту, на протекание экспериментального цитотоксического нефрита Масуги крыс хорошо согласуется с ранее установленным нами воздействием на активность свободно-радикального окисления и сочетается с антимикробным действием фитокомплексов в отношении *Staphylococcus aureus*. В условиях экспериментального гломерулонефрита у крыс фитокомплексы клеточных культур воробейника *L. erythrorhizon* и незабудочника *E. sericeum* в дозах 200 и 100 мг/кг соответственно оказывали благоприятное влияние на течение заболевания, заключавшееся в снижении уровня протеинурии и ферментурии, что и обеспечивало облегчение тяжести патологического процесса. Более выраженными диуретическое и гипопротеинурическое действия оказались у фитокомплексов клеточных культур воробейника. Не исключено, что обнаруженная нефропротективная активность связана с наличием олигомеров кофейной кислоты, в частности, розмариновой кислоты.

Таким образом, установленный качественный и количественный состав полифенольных соединений, обусловливающих специфическую фармакологическую активность клеточных культур дальневосточных растений *Lithospermum erythrorhizon Sieb. et Zucc.* и незабудочника шелковистого *Eritrichium sericeum Lehm*., позволяет рассматривать их как новый источник фитопрепаратов, эффективных при воспалительных заболеваниях почек.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФЕРГАНСКИХ ВИДАХ ПОЛЫНИ: *ARTEMISIA FERGANENSIS*, *A. ANNUA*, *A. SCOPARIA*

П.К. Игамбердиева[1], А.А. Ибрагимов[2]

[1]Ферганский филиал Ташкентской медакадемии, ул. К. Додхох, 2, Фергана (Узбекистан)
E-mail: parizod70 @mail.ru

[2]Ферганский государственный университет, ул. Марифат, 19, Фергана (Узбекистан)

Работа посвящена изучению макро- и микроэлементного состава трех видов полыни, произрастающих в Ферганской долине Республики Узбекистан [1, 2]. В результате проведенного исследования установлено количественное содержание 32–37 элементов периодической системы Д.И. Менделеева в листьях, стеблях и корнях трех видов растений, указанных в теме. Найдена определенная закономерность распространения элементов в зависимости от их положения в периодической системе.

На протяжении десятилетий не ослабевает интерес ученых к элементному составу растений. Эта естественная тенденция обусловлена, по-видимому, двумя факторами. С одной стороны, несомненное влияние наличия или недостачи того или иного элемента на нормальное функционирование организма. В связи с этим для эффективной коррекции патологии актуальным является изыскание новых сырьевых источников с высоким содержанием необходимых макро- и микроэлементов. С другой стороны, под влиянием эволюционных и экологических процессов со временем возможны качественные и количественные изменения элементного состава

растительного организма. Сказанное подтверждает актуальность проведенного исследования. Кроме этого, один и тот же род или вид растения в зависимости от климатических и прочих условий произрастания может заметно отличаться по элементному составу, что и было подтверждено при сравнении ферганских и сибирских видов полыни.

Изученные виды *Artemisia – annua*, *scoparia*, *ferganensis* – достаточно широко распространены в Центральной Азии [3, 4]. Образцы собраны в предгорных и горных районах Ферганской области в 2007, 2008 гг. в период цветения. Содержание элементов в листьях, стеблях и корнях определено методом нейтронно-активационного анализа в институте ядерной физики АН РУз. Ниже приведены данные по количественному содержанию элементов, в мг на кг сухого сырья (рис. 1–3).

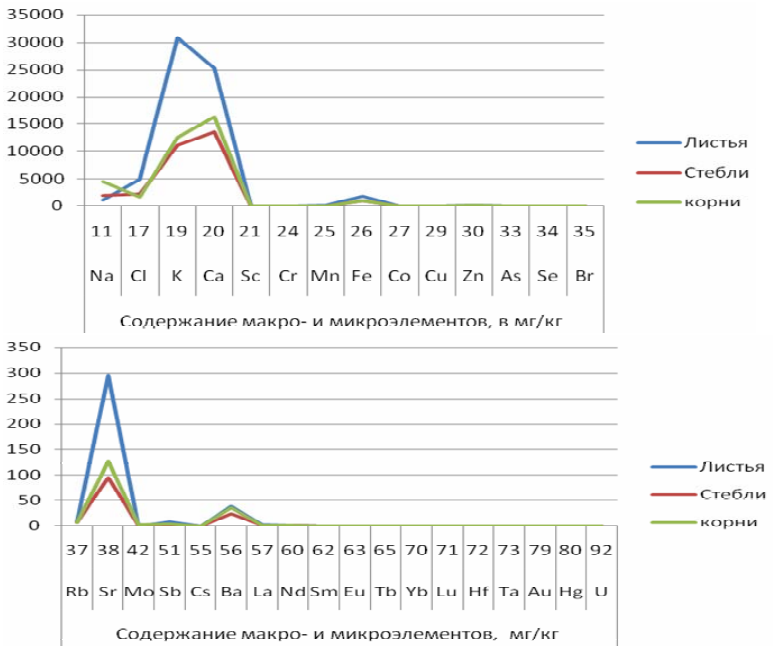


Рис. 1. Содержание макро- и микроэлементов в органах *Artemisia Ferganensis*

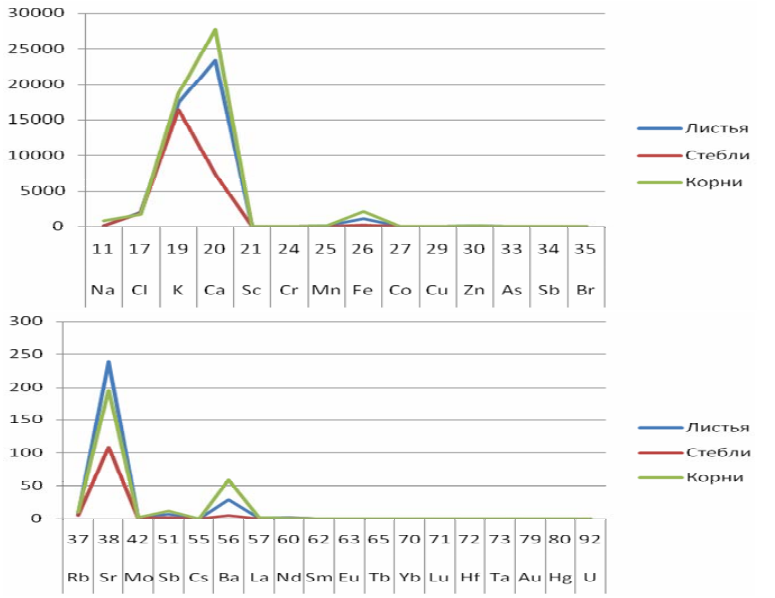


Рис. 2. Содержание макро- и микроэлементов в органах *Artemisia annua*

На приведенных диаграммах хорошо видно, что флуктуации большого содержания элементов наблюдаются для калия (до 30 г/кг), кальция (до 25 г/кг) – 20-й элемент в таблице Д.И.Менделеева – и далее для элементов, порядковый номер которых кратен числу 6: железа ($20 + 1 \times 6 = 26$), стронция ($20 + 3 \times 6 = 38$), бария ($20 + 6 \times 6 = 56$). Таким образом, сравнительно больше содержатся элементы главной подгруппы второй группы периодической системы, что характерно для всех трех видов. Поскольку образцы собраны в пору цветения, элементы в целом преобладают в листьях. Однако, в *A .ferganensis* натрия и хрома больше содержится в корнях и стеблях. В *A. annua* калия, кальция, железа, кобальта, мышьяка и сурьмы больше в корнях, чем в листьях.

В заключение следует отметить, что Ферганские виды *Artemisia* значительно превосходят по содержанию макро- и микроэлементов сибирские виды полыней [5].

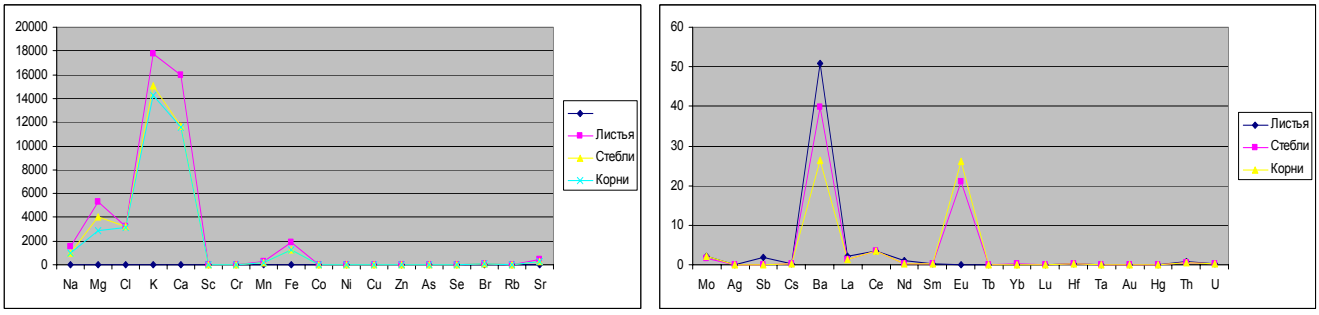


Рис. 3. Содержание макро- и микроэлементов в органах *Artemisia scoparia*

Список литературы

1. Игамбердиева П.К., ИбрагимовА.А. Изучение химических компонентов *Artemisia Ferganensis* (полыни Ферганской) // 42-я межд. Менделеевская олимпиада. Ташкент, 2008. С. 102–103.
2. Игамбердиева П.К., ИбрагимовА.А., Худойбердиев Т.Х., Рахматов У. О микроэлементном составе вегетативной части *Artemisia Ferganensis* // Биологический журнал Узбекистана. Вып. 4. Ташкент. 2008.
3. Дробов В.П. Очерк растительности западной части Ферганской долины // Бюлл. САГУ. 1925. №10. С. 8–13.
4. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Л., 1993. С. 35–45.
5. Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гоголева О.В., Гордиенко Г.П. Использование растительного сырья Красноярского края для получения сборов, обогащенных микроэлементами // Вестник КрасГУ. 2005. С. 65–69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФЕРГАНСКОГО ВИДА *ARTEMISIA FERGANENSIS* KRASCH. EX POLJAK

П.К. Игамбердиева, А.А. Ибрагимов

Ферганский филиал Ташкентской медицинской академии, Фергана (Узбекистан)
E-mail: parizod70@mail.ru

Несмотря на то, что в настоящее время имеется большое количество высокоэффективных синтетических лекарственных препаратов, лекарственные растения продолжают занимать одно из первых мест в арсенале лечебных средств.

В последние десятилетия большое внимание уделяется также изучению макро- и микроэлементного состава лекарственных растений, так как действие основных биологически активных веществ часто проявляется в комплексе с природным минеральным составом растения. Макро- и микроэлементы играют важную роль в организме человека, будучи связанными с гормонами, витаминами, аминокислотами, ферментами, они определяют нормальное течение физиологических процессов [1, 2].

В этом контексте исследование растительных богатств Ферганской долины и связанный с этим поиск новых лекарственных растений является актуальной задачей.

Флора Ферганской долины богата дикорастущими растениями, содержащими большое количество полезных макро-и микроэлементов, за счет которых можно значительно обогатить список пригодных для фитотерапии растений. К их числу относится вид *Artemisia ferganensis* (полынь ферганская), широко распространенная не только в Ферганской долине, но и в Центральной Азии [3].

Artemisia ferganensis – ценное лекарственное растение, ее широко применяют в медицине в качестве желудочного, мочегонного и глистогонного средства, а также при заболеваниях кожи, рекомендуется при воспалении слизистых оболочек, для лечения язв и долго не заживающих ран в виде прикладывания свежей травы к ранам [4].

По литературным данным, в Ферганской долине некоторые виды полыни всесторонне исследованы, однако количественное содержание макро- и микроэлементов у этих видов изучено еще недостаточно [5, 6].

Целью нашего исследования явилось изучение макро- и микроэлементного состава сырья полыни ферганской по органам, собранной в регионе Ферганской долины.

Экспериментальная часть. Материалом для исследования служили вегетативные части полыни ферганской. Растение было собрано в августе в окрестности города Ферганы, в период цветения, так как, по данным [7], именно во время цветения наблюдается большее накопление в нем макро- и микроэлементов.

Количественное определение макро- и микроэлементов в названном виде полыни осуществлялась по методике нейтронно-активационного анализа (НАА) в аналитической лаборатории научно-исследовательского института ядерной физики Академии наук Узбекистана.

Результаты и их обсуждение. В органах *Artemisia ferganensis* нами было определено наличие 37 макро- и микроэлементов. Результаты исследований в пересчете на абсолютное сухое сырье приведены в таблице.

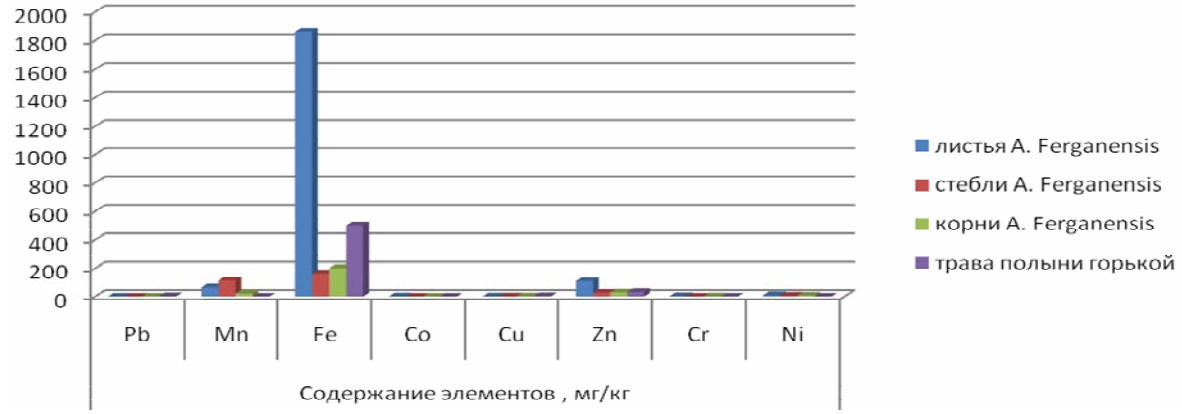
Как видно из данных таблицы, значительное содержание Na, Mg, Cl, K, Ca, Mn, Zn, Br, Fe, Sr, Ba отмечено во всех органах *Artemisia ferganensis*. Na, Mg, K, Ca, Fe, Sr, Ba и Zn в больших количествах накапливаются в листьях. Содержание Mn гораздо больше в стеблях полыни, чем в других его органах. Колебания остальных макро-и микроэлементов незначительны.

Результаты анализов позволяют считать, что в органах исследованного растения содержание тяжёлых металлов не превышает ПДК и находится на уровне типичного диапазона содержания радионуклидов в растительности Ферганской долины, что соответствует гигиеническим требованиям безопасности по СанПиН.

Представляет интерес сравнение наших данных с содержанием микроэлементов в органах полыни горькой, произрастающей в Сибирском регионе [8] (рис.).

Содержание макро-и микроэлементов в органах *Artemisia ferganensis*, в мг/кг

Элементы	Исследуемое сырье			Элементы	Исследуемое сырье		
	листья	стебли	корни		листья	стебли	корни
Na	2737	1115	402	**Ag**	0,02	0,03	0,08
Mg	8092	1747	1237	**Sb**	6,04	0,55	1,43
Cl	8857	2067	2583	**Cs**	0,38	0,03	0,03
K	24967	12367	19033	**Ba**	46,0	5,5	7,2
Ca	25800	5123	6060	**La**	2,9	0,15	0,18
Sc	0,61	0,01	0,05	**Ce**	3,7	0,25	0,18
Cr	4,1	0,4	0,7	**Nd**	0,25	0,25	0,25
Mn	64,6	113	21,2	**Sm**	0,28	0,015	0,023
Fe	1863	161	203	**Eu**	0,063	0,0037	0,0032
Co	0,70	0,07	0,11	**Tb**	0,032	0,002	0,002
Ni	11,6	7	7	**Yb**	0,14	0,01	0,01
Cu	1,0	1,0	2,0	**Lu**	0,018	0,016	0,0023
Zn	108	27	29	**Hf**	0,35	0,021	0,019
As	0,49	0,1	0,11	**Ta**	0,047	0,0038	0,0038
Se	0,66	0,26	0,07	**Au**	0,0075	0,0056	0,0087
Br	225	54,2	33,2	**Hg**	0,0181	0,0033	0,24
Rb	9,57	2,61	2,6	**Th**	0,76	0,04	0,05
Sr	368	129	91,9	**U**	0,27	0,04	
Mo	1,32	0,39	0,31				



Содержание микроэлементов в органах полыни ферганской и горькой

Выводы. 1) В образце *Artemisia ferganensis*, собранном в горных регионах Ферганской долины, методом НАА обнаружено 6 макро- и 31 микроэлемент. 2) Сравнение с литературными данными позволяет заключить, что *Artemisia ferganensis* значительно превосходит по содержанию микроэлементов сибирские виды полыней. 3) *Artemisia ferganensis* является перспективным растением и может быть использовано как лекарственное и пищевое сырьё, обогащенное кальцием, железом, калием, магнием, марганцом, натрием, хлором и другими элементами. 4) *Artemisia ferganensis* и ферганские виды полыней можно рекомендовать к промышленной заготовке и медицинскому использованию сырья.

Список литературы

1. Войнар Н.О. Физиологическая роль микроэлементов в организме животных и человека и задачи исследования в этом направлении // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Киев, 1956.
2. Кукушкин Ю.Н. Химические элементы в организме человека // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С. 54–58.
3. Абдурахманов А.А., Худойбердиев Т.Х, Урманов С.М., Акбаров А.С. Микроэлементный состав некоторых дикорастущих полезных растений южной Ферганы и их фитоиндикационные особенности // Одиннадцатая всесоюзная конференция по биологической роли микроэлементов и их применении в сельском хозяйстве и медицине. Самарканд. 1990. Т. 2. С. 160–161.
4. Виноградов А.В. Список лекарственных растений, применяемых в народной медицине Средней Азии // Труды туркменского медицинского института. Ашхабад: 1950. Т. 4. С. 338–347.
5. Адекенов С.М., Мухаметжанов К.М., Кагарлицский А.Д., Куприянов А.Н. Арглабин – новый сесквитерпеновый лактон из *Artemisia glabella* // Химия природных соединений. 1982. №5.
6. Егеубаева Р.А. Биоэкологические особенности эфиромасличных видов из рода *Artemisia* L. И перспективы их использования: автореф. дис. канд. биол. наук. Ашхабад, 1985.
7. Игамбердиева П.К., ИбрагимовА.А., Изучение химических компонентов *Artemisia ferganensis* (полыни ферганской) // 42-ая межд. Менделеевская олимпиада. Ташкент, 2008. С. 102–103.
8. Первышина Г.Г., Ефремов А.А, Гоголева О.В., Гордиенко Г.П. Использование растительного сырья Красноярского края для получения сборов, обогащенных микроэлементами // Вестник КрасГУ. 2005. С. 65–69.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ТУНГОВОГО МАСЛА

Б.А. Буцхрикидзе, В.Г. Хведелидзе, Г.В. Хведелидзе, Г.З. Горгодзе, М.Г. Гегешидзе

Государственный университет им. А. Церетели, Кутаиси (Грузия) E-mail: vgz44@hotmail.com

Среди непищевых, технических масел по своим исключительно важным свойствам особое место занимает быстровысыхающее тунговое масло. Оно является наиболее ценным из всех известных натуральных технических масел, применяющихся в лакокрасочной промышленности. Исходя из некоторых уникальных свойств, присущих этому маслу, потребность в нем с каждым годом увеличивается.

Результаты исследований различных способов получения тунгового масла показали, что максимальный выход достигается при комбинированной переработке семян (сначала получением прессового масла на шнековом прессе, а затем экстракцией масла из оставшегося жмыха). При этом потери масла не превышают 1–2%, тогда как при прессовом методе производства эта величина составляет более 35%. Однако прямая экстракция масла из тунговых семян – наиболее перспективный способ, так как он дает возможность извлекать масло без значительных гидротермических воздействий, которые имеются при методе прессования, а потери масла сравнительно малы – 2–3% от исходного.

В качестве растворителей в масложировой промышленности широко применяются экстракционные бензины, относящиеся к алифатическим углеводородам и являющиеся продуктами крекинга нефти. Однако их использование связано с необходимостью осуществления ряда дополнительных мероприятий во избежание воспламеняемости и взрыва, что при малотонажном производстве тунгового масла в условиях Грузии не совсем оправдано с экономической точки зрения.

Целью данной работы является исследование процесса экстракции тунговых семян с использованием трихлорэтилена в качестве экстрагента.

Для эксперимента использовали высушенные семена тунга *Aleurites Fordii* с влажностью не более 9%, которые подвергаются дроблению на однопарном рифленом вальцовом станке. Дробленое ядро направляется в шнек-инактиватор, в котором с помощью острого пара нагревается до 80–90 °С и увлажняется до 15% и далее подается в чанную жаровню для кондиционирования по температуре и влажности. Из жаровни дробленка выходит при температуре 60–70 °С и влажности 8–10%, и через плющильный двухпарный вальцовый станок полученный лепесток толщиной 0,3 мм подается в экстракционный аппарат периодического действия.

Для достижения наиболее полного и быстрого извлечения масла, помимо подбора экстрагента и предварительной обработки тунговых семян, должны быть еще созданы оптимальные условия для диффузионного процесса.

К ним относятся температура T, °С и продолжительность τ, ч процесса, а также соотношение экстагента и экстрагируемсго материала n, л/кг. В качестве параметра оптимизации, помимо выхода масла B, кг/т, были взяты общие энергозатраты на выработку 1 кг тунгового масла Э**,** кВт·ч/кг, включающие энергозатраты на подготовку сырья к экстрагированию, на экстрагирование, а также отгонку растворителя из мисцеллы и шрота.

Экстрагирование производили одноступенчато при постоянном перемешивании экстрагируемой массы со скоростью вращения мешалки 0,2 $с^{-1}$. При этом масса одновременно погруженного в экстракторе тунгового сырья составляла 500 кг.

Для реализации опытно-производственного эксперимента была использована матрица центрального композиционного ротатабельного планирования второго порядка, поскольку полный факторный эксперимент не позволил получить адекватные уравнения регрессии. Условия эксперимента приведены в таблице 1.

Уровни факторов и интервалы их варьирования были определены по результатам лабораторных исследований.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных позволили получить адекватные уравнения регрессии, описывающие процесс экстракции тунгового масла:

$$B = 314 + 14x_1 + 15x_2 + 18x_3 - 6x_1x_2 - 7x_2x_3 - 3{,}5x_1^2 - 4x_2^2 - 2{,}5x_3^2; \quad (1)$$

$$Э = 6 - 0{,}4x_1 - 0{,}3x_2 + 1{,}2x_3 + 0{,}7x_1x_2 - 0{,}4x_1x_3 + 0{,}7x_2x_3 + x_1^2 + 0{,}54x_2^2 + 0{,}4x_3^2. \quad (2)$$

При этом значимость коэффициентов уравнений регрессии проверяли по критерии Стьюдента, а адекватность уравнений – по критерию Фишера. Данные сведены в таблице 2. В обоих случаях удовлетворяется условие $F_{кр} > F_{расч}$ при $\alpha = 0{,}95$ доверительной вероятности.

Переход от кодированных значений факторов к натуральным в уравнениях (1) и (2) можно осуществить с учетом условий эксперимента (табл. 2) по формулам (3):

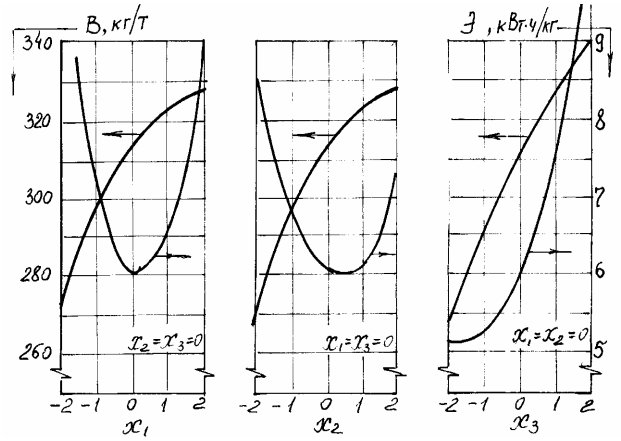
$$x_1 = (T - 60) / 10; \qquad x_2 = \tau - 6; \qquad x_3 = n - 6. \quad (3)$$

Таблица 1. Факторы и их уровни эксперимента

Факторы и их уровни	Температура T, °С	Время τ, час	Соотношение n, л/кг
Кодовое обозначение	x_1	x_2	x_3
Основной уровень	60	6	6
Интервал варьирования	10	1	1

Таблица 2. Значимость коэффициентов уравнений регрессии

Параметры	f_1	f_2	$t_{20;0,95}$	α	$S^2_{\bar{y}}$	$S^2_{наед}$	$F_{расч}$	$F_{табл}$
B, кг/т	5	6	1,72	0,95	3,46	12,115	3,501	4,95
Э, кВт·ч/кг	5	5	1,72	0,95	3,46	2,827	4,634	5,05



Одномерные сечения поверхностей откликов

Анализ одномерных сечений поверхностей откликов (рис.) показывает, что все рассмотренные факторы значительно влияют на параметры оптимизации. При этом, если они имеют экстремальные точки (минимумы) для Э, то с увеличением факторов параметр B увеличивается так, что в пределах эксперимента максимума не имеет. Характер кривых указывает на необходимость решения компромиссной задачи оптимизации.

Оптимальные условия прямой экстракции тунгового масла были найдены методом неопределенных множителей Лагранжа. Максимизация параметра В при фиксированном значении параметра Э = 7 кВт·ч/кг дала следующие значения факторов:

- температура: $x_1 = 0,889$, или $T = 69–70$ °С;
- продолжительность (время): $x_2 = –0,339$, или $\tau = 5,6–5,7$ ч;
- экстрагент/сырье: $x_3 = 0,781$, или $n = 6,7–6,8$ л/кг.

Указанным оптимальным значениям факторов соответствуют следующие значения параметров оптимизации:

- выход масла $B = 334,3$ кг/т;
- энергозатраты Э = 7,09 кВт·ч/кг.

Результаты оптимизации были проверены в производственных условиях (табл. 3).

Таким образом, проверка результатов оптимизации процессов экстрагирования тунгового масла в производственных условиях показала их достоверность.

Таблица 3. Результаты оптимизации эксперимента

Параметры	Опыты					Результаты обработки
	1	2	3	4	5	
B, кг/т	331,5	328,4	341,0	329,8	338,2	333,8±2,5
Э, кВт·ч/т	7,2	6,7	7,7	6,8	7,6	7,2±0,2

Выводы. Получены расчетные адекватные уравнения регрессии и определены оптимальные условия прямой экстракции тунгового масла трихлорэтиленом в аппарате периодического действия.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ШРОТА ОБЛЕПИХИ

О.С. Иванов, М.С. Василишин, И.Р. Ахмадеев

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 639322 (Россия) E-mail: ipcet@mail.ru

Шрот облепихи является доступным источником флавоноидов, дефицит которых испытывается населением многих стран. Флавоноиды, присутствующие главным образом в растительных клетках мякоти и семенах ягоды, содержат, в свою очередь, флавонолы, флавоны, флавононы, изофлавоны и антоцианиды, обладающие широким спектром фармакологической активности [1].

Традиционные технологии экстрагирования флавоноидов [2, 3] предполагают обработку сухого шрота облепихи 60–70%-ным водным раствором этилового спирта в емкостной аппаратуре. Существенным недостатком

метода является его длительность (несколько часов) и низкая степень извлечения целевого вещества. Интенсификация экстрагирования может быть достигнута за счет улучшения условий межфазного массообмена и дополнительного измельчения сырья при его обработке в аппаратах роторно-пульсационного типа (РПА) [4].

Нами выполнены эксперименты по изучению экстрагирования флавоноидов из шрота облепихи в установке с РПА. Схема установки представлена на рисунке 1.

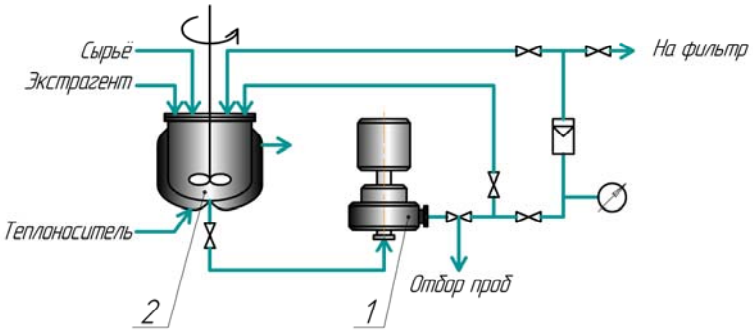


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – роторно-пульсационный аппарат; 2 – аппарат с перемешивающим устройством

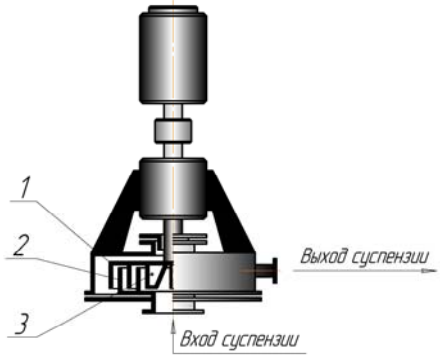


Рис. 2. Принципиальная схема РПА: 1 – ротор; 2 – статор; 3 – крыльчатка

В ее состав входит вертикальный многорядный РПА 1 и аппарат с перемешивающим устройством 2

Установка также снабжена запорной арматурой и приборами для измерения рабочих параметров процесса (расход, температура, давление, частота вращения ротора РПА). На рисунке 2 показана принципиальная схема РПА.

Аппарат состоит из рабочей камеры с входным и выходным патрубками и размещенными в ней многорядными ротором *1* и статором *2*. На валу ротора дополнительно размещена разгонная крыльчатка *3*. Ротор имеет 24 и 36 радиальных каналов в первом и втором рядах, а статор – 24 и 48 соответственно. Радиальный зазор между ротором и статором аппарата составляет 0,001 м. РПА снабжен двигателем постоянного тока мощностью 0,23 кВт, позволяющим плавно изменять частоту вращения ротора в диапазоне от 8,3 до 25 об/с.

Во всех экспериментах соотношение «сырье – экстрагент» составляло 1 : 87. В опытах использовали воздушно-сухой предварительно обезжиренный шрот облепихи. Исходные компоненты загружали в емкостной аппарат 2 и осуществляли циркуляцию суспензии через РПА. В процессе обработки отбирали пробы, которые затем анализировали на содержание основного вещества в экстракте по методике [5]. Дополнительно, с помощью оптического анализатора частиц PIP 9,1 оценивали изменение дисперсного состава твердой фазы в фильтрате.

Результаты экспериментов свидетельствуют о высокой интенсивности экстрагирования в установке с РПА. На рисунке 3 показаны кинетические кривые извлечения флавоноидов при различных параметрах процесса. Установлено, что основная их масса экстрагируется из сырья при использовании РПА за первые 5 мин обработки, а при использовании аппарата с перемешивающим устройством – за 10 мин. При этом увеличение частоты вращения ротора РПА с 15 до 24 об/с повышает скорость извлечения целевых компонентов на 10–12%.

Сравнительный эксперимент по экстрагированию флавоноидов в аппарате с перемешивающим устройством также свидетельствует о существенном (на 18–20%) повышении скорости извлечения в случае применения РПА. Отмеченный факт интенсификации процесса объясняется как усилением чисто гидродинамических факторов воздействия экстрагента на обрабатываемый материал (за счет пульсаций, гидравлических ударов и т.д.), так и непосредственным измельчением в аппарате.

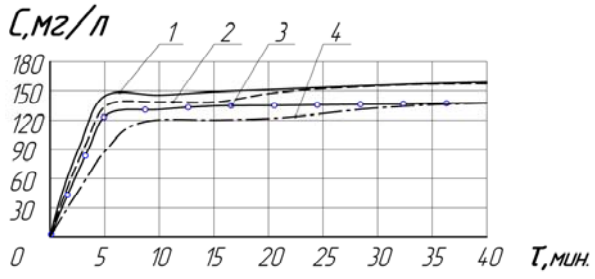


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения флавоноидов из шрота облепихи: 1 – после обработки в РПА при 24 об/с; 2 – после обработки в РПА при 19,5 об/с; 3 – после обработки в РПА при 15 об/с; 4 – после обработки в аппарате с перемешивающим устройством при 23 об/с

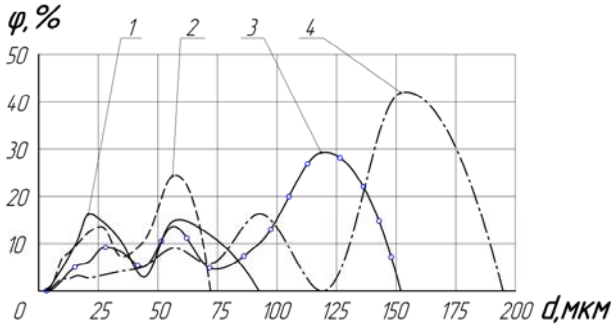


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц шрота облепихи по размерам: 1 – после обработки в РПА при 24 об/с; 2 – после обработки в РПА при 19,5 об/с; 3 – после обработки в РПА при 15 об/с; 4 – после обработки в аппарате с перемешивающим устройством при 23 об/с.

На рисунке 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц шрота облепихи по размерам, подвергнутых обработке при различных гидродинамических режимах. Видно, что с увеличением частоты вращения ротора РПА закономерно увеличивается доля мелких фракций в обработанном сырье. Сравнительный эксперимент по обработке материала в аппарате с перемешивающим устройством подтверждает эту тенденцию.

Таким образом, совместная реализация в РПА мощных гидродинамических воздействий на обрабатываемый материал и его механического измельчения, способствует интенсификации межфазного массообмена и повышает полноту извлечения целевых компонентов.

Список литературы

1. Тюкавкина Н.А., Руленко И.А., Колесник Ю.А. Природные флавоноиды как пищевые антиоксиданты и биологически-активные добавки // Вопросы питания. 1996. № 2. С. 33–38.
2. Поверин Д.И., Поверин А.Д. Технология промышленной переработки лекарственного растительного сырья. М.: Издательство МСХА. 2001. С. 47–71.
3. Будаева В.В., Василишин М.С., Сакович Г.В. Экстракция флавоноидсодержащих комплексов из плодово-ягодных жомов и шротов // Междунар. конф. по химической технологии ХТ'07: сб. тез. докл. Т. 4 / Под ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. М., , 2007. С. 114–117.
4. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина. 1983. 160 с.
5. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2004. № 1. С. 47–52.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО СОСТАВА СОКОВ ПЛОДОВ РАСТЕНИЙ ТРЕМЯ МЕТОДАМИ: КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ И ВЭЖХ

Л.А. Дейнека, И.П. Анисимович, М.С. Лапшова, В.И. Дейнека

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Кислотность жидкостей живых организмов имеет большое значение вследствие кислотно-основного катализа, характерного для большого числа жизненно важных биохимических процессов. Соответственно, понятна и значимость этого параметра как характеристики пищевкусовых свойств соков плодов растений. Для определения титруемой кислотности соков и плодов растений во всем мире используется кислотно-основное титрование. Однако, несмотря на очевидную простоту метода, следует обратить внимание на ряд сопутствующих обстоятельств. Так, для окончания титрования применяют различные методы: титрование до pH = 8,9 (ГОСТ 3624-92); до (8,30 ± 0,01) pH (ГОСТ Р 51455-99.); до pH 8,1 (ГОСТ Р 51434-99). Кроме того, для определения окончания титрования допускается использование фенолфталеина (ГОСТ 3624-92, ГОСТ 5898-87). Предопределенность конечного значения pH = 8,1 [1] рекомендуется также и Ассоциацией официальных аналитиков США, что, бесспорно, удобно для автоматического титрования.

Однако очевидно, что результат титрования будет зависеть от способа определения конца титрования, внося неопределенность в конечный результат, что является одной из особенностей метода определения титруемой кислотности, определяющей ее условный характер. Отсутствие и невозможность введения единой (по pH) конечной точки титрования обусловлено не только возможным различием в наборах индивидуальных карбоновых кислот, характерных для данного вида плодов. Существуют концентрационные особенности титрования не очень концентрированных растворов слабых органических кислот, к которым относятся чаще всего слабые многоосновные карбоновые кислоты с небольшими значениями констант диссоциации по последней стадии: винная – pK_d(2) = 4,52; лимонная – pK_d(3) = 6,40; щавелевая – pK_d(2) = 4,27; яблочная – pK_d(2) = 5,05; янтарная – pK_d(2) = 5,63 [2].

Рассмотрим титрование раствора слабой кислоты щелочью. В этом случае точка эквивалентности соответствует образованию средней соли. Тогда pH раствора в точке эквивалентности соответствует pH раствора средней соли, который определяется двумя процессами – диссоциацией воды и соответствующей слабой кислоты.

$$A^{n-} + H_2O \leftrightarrow HA^{(n-1)-} + OH^- \qquad H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Из уравнений равновесия для этих процессов легко выводится уравнение для определения концентрации гидроксид-ионов в точке эквивалентности, которое может быть использовано для расчета pH солей кислот с небольшими константами диссоциации, когда нельзя не учитывать диссоциацию воды. Но даже при пренебрежении коэффициентами активности получается уравнение третьей степени относительно концентрации гидроксид-ионов:

$$K_d \cdot [OH^-]^3 + K_w[OH^-]^2 - K_w \cdot (K_d + c_0) \cdot [OH^-] - K_w^2 = 0,$$

где K_d – константа диссоциации соответствующей кислоты по последней стадии; K_w – ионное произведение воды при концентрации соли, равной c_0.

Концентрация гидроксид-ионов не может быть выражена в аналитическом виде как функция концентрации соли. Однако это уравнение легко решается относительно концентрации кислоты, при заданном значении концентрации гидроксид-ионов в точке эквивалентности, а обращение координат позволяет построить графическое представление искомой зависимости. Расчет показывает, что для кислоты с рК, равным 5, pH точки эквивалентности изменяется примерно на 0,13–0,15 при уменьшении концентрации одной и той же кислоты вдвое.

А поскольку концентрация кислоты изначально не известна, то и координаты истинной точки эквивалентности также изначально не могут быть заданными, что и объясняет приведенные ранее различия. Это объясняет, почему заметно различаются кривые титрования одной и той же аликвотной порции анализируемого раствора винной кислоты при различном разбавлении перед началом титрования (рис. 1).

При большем разбавлении исходного образца сока кривая титрования заметно смещается вправо. Если использовать в качестве конечной точки титрования pH = 8,1 (горизонтальная линия на рисунке), результаты титрования (вертикальные линии на рисунке) увеличиваются примерно на 6% при увеличении разбавления от 100 до 500 мл.

Другой электрохимический метод контроля титрования – кондуктометрический – применяется не так часто, хотя и позволяет расширить информацию об исследуемых объектах [3]. Особенность метода – использование точек пересечения прямых линий, проводимых через некоторые группы экспериментальных точек, весьма любопытна. Дело в том, что и по теоретическому (Онзагера), и по эмпирическому (Кольрауша) уравнениям электропроводность растворов электролитов прямо пропорциональна корню квадратному из их концентрации. И если для титрования раствора сильной кислоты раствором щелочи положение экспериментальных точек действительно хорошо аппроксимируется прямыми линиями на участках до и после точки эквивалентности, то для титрования слабых многоосновных кислот экспериментально были получены следующие закономерности. Первая из них связана с тем, что на графике отчетливо обнаруживается изменение расположения точек только возле точки эквивалентности, соответствующей реакции многоосновной кислоты по первой стадии. А вторая закономерность – наличие только одного участка, хорошо описываемого прямой линией, – от этой точки до точки эквивалентности по реакции кислоты по последней стадии (рис. 2).

На рисунке 2 значения электропроводности (ЭП*) масштабированы таким образом, чтобы прямые линии после первой точки эквивалентности совпадали для всех трех вариантов разбавления. Вертикальная пунктирная линия проходит через первую теоретическую точку эквивалентности. Очевидно, что первая точка эквивалентности может быть в общем случае найдена по положению ближайших точек, отклоняющихся от последующей прямолинейной зависимости, хотя при сильном разбавлении вследствие увеличения степени диссоциации кривые титрования слабой к кривой титрования сильной кислоты.

Кондуктометрический контроль титрования имеет особое значение при исследовании соков после перевода присутствующих в них солей в кислоты: потенциометрически определяется число моль всех титруемых протонов, а кондуктометрически – число моль слабой кислоты. Отношение этих показателей соответствует средней основности смеси кислот исследуемого материала, т.е. становится доступной информация, получаемая обычно хроматографическими методами. Кстати, такой метод позволит обнаружить добавки лимонной кислоты к сокам с основной двухосновной кислотой и наоборот.

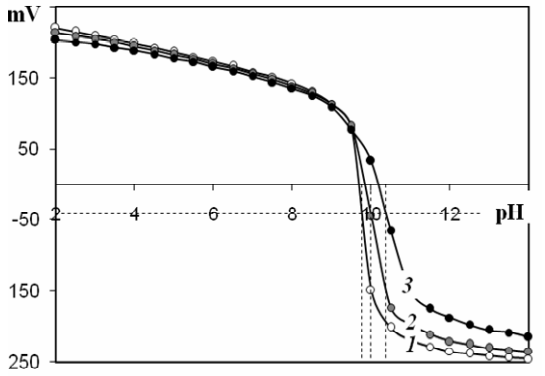


Рис. 1. Кривая титрования раствора винной кислоты при различном разбавлении. Датчик – потенциометрический. Объемы разбавления: *1* – 100 мл, *2* – 200 мл и *3* – 500 мл

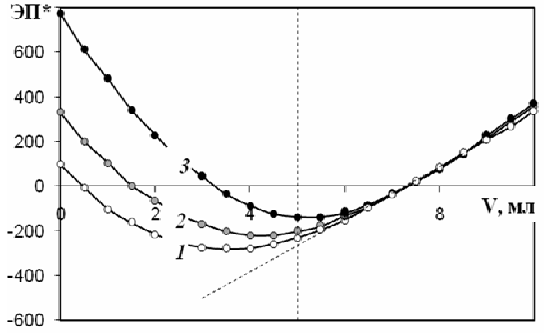


Рис. 2. Кривая титрования раствора винной кислоты при различном разбавлении. Датчик – кондуктометрический. Объемы разбавления: *1* – 100 мл, *2* – 200 мл и *3* – 500 мл

Предложенный в работе метод был исследован на примере соков: яблочных, вишневых (рис. 3), апельсиновых, земляничного, малинового и абрикосового. Полученные выводы о средней основности суммы кислот были подтверждены прямым определением карбоновых кислот методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием колонки 250×4 мм, Reprosil-pur C18-AQ в элюента 2 об. % ортофосфорной кислоты в воде при спектрофотометрическом детектировании (205 нм).

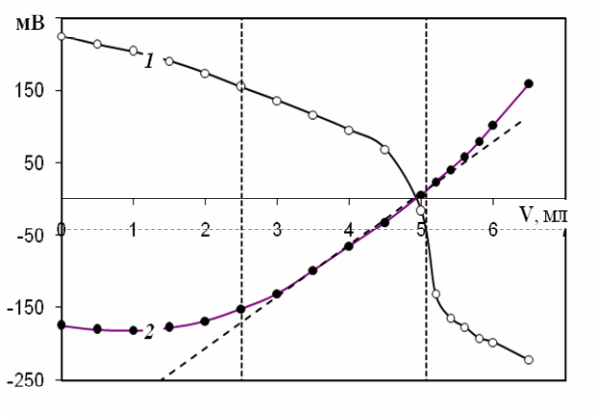


Рис. 3. Титрование сока вишни с двумя электрохимическими датчиками. Датчики – 1 – потенциометрический, 2 – кондуктометрический. Образец сока после обработки ионообменной смолой

Список литературы

1. Bartolome A., Ruperez P., Fuster C. Non-Volatile Organic Acids, Acidity Changes in Pineapple Fruit Slices pH and Titratable During Frozen Storage // J. Sci. Food Agric. 1996. P. 70. P. 475–480.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. 480 с.
3. Зайцев В.Н., Кобылинская Н.Г., Костенко Л.С., Герда В.И. Кондуктометрическое определение концентрации кислотных центров на функционализированных материалах // Ж. аналит. химии. 2008. Т. 63, №8. С. 852–857.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ АЦИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ SOLANUM MELONGENA, CAPSICUM ANNUUM И SOLANUM NIGRUM

В.И. Дейнека, Д.А. Гостищев, И.А. Гостищев, И.П. Анисимович, Л.А. Дейнека

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Антоцианы в настоящее время рассматриваются как ценные природные колоранты, обладающие комплексом различных аспектов биологической активности. В качестве источников антоцианов можно использовать плоды некоторых растений, высокий уровень накопления этих соединений в которых проявляется в практически черной окраске (хотя сама по себе черная окраска может быть и не связанной с накоплением антоцианов). К чрезвычайно богатым антоцианами плодам растений Белгородской области, как было найдено в наших предыдущих исследованиях, относятся бузина канадская, бузина черная, арония черноплодная; очень богаты антоцианами плоды черники, но наш регион не относится к благоприятным для ее выращивания. Понятно, что при использовании этих растений промышленному извлечению антоцианов должна предшествовать ручная уборка плодов. И, вероятно, к числу наиболее технологичных источников антоцианов, позволяющих осуществлять машинную сборку плодов, можно отнести паслен садовый *Solanum nigrum*. Это растение особенно популярно в Северной Америке, где и выведены крупноплодные сорта: к поздней осени растения теряют листву и оказываются усыпанными гроздями блестящих черных ягод размером с крупную вишню.

При определении антоцианового комплекса плодов или иных частей растений и при классификации сортов по этому признаку едва ли следует считать логичным обращение к случайно определенным количественным параметрам по общему содержанию и/или соотношению количеств различных видов антоцианов. Логичнее оценить степень участия отдельных ферментов в общей цепи биосинтеза антоцианов (схема 1). Дигидрокемпферол при наличии должной активности 3'- и 3',5'-флаванонол-гидроксилаз может образовывать два новых флаванонола – дигидрокверцетин и дигидромирицитин. Эти три соединения определяют соотношение между антоцианами трех рядов, пеларгонидинового (состоящего только из одного типа – производных пеларгонидина), цианидинового (состоящего из производных цианидина и петунидина) и дельфинидинового рядов (состоящего из производных дельфинидина, петунидина и мальвидина). Число антоцианов каждого ряда определяется возможностью метилирования гидроксильных групп кольца В – в положениях 3' и 5' под действием метилтрансфераз. Наконец, последующее присоединение углеводных радикалов в положение 3 или 5 флавилиевого скелета определяет набор производных каждого антоцианидина.

Известно использование антоцианового состава плодов в целях хемосистематики растений. И в этом отношении можно рассмотреть антоцианы плодов растений семейства пасленовые *Solanaceae*, которые исследовались во многих работах с использованием самых современных методов анализа.

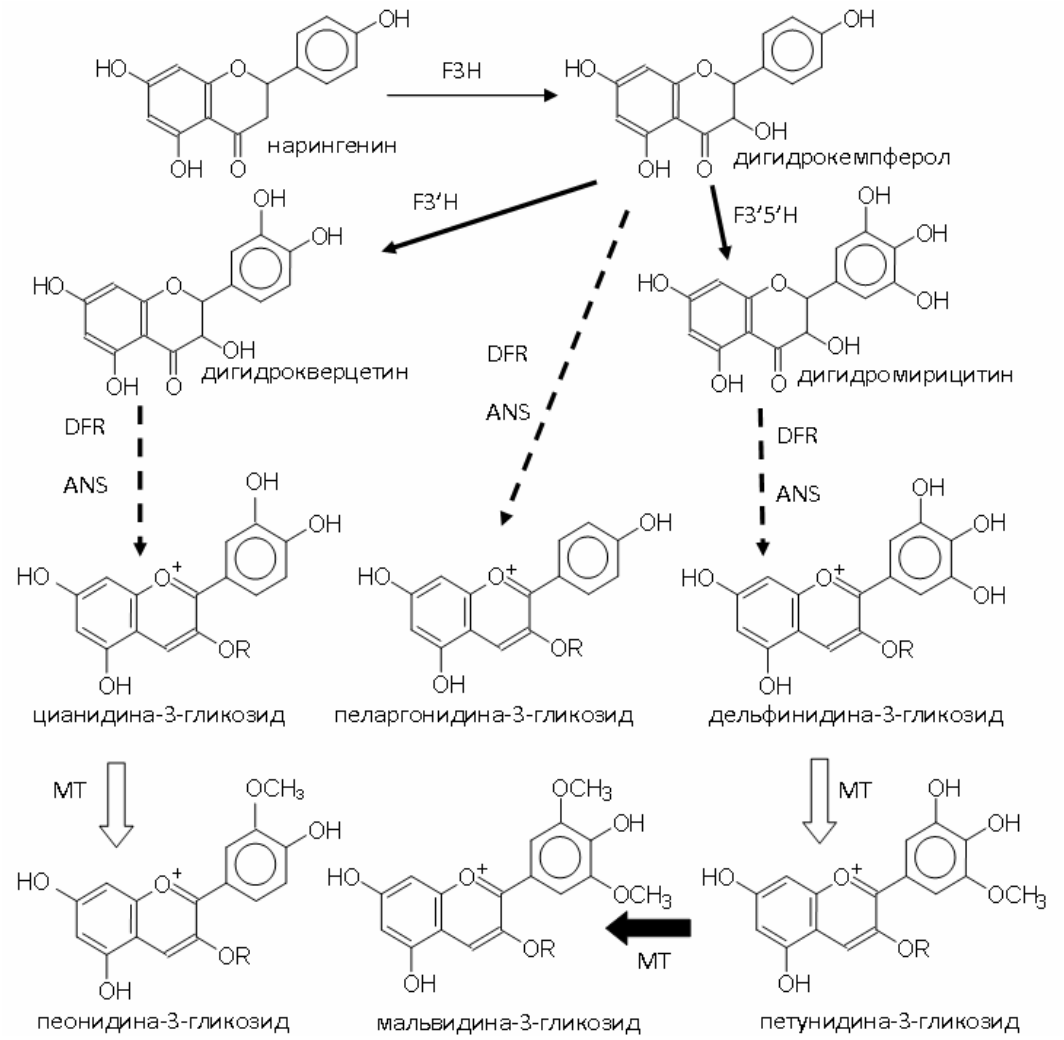


Схема 1

Так, в экзотических для нас сортах картофеля с пурпурной окраской мякоти клубней присутствуют производные всех пяти основных антоцианидинов [1], что говорит о возможном разнообразии антоциановых комплексов плодов растений семейства пасленовые. Однако антоцианы плодов *Solanum guineese* (Garden Huckleberry, это растение в настоящее время называется иначе – *Solanum scabrum*) представлены в основном производными петунидина при минимальном содержании производных мальвидина [2]. Это свидетельствует о том, что за перенос второй метильной группы на вторую гидроксильную группу кольца В отвечает не тот же фермент, что приводит к преобразованию дельфинидиновых производных в петунидиновые. Это же производное найдено в качестве основного антоциана плодов паслена черного [3]. А в плодах баклажанов обнаруживаются только производные дельфинидина, что указывает на особенность этого растения – малую активность метилтрансфераз.

Вероятно, наиболее характерной чертой антоциановых комплексов плодов растений семейства пасленовые является структура гликозидных фрагментов в положениях 3 и 5: ферментный комплекс плодов обеспечивает гликозилирование гидроксила в положении 5 молекулой глюкозы, тогда как в положении 3 к первоначальному глюкозидному фрагменту присоединяется рамнозильный, который далее дополнительно ацилируется обычно *пара*-кумаровой кислотой. Причем эти ферменты одинаково активны как по отношению к петунидину (конечный продукт – петанин), так и по отношению к дельфинидину (конечный продукт – насунин). Именно насунин отвечает за окраску плодов некоторых сортов баклажанов, плодов сладкого перца черной или фиолетовой окраски [4], хотя у томатов в антоциановых комплексах превалируют антоцианы дельфинидинового ряда с преобладанием производных петунидина [5].

Для определения состава антоцианового комплекса выращенных плодов паслена черного, сортов перцев с темно-фиолетовой или черной окраской и некоторых сортов баклажана мы использовали метод обращенофазовой ВЭЖХ с частичным и полным гидролизом. Хроматографический анализ проводили с учетом собственного и литературного опыта исследования удерживания антоцианов как функцию строения – как самих агликонов, так и характера и положения гликозидных заместителей. При частичном гидролизе антоцианидин 3-О-[6-О-(4-О-*транс*-кумароил-О-α-рамнопиранозил)-β-глюкопиранозид]-5-О-β-глюкопиранозида возможны несколько направлений отщепления заместителей (схема 2).

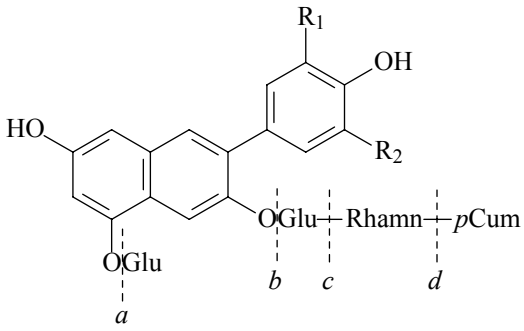


Схема 2

Если исходить из обобщенного производного, представленного на схеме 2, ***I***, гидролиза можно записать, указав после символа направление отщепления. Например, *I*c соответствет 3,5-диглюкозиду исходного антоцианидина. В таком случае число и порядок элюирования 8 возможных продуктов такие:

Id, ? ***Ic*** < ***Ia+d***, ? ***Ia+c*** < ***Ib*** < ***I*** ? ***Ia+b*** < ***Ia.***

Здесь знак «?» обозначает возможность инверсии удерживания соответствующих производных при изменении состава подвижной фазы. То есть заведомо определено, если верна гипотеза, число компонент в смеси частичного гидролиза и примерный порядок их элюирования. Поскольку требование использования стандартных веществ в случае антоцианов практически трудновыполнимо из-за их труднодоступности, то альтернативой в методах сравнения может быть использование антоциановых комплексов плодов других растений, для которых неизвестны вариации видового состава антоцианов. Например, антоцианы плодов легкодоступной круглый год черной смородины неизменны по видам – дельфинидина-3-глюкозид, дельфинидина-3-рутинозид и аналогичные производные цианидина – основные антоцианы экстрактов во всех опубликованных работах.

Применение этого подхода позволило подтвердить, что в выращенных в условиях Белгорода плодах паслена черного основной компонент – петанин, в плодах перцев сортов «Ночка» и «Максим» – насунин, этот же антоциан обеспечивает окраску плодов баклажанов сортов «Жизель» и «Сулико», хотя основной антоциан плодов сортов «Буржуй», «Галина», «Принц», «Донецкий», «Алмаз» и «Матросик» – дельфинидина-3-рутинозид.

Таким образом, можно рекомендовать выращивать паслен садовый для экстракции антоцианов как пищевых колорантов, а перцы и баклажаны исследованных сортов – для получения продукции, богатой насунином, антоцианом с особенно высокой биологической активностью.

Список литературы

1. Eichhorn S., Winterhalter P. Anthocyanins from pigmented potato (*Solanum tuberosum* L.) varieties // Food Res. Intern. 2005. V. 38. P. 943–948.
2. Francis F.J., Harborne J.B. Anthocyanins of the Garden Huckleberry, Solanum guineese // J. Food Sci. 1966. V. 31. №4. P. 524–528.
3. Saito N., Hotta R., Imai K., Hayashi K. On Petanin Isolated from the Berries of Solanum nigrum, var. guineense Studies on Anthocyanins. XLIX*' // Proc. Japan Acad. 1965. V. 41. P. 593–598.
4. Lightbourn G.J., Griesbach R.J., Novotny J.A., Clevidence B.A., Rao D.D., Stommel J.R. Effects of Anthocyanin and Carotenoid Combinations on Foliage and Immature Fruit Color of Capsicum annuum L. // J. Heredity. 2008. V. 99. P. 105–111.
5. Jones C.M., Mes P., Myers J.R. Characterization and Inheritance of the Anthocyanin fruit (Aft) Tomato // J. Heredity. 2003. V. 94(6). P. 449–456.

УГЛЕВОДНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА CENTAUREA ФЛОРЫ СИБИРИ

Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова, Е.А. Краснов, М.С. Ларькина

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск (Россия)
E-mail: nedel@mail.tomsknet.ru

Род *Centaurea* (василек), представленный 500 видами, является одним из крупнейших родов семейства *Asteraceae*. На территории России встречаются 80 видов этого рода, 14 из которых произрастают в Западной Сибири.

Большинство представителей рода *Centaurea* как фармакологически, так и химически мало изучены.

Цель настоящей работы заключалась в выделении суммарных углеводных комплексов из надземной части некоторых представителей рода (василька шероховатого, в. лугового, в. ложнопятнистого), изучение их качественного состава и количественного содержания в сырье.

Для выделения полисахаридов (ПС) использовали известную методику, с помощью которой полисахаридные комплексы были разделены на фракции, содержащие водорастворимые полисахариды, извлекаемые последовательно экстракцией холодной и горячей водой (ВРПС1 и ВРПС2), пектиновые вещества (ПВ, экстракция 0,5% раствором оксалата аммония), гемицеллюлозы А и Б (ГМ А и ГМ Б, экстракция 10% раствором натрия гидроксида) [1]. Соотношение фракций ВРПС1 : ВРПС2 : ПВ : ГЦ А : ГЦ Б в васильке шероховатом составляет 1 : 1 : 3,8 : 7,1 : 2,3, в. луговом – 1 : 0,3 : 1,4 : 3,3 : 1,4, в. ложнопятнистом – 1 : 2,3 : 2,4 : 1,6 : 5,5.

Состав моносахаридов выделенных фракций устанавливали с помощью кислотного гидролиза (1 моль/л серная кислота, 36 ч). Моносахариды в гидролизатах определяли методом хроматографии на бумаге в сравнении с достоверными образцами сахаров в системе растворителей: *н*-бутанол – пиридин – вода (6 : 4 : 3). Детекцию проводили анилинфталатным реактивом при нагревании. В результате было установлено, что основными мономерными единицами ПС являются глюкоза, арабиноза, рамноза, галактоза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты (табл.).

Состав и выходы полисахаридных фракций

Название фракции	Выход на воздушно-сухое сырье, %			Моносахаридный состав		
	в. шероховатый	в. луговой	в. ложно-пятнистый	в. шероховатый	в. луговой	в. ложно-пятнистый
ВРПС 1	2,64	3,63	1,45	глюкоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая кислота	глюкоза, арабиноза, глюкуроновая кислота	глюкоза, арабиноза рамноза
ВРПС 2	2,70	1,13	3,27	глюкоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая кислота	глюкоза, арабиноза, глюкуроновая кислота	глюкоза, арабиноза рамноза
ПВ	9,98	5,15	13,46	глюкоза, арабиноза, галактоза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты	глюкоза, арабиноза	глюкоза, арабиноза
ГЦ А	18,77	11,95	2,35	глюкоза, арабиноза, рамноза	глюкоза, арабиноза	глюкоза, арабиноза
ГЦ Б	6,07	5,23	8,01	глюкоза, арабиноза, рамноза	глюкоза, арабиноза	глюкоза, арабиноза

Количественное определение ВРПС и ПВ проводили гравиметрией [2] и спектрофотометрическим методом, основанном на измерении оптической плотности продуктов реакции ПС с антронсерным реактивом [3]. Для выбора стандарта были сняты спектры поглощения продуктов реакции глюкозы и продуктов гидролиза ПС исследуемых растений с антронсерным реактивом в одних и тех же условиях: оба спектра имеют выраженные максимумы поглощения при длине волны 620 нм. Вычисление процентного содержания ПС проводили с использованием градуировочного графика. Содержание ПС в надземной части исследуемых видов составило: 4,7 ± 0,5% – в васильке шероховатом, 6,8 ± 0,5% – в. луговом и 4,9 ± 0,5% – в. ложнопятнистом. Количественное содержание ВРПС и ПВ, определенное гравиметрическим методом, составляет в траве василька шероховатого 6,2 ± 0,5% и 7,7 ±0,5%, в траве в. лугового – 3,5 ± 0,5% и 8,8 ± 0,5%, в. ложнопятнистого – 3,3 ± 0,5% и 15,0 ± 0,4% соответственно.

Выводы. Изучен углеводный состав надземной части василька шероховатого, в. лугового, в. ложнопятнистого. Выделены полисахаридные фракции – ВРПС, ПВ, ГЦА и ГЦВ – и установлено их количественное содержание. Максимальное количество (около 40%) ПС найдено в васильке шероховатом.

Для всех исследуемых видов характерно содержание большого количества пектиновых веществ и водорастворимых полисахаридов.

Установлено, что общими свободными углеводами для всех трех видов василька являются глюкоза и арабиноза.

Таким образом, высокое содержание полисахаридов свидетельствует о перспективности изучения указанных видов в качестве источника ВРПС и ПВ.

Список литературы

1. Дудкин М. С., Денисюк Н. А. // Химия природных соединений. 1984. № 1. С. 15–20.
2. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырьё / МЗ СССР. 11-е изд. М., 1990. 337 с.
3. Сафонов М. Ю., Саканян Е. И., Лесиовская Е. Е. // Растительные ресурсы.1999. Т. 35. № 2. С. 101–105.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *URTICA CANNABINA L.* С МАКСИМАЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БАВ

К.В. Губин, М.А. Ханина

Новосибирский государственный медицинский университет, ул. Красный проспект, 52, Новосибирск (Россия) gubinow@mail.ru

Введение. На территории европейской части РФ, западной и восточной Сибири широко распространена и образует значительные заросли *Urtica cannabina L.* (крапива коноплевидная). К. коноплевидная – многолетнее

травянистое растение, применяемое в народной и традиционной медицине при широком спектре заболеваний [1]. В надземной части *U. cannabina* установлено присутствие фенольного комплекса (кумаринов, флавоноидов, оксикоричных кислот, дубильных веществ), каротиноидов, полисахаридов, аскорбиновой кислоты, хлорофилла и филлохинона [1, 2]. Ранее нами проводилось исследование на содержание основных групп БАВ в надземной части U.*cannabina* по следующей методике: 1 г сырья (т.н.) с размером частиц 0,5–1 мм помещали в колбу на 100 мл, прибавляли 30 мл спирта этилового 70% и ставили на кипящую водяную баню с прямым воздушным холодильником на 30 мин. Затем колбу ставили охлаждаться на шейкер на 20 мин, после охлаждения фильтровали через бумажный фильтр. Фильтр помещали обратно в колбу и экстракцию повторяли ещё 2 раза. Фильтраты объединяли и измеряли количественное содержание БАВ спектрофотометрически. Установили количественное содержание кумаринов (в пересчете на умбеллиферон) – 0,73%, флавоноидов (в пересчете на рутин) – 1,47%, оксикоричных кислот (в пересчете на хлорогеновую кислоту) – 1,15%, каротиноидов (в пересчете на β-каротин) – 0,35% и хлорофилла (в пересчете на α-хлорофилл) – 0,51% [2]. При разработке лекарственных препаратов растительного происхождения возникает вопрос, связанный с ограниченностью сырьевой базы. Одним из способов безотходного производства фитопрепаратов является максимальное истощение сырья за счет подбора оптимальных технологических параметров (максимизировать выход основных групп БАВ). К управляемым технологическим факторам относятся используемый экстрагент, размер частиц сырья, соотношение сырья и экстрагента, кратность экстракции и продолжительность экстракции.

Цель. Подбор оптимальных технологических параметров позволяющих максимально истощить сырье.

Материалы и методы. Объектом исследования служила надземная часть *U.cannabina L.* (собранная в НСО, Ордынский район, окр. с. Красный яр, в фазу цветения в 2008 г). Количественное содержание флавоноидов, кумаринов, оксикоричных кислот, каротиноидов и хлорофилла определяли методом спектрофотометрии [3, 4].

Результаты исследования. Для выявления оптимального для всех групп БАВ (гидрофильных и липофильных) содержащихся в надземной части *U.cannabina* экстрагента нами был взят следующий ряд экстрагентов: вода и спирт этиловый с концентрацией 20, 40, 70, 80 и 95%. Извлечения получали при трехкратной экстракции, соотношении сырья и экстрагента 1 : 30, размере частиц сырья 0,5–1 мм и продолжительности экстрагирования 20 мин. Установили, что извлечение из надземной части *U.cannabina*, полученное на спирте этиловом 70%, содержит наибольшее количество БАВ (табл. 1). Поэтому оптимальным экстрагентом является спирт этиловый 70%. Последующие излечения получали с использованием данного экстрагента.

Для выявления оптимального размера частиц сырья были выбраны фракции сырья с размером частиц: 0,5, 1, 3, 5, 7 и 10 мм. Извлечения получали на спирте этиловом 70% при трехкратной экстракции, соотношении сырья и экстрагента 1 : 30 и продолжительности каждого экстрагирования 20 мин. Установили, что оптимальный размер частиц сырья, при котором происходит наибольший выход БАВ, – 0,5–1 мм (табл. 2). Измельчать сырьё до частиц менее 0,5 мм считаем не целесообразно, так как это приводит к ухудшению качества извлечения. Последующие извлечения получали с использованием данного размера частиц.

Следующим этапом было определение влияния параметра соотношения сырья и экстрагента на выход БАВ. Были взяты соотношения: 1 : 20, 1 : 30, 1 : 40, 1 : 50, 1 : 60, 1 : 70, 1 : 80. Извлечения получали на спирте этиловом 70% при однократной экстракции, размере частиц сырья 0,5–1 мм и продолжительности экстрагирования 20 мин. Установили, что выход БАВ находится в прямой зависимости от соотношения сырья и экстрагента (табл. 3). При увеличении соотношения сырье –экстрагент происходит увеличение выхода БАВ из сырья. Наибольший выход наблюдали при соотношении 1 : 80.

Таблица 1. Зависимость извлечения БАВ из надземной части *U.cannabina L.* от используемого экстрагента (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Экстрагент БАВ	Содержание БАВ					
	Вода	20%	40%	70%	80%	95%
Кумарины	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,04	0,42 ± 0,03	0,77 ± 0,01	0,65 ± 0,03	0,58 ± 0,02
Оксикоричные кислоты	0,39 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,63 ± 0,01	1,18 ± 0,03	1,02 ± 0,01	0,78 ± 0,01
Флавоноиды	0,51 ± 0,04	0,53 ± 0,02	0,82 ± 0,03	1,42 ± 0,02	1,29 ± 0,01	1,03 ± 0,03
Хлорофилл	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,63 ± 0,04	0,61 ± 0,01	0,63 ± 0,04
Каротиноиды	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,04	0,35 ± 0,01	0,40 ± 0,03	0,39 ± 0,03

Таблица 2. Зависимость извлечения БАВ из надземной части *U.cannabina L.* от размера частиц (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

БАВ	Содержание БАВ					
	размер частиц					
	0,5 мм	1 мм	3 мм	5 мм	7 мм	10 мм
Кумарины	0,72 ± 0,02	0,63 ± 0,03	0,47 ± 0,04	0,48 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,43 ± 0,04
Оксикоричные кислоты	1,12 ± 0,04	0,98 ± 0,02	0,73 ± 0,02	0,76 ± 0,03	0,68 ± 0,02	0,66 ± 0,04
Флавоноиды	1,50 ± 0,02	1,17 ± 0,03	0,83 ± 0,04	0,87 ± 0,03	0,78 ± 0,01	0,73 ± 0,01
Каротиноиды	0,18 ± 0,03	0,15 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,04	0,09 ± 0,03
Хлорофилл	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,24 ± 0,01

Таблица 3. Зависимость извлечения БАВ из надземной части *U.cannabina L.* от соотношения сырья и экстрагента (однократное извлечение) (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

БАВ	Соотношение сырья и экстрагента						
	1 : 20	1 : 30	1 : 40	1 : 50	1 : 60	1 : 70	1 : 80
Кумарины	0,62 ± 0,02	0,63 ± 0,03	0,64 ± 0,02	0,70 ± 0,01	0,72 ± 0,02	0,80 ± 0,01	0,83 ± 0,03
Оксикоричные кислоты	1,00 ± 0,03	1,03 ± 0,02	1,06 ± 0,01	1,08 ± 0,01	1,12 ± 0,01	1,25 ± 0,04	1,27 ± 0,01
Флавоноиды	1,25 ± 0,01	1,36 ± 0,01	1,42 ± 0,02	1,44 ± 0,02	1,47 ± 0,03	1,62 ± 0,01	1,79 ± 0,03
Каротиноиды	0,19 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,23 ± 0,05	0,25 ± 0,03	0,25 ± 0,02
Хлорофилл	0,48 ± 0,02	0,54 ± 0,01	0,57 ± 0,03	0,60 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,04	0,68 ± 0,02

Для повышения интенсивности и эффективности массообмена при экстрагировании сырья используют метод дробной экстракции, поэтому следующим этапом был подбор кратности экстракции. Извлечения получали на спирте этиловом 70% при размере частиц сырья 0,5–1 мм, соотношении сырья и экстрагента 1 : 30 и продолжительности экстрагирования 20 мин. Определили, что выход БАВ в извлечение после третьей экстракции возрастает незначительно (табл. 4). Поэтому оптимальная кратность экстракции – 3.

Параметр продолжительность экстрагирования очень важен, так как в сырье присутствует целый комплекс БАВ, растворимость которых сильно различается. Извлечения получали на спирте этиловом 70% при трехкратной экстракции, размере частиц сырья 0,5–1 мм и соотношении сырья и экстрагента 1 : 30. Установили, что динамическое равновесие экстракции достигается через 20 мин, поэтому оптимальным временем проведения экстракции можно считать 20 мин (табл. 5).

Таблица 4. Зависимость извлечения БАВ из надземной части *U.cannabina L.* от кратности экстракции (в % в пересчете на абсолютно сухое сырьё)

БАВ	Содержание БАВ				
	кратность				
	1	2	3	4	5
Кумарины	0,67 ± 0,02	0,79 ± 0,04	0,80 ± 0,04	0,82 ± 0,03	0,85 ± 0,01
Оксикоричные кислоты	1,04 ± 0,04	1,20 ± 0,02	1,25 ± 0,02	1,26 ± 0,01	1,27 ± 0,01
Флавоноиды	1,26 ± 0,03	1,67 ± 0,03	1,70 ± 0,02	1,77 ± 0,03	1,96 ± 0,03
Каротиноиды	0,18 ± 0,02	0,21 ± 0,04	0,26 ± 0,04	0,27 ± 0,01	0,27 ± 0,03
Хлорофилл	0,46 ± 0,04	0,59 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,01

Таблица 5. Зависимость извлечения БАВ из надземной части *U.cannabina L.* от продолжительности экстракции (в % в пересчете на абсолютно сухое сырьё)

БАВ	Содержание БАВ				
	продолжительность, мин				
	5	10	20	30	40
Кумарины	0,73 ± 0,03	0,74 ± 0,03	0,76 ± 0,01	0,77 ± 0,01	0,76 ± 0,02
Оксикоричные кислоты	1,13 ± 0,01	1,13 ± 0,03	1,24 ± 0,01	1,24 ± 0,03	1,24 ± 0,04
Флавоноиды	1,41 ± 0,01	1,42 ± 0,01	1,67 ± 0,01	1,68 ± 0,04	1,53 ± 0,06
Каротиноиды	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,04	0,24 ± 0,01
Хлорофилл	0,30 ± 0,03	0,27 ± 0,03	0,27 ± 0,03	0,28 ± 0,02	0,32 ± 0,03

Вывод. Нами были определены оптимальные технологические параметры для получения извлечения из надземной части *U.cannabina* с наибольшим содержанием БАВ: экстрагент – спирт этиловый 70%, размер частиц сырья – 0,5–1мм, соотношение сырья и экстрагента – 1 : 30, кратность экстракции – 3, продолжительность экстракции – 20 мин.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; семейства *Magnoliaceae* – *Limoniaceae*. Л., 1984.460 с.
2. Губин К.В., Ханина М.А. Фармакогностический анализ надземной части *Urtica cannabina* L. флоры Сибири // Химия и технология растительных веществ: тез. докл. V Всероссийская научная конференция, Уфа, 2008.
3. Ханина М.А., Серых Е.А. Перспективы использования полыни обыкновенной в медицинской практике // Журнал экспериментальной и клинической медицины. 2006. №1–2. С. 75–86.
4. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования // Академия наук СССР. Ботанический институт им. В.Л. Комарова. М.-Л., 1964.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ СОСТАВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТИПА C_{18} В СТРУКТУРЕ ФОСФОЛИПИДОВ МЕРИСТЕМ ХВОЙНЫХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИБИРИ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: pvm@sibstu.kts.ru

В настоящее время в экстремальных условиях существования бореальных лесных формаций, как правило, основными представителями древесной растительности являются хвойные. Среди хвойных по богатству видов и занимаемой ими территории выделяется семейство сосновых (*Pinaceae*). Именно они составляют большую часть лесного фонда Центральной Сибири. Очевидно, хвойные, получившие столь широкое распространение в регионах с суровым климатом, обладают значительной амплитудой «экологического предела», т.е. границы, внутри которых возможна адаптация вида, позволяют демонстрировать наивысшую экологическую пластичность. В Центральной Сибири органогенез фотосинтетического аппарата приходится на осень, суровую зиму и весну. Изменчивость биохимических параметров в ответ на изменение факторов среды дает возможность не только определять пределы адаптивных возможностей, но и судить о степени устойчивости и чувствительности растительных организмов. Вместе с тем биохимические изменения меристем почек хвойных при формировании состояния низкотемпературной устойчивости осенью, а также при его утрате весной исследованы не достаточно.

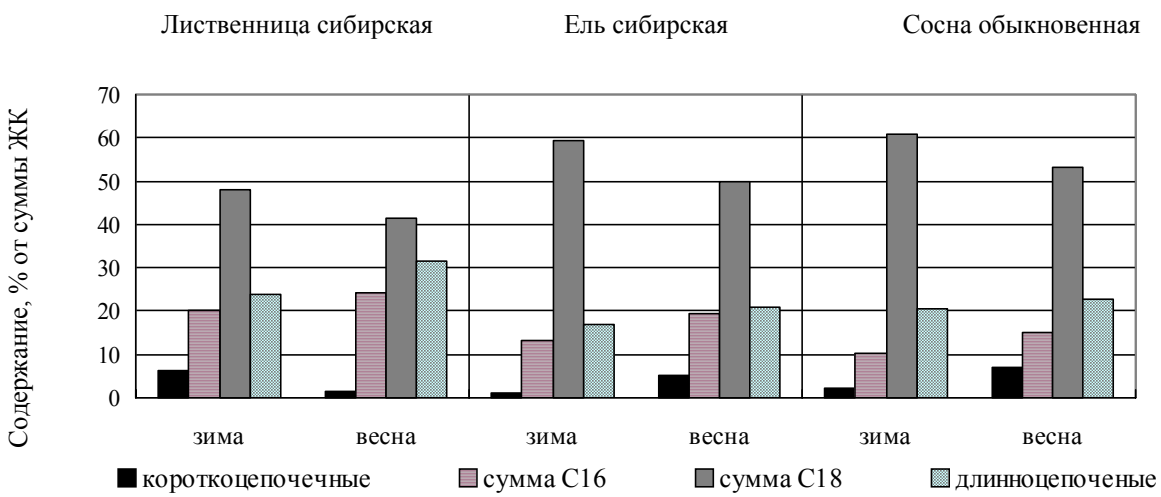
Данная работа является продолжением изучения метаболизма меристем почек основных лесообразующих хвойных пород Центральной Сибири и посвящена исследованию сезонной изменчивости фосфолипидов по составу жирных кислот с 18 атомами углерода.

Объектами исследования являлись меристематические ткани, выделенные из вегетативных почек наиболее распространенных аборигенных хвойных пород Красноярского края: лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.), ели сибирской (*Picea obovata* L.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Отбор образцов для исследования производился в окрестностях Красноярска на территории Мининского лесничества в разные периоды годового цикла (зимой в состоянии низкотемпературной устойчивости меристем и весной при утрате низкотемпературной устойчивости), в соответствии с различными фенологическими фазам развития почек. Общую липидную фракцию извлекали смесью растворителей хлороформ – изопропанол в соотношении 1 : 2 по объему [1, 2] в присутствии 1%-ного ионола. Очистку липидов от примесей нелипидной природы проводили гель-фильтрацией через колонку с сефадексом G-25 [3]. Очищенный липидный экстракт упаривали при температуре 36–38 °С на фракции на хроматографической колонке с адсорбентом Bio-Sil A 100–200 mech. Колонку с нанесенным липидным экстрактом промывали хлороформом, ацетоном, изопропанолом. При этом последовательно вымывались вещества нейтрального характера, гликолипиды и фосфолипиды. Изопропанольный экстракт, содержащий фосфолипиды, также упаривали при температуре 36–38 °С и далее обрабатывали по методике, описанной в работе [4]. Полученные таким образом метиловые эфиры жирных кислот фосфолипидов анализировали на газожидкостном хроматографе «Agilent Technologies» фирмы «Хьюлетт-Паккард» (США) с масс-селективным детектором, работающим в режиме электронного удара, и регистрацией разделенных компонентов по полному ионному току. Колонка кварцевая капиллярная HP-5MC (длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина слоя пленки фазы 0,33 мкм); начальная температура термостата колонок – 150 °С в изотермическом режиме 3 мин, затем температура термостата колонок увеличивалась со скоростью 20 °С/мин; конечная температура термостата колонок 280 °С; газ-носитель – гелий. Идентификацию жирных кислот осуществляли по масс-спектрам (библиотека масс-спектров NIST 02.L) и индексам удерживания.

Приведены результаты средних арифметических значений трех биологических и трех аналитических повторностей. Различия достоверны при 95%-ном уровне значимости.

Исследование сезонной изменчивости хвойных по жирнокислотному составу фосфолипидов меристематических тканей почек, в условиях Центральной Сибири позволило установить как сходства, так и существенные различия между породами по исследованному признаку. У всех исследованных пород выявлен высокий уровень жирных кислот (ЖК) с 18 атомами углерода (рис.), преобладающих в структуре фосфолипидов в различные сезоны года.

В зимующих и набухших почках соотношение между индивидуальными компонентами количественно преобладающей группы кислот с 18 атомами углерода носят индивидуальный характер (табл.). В зимующих почках лиственницы сибирской содержание линолевой ($C_{18:2}$) и линоленовой ($C_{18:3}$) кислот очень близко – около 20% от суммы ЖК. Весной в набухших почках соотношение главных в количественном отношении кислот с 18 атомами углерода изменялось: содержание линолевой кислоты ($C_{18:2}$) становилось в 5–6 раз выше, чем линоленовой ($C_{18:3}$), при этом содержание остальных кислот этой группы, стеариновой ($C_{18:0}$) и олеиновой ($C_{18:1}$), изменялось не так значительно.



Содержание основных типов жирных кислот у фосфолипидов меристематических тканей почек хвойных пород

Состав жирных кислот типа С18 у фосфолипидов меристематических тканей почек хвойных пород (в процентах от суммы жирных кислот)

Жирная кислота	Лиственница		Ель		Сосна	
	зимующие почки	набухшие почки	зимующие почки	набухшие почки	зимующие почки	набухшие почки
Стеариновая	2,81	3,10	3,17	4,13	2,60	3,37
Олеиновая	4,03	2,81	1,39	22,67	1,26	24,17
Линолевая	20,33	29,74	35,27	15,14	47,58	17,37
Линоленовая	20,78	5,31	19,40	7,72	9,43	8,29

Анализ жирных кислот фосфолипидов ели сибирской выявил существенные отличия между елью и лиственницей как по составу, так и по содержанию жирных кислот этого типа в зимующих и набухших почках. У ели в зимний период содержание жирных кислот с 18 атомами углерода было выше, чем у лиственницы примерно на 12% от суммы ЖК. В зимующих почках преобладала линолевая кислота – около 35% от суммы ЖК. Весной при набухании почек резко увеличивалось содержание моноеновой олеиновой ($C_{18:1}$) кислоты. Одновременно почти в 2,5 раза падал уровень полиненасыщенных жирных кислот – линолевой ($C_{18:2}$) и линоленовой ($C_{18:3}$).

У сосны в зимний период группу ЖК с 18 атомами углерода на 80% составляли полиненасыщенные жирные кислоты – линолевая ($C_{18:2}$) и линоленовая ($C_{18:3}$), причем содержание линолевой было в 5 раз выше, чем линоленовой, и достигало 48% от суммы ЖК кислоты. Весной в набухших почках сосны, как и у ели, резко увеличивалось содержание олеиновой ($C_{18:1}$) кислоты, а уровень линолевой ($C_{18:2}$), наоборот, снижался почти в 2,5 раза. Содержание линоленовой ($C_{18:3}$) кислоты изменялось незначительно.

Таким образом, у всех пород в составе фосфолипидов выявлен высокий уровень жирных кислот с 18 атомами углерода, представленных одной насыщенной и тремя ненасыщенными кислотами, с числом двойных связей от одной до трех. В наибольшем количестве жирные кислоты этого типа содержатся в фосфолипидах сосны. При набухании почек у хвойных древесных растений изменения соотношений между индивидуальными компонентами группы кислот с 18 атомами углерода носят видоспецифический характер.

Список литературы

1. Folch J., Lees M., Stanley G.H. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues // J. Biol. Chem. 1957. V. 226. №1. P. 497–509.
2. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Can. J. Biochem. Physiology. 1959. V. 37. P. 911–917.
3. Кейтс М. Техника липидологии. М., 1975. 322 с.
4. Carreau V.P., Dubaeq J.P. Adaptation of a Macro-Scale Method to the Micro-Scale for Fatty Acid Methyl Trans-estherification of Biological Lipid Extracts // J. Chromatogr. V. 151. P. 384–390.

ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕРИСТЕМ ЗИМУЮЩИХ ХВОЙНЫХ: РОЛЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: pvm@sibstu.kts.ru

Ранее нами было показано, что в почках хвойных пород различной морфологии реализация механизмов различного низкотемпературного поведения воды определяется свойствами водорастворимых веществ (ВРВ) цитоплазмы меристематических клеток [1].

Целью настоящей работы являлось выяснение состава и содержания ВРВ в цитоплазме меристем зимующих почек высокоморозостойких хвойных пород и их способности связывать воду при различных отрицательных температурах. Учитывая сильное обезвоживание меристем осенью при положительных температурах воздуха и дальнейшее вымораживание способной к кристаллизации части воды при понижении температуры, представлялось необходимым также оценить степень концентрирования ВРВ в цитоплазме клеток и содержание в них незамерзающей воды [2].

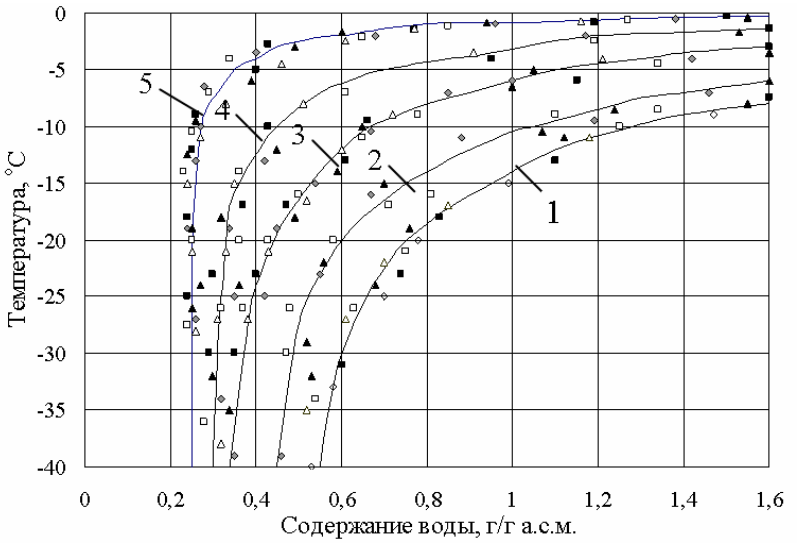
Объект исследования – меристемы почек (зачаточные ткани побега и хвои) лиственницы сибирской, ели сибирской, пихты сибирской, сосны обыкновенной и кедра. После выделения меристемы гомогенизировали с охлажденной дистиллированной водой без защитных добавок. Гомогенат центрифугировали при 22 000 g. В надосадочной жидкости определяли содержание ВРВ, в том числе водорастворимых белков (ВРБЦ), углеводов (ВУ) и свободных аминокислот (СА). Значение равновесного влагосодержания со льдом при различных температурах для образцов ВРВ, нерастворимых клеточных компонентов и целых меристематических тканей определяли после длительного выдерживания (30 суток) в гигростатах со льдом.

Характеристику распределения жидкой фазы воды, находящейся при отрицательных температурах в равновесии со льдом между растворимыми и нерастворимыми компонентами клеток, дают кривые равновесного влагосодержания (рис. 1). При снижении температуры до –20 °С в меристемах устанавливается содержание воды около 0,45 г/г а.с.м. ткани, при котором в капиллярной системе клеточных стенок и мембран практически не остается воды, способной кристаллизоваться и таким образом повреждать клеточные мембраны. ВРБЦ также максимально дегидратированы и содержат только невымораживаемую воду. В этих условиях только низкомолекулярные водорастворимые вещества цитоплазмы (НМС), обладающие выраженными водоудерживающими свойствами, связывают незамерзшую воду, часть из которой способна кристаллизоваться при дальнейшем снижении температуры.

Таким образом, НМС осуществляют эффективную защиту клеток от внутриклеточной кристаллизации и обеспечивают наличие в клетках жидкой фазы вплоть до -40 °С.

Расчеты показали, что концентрация ВРВ в цитоплазме меристематических клеток хвойных при минимальном средне-зимнем содержании воды – около 1,31 г/г а.с.м. ткани (относительная влажность ~56%), устанавливающемся еще при положительных температурах, составляет 23–26%. При такой концентрации содержимое цитоплазмы находится в состоянии геля. Гели такой концентрацией, полученные путем концентрирования надосадочной жидкости, содержащей ВРВ, обладают уникальными свойствами: ни при снижении, ни при повышении температуры не происходит расслоение, образование осадков или помутнение геля. Даже при нагревании геля до 100 °С ВРБЦ не выпадают в осадок. Изменение концентрации ВРВ при обезвоживании меристем в результате образования льда вне клеток подтверждает, что при отрицательных температурах дальнейшее увеличение концентрации ВРВ связано с внеорганным или внеклеточным льдообразованием. При снижении температуры от 0 °С до –40 °С, с момента образования льда в прилегающих тканях в цитоплазме клеток происходит миграция воды, способной к кристаллизации к зонам льдовыделения (т.е. отток воды из клетки), а концентрация ВРВ увеличивается. При –40 °С внутриклеточная вода в меристемах представлена только невымораживаемой водой (0,35 г/г а.с.м. ткани), а концентрация ВРВ возрастает до 65–69%.

Исследование состава ВРВ показало, что между породами, реализующими различные механизмы низкотемпературного поведения воды, имеются существенные отличия (табл. 1). Особенностью ВРВ лиственницы, ели и пихты является большое содержание ВРБЦ: у ели и пихты – около 50%, у лиственницы – 30% от суммы ВРВ. У сосны и кедра содержание ВРБЦ не более 5–7% от суммы ВРВ. Доля НМС у сосны и кедра составляет около 94% от суммы ВРВ против 50% у ели и пихты и 69% у лиственницы. Осмотически активные соединения (ВУ и СА) у сосны, кедра, пихты и ели содержатся примерно в одинаковых количествах: 26–28% от а.с.м. ткани. У лиственницы содержание ВУ и СА несколько выше – около 32%. Таким образом, несмотря на то, что в состав ВРВ входят преимущественно одинаковые группы соединений (ВРБЦ, СА и ВУ), их содержание в указанных породах существенно различается. Значимость данного факта становится более очевидной после оценки изменения содержания воды в цитоплазме меристематических клеток при различных отрицательных температурах.



Кривые равновесного содержания воды надо льдом в области температур от 0 до –40 °С:
1 – низкомолекулярные ВРВ, ВРВ сосны и кедра; 2 – ВРВ лиственницы, ели, пихты; 3 – меристематические ткани; 4 – высокомолекулярные соединения (водорастворимые белки цитоплазмы); 5 – комплекс клеточных стенок и мембран; Δ – кедр; □ – пихта; ■ – сосна; ▲ – ель; ◊ – лиственница

Таблица 1. Характеристика водорастворимых веществ (в % от а.с.м. ткани)

Порода	Общие ВРВ	Общие НМС	ВУ	СА
Ель	59 ± 2,4	29,5 ± 1,4	17,0 ± 0,8	10,0 ± 0,3
Сосна	45 ± 1,9	42,5 ± 1,9	21,0 ± 1,2	7,0 ± 0,3
Лиственница	52 ± 2,0	36,0 ± 1,5	16,5 ± 1,0	15,9 ± 0,4
Пихта	56 ± 2,3	28,5 ± 1,2	13,6 ± 0,4	12,2 ± 0,3
Кедр	43 ± 1,5	40,0 ± 1,7	18,4 ± 0,5	10,2 ± 0,2

Большую часть воды у всех пород связывают НМС. В связи с низким содержанием ВРБЦ у сосны и кедра практически весь объем воды в цитозоле удерживают НМС. У лиственницы, ели и пихты содержание НМС и ВРБЦ зимой близко. И все же количество воды, связываемой НМС, при различных отрицательных температурах почти в три раза превышает количество воды, связываемой ВРБЦ. Таким образом, при отрицательных температурах содержание незамерзшей воды в жидкой фазе цитоплазмы у хвойных пород различается. В то же время общее количество невымораживаемой воды, связываемой ВРВ и нерастворимыми компонентами клеток с учетом их доли, приблизительно одинаково. Это еще раз подтверждает, что при формировании резистентности меристемы почек обезвоживаются до одинакового безопасного уровня остаточного влагосодержания. В этих условиях ВРВ удерживают лишь необходимую часть воды, защищая клетки и ткани от чрезмерного обезвоживания.

ВРВ сосны и кедра (при прочих равных условиях) связывают большее количество незамерзшей воды, составляющей жидкую фазу цитоплазмы, поскольку НМС обладают большей способностью связывать воду, чем ВРБЦ (рис.). Вместе с тем в составе незамерзшей воды, связываемой ВРВ, находится еще значительное количество воды, способной кристаллизоваться при дальнейшем снижении температуры. Количества незамерзшей воды (НВ), связываемой ВРВ хвойных пород при различных отрицательных температурах, и воды, способной кристаллизоваться (КВ) при дальнейшем снижении температуры, рассчитано по равновесному содержанию воды в образцах ВРВ надо льдом (табл. 2).

ВРВ сосны и кедра (при прочих равных условиях) удерживают большее количество НВ, составляющей жидкую фазу цитоплазмы. Это объясняется различиями в составе и водоудерживающих свойствах ВРВ исследуемых пород. В составе НВ у сосны и кедра больше и воды, способной кристаллизоваться. При снижении температуры в отрицательной области у всех пород снижение содержания НВ происходит именно за счет этой (способной к кристаллизации) формы воды. Ее содержание в растворимой фазе цитоплазмы может снижаться практически до нуля, что приводит к концентрированию ВРВ в цитоплазме клеток.

Таблица 2. Изменение содержания незамерзшей воды при обезвоживании меристем почек в результате образования льда вне клеток (в г/г а.с.в. (вещества))

Температура, °С	ВРВ лиственницы, ели, пихты		ВРВ сосны и кедра	
	НВ	КВ	НВ	КВ
0	2,80	2,35	3,40	2,85
–5	1,75	1,30	2,20	1,65
–10	1,05	0,60	1,26	0,71
–15	0,75	0,30	0,95	0,40
–20	0,60	0,15	0,75	0,20
–25	0,53	0,08	0,65	0,10
–30	0,49	0,04	0,60	0,05
–35	0,47	0,02	0,58	0,03
–40	0,45	0	0,55	0

Таким образом, концентрация ВРВ в цитоплазме меристематических клеток почек хвойных при снижении температуры в отрицательной области может возрастать в 2,7–2,8 раза. Максимальных значений концентрация достигает при -40 °С, когда вся способная кристаллизоваться вода уже мигрировала к зонам льдовыделения. Более высокая водоудерживающая способность ВРВ сосны и кедра, по сравнению с лиственницей, елью и пихтой, обусловлена значительной долей в их составе осмотически активных НМС.

Список литературы

1. Миронов П.В., Алаудинова Е.В., Репях С.М. Низкотемпературная устойчивость живых тканей хвойных. Красноярск: СибГТУ, 2001. 221 с.
2. Миронов П.В., Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю. Сезонные изменения содержания воды в меристематических тканях почек *Picea obovata* и *Pinus sylvestris*. и ее распределение в клетках // Хвойные бореальной зоны. 2007. Т. 24. № 4–5. С. 487–491.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ *TANACETUM SCOPULORUM*

О.В. Жовнер[1], Д.Т. Садырбеков[1], Б.Б. Рахимова[1], Г.А. Атажанова[1], С.М. Адекенов[1], А.В. Ткачев[2]

[1]АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009, (Республика Казахстан) E-mail: arglabin@phyto.kz

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

Объектом исследования является надземная часть эндемичного растения *Tanacetum scopulorum* (Krasch.) Tzvelev (пижма утесная), произрастающего исключительно на территории Центрального Казахстана [1]. Растительное сырье собрано в горах Ортау и Бектау-ата Карагандинской области в фазу цветения, высушено и измельчено до частиц размером 3–5 мм.

Эфирное масло получено методом гидродистилляции на аппарате Клевенджера в течение 3 ч. Выделенное масло представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета с неприятным запахом, n_D^{20} 1,4710. Содержание эфирного масла в надземной части *Tanacetum scopulorum* составило 0,14%.

Качественный состав эфирного масла анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N. Использовалась капиллярная кварцевая колонка DB-XLB FSC (30 м × 0,25 мм) с газом-носителем гелием. Скорость подачи – 1 мл/мин. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 40 °С в течение 10 мин с программированием температуры до 240 °С, со скоростью изменения температуры 2 °С/мин и затем выдерживали в изотермическом режиме в течение 10 мин. Режим ввода пробы – без деления потока. Объем пробы – 1 мкл. Температура испарителя – 250 °С. Масс-спектры записывались в диапазоне *m/z* 10–425. Процентный состав эфирного масла вычисляли по площадям пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонент-эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотек масс-спектров (Wiley 7th edition (390 тыс. спектров), NIST 02 (175 тыс. соединений)).

Эфирное масло пижмы утесной характеризуется наличием 66 компонентов (табл.). Основными компонентами эфирного масла исследованного образца являются 1,8-цинеол, камфора и борнеол.

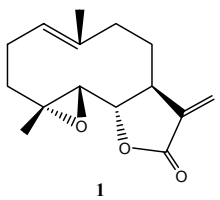
Состав эфирного масла *Tanacetum scopulorum* (Krasch.) Tzvelev. по данным хромато-масс-спектрометрии

Название компонента	Содержание компонентов (в % от цельного эфирного масла)	Название компонента	Содержание компонентов (в % от цельного эфирного масла)
1	2	3	4
α-пинен	2,49	3-метил-6-(1-метилэтил)-2-циклогексен-1-он	0,26
камфен	2,42	борнилацетат	0,41
β-пинен	1,32	3-метил-4-изопропилфенол	1,03
2,3-дегидро-1,8-цинеол	0,38	сабинен	0,17
цис-эпокси-оцимен	0,69	2-этил-3-метилциклопентен	0,28
йомоги спирт	0,58	2,6,6,9-тетраметил-трицикло-[5,4,0,0(2,8)]-ундец-9-ен	0,35
3,7,7-триметил-бицикло-[4,1,0]-гепт-2-ен	0,96	1-метил-4-(1-метилэтил)-1,3-циклогексадиен	1,09

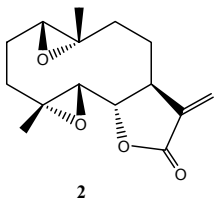
Окончание таблицы

1	2	3	4
1,8-цинеол	25,46	пиперитенон	0,37
1-метил-4-(1-метилэтил)-1,4-циклогексадиен	1,71	(*E*)-1-(2,6,6-триметил-1,3-циклогексадиен-1-ил)-2-бутен-1-он	0,14
цис-β-терпинеол	0,35	каприофиллен	1,01
3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-ол	0,77	1,2-диметил-4-метилен-1,2,4,6,7,8-гексогидроциннолин-3,5-дион	0,26
1-метил-4-(1-метилэтилиден)-циклогексен	0,39	[*S*-(*E*,*E*)]-1-метил-5-метилен-8-(1-метилэтил)-1,6-циклогексадиен	0,59
2-метил-2-метилбутиловый эфир бутановой кислоты	0,30	1,5,5-триметил-6-метилен-циклогексен	0,18
транс-сабинен гидрат	0,94	(1*S*-*цис*)-1,2,3,5,6,8a-гексагидро-4,7-диметил-1-(1-метилэтил)-нафталин	0,14
4-метил-1-(1-метилэтил)-бицикло-[3,1,0]-гексан-3-он	4,00	α-копаен-11-ол	0,23
туйон	1,42	3,3-диметил-6-метиленциклогексен	3,46
2,2,3-триметил-3-циклопентен-1-ацетальдегид	0,64	2-метил-1-(1,1-диметилэтил)-2-метил-1,3-пропандииловый эфир пропановой кислоты	0,44
транс-пинокарвеол	1,74	α-куркумен	3,14
камфора	14,29	окись кариофиллена	0,79
3-(1',2'-диметилl-2'-циклопентен-1'-ил) пропаналь	0,68	3,4-диметил-3-циклогексен-1-карбоксиальдегид	0,22
борнеол	8,67	2-хлоро-1-(2,5-диметилфенил)-2-метил-1-пропанон	0,38
δ-терпинеол	0,67	1,2,3,3a,4,5,8,8a-октагидро-3a,4,7,8a-тетраметил-4,8-метаноазулен-9-ол	0,40
транс-*п*-мент-2-ен-1,8-диол	0,47	А-кадинол	0,29
(*R*)-4-метил-1-(1-метилэтил)-3-циклогексен-1-ол	4,75	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-октагидро-1,1,4,7-тетраметил-1Н-циклопроп-[e]-азулен	0,39
6,6-диметил-бицикло-[3,1,1]-гепт-2-ен-2-метанол	0,56	(–)-элемо-1,3,11(13)-триен-12-ол	0,12
4-триметил-3-циклогексен-1-метанол	2,05	(*Z*,*E*)-7-метил-4-(1-метилэтилиден)-1,7-циклодекадиенметанол	0,34
1-(1,4-диметил-3-циклогексен-1-ил)-этанон	0,15	*транс*-2-(1-пентенил)фуран	0,27
m-этилкумол	0,29	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	0,22
цис-2-метил-5-(1-метилэтенил)-2-циклогексен-1-ол	0,38	тропан	0,10
хризантенилацетат	0,24	изобутил-*о*-фталат	1,88
3,7,7-триметил-бицикло-[4,1,0]-гепт-3-ен	0,11	*транс*-1-метил-3,8-оксометаноцикло-[6,3,0]-ундека-4,6-диен	0,23
2-метил-3-фенил-пропаналь	0,16	фенотиазин	0,24
(*R*)-2-метил-5-(1-метилэтенил)-2-циклогексен-1-он	0,18	2-(3,4-диметилфенил)-3,3-(2,2'-бифенилдиил)-2-пропен	0,21

Из хлороформного экстракта надземной части пижмы утесной хроматографическим разделением на колонке с силикагелем выделили два кристаллических вещества состава $C_{15}H_{20}O_3$ и $C_{15}H_{20}O_4$ с т. пл. 114–116 °С и 158–160 °С (из петролейного эфира – этилацетата) соответственно, которые, по данным ИК-, ПМР-, ЯМР ^{13}С-спектров и рентгеноструктурного анализа,



1



2

идентифицированы с сесквитерпеновыми лактонами гермакранового типа партенолидом (**1**) [2, 3] и эпоксипартенолидом (**2**) [4]. Ранее эпоксипартенолид (**2**) по литературным данным был получен в результате реакции эпоксидирования из партенолида и исследован на наличие гербицидной активности [4, 5]. Выходы выделенных лактонов (**1**) и (**2**) составляют 0,08 и 0,007% соответственно в пересчете на массу воздушно-сухого сырья.

Список литературы

1. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1966, Т. IX. С. 60–61.
2. Herout V., Soucek M., Sorm F. Parthenolide, a new sesquiterpene lactone. // Chem. Ind. 1959. № 34. P. 1069–1070.
3. Quick A., Rogers D. Crystal and molecular structure of parthenolide [4,5-epoxygermacra-1(10),11(13)-dien-12,6-lactone] // J. Chem. Soc., Perkin Trans 2. 1976. P.465–469.
4. Castaneda-Acosta J., Pentes H.G., Fronczek F.R., Fischer N.H. The molecular structures of three germacrolides related to parthenolide // J. Chem. Cryst. 1997. V. 27. 635.
5. Macias F.A., Galindo J.C., Castellano D., Velasco R.F. Sesquiterpene lactones with potential use as natural herbicide models (I): trans, trans-germacranolides // J. Agr. Food Chem. 1999. V. 47. №10. P. 4407–4414.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПИДОВ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.В. Ковехова[1], В.Г. Рыбин[2], Л.А. Земнухова[3]

[1]Дальневосточный государственный университет, Владивосток (Россия) E-mail laz@ich.dvo.ru

[2]ФГУП «ТИНРО-Центр», Владивосток (Россия)

[3]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток (Россия)

Большие объемы возобновляемых растительных отходов представляют значительный интерес как сырье для получения ценных веществ. Это относится и к отходам производства подсолнечника, который является основной масличной культурой в России и занимает четвертое место в мире в производстве масличного сырья. Доля выработки подсолнечных семян от всех видов масличных семян России составляет 80–85% [1], в то же время плодовые оболочки подсолнечника (лузга, шелуха, далее – ПШ), концентрирующиеся на перерабатывающих семена предприятиях, – один из малоиспользуемых отходов масложировой промышленности. Все основные предложения по утилизации лузги подсолнечника связаны с приготовлением топливных брикетов.

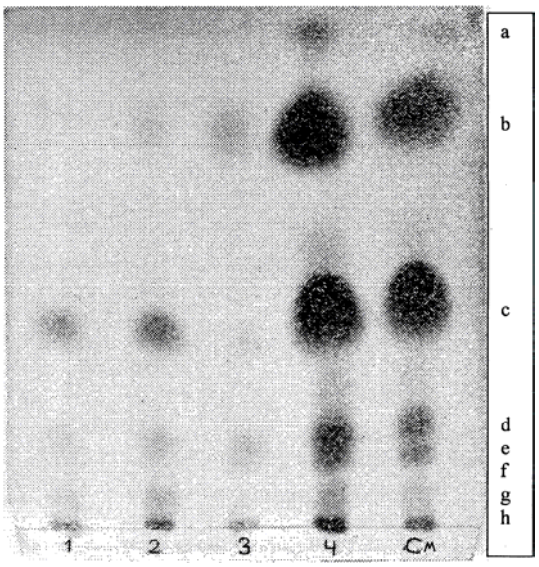
Для выяснения влияния сортовых особенностей подсолнечника на химический состав плодовых оболочек нами была собрана коллекция образцов шелухи (ПШ 1–6) ряда маслоэкстракционных заводов (МЭЗ) России и проведено изучение их органических и неорганических компонентов.

Целью настоящей работы является определение содержания и состава общих липидов и жирных кислот в лузге подсолнечника. Кроме подсолнечной лузги, для данного исследования был взят отход производства одного из МЭЗ, представляющий собой смесь лузги подсолнечника и остатков зерен.

Экстракцию общих липидов проводили методом Блайя и Дайера этанолом и хлороформом по известным методикам [2]. Определено, что выход общих липидов изменяется в диапазоне 1,48–7,98% от массы образца, а выход общих липидов из смеси лузги и остатков зерен достигает 33,56%.

Для качественной характеристики липидных экстрактов использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) липидов на пластинках Silufol («Kavalier», Чехия), которая позволяет разделять классы нейтральных липидов, оставляя на старте фосфолипиды. На рисунке показана хроматограмма исследованных образцов ПШ.

Анализ хроматограммы показывает, что по набору полярных и нейтральных липидов образцы ПШ практически не отличаются друг от друга. Идентификацию нейтральных липидов осуществляли по значениям R_f, приведенным в литературе [3, 4].



ТСХ липидных экстрактов отходов производства подсолнечной шелухи. *a* – (R_f=0,85) углеводороды, *b* – (R_f= 0,72) триацилглицериды, *c* – (R_f = 0,44) жирные кислоты, *d* – (R_f = 0,25) жирные спирты, *e* – (R_f = 0,19) стерины, *f* – (R_f =0, 14) моноглицериды, *g* – (R_f = 0,09) диглицериды, *h* – (R_f = 0,04) фосфолипиды. См – смесь лузги подсолнечника и остатков зерен

Исследуемые образцы подсолнечной шелухи содержат довольно большое количество фосфолипидов (6,56–7,37% от общих липидов), причем в образце смеси лузги и остатков зерен содержание фосфолипидов больше (8,1%), чем в остальных образцах.

Метиловые эфиры жирных кислот (ЖК) анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе GC-16A Supelcowax 10^{TM} (Supelco, США) (0,25 мм × 30 мм) с использованием пламенно-ионизационного детектора. Температура инжектора и детектора – 220 °С, температура колонки – 190 °С, газ-носитель – гелий. Расход газа-носителя – 60 мл/мин, делитель потока – 1/60. Расчет площади хроматографических пиков и обработку результатов проводили на станции Chromatopac C-R4A (Shimadzu, Япония). Метиловые эфиры жирных кислот идентифицировали на основании расчета индексов удерживания Ковача [5].

Анализ состава ЖК показал (табл.), что плодовые оболочки подсолнечника содержат до 21 кислоты. Превалирующими в них являются пальмитиновая (16:0) кислота и семейство С18 кислот, включающих стеариновую (18:0), олеиновую (18:1*n*–9), линолевую (18:2*n*–6) кислоты. Во всех образцах содержание кислот С18 превышает 60% от суммы МЭЖК. Полученные данные показывают, что набор ЖК в отходах производства подсолнечника достаточно разнообра-

зен и может представлять интерес для получения липидных продуктов с известным содержанием индивидуальных кислот.

Согласно анализу современных достижений в области разработки новых липидных продуктов с улучшенными биологическими и физико-химическими свойствами [6], наиболее важные лечебно-профилактические эффекты связывают с наличием ненасыщенных ЖК.

Таким образом, характеристика липидного состава отходов производства подсолнечника показала, что они содержат преимущественно такие соединения, как моногалактозилдиацилглицериды и фосфолипиды, относящиеся к числу важных биологически активных веществ. Поскольку такие соединения имеют спрос в медицине, пищевой и фармацевтической промышленностях, а стоимость индивидуальных продуктов довольно высока, целесообразно предусматривать их извлечение при комплексной переработке отходов производства подсолнечника.

Содержание основных жирных кислот (ЖК), в % от суммы метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) образцов ПШ

ЖК	Образцы					
	ПШ-1	ПШ-2	ПШ-3	ПШ-4	ПШ-5	ПШ-6
14:0	0,33	0,51	0,61	0,25	0,31	0,47
14:1	0,48	0,40	0,24	0,15	0,38	–
15:0	–	0,17	0,23	–	–	–
15:0-*aiso*	–	0,48	0,43	–	0,57	0,8
16:0	9,6	8,15	8,43	8,93	6,84	5,47
16:0-*iso*	0,19	0,21	–	–	–	0,34
16:0-*aiso*	–	0,16	–	–	–	0,26
16:1*n*–7	0,57	0,92	1,09	0,3	0,35	0,95
16:2*n*–6	0,29	–	–	–	-	–
17:0	0,39	0,38	0,27	0,18	0,3	0,29
17:0-*iso*	0,36	–	–	–	–	–
17:1*n*–9	–	0,23	0,2	0,15	–	–
18:0	7,31	5,97	5,81	5,79	5,62	3,87
18:1*n*–9	25,34	14,56	24,88	23,06	27,97	25,72
18:2*n*–6	32,44	53,4	47,7	55,42	46,13	34,19
18:3*n*–3	0,53	0,31	0,4	0,18	0,25	сл**
19:0	0,3	0,21	0,2	0,18	0,14	–
19:1	0,77	–	–	–	–	–
20:0	2,98	1,3	1,47	1,04	1,02	0,49
20:1*n*–9	0,19	0,21	0,44	0,16	0,26	–
22:0	0,37	1,68	1,56	1,51	0,26	–

Примечание. Обозначение кислот: 14:0 – миристиновая; 16:0 – пальмитиновая; 16:1*n*–7 – пальмитоолеиновая; 18:0 – стеариновая; 18:1*n*–9 – олеиновая; 18:2*n*–6 – линолевая; 20:0 – арахиновая; 20:1*n*–9 – эйкозеновая; 22:0 – докозановая; **сл – следовые количества.

Список литературы

1. Щербаков В.Г., Лобанов В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. 5-е изд., М., 2003. 360 с.
2. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Can. J. Biochem. Physiol., 1959. V. 37. P. 911–917.
3. Кейтс М. Техника липидологии . М., 1975. 221 с.
4. Christie W.W. Lipid analysis. Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids. L., 1973. P. 153–154.
5. Christie W.W. Equivalent chain-lengths of methyl ester derivatives of fatty acids on gas-chromatography – a reappraisal // J. Chromatogr. A. 1988. V. 447. № 2. P. 305–314.
6. Sugano M., Tsuji E. // J. Nutr. 1997. V. 127. P. 5215–5245.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАЦИИ НА ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЯ ТРАВЫ ЧЕРЕДЫ*

В.М. Косман[1], Н.М. Фаустова[1], О.Н. Пожарицкая[1,2], А.Н. Шиков[1,2], Б. Галамбози[3]

[1]Межрегиональный фонд «Адаптация», Пискаревский пр., 47/5, Санкт-Петербург, 195067 (Россия) E-mail: kosmanvm@mail.ru

[2]Санкт-Петербургский институт фармации, ул. Партизанская, 27, оф. 424, Санкт-Петербург (Россия) E-mail: spbpharm@mail.ru

[3]MTT Agrifood research Finland, Karilantie, 2A, Mikkeli, FI-50600 (Финляндия)

Череда трехраздельная – *Bidens tripartita* L. – однолетнее травянистое растение из сем. Сложноцветные *Asteraceae* (*Compositae*). Фармакопейным сырьем является трава, собранная в фазу бутонизации и в начале цветения [2]. Препараты *Bidens tripartita* L. оказывают противовоспалительное, успокаивающее, десенсибилизирующее и антибактерицидное действие [7]. Растение содержит значительное количество фенольных соединений: флаво-

* *Работа выполнена в рамках проекта «New Herbs for Rural Development» программы добрососедства между Россией и Юго-Восточной Финляндией (South-East Finland-Russia Neighbourhood Programme).*

ноидов – производных лютеолина (до 0,5%), халконов и ауронов, кумаринов, танинов, фенольных кислот и углеводов [4]. Показано присутствие небольших количеств витамина С, каротиноидов и эфирного масла [11].

Процесс заготовки некоторых видов растительного сырья может включать стадию ферментации, упрощающую дальнейшую сушку и влияющую на качество получаемого продукта. Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ ферментированного и неферментированного образцов травы череды по содержанию основных групп БАВ.

Материалы и методы. Семена *B. tripartita* L. были получены из Ботанического сада университета г. Турку (Финляндия). Перед посевом семена были стратифицированы при температуре +2 ºС в течение 4 недель. Образцы травы *B. tripartita* L. заготовлены вручную во время цветения от культивируемых растений в августе 2007 г. в пос. Бегуницы Ленинградской области и высушены в тепловой сушилке при температуре около 50 ºС. Один из образцов перед сушкой был предварительно подвергнут частичному ферментированию.

Влажность, золу общую, содержание экстрактивных веществ, экстрагируемых водой, аскорбиновой кислоты, дубильных веществ определяли по рекомендациям [2]. Определение содержания веществ, экстрагируемых хлороформом, проводили гравиметрически после исчерпывающей экстракции сырья в аппарате Сокслета. Содержание каротиноидов в пересчете на β-каротин определяли спектрофотометрически по ГОСТ 8756.22-80 [1]. В спиртовых извлечениях (70% этанол) методом УФ-спектроскопии определяли содержание хлорофиллов в пересчете на феофитин А [3] и флавоноидов в пересчете на рутин [8]. В водных извлечениях определяли содержание кумаринов (в пересчете на кумарин) по рекомендациям [8], полифенольных соединений по реакции Фолина-Чокальтеу [6], полисахаридов – гравиметрически [2] и с *о*-толуидиновым реактивом [5], и аминокислот по реакции с нингидрином.

Анализ индивидуальных флавоноидов и кумаринов, аскорбиновой кислоты и фракции полиацетиленовых соединений выполнен методом ВЭЖХ в различных хроматографических режимах. При обнаружении полиацетиленовых соединений использован метод ВЭТСХ.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 представлены результаты определения основных групп биологически активных соединений в ферментированном и неферментированном образцах травы *B. tripartita* L. Анализ полученных данных показывает, что образцы близки между собой по содержанию золы, веществ, экстрагируемых хлороформом, хлорофиллов, кумаринов, аскорбиновой кислоты и аминокислот. Неферментированный образец травы череды содержит больше каротиноидов (в 7 раз), флавоноидов (в 2,3 раза), полисахаридов (в 1,5–1,9 раза), полифенольных соединений (в 1,4 раза) и дубильных веществ (в 1,6 раза), ферментированный образец богаче веществами, экстрагируемыми водой (в 1,4 раза).

Фенольные соединения и кумарины были изучены более подробно, поскольку именно с этой группой соединений связывают биологическую активность череды [4]. В водных и спиртовых извлечениях образцов травы *B. tripartita* L. были идентифицированы (+)-катехин, (–)-эпикатехин, хлорогеновая и кофейная кислоты, рутин, лютеолин-7-глюкозид, мирицетин, лютеолин, 7-гидроксифлавон. Для одного из компонентов удалось провести только групповую идентификацию – флавоноловый гликозид; его содержание рассчитывали в пересчете на лютеолин-7-гликозид. Преобладающими среди идентифицированных соединений явились (+)-катехин, (–)-эпикатехин, флавоноловый гликозид и лютеолин-7-глюкозид, в минорных количествах обнаружены рутин, хлорогеновая кислота и флавоноидные агликоны (мирицетин и лютеолин) (табл. 2). Неферментированный образец содержит больше как каждого из идентифицированных соединений (в 2,3–6,7 раза), так и их суммы (в 5,2 раза), чем ферментированный. При анализе извлечений после специальной очистки в их составе были идентифицированы кумарины – эскулетин (до 2,4 мг%), умбеллиферон (около 1–3 мг%) и кумарин (2,5–3,2 мг%) (табл. 2).

Таблица 1. Фитохимическая характеристика образцов травы череды *B. tripartita* (*M*±*m*)

Показатель, % от масс. а.с.н.	Неферментированный	Ферментированный
Влажность	8,5 ± 0,1	6,6 ± 0,1
Зола общая	14,0 ± 0,2	19,5 ± 0,4
Вещества, экстрагируемые хлороформом	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2
Хлорофиллы в пересчете на феофетин А	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Каротиноиды в пересчете на β-каротин (мг%)	1,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Флавоноиды в пересчете на рутин	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Кумарины в пересчете на кумарин	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Аскорбиновая кислота (мг%)	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Вещества, экстрагируемые водой, в том числе	26 ± 1	36 ± 1
− полисахариды (осаждаемые спиртом)	8,8 ± 0,5	6,0 ± 0,5
− гексозы (до гидролиза)	0,06 ± 0,01	следы
− гексозы (после гидролиза)	5,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1
− аминокислоты в пересчете на аргинин	5,1 ± 0,2	5,2 ± 0,1
− полифенольные соединения в пересчете на галловую кислоту (по Фолину-Чокальтеу)	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1
− дубильные вещества в пересчете на таниновую кислоту (титриметрически)	0,95 ± 0,05	0,58 ± 0,02

Таблица 2. Содержание индивидуальных соединений в образцах травы *B. tripartita* L., %

Соединение	Неферментированный	Ферментированный
(+)-катехин	0,94±0,05	0,25±0,01
(–)-эпикатехин	0,37±0,01	0,10±0,01
Хлорогеновая кислота	0,020±0,006	0,003±0,001
Рутин	0,021±0,001	0,009±0,001
Лютеолин-7-глюкозид	0,32±0,01	0,05±0,01
Флавоноловый гликозид	0,45±0,01	0,096±0,001
Мирицетин	0,075±0,002	0,020±0,001
Лютеолин	0,029±0,001	0,026±0,001
7-гидрокси-флавон	0,17±0,01	следы
Эскулетин	следы	0,0024±0,0002
Умбеллиферон	0,0011±0,0001	0,0028±0,0002
Кумарин	0,0025±0,0001	0,0032±0,0002
Сумма	2,39	0,46

Еще одной группой биологически активных веществ растений рода *Bidens* являются полиацетилены, оказывающие антималярийное и антимикробное действия, усиливающиеся при фотоактивации [9, 10]. Получение информации о накоплении полиацетиленов в растениях затруднено отсутствием общепринятых схем их выделения и труднодоступностью стандартных образцов. При исследовании *B. tripartita* L. мы установили, что фракция, содержащая ацетиленовые производные, является минорной – составляет около 0,7%, что согласуется с литературными данными в отношении травы *B. pilosa* L. [9]. В результате анализа методом ВЭЖХ и ВЭТСХ по совпадению УФ-спектральных характеристик компонентов с данными [9] в образцах травы череды были предположительно идентифицированы полиацетиленовые соединения и проведена оценка их содержания методом внутренней нормализации. Установлено, что ферментативная обработка снижает содержание полиацетиленов примерно в 2,5 раза.

Таким образом, результате сравнительной характеристики было выявлено значительное сходство образцов ферментированной и неферментированной травы череды трехраздельной по содержанию основных групп БАВ. Установлено, что ферментативная обработка приводит к снижению содержания в траве череды каротиноидов, фенольных и полиацетиленовых соединений.

Список литературы

1. Государственные стандарты РФ. Продукты переработки плодов и овощей. Методы анализа. М., 2002. 240 с.
2. Государственная Фармакопея СССР. Изд. XI. М., 1987. Вып. 1, 1989. Вып. 2.
3. Лимаренко Ю.А., Фомин В.В., Вайнштейн В.А. и др. Исследование возможности комплексной переработки водорослей рода Laminaria с использованием двухфазной системы экстрагентов // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения: матер. 4 межд. съезда. В. Новгород. 2000. С.83–95.
4. Микаэлян А.С., Оганесян Э.Т., Степанова Э.Ф. и др. Состав и биологические свойства полифенолов череды трехраздельной // Фармация. 2008. №1. С. 33–36.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
6. Руководство по методам контроля качества и безопасности БАД к пище. М., 2004. 240 с.
7. Соколов С.Я. Фитотерапия и фитофармакология: Руководство для врачей. М., 2000. С. 197–199.
8. Фитохимический анализ лекарственного растительного сырья. / Под. ред. К.Ф. Блиновой. СПб., 1998. 60 с.
9. Brandão M.G.L., Krettli A.U., Soares L.S.R. et al. Antimalarial activity of extracts and fractions from *Bidens pilosa* and other *Bidens* species correlated with the presence of acetylene and flavonoid compounds // J. Ethnopharmacology. 1997. V. 57. №2. P. 131–138.
10. Rabe T., van Staden J. Antibacterial activity of South African plants used for medicinal purposes // J. Ethnopharmacology. 1997. V. 56. №1. P. 81–87.
11. Tomczykowa M., Gudej J., Majda T. et al. Essential oils of *Bidens tripartita* L. // J. Essential Oil Res. 2005. V. 17. №6. P. 632–635.

АНТОЦИАНЫ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ SEDUM И PSEUDOSEDUM

Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай батыра, 95А, Алматы, 050012 (Казахстан) E-mail: physcion@rambler.ru

Выделение и установление строения антоцианов *Sedum* и *Pseudosedum* проводилось из высушенных соцветий *Sedum* и *Pseudosedum* экстракцией метиловым спиртом с добавлением 1% раствора трихлоруксусной кислоты при нагревании и перемешивании в течение 3 ч. Полученный экстракт наносили на колонку с амберлитом XAD-7, сумму антоцианов элюировали этилацетатом; элюат концентрировали и рехроматографировали на колонке с сефадексом LH-20, используя градиентное элюирование смесями метанол–трихлоруксусная кислота–вода состава от 19,8 : 0,2 : 80 до 59,6 : 0,6 : 40 (v/v).

Дополнительную очистку выделенных антоцианов осуществляли препаративной ВЭЖХ в системе: Inertsil ODS C_{18} подвижная фаза: А (ортофосфорная кислота – вода 1,5 : 98,5) и В (ортофосфорная кислота – уксусная кислота – ацетонитрил – вода 1,5 : 20 : 25 : 53,5) при увеличении содержания В в А от 15 до 35% и использовании УФ-детектора (520 нм).

В результате удалось выделить в индивидуальном виде и установить структуру 7 антоцианидинов, а также установить таксоны казахстанских растений (1.01, 1.02, 1.06, 1.07 – *Sedum*, 1.03, 1.04 – *Pseudosedum*) указанного класса БАВ (табл.). 2 вещества 1.06 и 1.07 оказались новыми, ранее не описанными соединениями, а 5 веществ: 1.01, 1.03, 1.04, 1.06, 1.07 – новыми для растений семейства *Crassulaceae*:

Из таблицы следует, что казахстанские растения рода *Sedum* отличает 3',4'-диокси-(производные цианидина) либо 3'-метокси-4'-окси- (производные пеонидина) замещение кольца В антоцианидинов. Все выделенные антоцианидины объединяет 5,7-диоксизамещение кольца А. Комплекс антоцианидинов растений рода *Sedum* ранее не был изучен? и полученные вещества являются новыми для растений очиток.

Наиболее характерным для казахстанских псевдоочитков является 3',4',5'-триокси-(производные дельфинидина) – замещение кольца В и 5,7-диоксизамещение кольца А антоцианидинов. Род *Pseudosedum* является не изученным ранее, поэтому все выделенные нами вещества (1.01–1.07)? относящиеся к классу антоцианидинов, являются новыми для псевдоочитков.

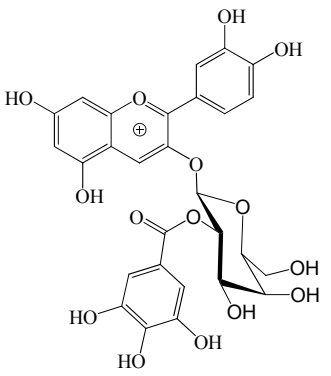
Компонентный состав антоцианидинов казахстанских растений родов *Sedum* и *Pseudosedum*

Соединение		Вид растения							
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
1.01	3-О-β-*D*-галактопиранозид цианидина	+	+	+	+	+	+	+	+
1.02	3-О-β-*D*-глюкопиранозид пеонидина	+	+	+	+	+	+	+	+
1.03	3-О-β-*D*-галактопиранозид дельфинидина				+	+		+	+
1.04	3-О-β-*D*-(6'''-О-*n*-кумароил)-галактопиранозид дельфинидина				+			+	
1.05	3-О-β-*D*-глюкопиранозид пеларгонидина				+		+	+	
1.06	3-О-β-*D*-(2'''-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина	+	+	+	+	+	+	+	+
1.07	3-О-β-*D*-(2''',3'''-ди-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина	+	+	+	+	+	+	+	+

Соединение		Вид растения							
		S9	S10	S11	P1	P2	P3	P4	P5
1.01	3-О-β-*D*-галактопиранозид цианидина	+	+	+		+			+
1.02	3-О-β-*D*-глюкопиранозид пеонидина	+	+	+	+	+		+	
1.03	3-О-β-*D*-галактопиранозид дельфинидина		+	+	+	+	+	+	+
1.04	3-О-β-*D*-(6'''-О-*n*-кумароил)-галакто-пиранозид дельфинидина		+		+	+	+	+	+
1.05	3-О-β-*D*-глюкопиранозид пеларгонидина	+	+				+	+	
1.06	3-О-β-*D*-(2'''-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина	+	+	+		+			+
1.07	3-О-β-*D*-(2''',3'''-ди-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина	+	+	+					+

Примечание: S1 – *Sedum aizoon*; S2 – *S. Alberti*; S3 – *S. Ewersii*; S4 – *S. hybridum*; S5 – *S. mugodsharicum*; S6 – *S. pentapetalum*; S7 – *S. purpureum*; S8 – *S. telephium*; S9 – *S. tetramerum*; S10 – *S. acre*; Sll – *S. kamtczaticum*; P1 – *Pseudosedum bucharicum*; P2 – *P. karatavicum*; P3 – *P. ferganense*; P4 – *P. Lievenii*; P5 – *P. longidentatum*.

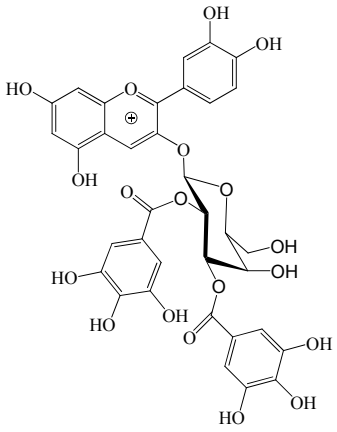
3-О-β-*D*-(2'''-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина – отнесен к антоциановым пигментам на основании розовой флуоресценции в УФ-свете и синего окрашивания с аммиаком. В результате стадийного кислотного гидролиза, сравнением с аутентичными образцами идентифицированы: *D*-галактоза, агликон и промежуточный продукт. При перекисном расщеплении по Чандлеру обнаружили галловую кислоту, что указывало на ацилирование в структуре вещества. При щелочном плаве, в продуктах реакции обнаружены флороглюцин и протокатеховая кислота, что указывает на 5,7-диоксизамещение кольца А и 3',4'-диоксизамещение кольца В исследуемой молекулы.



(**1.06**)

УФ-спектр вещества в метаноле (270, 530 нм) является характеристичным для 3-О-замещенных антоцианидинов. 3',4'-диоксизамещение кольца В молекулы дополнительно подтверждено наличием батохромного сдвига λ_{max} от добавления борной кислоты (530 → 548 нм), а отсутствие батохромного смещения II максимума указывает на отсутствие ди- или триоксизамещения в кольце А.

В ПМР-спектре вещества прописываются два 2*d* (J_m, 1H) при 6,83 и 6,61 м.д. (5,7-тип замещения), 3*dd* (1H) при 7,95, 6,77 и 7,77 м.д., подтверждающих 3',4'- замещение кольца В; *s*, 1H, 9,03 м.д., характерен для H-4 кольца С, сигналы в области 5,66–3,64 м.д. характерны для β-*D*-аномера галактозы; а *s*, 2H, 7,10 м.д. – для галловой кислоты.



(**1.07**)

Место присоединения молекулы галловой кислоты установлено сравнением ПМР-спектров исследуемого вещества и 3-О-β-*D*-галактопиранозида цианидина. Сдвиг области резонанса Н-2 на +1,08 м.д. указывает на ацилирование С-2 галактозы (**1.06**).

3-О-β-*D*-(2‴,3‴-ди-О-галлоил)-галактопиранозид цианидина – отнесен к антоциановым пигментам на основании качественных реакций, стадийного кислотного гидролиза, перекисного расщепления по Чандлеру, реакции щелочного плава и УФ-спектров.

В ПМР-спектре вещества прописываются 2*d*, 1Н (J_m) при 6,94 и 6,75 м.д. кольца А, 3*dd*, 1Н (8,04, 6,83 и 7,86 м.д.), подтверждающих 3',4'-тип замещения кольца В, *s*, 1Н (9,16 м.д.) сигнал Н-4 кольца С, 7 сигналов протонов галактозы в области 5,87–3,66 м.д., характерных для β-*D*-аномера и два *s*, 2Н (7,10 и 6,97 м.д.) галловой кислоты. Место присоединения молекул галловой кислоты установлено сравнением данных ПМР-спектров исследуемого вещества и 3-О-β-*D*-галактопиранозида цианидина. Сдвиг области резонанса Н-2 на +1,29 м.д., Н-3 на +0,74 м.д. указывает на ацилирование у С-2 и С-3 галактозы (**1.07**).

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА CRASSULACEAE

Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, ул. Карасай батыра, 95А, Алматы, 050012 (Казахстан) E-mail: physcion@rambler.ru

Несмотря на успехи химии в синтезе лекарств, в последние годы во всех странах наметилась тенденция к более широкому использованию в официальной медицине лекарственных растений и препаратов из них. Основными преимуществами лекарственных растений и препаратов растительного происхождения являются мягкость и широта их терапевтического воздействия на организм, отсутствие побочного действия и осложнений даже при длительном их применении, хорошая переносимость больными. Кроме того, лекарственные растения часто являются единственным и(или) экономически предпочтительным источником получения природных БАВ и препаратов.

Народной и официальной медициной разных стран в настоящее время используется от 100 до 300 видов растений, в то время как только в Казахстане произрастает более 6000 видов, а собственное производство лекарственных средств из растительного сырья удовлетворяет потребности медицины на 5–8%, остальной объем производства покрывается импортом сырья и препаратов из стран ближнего и дальнего зарубежья. Поэтому изучение химического состава растений имеет не только научное, но и социальное значение.

Запасы многих дикорастущих растений, в частности, из 11 видов *Sedum* и 5 видов *Pseudosedum*, описанных во флоре Казахстана, 4 вида *Sedum* и 2 вида *Pseudosedum* имеют запасы, достаточные для освоения, однако описаны лишь ботанико-морфологические характеристики и ареалы, а в химическом отношении они малоизучены.

Растения *Sedum* издавна применяются в народной медицине и в гомеопатии разных стран. Так, очитки едкий и живучий используются в качестве гипотензивного средства, настой и сок травы ускоряют свертывание крови, сужают сосуды, стимулируют работу сердца. Настой очитка едкого используется тибетской медициной при раке кожи, долго не заживающих ранах. Без указания вида, имеются описания использования в народной медицине очитков при лечении эпилепсии, ожогов, болезней печени, воспалений верхних дыхательных путей, при геморрое, для выведения бородавок, при лечении гнойных ран, малокровии, для лечения нефритов, лихорадки.

Препарат Биосед из очитка большого, произрастающего на Украине, был рекомендован МЗ СССР для медицинского применения и промышленного выпуска. Этот препарат относится к группе биогенных иммуностимуляторов, усиливающих процессы обмена и регенерацию, способствует улучшению показателей крови (повышает гемоглобин, увеличивает число тромбоцитов, эритроцитов и лейкоцитов). Кроме того, для препарата характерно общетонизирующее, противовоспалительное действие и нормализующее влияние на секреторную функцию желудка. Все вышесказанное свидетельствует об актуальности исследований химического состава **казахстанских видов** *Sedum* и *Pseudosedum* с целью введения их в официальную медицину.

К настоящему времени нами собран материал по химическому составу и биологической активности 108 видов *Sedum* мировой флоры, из них наиболее глубоко изучен только *S. acre* из разных мест произрастания, другие виды изучены недостаточно полно. Экспериментальные данные и сведения из литературы (M. Wolbis, Г.Г. Запесочная, В.А. Краснов и др.) свидетельствуют о содержании в растениях рода *Sedum* дубильных веществ (гидролизуемого и конденсированного типов); флавоноидов (агликоны и гликозиды); фенолов (свободные и гликозидированные); фенолокислот (в том числе оксикоричных); оксикумаринов; терпенов; лактонов; алкалоидов; аминокислот; других органических кислот (одно- и двухосновных, насыщенных и непредельных);

оксикислот; углеводов; *н-* и *изо*алканов; полисахаридов, антрахинонов. То есть растения этого вида отличает широкий набор практически всех наиболее активных и важных групп БАВ.

Объектом наших исследований явились надземная часть и корни 11 видов очитков (альберта тетрамерного, пятилепестного, мугоджарского, живучего, пурпурового, гибридного, эверса, едкого, камчатского и «заячьей капусты») и 5 видов псевдоочитков (Ливена длиннозубчатого, каратавского, ферганского и бухарского), заготавливаемых в Алматинской, Карагандинской и Южно-Казахстанской областях в три фазы вегетации: бутонизации, цветения и покоя.

Разработаны схемы выделения и разделения основных групп БАВ в них; установлены их тонкие структуры; выявлены хемотаксономические признаки казахстанских видов; отобраны виды, перспективные для комплексного использования; определены сроки и места их заготовки; созданы фитопрепараты на основе изучаемых растений, изучена их биоактивность и разработана технология производства отобранных в эксперименте фитопрепаратов.

Комплексом химических и спектральных методов исследования установлены тонкие структуры алкалоидов, амино-, феноло-, оксикоричных и жирных кислот, антоцианов, антраценовых и дубильных веществ, иридоидов, ксантонов, кумаринов, тритерпеноидов, углеводов, фенолов, флавоноидов.

Биологическим скринингом выявлены противовоспалительная, ранозаживляющая, антивирусная активности и дубильные свойства препаратов, что позволяет рекомендовать изученные растения для производства оригинальных отечественных фитопрепаратов для медицины, сельского хозяйства и кожевенной промышленности.

Разработана технология получения оригинального отечественного препарата Биосед-К и 5% мази на его основе, внедрено в практическую медицину казахстанское дикорастущее сырье очиток гибридный (ФС РК).

Фракционирование БАВ *Sedum* и *Pseudosedum* проводили сочетанием методов: экстракции и реэкстракции, осаждения, хроматографии на бумаге, в тонком слое, на сорбентах.

Водно-органические извлечения концентрировали до небольшого объема, реже – досуха, и хроматографировали или фракционировали, в зависимости от состава извлечений.

10–30% водно-спиртовые извлечения концентрировали и добавлением 5-кратного количества 95% этанола осаждали полисахариды, которые отделяли центрифугированием при скорости 3000 об./мин. Надосадочную жидкость декантировали и обрабатывали 10% раствором свинца ацетата среднего, при этом осаждали соли гидролизуемых дубильных веществ. Осадок отделяли, а в маточнике на импрегнированной содой хроматографической бумаге сравнением с веществами-стандартами идентифицировали алифатические и фенолокислоты, а на импрегнированной нингидрином – аминокислоты.

50–70% водно-спиртовые, 50% водно-изопропиловые, 50% водно-ацетоновые извлечения концентрировали до небольшого объема и фракционировали эфиром, этилацетатом и хлороформом.

Составы фракций исследовали методом БХ с использованием специфических реагентов и капельным методом. При хроматографическом исследовании экстрактов надземной части и корней растений оказалось, что комплекс БАВ каждого растения представлен 45–60 компонентами.

Выделение индивидуальных соединений проводили по разработанным нами схемам (рис. 1, 2) с использованием колоночной и ВЭЖХ хроматографии на различных сорбентах, что позволило выделить в индивидуальном виде 123 вещества. Методом ВЭЖХ идентифицировано 16 аминокислот, 9 феноло- и оксикоричных кислот, 5 фенолов, 6 свободных углеводов; методом хромато-масс-спектрометрии – 12 жирных органических кислот, комплексом физико-химических методов – 75 соединений разных групп БАВ, 55 из которых оказались новыми для семейства, а 9 – ранее не описанными соединениями.

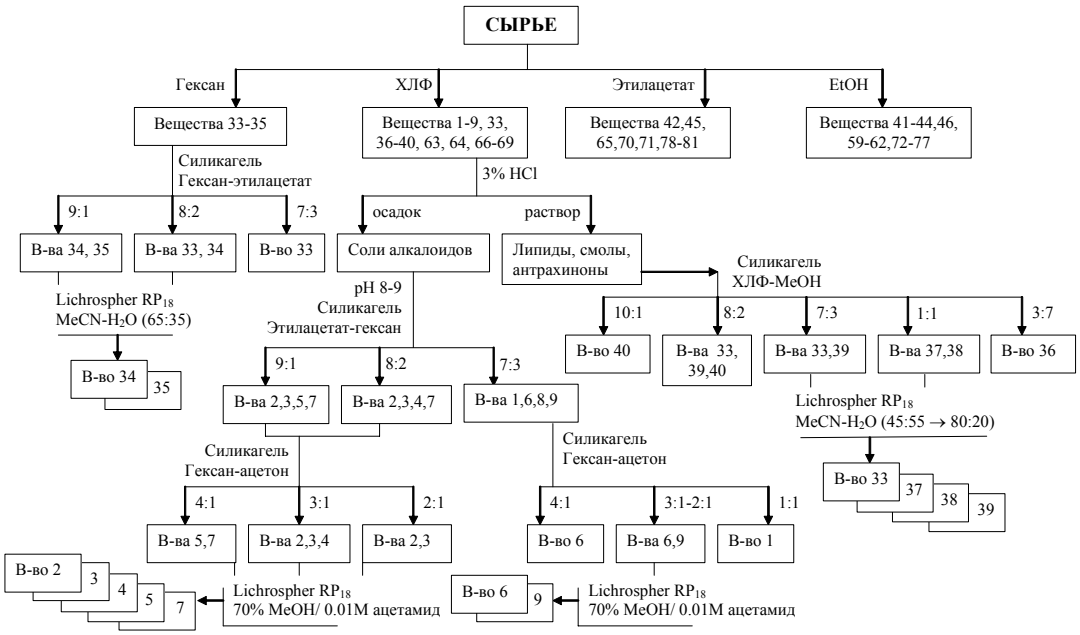


Рис. 1. Схема разделения неполярных компонентов *Sedum* и *Pseudosedum*

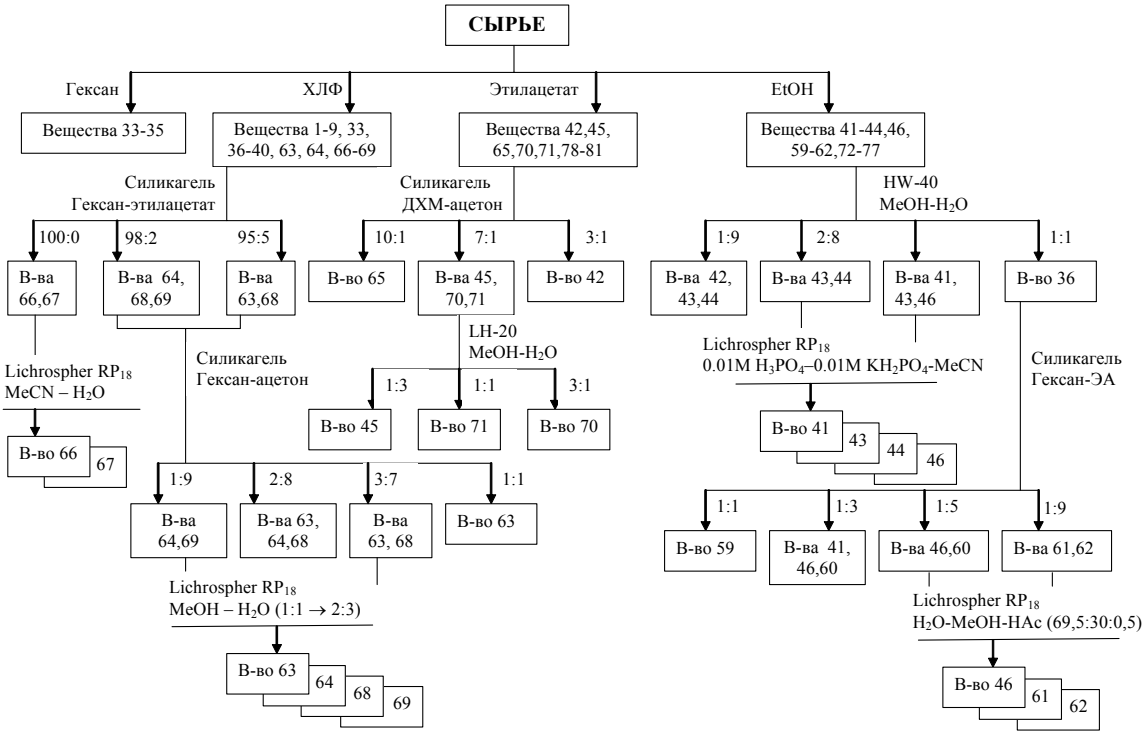


Рис. 2. Схема разделения полярных компонентов *Sedum* и *Pseudosedum*

Впервые для казахстанских видов исследованы: микроэлементный, жирнокислотный составы, изучены алкалоиды, антоцианы, антраценовые вещества, иридоиды, ксантоны и тритерпеноиды.

ГИДРОКСИКОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ ВИКАРНЫХ ВИДОВ РОДА БОЯРЫШНИК

Н.Ф. Гончаров, Е.А. Клейненберг

Курский государственный медицинский университет, ул. К. Маркса, 3, Курск (Россия)
E-mail: Fg.ksmu@mail.ru

К одной из злободневных задач современной фармацевтической науки необходимо отнести поиск растительных источников биологически активных веществ (БАВ) и создания на их основе препаратов сердечно-сосудистого действия. К такой группе растений относится боярышник.

Цветки и плоды этого растения в современной медицинской практике используются при функциональных расстройствах сердечной деятельности, ангионеврозах, мерцательной аритмии, пароксизмальной тахикардии [6]. Фармакологический эффект при вышеуказанных патологиях определяется суммой БАВ в которой фенольные соединения занимают одно из основных мест [3, 5]. В Российской Федерации разрешены к применению исключительно плоды и цветки боярышника, в то время как во многих зарубежных странах включаются и листья [3, 7]. Листья с цветками присутствуют более чем в 100 зарубежных лекарственных препаратах, главным образом в сосудистых, антиаритмических, кардиотонических, гериатрических группах и препаратах для лечения атеросклероза [8].

Ранее мы сообщали об изучении плодов боярышников на присутствие и количественное содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот [1]. Целью нашей работы явилось изучение гидроксикоричных кислот в цветках и листьях дикорастущих и культивируемых видов боярышников.

Объектами исследования стали распространенные на территории России: боярышник (б.) волжский – *crataegus* (с.) *volgensis*, цветки (ц.), листья (л.); б. Джека – с. *jackii*, ц., л.; Факсона – с. *faxonii,* л.; б. Арнольда – с. *arnoldiana*, л.; б. вееровидный – с. *flabellata*, ц.,л.; б. круглолистный – с. *rotundifolia* л.; б. мягковатый – с. *submollis* ц., л.; и фармакопейный вид б. жёлтый – с. *chlorocarpa*, л., заготовленные в мае-июне 2008 г.

Качественные химические реакции на БАВ проводились по известным методикам [3, 7, 9]. Для идентификации фенольных соединений использовали методы тонкослойной хроматографии (ТСХ), бумажной хроматографии (БХ) и препаративной ТСХ и БХ. Для БХ использовали бумагу «Filtrak» № 12, системы: I – этилацетат – муравьиная кислота – вода (10 : 2 : 3) и II – 2% уксусная кислота. Как сорбент для ТСХ использовались пластинки «Sorbfil», смесь растворителей – этилацетат – этанол (95 : 5) и хлороформ – уксусная кислота (3 : 1), насыщенные

водой. Хромогенными проявителями служили фильтрованный УФ-свет (354 нм), пары аммиака, кислота сульфаниловая диазотированная, 5% спиртовый раствор NaOH, бромтимоловый синий, железа окисного хлорид.

Количественное определение суммы гидроксикоричных кислот проводили спектрофотометрическим методом (СФ-2000) [4].

Метрологические характеристики количественного определения гидроксикоричных кислот осуществлялись с помощью статистических методов программного обеспечения *Microsoft Office* для ПК.

Химическими реакциями и хроматографическими методами анализа были обнаружены различные группы фенольных соединений, в том числе и гидроксикоричные кислоты.

Вещества определяли по флуоресценции в УФ-свете до и после обработки парами аммиака, а также по сравнительным значениям R_f и R_s с известными образцами.

Во всех видах обнаружены хлорогеновая (R_f 100 = 68 – I и 55 – II система) и неохлорогеновая (R_f 100 = 58 – I и 58 – II система) кислоты, которые в системе II делятся на *цис- и транс*-изомеры хлорогеновой и неохлорогеновой кислот. Кофейную (R_f 100 = 78 – I и 23 –II системы) и феруловую (R_f 100 = 85 – I и 53 – II система) кислоты идентифицировали в цветках и листьях всех исследуемых видов. Препаративной хроматографией эти вещества были выделены из изучаемых объектов. Соединения дают позитивную реакцию с бромтимоловым синим, железа окисного хлоридом, кислотой диазотированной сульфаниловой. Результаты УФ-спектрального анализа спиртовых растворов с ионизирующими добавками позволили установить, что исследуемые вещества являются кофейной, феруловой и моно-кофеилхинной кислотами. Для установления места присоединения кофейной кислоты к хинной проводили нагревание этих соединений с ледяной уксусной кислотой. Вещество **К2** после нагревания осталось неизменным, следовательно положение С-3 замещено кофейной кислотой, потому что по гидроксильной группе у С-3 хинной кислоты возможно образование лактона. Это вещество можно идентифицировать как 3-О-кофеилхинную или неохлорогеновую кслоту, которая имеет такие же УФ- и ИК-спектральные характеристики, как и хлорогеновая кислота, однако у неё иная хроматографическая подвижность. Вещество **К3** идентифицировано с 5-кофеилхинной или хлорогеновой кислотой. Вещества 1 и 4 при щелочном сплавлении с калия гидроксидом образовывали **К1** – протекатеховую, **К 4** – ванилиновую кислоты; эти соединения были идентифицированы **К1** – как 3,4-дигидроксикоричная (кофейная), а **К4** – как 3-гидрокси-4-метоксикоричная (феруловая) кислоты. Спектральная характеристика веществ приведена в таблице 1.

Таблица 1. Спектральная характеристика гидроксикоричных кислот боярышников

Вещество	Флуоресценция в УФ-свете		Окраска с реактивами		λ_{max} в УФ-спектрах, нм				
	до обработки	после обработки парами NH_3	Диазотированная сульфаниловая кислота и щелочь	$FeCl_3$	96% этанол	с добавлением			
						NaOH		$AlCl_3$	
						λ	Δλ	λ	Δλ
Кофейная кислота (**К1**)	голубая	бледно-голубая	коричневая	сине-зеленая	325 299 235	358 250	+33 +15	360 316 240	+35 +5
Хлорогеновая кислота (**К2**)	голубая	жёлто-зелёная	жёлто-коричневая	сине-зеленая	325 300 245	380 265	+55 +20	355 312 240	+30 0
Неохлорогеновая кислота (**К3**)	голубая	жёлто-зеленая	жёлто-коричневая	сине-зелёная	325 300 245	371 265	+46 +20	350 310 244	+25 –1
Феруловая кислота (**К4**)	голубая	ярко-голубая	розово-фиолетовая	оранжевая	320 290 234	349 305 240	+29 +6	320 235	0 +1

Определение содержания гидроксикоричных кислот проводили методом спектрофотометрии. Оптическую плотность анализируемых объектов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 327 нм. В качестве раствора сравнения использовали 70% спирт этиловый, расчет проводили в пересчёте на хлорогеновую кислоту и абсолютно сухое сырье.

Полученные результаты (табл. 2) вполне сопоставимы по отношению к фармакопейному виду, что дает предпосылки для дальнейшего изучения видов боярышников, не входящих в официальную номенклатуру лекарственного растительного сырья**.**

Таблица 2. Количественное содержание гидроксикоричных кислот в исследуемых объектах

Вид	Содержание в %	
	цветки	листья
Боярышник волжский	0,251	0,201
Боярышник Джека	0,314	0,232
Боярышник Факсона		0,219
Боярышник мягковатый	0,236	0,276
Боярышник Арнольда		0,269
Боярышник Робсона		0,269
Боярышник вееровидный	0,337	0,231
Боярышник круглолистный		0,256
Боярышник жёлтый	0,309	0,218

Список литературы

1. Гончаров Н. Ф., Ковалева А. М., Комиссаренко А. Н., Сидора Н.В. Изучение фенольных соединений плодов североамериканских видов боярышников // Прикладные информационные аспекты медицины: науч.-практ. журнал. 2006. Т. 9. №2. С. 108–114.
2. Государственная фармакопея СССР: Вып 2. М., 1989. 400 с.
3. Гусейнов Д.Я. Влияние препаратов и некоторых химических веществ боярышника на периферические сосуды. Азербайджанский медицинский журнал. 1964. С. 65–69.
4. Жукова О.Л., Абрамов А.А., Даргаева Т.Д., Маркарян А.А. Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. Т. 47. №5. С. 342–345.
5. Котова Э.Э., Котов А.Г., Хованская Н.П. Стандартизация плодов боярышника и лекарственных препаратов на их основе по показателю «Количественное определение». М., 2004. С. 35–41.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 2005. 1200 с.
7. European Pharmacopea, supplement 2001. Strasbourg: Council of Europe, 2000. P. 930–931.
8. Grainger, Norman. Herbal drugs and phytopharmaceuticals. A handbook for practice on a scientific basis. Stuttgart: Medpharm, Scientific Publishers, 1994. P. 161–164.
9. Who monographs on selected medicinal plants. Vol. 2. World Health Organization. Geneva, 2002.

СООТНОШЕНИЕ ГИПЕРИЦИНА И ПСЕВДОГИПЕРИЦИНА У *HYPERICUM PERFORATUM* L. И *H. HIRSUTUM* L.

И.И. Баяндина[1], В.В. Пунегов[2], Р.Л. Сычёв[2]

[1]Новосибирский государственный аграрный университет, ул. Добролюбова, 160, Новосибирск (Россия) E-mail: bayandina@ngs.ru

[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, ГСП-2

Одним из наиболее интересных биологически активных веществ зверобоя продырявленного является красный флуоресцирующий пигмент гиперицин, специфичный для рода зверобой. Г. Брокманом и его сотрудниками в 1942 г. был установлен основной скелет, в 1950–1951 гг. – его окончательная структура, а позднее был осуществлен полный синтез гиперицина [1–4]. Установлено, что он является 4,5,7,4',5',6'-гексаокси-2,2'-диметоксил-мезонафтодиантроном. Было выявлено также, что в зверобое продырявленном содержится не только гиперицин, но и другие фотодинамические пигменты. Г. Брокман обнаружил и выделил новый красный пигмент – псевдогиперицин [5–7]. Его окончательная структура установлена в 1976 г., и осуществлен его синтез [8–10].

Гиперицин и псевдогиперицин локализованы в железках цветков, листьев и стеблей зверобоя [11–12]. Х. Бэнкс с сотрудниками указывают на присутствие в свежих цветках зверобоя продырявленного гиперицина, псевдогиперицина, протогиперицина и протопсевдогиперицина [13]. Если выделение гиперицинов осуществляется на свету, то протогиперицин и протопсевдогиперицин полностью превращаются в гиперицин и псевдогиперицин соответственно [13–14].

Гиперицин вызывает фоточувствительность, когда поедается травоядными животными: крупным рогатым скотом, овцами, козами, лошадьми. Наличие гиперицина обусловливает антидепрессивное и седативное действие зверобоя продырявленного. Препараты зверобоя используются как заменители сильных синтетических транквилизаторов при страхе, беспокойстве и депрессивных состояниях. Гиперицин активен против ретровирусов, и, в частности, вируса СПИДа [15].

Нами изучались образцы сухой надземной массы *Hypericum hyrsutum* L., собранные в Новосибирской области, и *Hypericum perforatum* L. сорта Золотодолинский, выращенные в Центральном сибирском ботаническом саду (Новосибирск) и в Горно-Алтайском ботаническом саду (с. Камлак, Республика Алтай).

Навеску сырья массой 500 мг отбирали в колбу на 50 мл для экстракции. Затем трехкратной мацерацией при гидромодуле, равном 1 : 40, получали суммарные экстракты в 70%-ном этаноле по 60 мл. Полученный экстракт отфильтровывали на вакуумной установке «Манифолд». Аликвоту смеси 1000 мл разводили раствором ацетонитрил–вода (2 : 1) в соотношении 1 : 3, а затем отфильтровывали на мембранном фильтре ПТФЭ d = 13 мм и размером пор 0,2 мкм. Фильтрат анализировали. В качестве рабочих стандартных образцов (РСО) для калибровки аналитической аппаратуры применяли псевдогиперицин и гиперицин, выделенные методом двукратной препаративной обращено-фазовой флеш-хроматографии бутанольной фракции экстрактивных веществ H. *perforatum*. С этой целью использовали стеклянную хроматографическую колонку длиной 300 и диаметром 35 мм, заполненную сорбентом «Диасорб 130С16Т» (ЗАО «БиоХимМакСТ). Целевые соединения были получены в результате элюирования компонентов из колонки этанолом различной концентрации. Идентификация химической структуры полученных соединений была выполнена методами УФ-, ИК-, ПМР-, ^{13}С-ЯМР-,

хромато-масс-спектрометрии, а также методами ВЭЖХ. Установлено, что массовая доля псевдогиперицина в полученных РСО составляет 99,8%, а массовая доля гиперицина – 99,3%.

Анализ проводили на жидкостном хроматографе «Милихром-5», оснащенном детектором на видимую область спектра и программным обеспечением «МультиХром 5.2». Детектирование осуществляли при длине волны 576 нм. Использовали колонку Диасфер 110 С-16, зерно – 5 мкм, размер колонки 80 × 2 мм. Пробу вводили в колонку для анализа петлей-дозатором в объеме 5 мл. Элюирование градиентное. Элюент А: 20% ацетонитрил; В: MeCN. Градиент – А > В 10 мин.

Многочисленными исследованиями показано, что в зверобое продырявленном преобладает гиперицин, псевдогиперицин составляет малую часть [16–18]. По литературным данным [19] известно, что в чашелистиках Hypericum hirsutum L. накапливается только гиперицин и нет псевдогиперицина.

Гиперицин и псевдогиперицин были обнаружены нами во всех анализируемых пробах. Во всех исследованных органах Hypericum perforatum преобладал псевдогиперицин, он составлял от 69,2 до 86,1% от общего содержания гиперицинов (гиперицина и псевдогиперицина). Доля псевдогиперицина в стеблях составляет 86,1 %, в листьях – 69,2%, в бутонах – 78,1%, в цветках – 73,2%, в коробочках – 75,4%.

Во всех исследованных органах *Hypericum hirsutum* преобладал гиперицин. Доля псевдогиперицина от общего содержания гиперицинов составляет в листьях 26,3%, а в цветках и коробочках – 2,35%. Высокая чувствительность метода позволила обнаружить в одном образце *Hypericum hirsutum* содержание псевдогиперицина 0,000363%.

Таким образом, методом ВЭЖХ определено соотношение гиперицина и псевдогиперицина в разных органах *Hypericum perforatum* и *Hypericum hirsutum* и впервые определено количество псевдогиперицина в цветках *Hypericum hirsutum*.

Список литературы

1. Brockmann H., Kluge F. Zur Synthese des Hypericins // Naturwiss. 1951. Bd. 38. S. 141.
2. Brockmann H., Mixfeldt H. Die Synthese des Hypericins // Naturwiss. 1953. Bd. 40. S. 411.
3. Brockmann H., Kluge F., Mixfeldt H. Totalsynthese des Hypericins // Chem. Ber. 1957. Bd. 90. S. 2302–2318.
4. Rodewald G., Arnold R., Griesler I., Steglich W. Synthese von Hypericin und vervandten meso-Naphthodianthronen durch alkalishe Dimerisierung von Hydroxyanthrachinonen // Angew. Chem. 1977. Bd. 89. S. 56–57.
5. Brockmann H., Sanne W. Pseudo-hypericin, ein neuer, roter Hypericumfarbstoff // Naturwiss. 1953. Bd. 40. S. 461.
6. Brockmann H., Pampus G. Die Isolierung des Pseudo-hypericins // Naturwiss. 1954. Bd. 41. S. 86–87.
7. Brockmann H.,Sanne W. Zur Kenntnis des Hypericins und Pseudo-hypericins // Chem. Ber. 1957. Bd. 90. S. 2480–2491.
8. Brockmann H., Franssen U., Spitzner D., Augustiniak H. Zur Isolierung und Konstitution des Pseudohypericins // Tetrahedron Lett. 1974. №23. S. 1991–1994.
9. Brockmann H., Spitzner D. Die Konstitution des Pseudo-hypericins // Tetrahedron Lett. 1975. №1. P. 37–40.
10. Cameron D.W., Raverty W.D. Pseudohypericin and other phenanthroperylene quinones //Aust. J. Chem. 1976. V. 29. №7. P. 1523–1533.
11. Brockmann H., Pohl F., Maier K., Haschad M.N. Hypericin, den photodynamichen Farbstoff des Johanniskrautes (Hypericum perforatum) // Lieb. Annal. 1942. №553. S. 1–52.
12. Mathis C., Ourisson G. Etude chemio-taxonomique du genre Hypericum. 1. Repartition de l'hypericine // Phytochemistry. 1963. V. 2. №2. P. 157–171.
13. Banks H.J., Cameron D.W., Rawerty W.D. Chemistry of Coccoidea. 2. Condensed policyclic pigments from two australian pseudococcids (Hemiptera) // Austr. J. Chem. 1976. V. 29. №7. P. 1509–1521.
14. Betty R.S., Trikojus V.M. Hypericin and non fluorescent photosensitive pigment from St.John's wort (Hypericum perforatum) // Austral. J. Exptl. Biol. and Med. Sci. 1943. V. 21. P. 175–182.
15. Meruelo D., Davvie G., Lavie D. Terapeutic agents with dramatic antiretoviral activity and little toxicity a effective doses: aromatic polyciclic diones hypericin and pseudohypericin // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1988. V. 85. №14. P. 5230–5234.
16. Southell I.A., Cambell M.H. Hypericin content variation in Hypericum perforatum in Australia // Phytochemistry. 1991. V. 30. №2. P. 475–478.
17. Freytag W.E. Bestimmung von Hypericin und Nachweis von Pseudohypericin in Hypericum perforatum L. durch HPLC // Dtsch. Apoth. Ztg. 1984. Bd. 124. H. 46. S. 2383–2386.
18. Зевакова В.А., Глызин В.И., Шемерянкина Т.Б., Патудин А.В. Количественная оценка некоторых видов зверобоя на содержание гиперицинов методом ВЭЖХ // Химия природных соединений. 1991. №1. С.138.
19. Китанов Г.М. Фитохимическое изучение и анализ видов Hypericum L., произрастающих в Болгарии. Сообщение 5. Содержание гиперицина и псевдогиперицина // Растительные ресурсы. 1988. Т. 24. Вып. 1. С. 114–121.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *THYMUS GUBERLINENSIS* ILJIN

Л.И. Алексеева, А.Г. Быструшкин, И. В. Груздев, Л.В. Тетерюк

Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167610 (Россия) E-mail: alexeeva@ib.komisc.ru

Род *Thymus* (тимьян) сем. Lamiaceae популярен в традиционной медицине многих стран и народов как ценное лекарственное сырье [1]. Настои рекомендуется принимать как отхаркивающее и болеутоляющее средство при острых и хронических бронхитах. Для представителей рода *Thymus* (тимьян) показана антимикробная [2], антиоксидантная [3] и спазмолитическая [4] активности. Все виды тимьянов в составе конгломерата *Thymus serpillum* s.l., включая тимьян губерлинский (*Th. guberlinensis*), используются в официальной медицине как лекарственные растения, содержащие комплекс ценных биологически активных веществ. Значительная внутри- и межвидовая изменчивость состава эфирных масел тимьянов предоставляет широкие возможности для изыскания и мобилизации источников новых ценных лекарственных веществ и их комбинаций среди еще не охваченных биохимическими исследованиями эндемичных видов тимьянов [5]. Химический состав *Th. guberlinensis* в настоящее время еще не изучен.

Отбор проб растительного сырья провели в природных популяциях *Th. guberlinensis* на Южном Урале во второй декаде июля 2007 г. в фазе цветения.

Популяция №1 расположена в Хайбуллинском районе Республики Башкортостан на горных склонах с выходами серпентенитовых горных пород на высоте 250–370 м н.у.м. (координаты 51°43’СШ, 57°30’ВД). Растительность представлена горно-степными и петрофитными ассоциациями кустарниково-типчаковыми, ковыльно-типчаковыми и низкотравно-злаковыми с доминантами: *Festuca valesiaca*, *T. guberlinensis*, *Stipa pennata*, *Spirea crenata*, *Artemisia rupestris*, *Gallium verum*, *Asplenium septentrionale*, *Dianthus acicularis*, *Minuartia krascheninnicovii*, *Orostachys spinosa*.

Популяция №2 расположена в Хайбуллинском районе Республики Башкортостан у с. Янтышево на известняковых скалах по левому берегу р. Сакмара. Растительность представлена отдельными группировками в расщелинах скал с преобладанием *Th. guberlinensis*, *Dianthus acicularis*, *Minuartia krascheninnicovii, Elytridia reflexiaristata, Linaria uralensis*.

Популяция №3 расположена в Кувандыкском районе Оренбургской области на щебнистом плато у нежилого п. Верхнее Утягулово на высоте 450 м н.у.м. Растительность представлена горно-степными и петрофитными ассоциациями низкотравными бобово-злаковыми, мордовниково-полынно-типчаковыми, разнотравно-горноколосниково-чабрецовыми с доминантами: *Th. guberlinensis, Dianthus acicularis, Minuartia krascheninnicovii, Orostachys spinosa, Festuca valesiaca, Artemisia rupestris, Veronica spicata* s.l*., Elytrigia pruinifera, Echinops ritro, Hedisarum argyrophyllum, Astragalus helmii*.

Для того чтобы ограничить ущерб популяциям этого эндемичного вида, для анализа использовали только надземную часть ограниченного числа растений. Подготовку сырья и получение эфирного масла производили с использованием общепринятых приемов [6]. Анализ эфирного масла проводили на хромато-масс-спектрометре «Trace DSQ» (Thermo) в режиме ионизации электронным ударом, энергия электронов 70 эВ, диапазон масс 50–650 а.е.м. Условия определения: программирование температуры термостата колонок 40 °С (4 мин) – 4 °С/мин – 200 °С, кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм (TR-1, Thermo). Газ-носитель – гелий, чистота 99,99%. Скорость потока газа-носителя через колонку – 0,6 мл/мин, деление потока – 1 : 50, температура испарителя 280 °С, детектора 200 °С. В эфирном масле *Thymus guberlinensis* идентифицировано 39 компонентов. Результаты анализа приведены в таблице.

Состав эфирного масла тимьяна губерлинского *Thymus guberlinensis*

Соединение	Время удерживания	Содержание компонентов (%) от суммы эфирного масла		
		1	2	3
1	2	3	4	5
альфа-пинен	12,69	1,95	–	–
Камфен	13,45	2,55	–	–
бета-пинен	14,63	2,56	–	–
бета-мирцен	15,09	4,60	–	1,76
альфа-терпинен	16,28	3,70	–	1,52
о-цимол	16,69	2,71	–	1,39
Эукалиптол	16,97	7,65	0,27	5,52
цис-β-оцимен	17,48	6,89	–	3,45
гамма-терпинен	18,02	7,05	–	3,71
цис-β-терпинеол	18,60	2,31	–	–

Окончание таблицы

1	2	3	4	5
Терпинолен	19,05	1,42	–	0,98
Линалоол	19,74	21,97	3,77	4,34
транс-4-изопропил-1-метил-2-циклогексен-1-ол	20,77	0,56	–	–
Камфора	21,75	2,99	0,63	2,13
(*S*)-*цис*-вербенол	22,06	–	0,24	–
транс-4,5-эпоксикаран	22,76	–	1,84	–
Терпиненол-4	23,00	9,01	–	18,75
α-терпинеол	23,52	1,24	0,62	2,63
(*Z*)-*цис*-гераниол	24,47	–	2,27	1,29
(Z)-β-гераниаль	25,07	–	7,51	4,06
(*E*)-*транс*-гераниол	25,45	–	6,63	2,95
1-деканол	26,09	0,57	–	–
(*E*)-*α*-гераниаль	26,17	–	14,62	7,65
γ-элемен	28,02	–	0,52	0,78
(*Z*)-Нерола ацетат	28,98	–	11,11	3,74
Метиловый эфир гераниола	29,70	–	27,19	10,63
β-бурбонен	29,88	1,23	–	–
1,3,5-триметиленциклогептан	30,33	–	0,80	–
Кариофиллен	31,11	5,39	2,46	7,00
Гермакрен Д	33,09	3,60	2,61	5,68
Азулен	33,53	0,95	2,31	2,38
δ-кадинен	34,13	0,61	0,33	1,27
3,7-диметил-2,6-октадиениловый эфир бутановой кислоты	35,15	–	2,91	1,13
Неролидол	35,35	0,61	–	–
Кариофиллена оксид	36,31	7,04	7,65	4,43
Спатчуленол	37,71	–	0,29	–
τ-кадинол	37,95	–	0,53	–
α-кадинол	38,38	–	0,46	–
Эудесм-7(11)-ен-4-ол	38,76	–	1,72	–
Сумма		98,59	99,29	99,13

«–» – содержание соответствующего компонента не превышает 0,1%.

Исследованные нами образцы эфирного масла тимьяна губерлинского, произрастающего на серпентинитовых горных склонах в популяции №1, отличает высокое содержание линалоола. В случае тимьяна губерлинского, произрастающего на известняковых скалах в популяции №2, основными компонентами являются метиловый эфир гераниола, гераниаль и ацетат нерола. В случае тимьяна губерлинского, произрастающего на сухих щебнистых плато в популяции №3, основными компонентами эфирного масла являются терпиненол-4 и метиловый эфир гераниола.

Сравнение полученных данных для эфирного масла растений данного вида, произрастающих на других территориях, не возможно, так как нет опубликованных данных о составе эфирного масла *Th. guberlinensis*. Таким образом, проведенные исследования позволили выявить качественный и количественный химический состав растений редкого уральского эндемика *Th. guberlinensis.*

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hippuridacea – Lobeliaceae*. СПб., 1991. С.100–109.
2. Rota M.C., Herrera A., Marthnez R.M., Sotomayor J.A., Jordon M.J. // Food Control. 2008. V. 19. №7. P. 681–687.
3. Sokmen A., Gulluce M., Akpulat H.A., Daferera D., Tepe B., Polissiou M., Sokmen M., Sahin F. // Food Control. 2004. №15. P. 627–634.
4. Szentandrossy N., Szentesi P., Magyar J., Nonosi P.P., Csernoch L. // BMC Pharmacology. 2003. №3. P. 9.
5. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Исследование химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus* L., произрастающих на Алтае // Химия растительного сырья. 1999. №3. С. 41–48.
6. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11-е изд., доп. М., 1989. 400 с.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА

Г.А. Атажанова

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», ул. М. Газалиева, 4, Караганда, 100009 (Республика Казахстан) E-mail: g-atazhanova@mail.ru

В плане поиска перспективных возобновляемых источников терпеноидов изучен полный химический состав эфирных масел ряда растений флоры Казахстана. Исследование компонентного состава эфирных масел проведено с использованием методов хромато-масс-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии.

Химический состав образцов эфирных масел анализирован методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N. Нами проведено исследование полного компонентного состава эфирных масел 120 видов растений различных семейств (сложноцветные, зонтичные, губоцветные, кипарисовые), при этом идентифицировано 1315 соединений моно- и сесквитерпенового рядов. В 78 видах растений эфирные масла изучены впервые. Среди них *Achillea grandiflora* Bieb., *Achillea ledebouri* Heimer, *Achillea sudetica* Opiz., *Artemisia albicerata* Krasch., *Artemisia armeniaca* Lam., *Artemisia filatovae* A. Kupr., *Artemisia glabella* Kar. et Kir., *Artemisia kasakorum* (Krasch) Pavlov, *Artemisia macrantha* Ledeb., *Artemisia marshalliana* Spreng., *Artemisia radicans* A. Kupr. sp. Nova, *Artemisia proceraeformis* Krasch, *Artemisia quinqueloba* Trautv., *Artemisia sericea* Web. ex. Stechm., *Artemisia tomentella* Trautv., *Artemisia tournefortiana* Reichenb., *Cachrys herderi* (Regel) Herrnst. Et Heyn., *Chaerophilum prescottii* DC*, Chidium dubium* L*, Doronicum altaicum* Pall., *Eryngium planum., Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., *Hyssopus cuspidatus, Juniperus chinensis, Juniperus horizontales, Juniperus sargentii, Junipeus pseudosabina* Fisch. et C.A. Mey, *Galeopsis bifida* Boenn., *Lachnophyllum gossypinum* Bunge, *Libanotis buchtormensis* (Fish) DC, *Linosyris villosa* (L.) Cass., *Lycopus europaeus* L., *Matricaria chamomilla* L. (сорт «Карагандинская»), *Mentha micrantha* (Fisch. ex Benth.) Litv., *Nepeta pannonica* L., *Nepeta ucranica* L*, Prangos herderi* (Regel.) Herrnst. et Heyn., *Pulicaria prostrata* (Gilib.) Aschers., *Peucedanum alsaticum* Linn., *Peucedanum morissonii* Bess, *Populus nigra* L., *Ptarmica salicifolia* (Besser) Serg.), *Schultzia crinita* (Pall.) Spreng., *Seseli sessiliflorum* Schrenk., *Scutellaria subcaespitosa* Pavl., *Stizolophus balsamita* (Lam.) Cass. ex Takht., *Tanacetum ulutavicum* Tzvel*., Tanacetum scopulorum* (Krasch.) Tzvel., *Thymus lavrenkoanus* Klok., *Thymus crebrifolius* Klok., *Thymus rasitatus* Klok., *Thymus roseus* Schipcz., *Ziziphora interrupta* Juzz., *Ziziphora vichodceviana* V. Tkatsch. ex Tuljaganova и т.д.

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирных масел из 29 видов полыни. Среди них состав эфирных масел *Artemisia armeniaca* Lam., *Artemisia kasakorum* Krasch (Pavl.), *Artemisia marshaliana* Spreng., *Artemisia proceraeformis* Krasch, *Artemisia serotina* L*., Artemisia sericea* Web., *Artemisia tournefortiana* Rchb, *Artemisia tomentella* L. изучен впервые.

В результате химического исследования эфирных масел казахстанских видов полыней установлено строение молекул более 285 соединений, 32 из них являются основными (составляют от 3 до 70% в расчете на цельное масло).

При исследовании компонентных составов эфирных масел можно отметить ряд закономерностей:

- на уровне подрода в качестве хемотаксономического признака можно использовать наличие или отсутствие азуленов. Проазуленовые соединения не характерны для полыней подрода *Dracunculus*. У полыней подрода *Seriphidium*, хотя и в незначительных количествах, но практически во всех эфирных маслах содержатся азуленообразующие сесквитерпеновые углеводороды;
- каждый подрод или секцию полыней можно охарактеризовать определенным комплексом веществ, накапливающихся в маслах в более или менее значительных количествах или постоянно присутствующих в них.

Род тысячелистник *Achillea* L. семейства Asteraceae на территории СНГ насчитывает 45 видов, из них в Казахстане – 11. Нами исследован компонентный состав эфирных масел *Achillea filipendulina* Lam., *Achillea sudetica* Opiz., *Achillea ledebourii* Heimerl., *Achillea cartilaginea* Ledeb. *Achillea millefolium* L*., Achillea nobilis* L*., Achillea grandiflora* Bieb. Методом ГЖХ-МС спектроскопии впервые изучен химический состав эфирных масел *Achillea sudetica, Achillea ledebourii, Achillea cartilaginea, Achillea grandiflora.* Основными компонентами исследованных эфирных масел тысячелистников (в %) являются для: *Achillea filipendulina* – сантолиновый спирт – 29,1; *Achillea sudetica* – линалоол – 11,8, кариофиллен – 8,9; *Achillea ledebourii* – гермакрен D – 20,55; *Achillea cartilaginea* - α-туйон – 26,15, β-туйон – 11,76.

На территории СНГ род *Juniperus* представлен 20 видами, а на территории Казахстана произрастает 8 видов. Впервые методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирных масел 7 казахстанских видов. Сравнение химических составов эфирных масел данных представителей рода можжевельник (*Juniperus* L.) позволяет выявить характерные хемотаксономические признаки для *Juniperus sibirica* Burgst, *Juniperus virginiana* L, *Juniperus chinensis* L., *Juniperus horizontalis* Moench. – биогенетическая линия сабинена и

сабинил ацетата, для *Juniperus pseudosabina* Fisch. et Mey – линия α-пинена, и предположить возможные пути биосинтеза сложных природных соединений.

Растения рода *Thymus* широко распространены на территории СНГ, их число составляет 136 видов, а в Казахстане произрастает 27. Нами методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав 7 видов тимьяна: *Thymus marschallianus* Willd. (тимьян Маршалла), *Thymus roseus* Schipcz (т. розовый), *Thymus rasitatus* Klok. (Т.бритый), *Thymus crebrifolius* Klok. (Т. частолистый), из которых два последних являются эндемами Казахстана. Основными компонентами эфирного масла (в %) являются для: *Thymus marschallianus* – тимол (19,2), *n*-цимол (18,2), гераниол (9,7); *Thymus roseus* – *o*-цимол (14,1), линалоол (12,1), *n*-мент-1-ен-8-ол (10,6), карвакрол (10,0), терпиненол-4 (7,1); *Thymus rasitatus* – тимол (23,6), *n*-цимол (21,2); *Thymus crebrifolius* – линалоол (27,9), *n*-цимол (12,9), *n*-мент-1-ен-8-ол (11,0), борнеол (9,6).

Как показывают данные ГЖХ-МС, практически в каждом из представленных образцов эфирных масел содержатся неидентифицированные компоненты, содержание которых варьирует в пределах 0,01–29,96%. Из 29 видов растений рода *Artemisia* 6 являются перспективными в плане выделения неидентифицированных компонентов – *Artemisia glabella* Kar. et Kir., *Artemisia lessingiana* Bess., *Artemisia nitrosa* Web. ex Stechm, *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit., *Artemisia sericea* Web. ex Stechm., *Artemisia tournefortiana* Reichenb. Для рода *Thymus*, из 7 видов интересным объектом исследования в отношении выделения новых соединений является *Thymus roseus* Schipcz., а среди 7 видов растений рода *Juniperus* – 2 вида – *Juniperus chinensis* L., *Juniperus sibirica* Burgsd. В эфирном масле *Pulicaria prostrata* (Gilib.) Aschers. обнаружен неидентифицированный компонент в количестве 9,9%, а в эфирном масле *Doronicum altaicum* Pall. – с содержанием 17,9%. Самым перспективным из исследованных образцов оказалось эфирное масло *Bupleurum multinerve* DC. – в нем найдено неидентифицированное соединение в количестве 29,9%. В остальных образцах присутствуют неохарактеризованные соединения, но в малых количествах.

Таким образом, перспективными из исследованных нами 120 растительных объектов для выделения и установления строения новых соединений из эфирных масел являются *Bupleurum multinerve* DC., *Doronicum altaicum* Pall., *Pulicaria prostrata* (Gilib.) Aschers.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИИ АЛЬФРЕДИИ ПОНИКШЕЙ, ОБЛАДАЮЩЕЙ НООТРОПНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Н.В. Кувачева, И.В. Шилова, Е.В. Буйко, В.Н. Лосев

Красноярский государственный медицинский университет, ул. партизана Железняка, 1, Красноярск, 660022 (Россия)

НИИ фармакологии ТНЦ СО РАМН, пр. Ленина, 3, Томск, 634028 (Россия)

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия) E-mail: knv270682@mail.ru

Альфредия поникшая (*Alfredia cernua* (L.) *Cass.*) сем. *Asteraceae* – многолетнее травянистое растение, произрастающее на высокотравных лугах и в разреженных пихтово-еловых лесах в южной части Западной Сибири и Средней Азии. Исследования фармакологической активности показали, что водный и водно-этанольные экстракты альфредии обладают антиоксидантными и ноотропными свойствами [1, 2]. Учитывая, что макро- и микроэлементы могут вносить вклад в фармакологическую активность, цель нашей работы – изучение элементного состава экстракта растения.

Проведенные ранее исследования показали, что наибольшей фармакологической активностью обладает экстракт альфредии поникшей на 95% этаноле. При фракционировании экстракта рядом растворителей с увеличивающейся полярностью получили хлороформную, этилацетатную, бутанольную фракции и водный остаток. Исследования элементного состава методом плазменной масс-спектрометрии проводили в водном остатке активного экстракта на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой X Series II (Termo Fisher, США).

Проведенные нами исследования выявили наличие 43 элементов, 11 из которых являются микроэлементами и 27 – ультрамикроэлементами. Среди обнаруженных элементов 21 – эссенциальные или условно эссенциальные.

На основании полученных данных составлен ряд предпочтительного накопления элементов:

K > Mg > Zn > Rb > P > Ca > Mn > Bi > Hg > Ti > Mo > Ni > Al > B > Na > Cu > Sr > Ba > Li > Fe > Au > Sn > Os > Cr > Sb > Co > V > Se > Cd > Zr > Cs > Sc > Ga > As > Ce > W > La > Y > Nd > Re > In > Dy > U,

который показывает, что в преобладающей концентрации в водном остатке обнаружен калий, в значительных количествах – магний, цинк и рубидий. Далее следует группа элементов, содержащихся в меньших количествах: фосфор, кальций, марганец, висмут, ртуть, титан и др. В гораздо меньших концентрациях присутствуют литий, железо, золото, олово, осмий и др. В следовых количествах обнаружены кадмий, цирконий, цезий и т.д.

Марганец повышает активность ферментативных систем растения, участвует в процессах фотосинтеза и синтеза аскорбиновой кислоты и других витаминов. Основные функции цинка и меди связаны с метаболизмом углеводов и белков, а также с образованием ДНК и рибосом. Кроме того, медь, марганец, железо, цинк, кобальт и другие элементы способствуют биосинтезу фенольного комплекса, играющего важную роль в проявлении ноотропной активности альфредии поникшей.

Данные по элементному составу растения свидетельствуют о возможном участии указанных элементов в процессах нервной и сосудистой регуляции различных функций организма, способности потенцировать эффект других биологически активных веществ. Так, железо, цинк и медь способствуют снижению реакции на стрессор в стадии тревоги, входят в состав ферментов антиоксидантной защиты клеток, оказывают влияние на течение основных нервных процессов в коре больших полушарий головного мозга. Калий и рубидий активируют пируватфосфокиназу, альдегиддегидрогеназу и другие ферменты, способствуют насыщению крови кислородом. Магний – обязательный участник синтеза всех нейропептидов в головном мозге, он входит в состав 13 металлопротеинов и более 300 ферментов.

Список литературы

1. Шилова И.В., Кувачева Н.В., Короткова Е.И., Краснов Е.А. и др. Антиоксидантные свойства биологически активных веществ *Alfredia cernua* и *A. nivea* (*Asteraceae*) // Растительные ресурсы. 2008. Т. 43, Вып. 1. С. 114–121.
2. Заявка № 2007137877 от 29.05.2008. Средство, обладающее ноотропным действием / Шилова И.В., Суслов Н.И., Хазанов В.А., Кувачева Н.В., Мустафин Р.Н.

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА *ARTEMISIA PONTICA L.*, ВЫРАЩЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ИНТРОДУКЦИИ

Д.Л. Макарова[1], М.А. Ханина[1], Д.В. Домрачев[2]

[1]Новосибирский государственный медицинский университет, Красный пр., 52, Новосибирск, 630091 (Россия)

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: mak_dl@mail.ru

Введение. Одной из важных задач современного здравоохранения и фармации является поиск новых источников биологически активных компонентов. Учитывая, что в настоящее время большое внимание уделяется рациональному использованию лекарственного растительного сырья, сохранению естественных фитоценозов способствует интродукция лекарственных растений. Так как в результате влияния условий интродукции возможны изменения в качественном составе и накоплении биологически активных веществ, необходимо провести анализ БАВ культивируемых растений [1]. Материалом для исследования являлись образцы надземной части *Artemisia pontica*, выращенной в условиях интродукции на экспериментальных участках Сибирского ботанического сада при ТГУ (Томск); и в лесостепной зоне в окрестностях с. Репьево (Тогучинский район, НСО).

Методы исследования. Эфирное масло получено методом гидродистилляции из воздушно-сухого сырья. Время перегонки – 6 ч. Полученные образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектрометрические данные получены на газовом хроматографе Agilent 5890N с квадрупольным масс-селективным детектором (масс-спектрометром) Agilent 5973N EI/PCI. Количественное содержание компонентов эфирных масел вычислялся по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения линейных индексов удерживания и полных масс-спектров компонентов с соответствующими данными чистых соединений и данными специализированной библиотеки [2].

Результаты. Выявлено, что из травы извлекается от 0,40 до 1,56% эфирного масла в зависимости от места произрастания растения. Синтез компонентов эфирного масла начинается на самых ранних этапах развития растения и в фазу вегетации составляет 0,40%, далее содержание эфирного масла постепенно повышается и достигает максимума в фазу цветения (до 1,56%). Установленная тенденция сохраняется в растениях независимо от года сбора растения (табл. 1).

Таблица 1. Количество эфирного масла, извлекающегося из надземной части *A. pontica*, выращенной в условиях интродукции, в зависимости от места произрастания и фазы развития растения (в % от массы абсолютно сухого сырья)

Номер образца	Характеристика места сбора сырья, время сбора, фаза развития растений	Содержание масла, %
1	Экспериментальные участки СибБС при ТГУ, г. Томск, ф. вегетации, трава, 13.08.05	0,40 ± 0,04
2	Там же, ф. бутонизации	0,80 ± 0,04
3	Там же, ф. цветения	0,89 ± 0,04
4	Экспериментальные участки СибБС при ТГУ, г. Томск, ф. вегетации, трава, 22.08.06	0,62 ± 0,02
5	Там же, ф. бутонизации, трава, 22.08.06	0,72 ± 0,04
6	Там же, ф. цветения, трава, 22.08.06	0,95 ± 0,04
7	Новосибирская область, Тогучинский район, в 3 км от с. Репьево, ф. бутонизации, трава, 13.08.06	1,41 ± 0,06
8	Там же, ф. цветения, трава, 26.08.06	1,56 ± 0,07

Исследование выхода эфирного масла из надземной части *A. pontica* в зависимости от места произрастания растения показывает, что географический фактор в пределах Сибири не оказывает влияния на динамику накопления эфирного масла: наибольший выход характерен для фазы цветения растения, минимальный – для фазы вегетации (табл. 1). Сравнительный анализ динамики выхода эфирного масла из надземной части растения показал, что интродукция растений на экспериментальных участках СибБС в Томске приводит к снижению выхода эфирного масла из надземной части до 0,95%, по сравнению с растениями, выращенными в условиях лесостепной зоны (с. Репьево) – 1,56% эфирного масла (табл. 1), что может быть связано с более высокой влажностью и низкими температурами воздуха, которые характерны для климатических условий Томской области.

При хромато-масс-спектрометрическом исследовании образцов эфирного масла *A. pontica* установлено наличие более 150 компонентов, большая часть которых нами идентифицирована. Основными компонентами являются сабинен, *n*-цимол, 1,8-цинеол, камфора, борнеол, хамазулен.

Анализ образцов эфирных масел, полученных из растений, выращенных на экспериментальных участках СибБС и в лесостепной зоне НСО, показывает, что качественный состав компонентов остается постоянным, изменениям подвержено только соотношение отдельных компонентов (табл. 2). Интродукция растений не приводит к заметному снижению содержания хамазулена в составе эфирного масла, однако растения, выращенные в условиях лесостепной зоны Новосибирской области, дают более высокое содержание хамазулена в масле, чем культивируемые в более суровых климатических условиях Томской области. Однако интродукция в растениях в НСО приводит к наибольшему выходу изомерных туйонов (в сумме до 43,2%). Возможно, высокое содержание туйонов связано с его аллелопатической функцией: т.е. растения, попав в новую для себя среду обитания, осваивают новую территорию, выделяя летучие терпены, такие как 1,8-цинеол, туйон, которые оказывают ингибирующее влияние на окружающие травы [3].

Таблица 2. Содержание компонентов эфирного масла *A. pontica* (в % от цельного масла)

№	Индекс удерживания	Название компонента	Номер образца по таблице 1							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	932	α-пинен	+	0,3	0,3	+	0,1	0,3	+	+
2	946	камфен	1,5	2,7	2,5	1,1	3,0	2,7	+	–
3	972	сабинен	+	0,6	0,2	+	0,5	0,4	0,3	+
4	1014	α-терпинен	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,7	1,0	0,5
5	1024	п-цимол	2,4	1,9	1,8	2,9	2,4	2,5	2,7	3,1
6	1030	1,8-цинеол	24,5	25,4	23,2	8,6	23,9	28,8	13,5	15,2
7	1058	γ-терпинен	0,6	0,8	0,7	0,8	1,0	1,2	0,6	0,6
8	1088	терпинолен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
9	1102	α-туйон	1,3	1,0	1,3	0,4	0,3	0,3	33,1	39,6
10	1117	β-туйон	0,2	0,1	0,2	+	+	+	3,4	3,6
11	1120	дегидросабинакетон	+	+	+	0,3	0,4	0,5	–	–
12	1121	цис-п-мент-2-ен-1-ол	0,5	0,5	0,7	+	+	+	4,6	4,3
13	1138	транс-пинокарвеол	1,1	1,2	+	0,6	0,6	1,1	–	–
14	1144	камфора	7,0	15,9	16,0	5,5	17,2	17,3	–	–
15	1147	цис-вербенол	0,1	0,1	0,2	–	–	–	0,4	0,3
16	1156	сабинакетон	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,1	0,2
17	1162	пинокарвон	1,0	1,4	1,1	0,5	0,6	1,1	+	+
18	1166	борнеол	8,7	10,8	6,9	3,9	8,7	6,2	–	–
19	1177	4-терпинеол	1,3	2,1	1,8	1,7	2,5	2,8	1,2	1,6
20	1184	туйеналь(туй-3-ен-10-аль)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
21	1191	α-терпинеол	0,2	0,6	0,4	0,1	0,4	0,6	0,3	0,1
22	1195	цис-пиперитол	–	–	–	0,3	–	–	1,4	1,4
23	1197	миртенол	0,4	0,5	0,6	+	0,3	0,5		

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	1207	транс-пиперитол	0,3	0,2	0,3	0,1	+	0,1	4,2	2,9
25	1209	вербенон	0,1	0,2	0,3	+	+	0,2	–	+
26	1227	аустралол	0,4	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	+	+
27	1241	куминовый альдегид	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	1,2
28	1255	пиперитон + цис-	0,6	0,1	0,7	0,2	+	+	2,2	3,6
	1256	пиперитон эпоксид								
29	1287	борнилацетат	2,5	5,0	2,7	0,8	3,3	1,6	–	–
30	1293	куминовый спирт	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	+	0,1
31	1329	п-мента-1,4-диен-7-ол	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	+	+
32	1579	спатуленол	1,8	0,9	0,8	3,6	0,9	0,6	0,2	–
33	1586	окись кариофиллена	1,4	0,8	1,6	1,8	0,9	0,6	0,2	0,2
34	1601	вульгарон А	5,9	2,2	2,6	14,6	2,6	1,5	0,8	–
35	1654	вульгарон Б	14,0	6,1	12,3	24,8	15,7	11,5	8,8	0,4
36	1732	хамазулен	8,5	7,0	7,0	10,1	8,6	10,0	10,9	13,5

Примечания: В таблице приведены основные компоненты. * – даны экспериментально найденные индексы удерживания (R_I), приведенные в шкале *н*-алканов (R_I = 800 для н-октана, 900 – для *н*-нонана, 1000 – для *н*-декана и т.д.); «+» – содержание соответствующего компонента составляет менее 0,05%; «–» – отсутствие компонента или компонент присутствует в количестве менее 0,01%.

При анализе содержания хамазулена в составе масла в зависимости от фазы развития растения можно отметить, что наибольшее содержание хамазулена характерно для фазы цветения (до 13,5%).

Выводы. В результате проведенных фитохимических исследований надземной части полыни понтийской, установлено что растения, выращенные в условиях интродукции, по содержанию и составу эфирного масла не уступают растениям естественных мест произрастания [4].

Список литературы

1. Возделывание лекарственных растений в условиях Западной Сибири и Центрального Казахстана / В.Б. Загуменников и др. Томск, 2001. 196 с.
2. Ткачев А.В. Библиотека хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения // Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Новосибирск, 2006.
3. Харборн Дж. Введение в экологическую биохимию. М., 1985. 312 с.
4. Макарова Д.Л., Ханина М.А., Амельченко В.П., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. Изучение химического состава эфирного масла *Artemisia pontica* L. флоры Сибири // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 55–60.

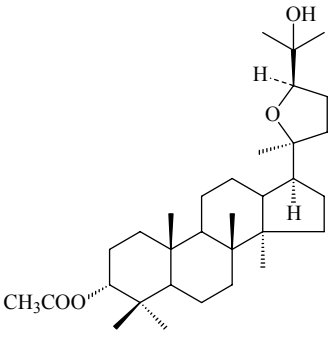
ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОЧЕК БЕРЕЗЫ *BETULA GRANDIFOLIA LITV.*

Д.Н. Ведерников, В.И. Рощин

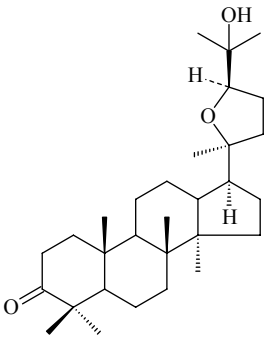
Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер.,5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

Для анализа экстрактивных веществ с двух берез дендрария Санкт-Петербургской лесотехнической академии были собраны почки и проэкстрагированы диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт (21,3% от сухих почек) разделили на свободные кислоты (28,4% от экстракта) и нейтральные вещества (71,2%). Нейтральные вещества хроматографировали на колонке с силикагелем. Кислоты прометилировали диазометаном и также хроматографически разделили. Основным веществом нейтральных веществ (41%) оказался ацетат 3-эпиокотиллола. Также было зафиксировано небольшое количество (8%) окотиллона. В составе кислот была идентифицирована кариофиллен-14-овая кислота (70% от суммы кислот). Кариофилленовую кислоту ранее в березах не обнаруживали.

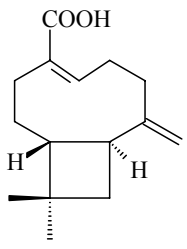
Кислота при метилировании эфирным раствором диазометана образует, кроме метилового эфира, пиразолин.



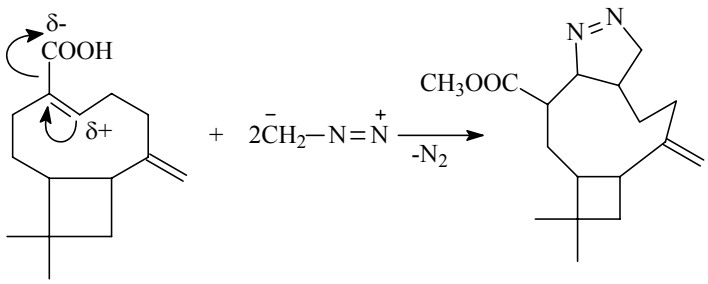
ацетат 3-эпиокотилоллола



окотиллон



кариофиллен-14-овая кислота



РАЗЛИЧИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КОРКИ ВЕТОК И БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ

Д.Н. Ведерников, А.Р. Хоромская, В.И. Рощин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

Ветки березы, которые не находят применения при химической переработке дерева, могут содержать ценные компоненты. Для их поиска был оценен групповой химический состав корки веток и сравнен с составом бересты. Образец бересты был отобран на высоте 7,8 м дерева высотой 26 м. Корка была собрана с веток длиной 60 см, диаметром 5–11 мм. Относительное содержание корки в ветках составило 14,8%; относительное содержание бересты на выбранной высоте – 5,7%. Пентозаны определялись в сырье после экстракции этанолом, холоцеллюлозы, лигнин – после удаления этанол-растворимых экстрактивных веществ, суберина омылением спиртовой щелочью и экстракции 1% NaOH, вещества экстрагируемые 1% NaOH определялись после удаления суберина. Хлорофилл определяли методами УФ-спектроскопии.

Состав веществ корки ствола березы повислой и веток значительно различается (табл.).

В корке значительно больше, чем в бересте, доля водорастворимых веществ, минеральных компонентов, присутствует хлорофилл. Содержание неполярных компонентов значительно ниже. В составе веществ, растворимых в диэтиловом эфире, отсутствует бетулин. Для удаления суберина из веток достаточно провести экстракцию 1% NaOH, при этом удаляется 63,0% веществ, что в сумме равно количествам веществ, удаляемых омылением и последующей экстракцией щелочью.

Состав веществ бересты и корки ствола березы повислой

Компоненты	Береста	Корка
Холоцеллюлоза	8,5	4,2
Лигнин	7,1	2,1
Пентозаны	3,1	6,3
Суберин	33,1	41,1
Вещества, растворимые в диэтиловом эфире	19,6	5,7
Вещества, растворимые в этаноле	29,1	22,6
Вещества, растворимые в горячей воде	0,9	15,5
Вещества, растворимые в 1%-ном растворе NaOH	34,5	21,2
Минеральные вещества	0,3	1,5
Хлорофилл	–	0,16
Азот	0,5	0,4

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО

Н.А. Величко, З.Н. Берикашвили

Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск (Россия) E-mail: fppp@kgau ru

Лабазник вязолистный – многолетние травянистое растение из семейства розоцветных. Многолетник с мощным ползучим корневищем, крепкими, до 2 м высотой, твердыми, ребристыми, густолиственными стеблями. Листья прерывисто-перистые, плотные, сверху голые, темно-зеленые, снизу тонко-беловойлочные. Цветки собраны в густое метельчатое соцветие длиной до 20 см, веточки его слегка войлочно-пушистые. Они обладают очень приятным, густым, ванильным ароматом. Окраска цветков обычно кремовая, однако созданы декоративные формы с розовыми и белыми цветками (белые цветки – махровые). Цветет лабазник вязолистный обычно с середины июня

– в течение месяца. Лабазники – растения очень зимостойкие, неприхотливые, влаголюбивы, относительно засухоустойчивы. Все лабазники легко размножаются вегетативно, делением корневищ: рано весной или осенью. Плодики – спирально закрученные, голые односемянные листовки длиной 3–4 мм [1–4]. Род лабазник небольшой: по разным данным он включает от 9 до 15 видов. В культуре используют 7 видов. Наиболее распространенными являются два: лабазник вязолистный и лабазник обыкновенный. В дикой природе лабазник вязолистный встречается повсеместно в Европе, европейской части России, в Сибири, на Кавказе, в Малой Азии, Монголии.

В отечественной и западноевропейской народной медицине используются подземная и надземная части растения, цветки. Препараты лабазника применяют как сосудоукрепляющее средство, для ускорения регенерации кожи и тканей желудка, для усиления способности печени обезвреживать токсические продукты обмена, для нормализации деятельности поджелудочной железы, повышения тонуса гладкой мускулатуры сосудов и кишечника и других патологий [5–8].

Установлено, что у растений в северных широтах накапливается в два-три раза больше биологически активных веществ, чем у тех же растений, произрастающих в средних широтах страны. Однако сведений по содержанию БАВ лабазника, произрастающего в северных широтах России, недостаточно, поэтому представляет интерес изучение его химического состава, а также исследование возможности его использования в качестве ингредиента для приготовления напитков.

Объектом исследования было соцветие и надземная часть лабазника вязолистного. Сбор сырья производился в Богучанском районе, расположенном на севере Красноярского края, в летний период. Определение содержания биологически активных веществ проводилось по методикам, принятым в химии растительного сырья.

Качественный и количественный состав экстрактивных веществ зависит от применяемого растворителя. Для определения содержания экстрактивных веществ в лабазнике вязолистном в качестве экстрагента использовали водно-спиртовые растворы этилового спирта различной концентрации. Экстракцию проводили этиловым спиртом 30, 40, 50, 60 и 70% концентрации в течение 1, 2, 3, 4, 5 суток.

В результате исследования было установлено, что максимальный выход экстрактивных веществ (31,20%) наблюдался при использовании этилового спирта 50% концентрации и продолжительности экстрагирования 5 суток.

Определено содержание экстрактивных веществ в зависимости от жидкостного модуля. При жидкостном модуле 1 : 50 был установлен наибольший выход экстрактивных веществ (30,03%).

Содержание витамина С составило 115,23 мг% в надземной части и 88,64 мг% в соцветии, протеина – 6,12 и 5,43%, дубильных веществ 12,09 и 10,52 % соответственно. Количество эфирного масла в соцветии лабазника вязолистного составило 0,53 мг %, что в 2 раза больше, чем по известным литературным данным [9].

Из полученных результатов следует, что соцветие и надземная часть лабазника вязолистного содержат ряд ценных биологически активных веществ, которые могут найти свое применение как в медицинских целях, так и в пищевой промышленности, в частности для приготовления напитков, причем содержание биологически активных веществ в надземной части больше, чем в соцветии. Поэтому целесообразней использовать для приготовления крепко-алкогольной и безалкогольной продукции надземную часть лабазника вязолистного.

Список литературы

1. Гринкевич Н.И., Баландина И.А. Лекарственные растения: Справочное пособие / под. ред. Н.И. Гринкевич. М., 1991. 308 с.
2. Лаптев Ю.П. Растение от А до Я. М.: Колос, 1992. 351 с.
3. Минаев В.Г. Лекарственные растения Сибири: Справочник. Новосибирск, 1996. 135 с.
4. Махов А.А. Зелёная аптека: Лекарственные растения Красноярского края / Изд. 3-е, испр. и доп. Красноярск, 1986. 352 с.
5. Телятьев В.В. Полезные растения центральной Сибири. Иркутск, 1985. 384 с.
6. Липкан Г. Н. Применение травянистых растений в медицине. Киев, 1988. 152 с.
7. Иванова Т., Путинцева Л. Дикорастущие съедобные и лекарственные растения. М., 1993. 247 с.
8. Иванов Ю.Г. Крепко-алкогольные напитки. Смоленск, 1997. 512 с.
9. Минаев В.Г. Лекарственные растения Сибири: Справочник. Новосибирск, 1996. 135 с.

НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ α-МЕТИЛЕН-γ-ЛАКТОНОВ. ПОВЕДЕНИЕ ИЗОАЛАНТОЛАКТОНА И АЛАНТОЛАКТОНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ХЕКА*

А.В. Беловодский, Э.Э. Шульц, Г.А. Толстиков

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: maugli@nioch.nsc.ru

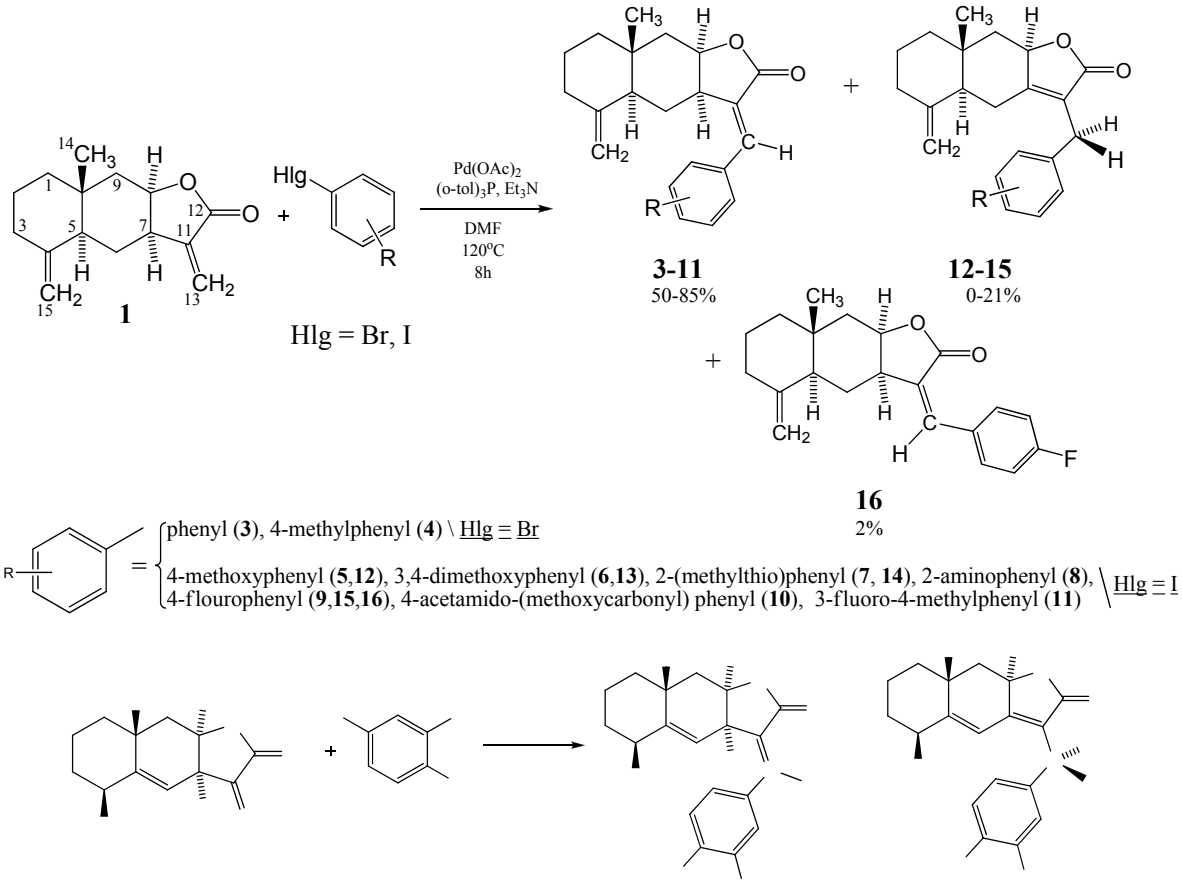
Природные сесквитерпеновые метиленлактоны обладают различными видами биологической активности [1–3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №08-03-00340).

Наше внимание привлекли доступные метаболиты девясила высокого *Inula helenium* – изоалантолактон (**1**) и алантолактон (**2**), являющиеся активным началом противоязвенного препарата «Аллантон» и проявляющие также противотуберкулезное, противовоспалительное и антигельминтное действие [4]. Кроме того, для лактонов (**1**) и (**2**) установлена антипролиферативная активность *in vitro* на опухолевых клетках МК-1, HeLa и B16F10 [5].

Целью настоящей работы является исследование химического поведения метиленлактонов (**1**), (**2**) в реакции Хека с различными арилгалогенидами. Эта реакция позволяет создавать новые углерод-углеродные связи в условиях, совместимых с присутствием широкого набора других функциональных групп в реагирующих соединениях. Нами установлено, что изоалантолактон является активным алкеновым компонентом в реакции кросс-сочетания. Взаимодействием соединения (**1**) с фенил- и *n*-толилбромидом, 4-йоданизолом, 4-йодвератролом, 2-йодтиоанизолом, 2-аминойодбензолом, 4-йодфторбензолом, метил 2-ацетамидо-5-йодбензоатом, 4-йод-2-метилфторбензолом в ДМФА в присутствии каталитических количеств диацетата палладия, *трис*-(*о*-толил)фосфина и триэтиламина приводит к (*E*)-13-арилэвдесм-11-ен-8α,12-олидам (**3**–**11**) (выход 50–85%). Параллельно, в некоторых случаях, образуются продукты сдвига двойной связи (**12**–**15**) и (*Z*)-изомер (**16**).

На примере взаимодействия алантолактона (**2**) с 4-йоданизолом и 4-йодвератролом показано, что в указанных условиях кросс-сочетание протекает с более низким общим выходом арилзамещенных производных (**17**–**20**). При этом значительно увеличивается выход продуктов сдвига двойной связи.



Таким образом, впервые показана возможность модификации α-метилелактонов по метиленовому фрагменту с сохранением олефиновой природы в условиях катализируемой палладием реакции кросс-сочетания; установлен ряд закономерностей протекания реакции. Выявлено значительное влияние особенностей строения терпенового скелета, не затрагивающих непосредственно реакционного центра, на селективность протекания реакций. Предложен способ модификации α-метилелактонов, позволяющий вводить заместители в сесквитерпеновый остов.

Список литературы

1. Braulio M. Fraga // Nat. Prod. Rep. 2006. V. 23. P. 943–972.
2. Mark S. Butker // Nat. Prod. Rep. 2008. V. 25. P. 475–516.
3. Адекенов С.М. // Российский биотерапевтический журнал. 2005. №2. С. 7–14.
4. Милман И.А. // Химия природн. соединений. 1990. С. 307–320.
5. Konishi T., Shimada Y., Nagao T., Okabe H., Konoshima T. // Biolog. Pharm. Bull. 2002. V. 25. C. 1370.

МОДИФИКАЦИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СПИРТАМИ

И.Н. Гайдуков, Л.М. Попова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия) E-mail: gaidukovsky@mail.ru

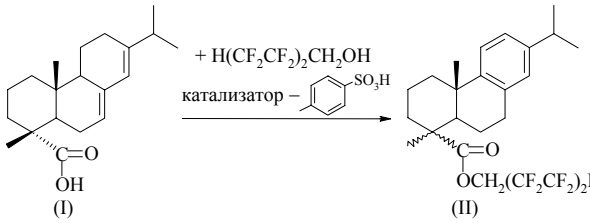
В настоящее время разработка способов получения новых продуктов на основе древесины стала наиболее необходимой, чем когда-либо. В решении этих задач существенное значение имеют исследования в области методов выделения и изучения химических превращений компонентов древесины [1].

Живица хвойных пород древесины содержит относительно большое количество дитерпенов, среди которых особое место занимают трициклические дитерпеновые кислоты, представленные в смолах хвойных структурно-стереохимическими группами абиетана, пимарана и изопимарана [2]. Основными компонентами живицы *Pinus Sylvestris* являются абиетиновая (15,8%) и левопимаровая кислоты (30,0%) [3]. Последняя при кислотной изомеризации способна трансформироваться в абиетиновую кислоту, что легло в основу обогащения живичной канифоли абиетиновой кислотой [4].

Одним из способов модификации канифоли является ее этерификация, продукты которой, в зависимости от вида используемой канифоли и спирта, перспективны в производстве синтетических смол, сложноэфирных пластификаторов, термоплавких агентов липкости, лаков, красок, клеев для пищевой упаковки, удовлетворяющих новейшим экологическим требованиям и пр. Принимая во внимание поверхностно-активные свойства соединений с длинноцепочечными фторалкильными группами [5], сложные эфиры канифоли и фторсодержащих спиртов могут являться ценными гидро- и олеофобизующими агентами для волокнистых композиционных материалов, а разработка методов их получения является актуальной.

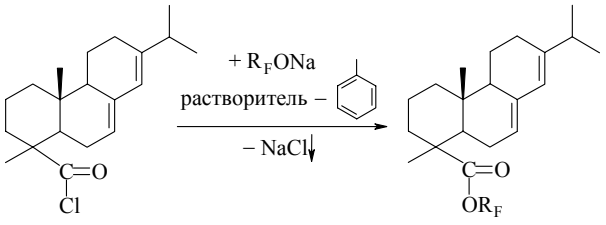
Попытка получить эфир абиетиновой кислоты (**I**) и 1H,1H,5H-тригидрооктафторамилового спирта впервые была предпринята авторами работы [6], однако она не привела к желаемому результату, так как в процессе этерификации абиетиновая кислота претерпела диспропорционирование с образованием дегидроабиетиновой кислоты, которая вступила в реакцию со спиртом, образуя эфир (**II**).

Этот же эфир был получен нами [7] путем этерификации дегидроабиетиновой кислоты 1H,1H,5H-тригидрооктафторамиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Выбор катализатора в пользу H_2SO_4 обусловлен тем, что весьма популярная для подобных целей *n*-толуолсульфокислота оказывается неэффективной в условиях проведения реакции ввиду низкой скорости этерификации и сложности очистки получаемого продукта. Так, Фаурот [8] отмечает что *n*-толуосульфокислота образует со спиртами термически- и гидролитически устойчивые эфиры, а это, в свою очередь, приводит к снижению выхода целевого продукта и осложняет его выделение.



(I) (II)

Необходимость сохранения сопряженной системы двойных связей в молекуле абиетиновой кислоты (как центра дальнейшей модификации получаемого фторсодержащего эфира) явилась стимулом к поиску таких способов этерификации (**I**), которые исключали бы возможность диспропорционирования исходного соединения.



(III)

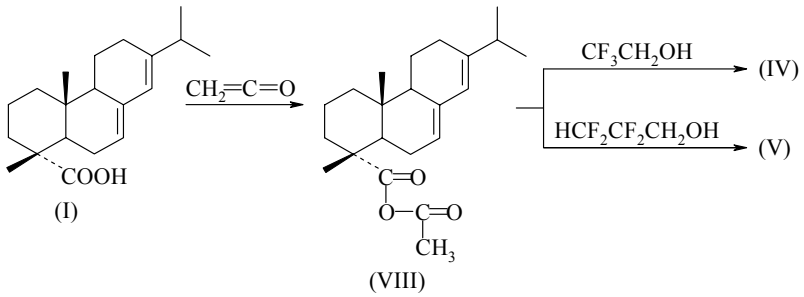
R_F: CH_2CF_3 (IV), $CH_2CF_2CF_2H$ (V), $CH_2(CF_2CF_2)_2H$ (VI), (VII).

Удовлетворительные результаты синтеза фторсодержащих эфиров абиетиновой кислоты были продемонстрированы в работе [9], где эфиры (IV)–(VII) были получены взаимодействием хлорангидрида абиетиновой кислоты (**III**) и натриевых солей соответствующих фторсодержащих спиртов.

Однако отметим, что и в этом случае наблюдали диспропорционирование абиетиновой кислоты, вызванное действием HCl и H_3PO_3, которые выделяются при взаимодействии абиетиновой кислоты и трихлорида фосфора в процессе получения хлорангидрида (**III**).

Решить проблему диспропорционирования (**I**) удалось при использовании в качестве исходного вещества абиетоуксусного ангидрида (**VIII**), получаемого в мягких условиях, действием газообразного кетена на (**I**) в эфире (0 °C). На примере взаимодействия (**VIII**) с трифторэтиловым и 1H,1H,3H-тригидрооктафторпропиловым

спиртами с использованием концентрированной серной кислоты в качестве промотора показана возможность синтеза соответствующих фторсодержащих эфиров абиетиновой кислоты. При этом продукты диспропорционирования были обнаружены в реакционных массах в следовых количествах:



Строение полученных продуктов подтверждено данными ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{19}F-спектроскопии.

Список литературы

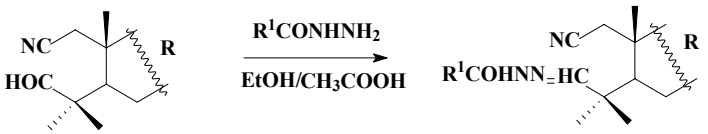
1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. Пер. с англ. М., 1988. 512 с.
2. Терпеноиды хвойных растений / под ред. А.А.Семенова. Новосибирск, 1987. С. 45–47.
3. V.L. Hammond, L.K. Murdge, C.H. Allen, G.F. Schiefelbein // Pulp Pap. 1974. V. 48. №2. P. 4–57.
4. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. М., 1961. 191 с.
5. Новое в химии и технологии фтора / под ред. Н. Исикавы. М., 1984. 592 с.
6. Крячко Е.Н., Тришин Ю.Г., Попова Л.М. // Химия и технология растительных веществ: Материалы V Всерос. науч. конф. Уфа, 2008.
7. Попова Л.М., Гайдуков И.Н. // ЖПХ. 2008. Т. 81. №2. С. 338–339.
8. Faurote P.D., Murphy C.M., O'Rear J.G. / 127th Meeting American Chemical Society. Cincinnati, Ohio. April, 1955.
9. Гайдуков И.Н., Попова Л.М. // ЖПХ. 2008. Т. 81. №12. С. 2065–2067.

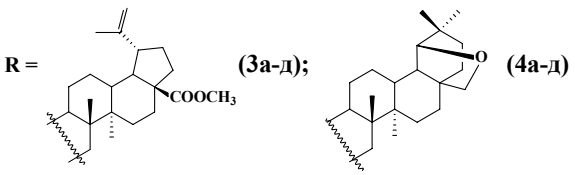
СИНТЕЗ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ ОЛЕАНАНОВЫХ И ЛУПАНОВЫХ 2,3-*СЕКО*-АЛЬДЕГИДОНИТРИЛОВ*

Н.В. Галайко, И.А. Толмачева, В.В. Гришко

Институт технической химии УрО РАН, ул. Ак. Королева, 3, Пермь, 614013 (Россия)
E-mail: grishko@aport.ru

Актуальность исследований в области направленной модификации доступного тритерпенового спирта бетулина и его производных – бетулиновой и бетулоновой кислот – подтверждает широкий спектр полученных на их основе биологически активных производных – соответствующих амидов, сложных эфиров, оксимов, гидразидов и гидразонов [1, 2]. Ранее нами разработан метод синтеза цитотоксичных 2,3-*секо*-альдегидонитрилов лупанового и олеананового типа (**1**, **2**) из аллобетулона и бетулоновой кислоты [3, 4], перспективных в качестве исходных соединений для дальнейшей модификации и направленной функционализации.





R^1 = CH_3- (а); C_6H_5- (б); C_4H_9CH- (в); $C_{11}H_{23}$- (г); $C_{15}H_{31}$- (д)
C_2H_5

В результате проведенных исследований на основе 2,3-*секо*-2-циано-19β,28-эпоксиолеан-3-аля и метилового эфира 2,3-*секо*-2-цианолуп-20(29)-ен-3-аль-28-овой кислоты синтезированы новые олеанановые и лупановые 2,3-*секо*-гидразоны.

Тритерпеновые 2,3-*секо*-производные (**3а-д**, **4а-д**) получали взаимодействием 2,3-*секо*-альдегидонитрилов (**1**, **2**) с ацилированными гидразинами в этаноле в присутствии каталитического количества уксусной кислоты [5]. Реак-

* *Работа поддержана грантом РФФИ № 09-03-00642а и Целевой программой междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными УрО и СО РАН.*

цию проводили при комнатной температуре. После колоночной хроматографии выходы полученных соединений составили 20–52%. Строение соединений (**3а-д, 4а-д**) подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Результаты исследования противовирусных свойств 2,3-*секо*-гидразонов (**3а-д**), (**4а-д**) свидетельствуют о проявлении ингибирующей активности EC_{50} 15,6 мкг/мл ацетилгидразона 2-циано-2,3-*секо*-19β,28-эпоксиолеан-3-аля (**4а**) в отношении вируса везикулярного стоматита штамм «Индиана» в перевиваемой культуре клеток почки эмбриона свиньи. Установлено, что в отличие от 2,3-*секо*-ацетилгидразона (**4а**) его лупановый аналог (**3а**) практически не активен в отношении вируса везикулярного стоматита, но обладает способностью к подавлению репродукции вируса герпеса простого I типа (ВГП, штамм 1 С) в культуре клеток рабдомиосаркомы EC_{50} 71,9 мкг/мл.

Список литературы

1. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. // Биоорган. химия. 2006. Т. 32. С. 42–55.
2. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. // Биоорган. химия. 2006. Т. 32. С. 300–316.
3. Толмачева И.А., Назаров А.В., Майорова О.А., Гришко В.В. // Химия природ. соедин. 2008. № 5. С. 491–494.
4. Аникина Л.В., Шевченко И.К., Толмачева И.А., Гришко В.В. // Сб. докладов междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 2008. С. 414–417.
5. E. Frank, J. Wo1fling, B. Aukszi, V. Konig, T. R. S. Schneider, G. Schneider // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 6843–6849.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛЫ В ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПИРРОЛА, ИЗОТИАЗОЛА И КАРБОРАНОВ

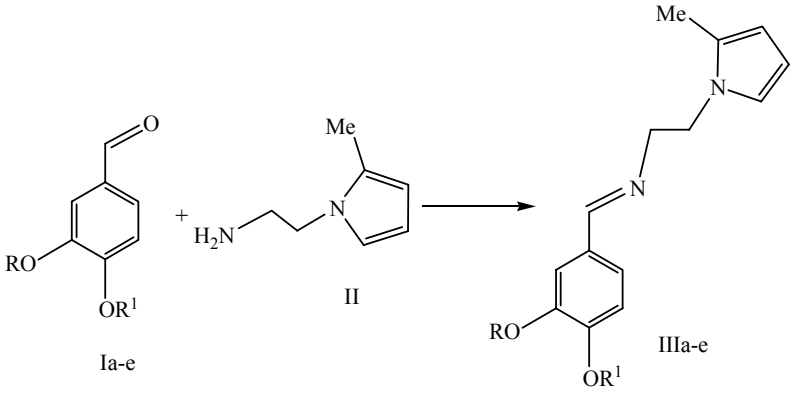
Е.А. Дикусар[1], В.И. Поткин[1], Р.А. Гаджилы[2], Ш.Ф. Нагиева[2], А.А. Мамедова[2], М.П. Бей[3], А.П. Ювченко[3]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Республика Беларусь) E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

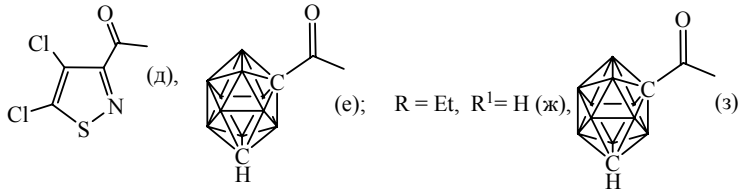
[2]Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана (Азербайджан)

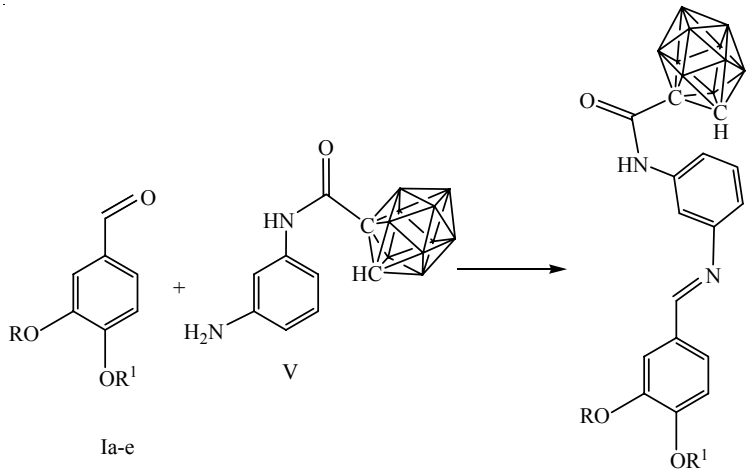
[3]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси (Республика Беларусь)

Природные альдегидофенолы – ванилин и ванилаль (3-метокси- и 3-этокси-4-гидроксибензальдегиды), а также их простые и сложные эфиры служат доступными поставщиками ароматических структурных фрагментов, содержащих метокси-, этокси- и сложноэфирные группы, для целенаправленного синтеза различных классов биологически активных соединений. Производные азотсодержащих карборановых полиэдрических кластерных систем представляют интерес для фармокинетических исследований в области бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний, радионуклидной диагностики и терапии [1–4], а ряд азометинов, производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда, обладает биологической активностью [5, 6]. Структурные фрагменты пиррола и изотиазола также входят в состав большого числа биомолекул.



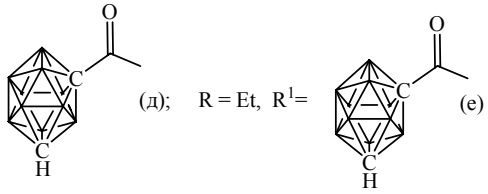
I, III, R = Me, R^1= H (а), MeC(O) (б), PhC(O) (в), 4-BrC_6H_4C(O) (г),



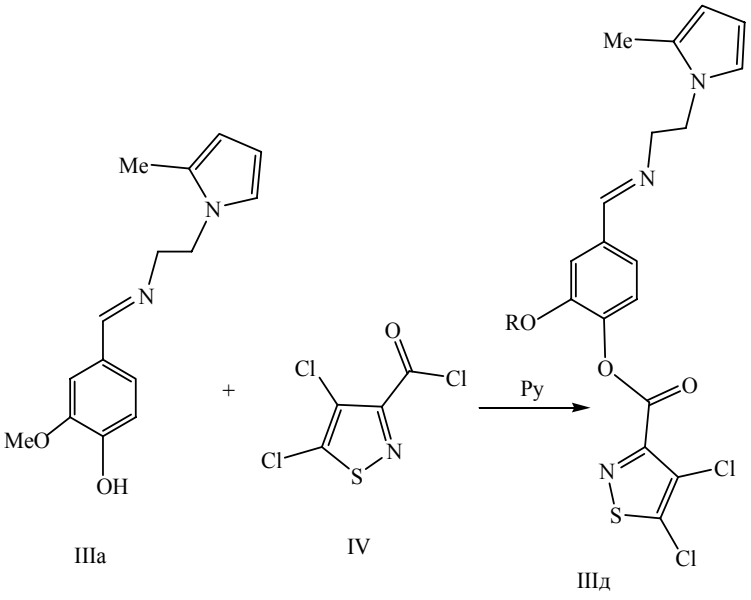


Ia-e V VIa-e

I, VI, R = Me, R^1= MeC(O) (а), $Me(CH_2)_8C(O)$ (б), PhC(O) (в), 4-$BrC_6H_4C(O)$ (г),



(д); R = Et, R^1= (е)



IIIa IV IIIд

Нами разработан препаративный метод синтеза ранее не известных функционально замещенных ароматических азометинов, содержащих пиррольные (**IIIа-з**) и карборановые (**IIIе,з**), (**VIа-е**) фрагменты путем конденсации функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (**Iа-е**) с 1-(2-аминоэтил)-2-метилпирролом (**II**) и 3-аминофениламидом *о*-карборан-*С*-карбоновой кислоты (**V**) в абсолютном метаноле при температуре кипения растворителя. Были получены с препаративными выходами 75–85% ароматические азометины (основания Шиффа (**IIIа-г,е-з**), (**Vа-е**)), в том числе содержащие два изомерных (*орто*- и *мета*-) карборановых кластера в одной молекуле (**VIд,е**). Реакция завершалась за 10–15 мин, протекала в мягких условиях без применения катализаторов, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.

Попытки получения по этой методике производного 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (**IIIд**) оказались мало эффективными. Реакция проходила с сильным осмолением, по-видимому, за счет участия в процессе атомов хлора изотиазольного остатка, снижающего селективность взаимодействия, в результате чего целевой продукт (**IIIд**) был выделен с выходом около 7%.

Более успешным в препаративном отношении оказался метод получения азометина (IIIд) этерификацией содержащего фенольную группу азометина (**IIIа**) хлорангидридом 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты в присутствии пиридина. Выход соединения (**IIIд**) по этой методике составлял 50%.

Строение синтезированных азометинов (IIIа-з, VIа-е) подтверждено данными элементного анализа, спектров ИК и ЯМР ^{1}H. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, чистота полученных соединений составляет 94 ± 1%. На основании сравнения спектров ЯМР ^{1}H азометинов (**IIIа-з**), (**VIа-е**) со спектрами родственных соединений [9], им приписана *Е*-конфигурация.

Список литературы

1. Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A., Rong F.-G., Barth R.F., Codogni I.M., Wilson J.G. // Chem. Rew. 1998. V. 98. P. 1515.
2. Hawtorne M.F., Maderna A. // Chem. Rew. 1999. V. 99. P. 3421.
3. Rosenthal M.A., Kavar B., Hill J.S. // J. Clin. Oncol. 2001. V. 19. P. 519.
4. Evstigneeva R.P., Zaitsev A.V., Luzgina V.N. // Curr. Med. Chem. 2003. №3. P. 383.
5. Сяопин Жао, Дзен Кванг Сонг, Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. // ЖПХ. 2007.Т. 80. С. 1334.
6. Минбаев Б.У. Шиффовы основания. Алма-Ата, 1989. 140 с.

АМИНОВЫЕ И ТРИФЕНИЛФОСФИНОВЫЕ СОЛИ 3- И 4-АЗОМЕТИНБЕНЗОЙНЫХ И N-АЛКИЛИМИДОМАЛЕОПИМАРОВЫХ КИСЛОТ

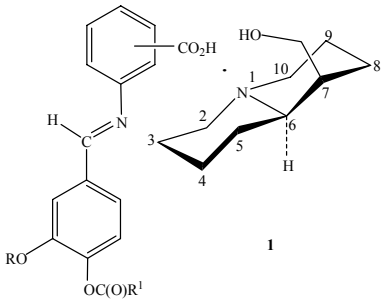
Е.А. Дикусар[1], М.П. Бей[2], А.П. Ювченко[2], В.И. Поткин[1], Н.Г. Козлов[1], Р.Т. Тлегенов[3]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Республика Беларусь) E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

[2]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси (Республика Беларусь)

[3]Каракалпакский государственный университет им. Бердаха (Узбекистан)

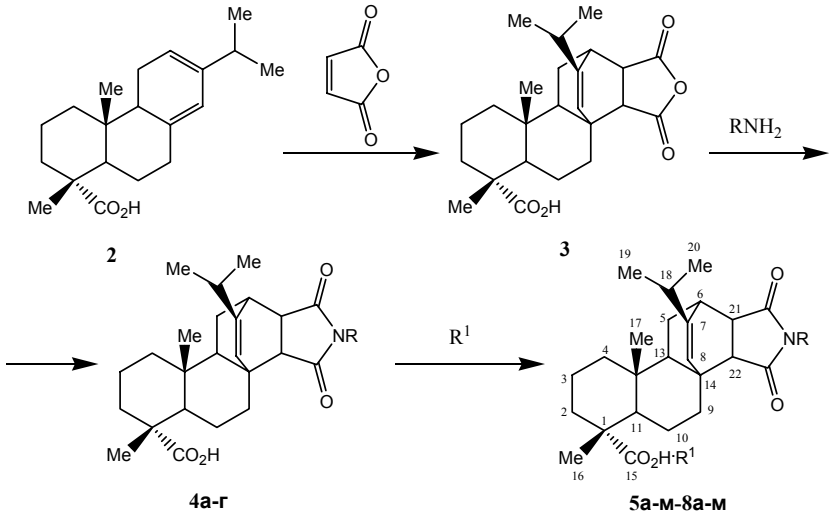
Алкалоид лупинин (7*a*-гидроксиметил-*транс*-хинолизидин) содержится в значительных количествах и добывается из среднеазиатского растения *Anabasis aphylla L.,* относящегося к семейству *Chenopodiaceae* [1, 2]. Среди его производных наиболее изучены сложные эфиры, которые обладают выраженной противовирусной, противоопухолевой и гепатопротекторной активностью. Ряд эфиров лупинина проявил местноанестезирующее действие, антихолинэстеразную и противотуберкулезную активность [3, 4].



1

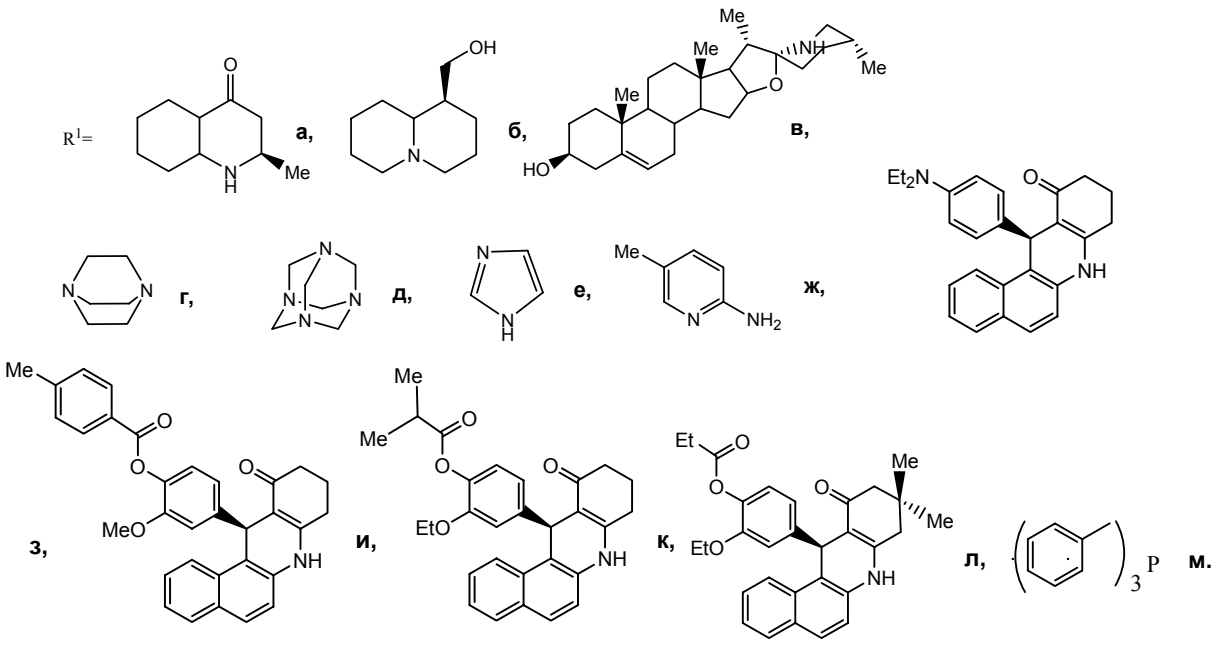
Нами разработан удобный метод синтеза солей лупинина (**1**) с рядом *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилен(3- или 4-карбоксифенил)аминов, ранее синтезированных конденсацией сложных эфиров ванилина и ванилаля с 3- и 4-аминобензойными кислотами [5, 6]. Не известные ранее соли лупинина с 3- или 4-азометинбензойными кислотами получали твердофазной реакцией лупинина с *E*-3-алкокси-4-ацилоксифенилметилен(3- или 4-карбоксифенил)аминами, взятыми в стехиометрическом соотношении 1 : 1. Точные навески (0,0005 моль) исходных соединений тщательно растирали в агатовой ступке в течение 3–5 мин. В процессе растирания реакционной смеси наблюдалось ее плавление, с последующим застыванием в виде однородной хрупкой пористой массы. Выход солей лупинина количественный (99–100%), чистота полученных соединений составляла 98±1%. Соли лупинина – бесцветные или слабоокрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в диметилсульфоксиде, спиртах C_{1-4}, ацетоне, бензоле, хлороформе и плохо растворимые в воде. Соли гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0–5 °C в темноте.

Левопимаровая кислота (**2**) входит в состав живицы, добываемой из смолы деревьев хвойных пород, в частности, сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris L.*) [7]. Малеопимаровая кислота (**3**) является диеновым аддуктом, получаемым по реакции Дильса-Альдера из левопимаровой кислоты (**2**) и малеинового ангидрида [8–16]. Малеопимаровая кислота служит удобным и легкодоступным синтоном для получения соединений, обладающих широким спектром биологической, противовоспалительной, нематоцидной и фунгицидной активности [12–16], а также для синтеза мономеров. Высокая биологическая активность производных малеопимаровой кислоты обусловлена стереохимическими особенностями их 13α-конфигурации, напоминающими по своему строению стереохимию A, B и C колец стероидных гормонов [10].



4а-г **5а-м-8а-м**

R= $Me(CH_2)_3$ **4а, 5а-м**, $Me(CH_2)_5$ **4б, 6а-м**, $Me(CH_2)_7$ **4в, 7а-м**, $Me(CH_2)_{11}$ **4г, 8а-м;**



Не известные ранее аминовые и трифенилфосфиновые соли (**5а-м – 8а-м**) получали взаимодействием N-*н*-алкилимидомалеопимаровых кислот (**4а-г**) с рядом азотсодержащих гетероциклических оснований (**а-л**) и трифенилфосфином (**м**) (R^1). В качестве гетероциклических оснований нами использовались 2*е*-метилпергидрохинол-4-он (**а**), лупинин (**б**), соласадин (**в**), диазобициклооктан (**г**), уротропин (**д**), имидазол (**е**), 2-амино-5-метилпиридин (**ж**), синтетические аналоги алкалоидов акридонового ряда (**з-л**). Нами подобраны оптимальные условия получения солей (**5а-м – 8а-м**) взаимодействием взятых в стехиометрических соотношениях 1 : 1 N-*н*-алкилимидомалеопимаровых кислот (**4а-г**) и оснований (R^1) в среде абсолютного метанола (**5а-ж,м – 8а-ж,м**) или смеси абсолютного метанола с хлористым метиленом (1 : 1) (**5з-л – 8з-л**). Реакцию проводили при кипячении в течение 10–15 мин. После удаления растворителей в вакууме, выход солей (**5а-м – 8а-м**) составил 94–97%, чистота полученных соединений составляла 97 ± 1%. Синтезированные соли N-*н*-алкилимидомалеопимаровых кислот (**5а-м – 8а-м**) представляют собой хрупкие, слегка желтоватые порошки, растворимые в ацетоне, метаноле, диметилсульфоксиде и плохо растворимые в воде. Соли гигроскопичны, хорошо хранятся в запаянных ампулах при 0–5 °С в темноте.

Список литературы

1. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 220 с.
2. Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. Химия, стереохимия, биогенез. М.: Наука, 1975. 340 с.
3. Абдувахабов А.А., Тлегенов Р.Т., Хаитбаев Х.Х., Вайзбург Г.И., Далимов Д.Н., Утениязов К.У. // ХПС. 1990. №1. С. 75–80.
4. Галин Ф.З., Карцев В.Г., Флехтер О.Б., Гиниятуллина Г.В., Толстиков Г.А. // ХПС. 2004. № 6. С. 467–470.
5. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 87–94.
6. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Поткин В.И., Огородникова М.М., Зеленковский В.М. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 2. С. 223–230.
7. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, таловое масло (химия и технология). М.: Лесная промышленность, 1964. С. 149–334.
8. Никитин В.М. Химия терпенов и смоляных кислот. М.-Л.: Гослесбумиздат. 1952. С. 326–328.
9. Gonis G., Slezak F.B., Lawson N.E. // Ind. and Engl. Chem. Prod. Res. and Develop. 1973. V. 12. №4. P. 326–327.
10. Ayer A., McDonald C.E., Stothers J.B. // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. №5. P. 1113–1126.
11. Scebacher W., Hufner A., Haslinger E., Weis R. // Monatsh. Chem. 1998. V. 129. №6-7. P. 697–703.
12. Толстиков Г.А., Толстикова О.В., Хлебникова Т.Б., Захарова И.В., Замараев К.И. / 2-е совещ. «Лесохимия и орган. синтез» Сыктывкар, 1996. С. 45.
13. Pakhushinda Panda, Himadri Panda // Pesticides. 1988. V. 22. №1. P. 38–40.
14. Заявка 57-88102 (1982). Япония. // РЖХим. 1983. 22 О 277П.
15. Пат. 1400481 (1975). Великобритания. // РЖХим. 1976. 8 О 130П.
16. Schuller W.H., Lawrence R.V. // J. Chem. and Engineer. Data. 1967. V. 12. №2. P. 267–269.

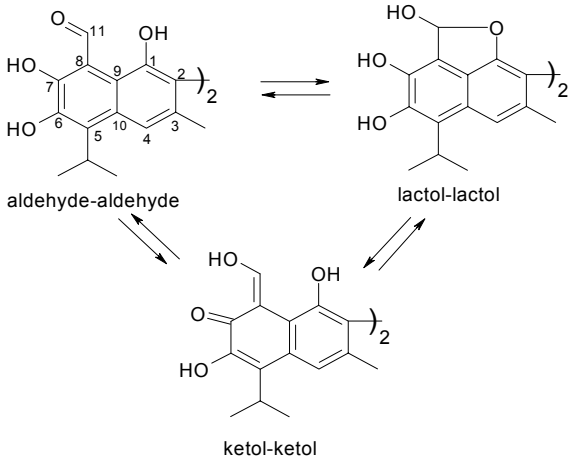
АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ

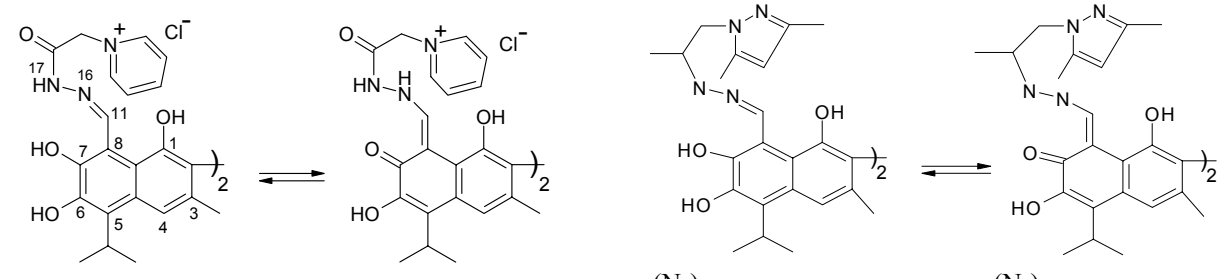
Н.С. Илькевич, В.И. Рыбаченко, Г. Шредер, А.Ф. Дмитрук, К.Ю. Чотий

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 (Украина) E-mail: rybach@ukr.net

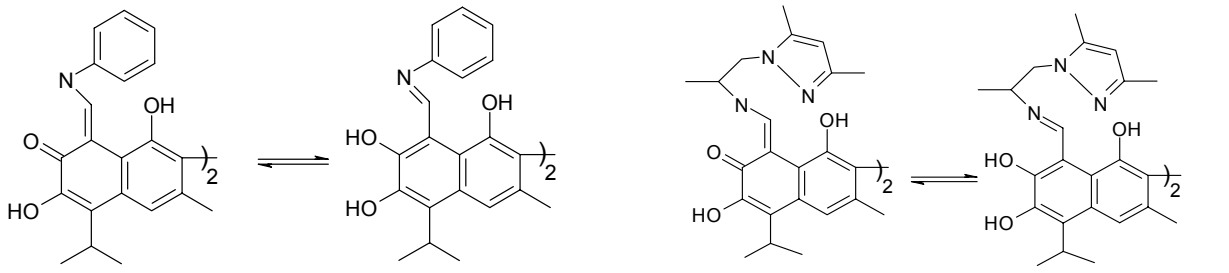
Госсипол (**G**) 2,2`-бис(8-формил-1,6,7-тригидрокси-5-изопропил-3-метилнафтален) – желтый природный пигмент семян хлопка, обладающий биологической активностью и способный *in vivo* защищать клеточные липиды от окисления и фотодеструкции [1]. Известно, что основания Шиффа и гидразоны госсипола более дружественны для культур клеток, а их биологические проявления выражены разнообразнее и отчетливее [2].

Структура возможных таутомерных форм госсипола [3] и его синтезированных иминопроизводных приведена на рисунке. **GAPP**, **GGCP** и **GGCPP** синтезированы впервые. Расчеты ab initio выполнены с помощью компьютерной программы PC GAMESS [4] в базисе 6-31G (табл. 1). Оптимизация геометрии всех форм выполнена для газовой фазы. Эффекты сольватации вычислены для оптимальных конфигураций в континуальном приближении PCM без процедуры оптимизации [4]. В случае госсипола наиболее предпочтительны две таутомерные формы – альдегидная и лактольная. Для дианилиногоссипола энергия диенаминной формы ниже дииминной даже при включении в расчеты эффектов сольватации («варьировании растворителя»).





GGCP **GGCPP**



GDA **GAPP**

GGCP – гидразон с 1-гидразинокарбонилметил-пиридиний хлоридом; **GGCPP** – гидразон с 1-(2-гидразинокарбонил-пропил)-3,5-диметил-1Н-пиразолом; **GDA** – дианилиногоссипол; **GAPP** – основание Шиффа с 1-(2-аминопропил)-3,5-диметилпиразолом

Структура таутомеров и нумерация атомов молекулы госсипола **G** и азопроизводных госсипола

Таблица 1. Полная энергия ($-E_{tot}$, ат. ед.) для таутомерных структур госсипола и дианилиногоссипола в различных растворителях

Таутомерная форма	Растворитель				
	vacuum	C_6H_6	$CHCl_3$	CH_3OH	DMSO
$G_{альд}$	1751,709367	1751,724769	1751,735826	1751,749688	1751,747338
$G_{лактол}$	1751,698066	1751,718203	1751,733077	1751,751596	1751,749302
$G_{кетол}$	1751,660011	1751,685304	1751,702971	1751,722677	1751,7214048
$GDA_{енам}$	2170,986352	2171,005081	2171,018457	2171,036631	2171,035489
$GDA_{имин}$	2170,973474	2170,988866	2171,000825	2171,016954	2171,014095

Квантово-химические результаты хорошо согласуются с известными литературными данными о том, что в растворах госсипол находится в двух таутомерных формах – альдегидной и лактольной (соотношение между которыми в ДМСО [3] ~1/4), а основания Шиффа только в диенаминной [5]. Полученные нами спектроскопические величины подтверждают это (табл. 2).

Для количественной оценки антиоксидантной активности госсипола и его имино-производных выбрана реакция со стабильным азот-центрированным свободным радикалом, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, в растворах этанола [6]. При этом происходит отрыв подвижного атома водорода с образованием ДФПГ-Н и соответствующих О-центрированных радикалов. Расход ДФПГ легко контролируется по уменьшению интенсивности поглощения при $\lambda = 518$ нм.

В таблице 3 приведены вычисленные характеристики антирадикальной активности госсипола и его производных. Полученные нами как в [7] значения EC_{50} исследованных соединений (табл. 3) характерны для высокоактивных природных антиоксидантов. В таблице 3 приведены значения EC_{50} (моль/л), полученные графически (из графика зависимости количества непрореагировавшего ДФПГ от концентрации фенола). Стехиометрический коэффициент n определяет количество радикалов, захватываемых одной молекулой антиоксиданта:

$$n = (D_0 - D_t) / \varepsilon c_0 l,$$

где ε – молярный коэффициент экстинкции ДФПГ при 518 нм; c_0 – аналитическая концентрация антиоксиданта; D_0 и D_t – оптическая плотность раствора ДФПГ при 518 нм в состоянии $t = 0$ и в момент времени t; l – толщина кюветы.

Близость стехиометрических коэффициентов n_{tot} для изученных соединений к общему количеству ОН групп говорит о том, что их антиоксидантные свойства связаны с переносом Н только от фенольных О–Н групп. Использован дополнительный тест, TEC_{50}, – время достижения полупревращения ДФПГ [8]. Оба параметра легко объединить, взяв произведение их значений. Величина обратного произведения, которая введена в [8], названа «антиоксидантной эффективностью» (AE):

$$AE = 1/EC_{50} \times TEC_{50}.$$

Сопоставление величин AE показывает, что полученные гидразоны госсипола в 5–10 раз более активны чем сам госсипол, а основания Шиффа – в 5–10 раз менее активны (**GAPP** < **GDA** < **Госсипол** < **GGCPP** < **GGCP**). В результате можно сделать вывод о том, что модификация госсипола путем введения гидразоновых фрагментов является весьма эффективным и перспективным способом повышения антиоксидантной активности базовой структуры природного полифенола.

Таблица 2. Химические сдвиги (м.д.) протонов и частоты характеристических колебаний госсипола и его производных

Соединение	δ, м.д. (растворы в ДМСО-d_6)						ν, $см^{-1}$(таблетки в KBr)		
	O_1H	O_6H	O_7H	$C_{11}H$	$N_{16}H$	$N_{17}H$	C=O	C=N	C=C
G	5,60	8,40	9,95	11,20	–	–	1619	–	1573
GDA	5,63	8,62	–	10,42	14,90	–	–	–	1615
GAPP	5,69	8,33	–	9,20	13,25	–	–	–	1610 (ш)
GGCP	5,76	6,78	14,12	10,18	–	6,18	1680	1615	1567
GGCPP	5,80	6,89	14,22	9,90	–	6,22	1630	1606	1563

(ш) – широкая полоса ($\Delta\nu_{1/2}$ ~ 30–40$см^{-1}$)

Таблица 3. Характеристики антирадикальной активности госсипола и его производных

Соединение	EC_{50}[а], мкг/мл	EC_{50}[б] (×10^{-5}) моль/л	n_{300}[в]	n_{tot}[г]	n_{str}[д]	TEC_{50}, с	AE (×10^3), л/моль·с
G	4,1	1,92	3,95	4,8	6	20	2,60
GDA	10,0	3,07	2.51	3,1	6	90	0,36
GAPP	20,44	3,11	2,47	3,0	6	130	0,25
GGCPP	8,1	1,57	4,94	5,8	8	5–7	~12,0
GGCP	8,5	1,43	5,17	6,1	8	≥5	≤14,0
GAPP + 2$LiClO_4$		2,70	3,19	3,38	6	30	1,23
GAPP + 2$NaClO_4$		2,77	2,99	3,35	6	75	0,48
GAPP + 2$KClO_4$		3,25	2,49	2,70	6	180	0,17
GAPP + 2$Mg(ClO_4)_2$		2,69	3,15	3,39	6	30	1,24
GGCP + 2$LiClO_4$		1,60	4,96	5,70	8	≤10	≥6,25
GGCP + 2$NaClO_4$		1,73	4,96	5,42	8	≤10	≥5,78
GGCP + 2$KClO_4$		1,68	4,97	5,60	8	≤10	≥5,95

Примечания: [а]количество мкг антиоксиданта на 1 мл $1{,}8\cdot10^{-4}$М раствора ДФПГ, необходимое для уменьшения количества свободных радикалов в 2 раза; [б]концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации свободных радикалов $1{,}8\cdot10^{-4}$ М раствора ДФПГ в 2 раза; [в]стехиометрический коэффициент на участке 0–300 с; [г]стехиометрический коэффициент по завершении реакции; [д]возможное число О–Н и (или) N–Н групп в молекуле антиоксиданта.

Антирадикальная активность **GAPP** существенно зависит от природы катиона (см. табл. 3). Присутствие любого из перечисленных катионов (за исключением калия) приводит к увеличению стехиометрических коэффициентов реакции n_{300} и n_{tot}, а также величин *AE*. В ряду катионов Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} максимальная антирадикальная активность наблюдается в присутствии катиона Li^+, который образует наиболее прочные комплексы с азометиновым фрагментом молекулы. Снижение антирадикальной активности в присутствии K^+, возможно, связано с тем, что в комплексообразовании с этим катионом участвуют также и ОН группы нафталеновой части молекулы [9]. Для **GGCP**, где электростатическое расталкивание препятствует взаимодействию катионов металлов с атомами азогруппы, присутствие любого из катионов только уменьшает антирадикальную активность фенольных ОН-групп.

Список литературы

1. Dodou K. // Expert Opin. Investig. Drugs. 2005. V. 14. №11. P. 1419.
2. Baram N. I., Ismailov A. I. // Chem. Nat. Comp. 2004. V. 40. №.3. P. 199.
3. Brzezinski B., Olejnik J., Parzyc S. // J. Mol. Struct. 1990. №220. P. 261.
4. Young David C. Computional Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. Wiley & Sons. 2001. P. 381.
5. Przybylski P., Schilf W., Brzezinski B. // J. Mol. Struct. 2005. №734. P. 123.
6. Molyneux P. // J. Sci. Technol. 2004. V. 26. №2. P. 211.
7. Quan H., Ninorimbere V. // J. Zhejiang Univ SCI. 2004. V. 5. №6. P. 676.
8. Villano D., Fernandez-Pachon M. S., Moya M. L. // Talanta. 2007. V. 71. P. 230.
9. Przybylski P., Brzezinski B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. №4. P. 6137.

ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОДНЫХ НАСТОЕВ ЧАЯ

О.С. Лебедкова, А.А. Федосеева, Л.В. Каниболоцкая, А.Н. Шендрик

Донецкий национальный университет, Донецк (Украина) E-mail: aafedoseeva@ua.fm

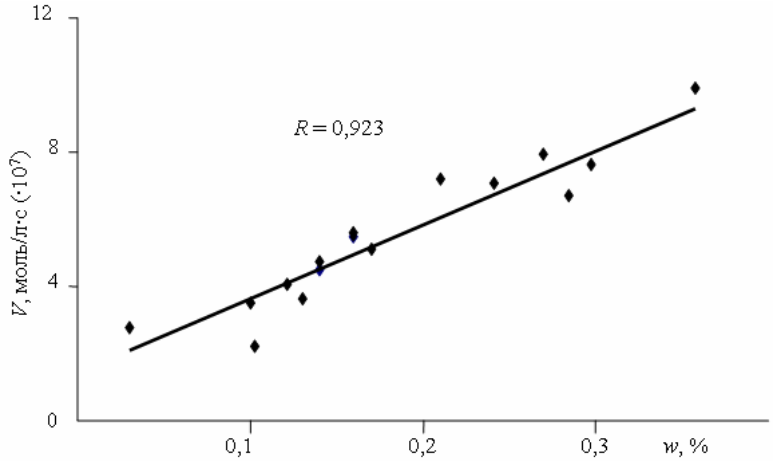
В состав водных настоев различных сортов чая входят фенольные соединения, называемые таннинокатехиновой смесью (ТКС) (комплекс низкомолекулярных катехинов, таннинов, фенолкарбоновых кислот), определяющие их лекарственное действие против таких заболеваний, как рак, атеросклероз, болезнь Паркинсона, связанных с развитием неконтролируемых радикальных реакций и обусловливающих антиоксидантное действие за счет взаимодействия с пероксильными радикалами. Однако в водных растворах с высокой вероятностью возможно развитие автоокислительных превращений фенольных соединений с образованием супероксид анион-радикала или пероксида водорода, как результат одно- и двухэлектронного переноса на кислород, что приводит не только к потере антиоксидантной активности вследствие образования радикальных интермедиатов различной природы, но и замене антиоксидантной функции на диаметрально противоположную, вследствие наличия у образующихся продуктов мутагенной и цитотоксической активности [1]. В связи с этим целью данной работы является исследование антирадикальной активности водных настоев чая и установление кинетических закономерностей окислительных превращений фенольных соединений чайного настоя в водной среде, как потенциальных побочных реакций непродуктивного расходования антиоксидантов.

Исследованы образцы чая: зеленый: «Хэйлис» (Цейлон), «Лазурная россыпь» (Китай), «Эдвин» (Цейлон), «Принцесса Ява» (Китай), «Золотой Дракон» (Китай); черный: «Дарджелинг» (Индия), «Акбар голд» (Цейлон), «Солнечная долина» (Китай), «Батик» (Цейлон), «Эдвин» (Цейлон), «Greenfield Golden Ceylon» (Цейлон), «Мономах» (Цейлон), «Greenfield Kenyan Sunrise» (Кения), «Брук Бонд» (Индия, Кения, Индонезия). Из 0,5 г чая готовили водные настои, в которых определяли содержание полифенолов (*w*, %) по методу Левенталя [2]. Кинетические исследования проводили при 303 К, атмосферном давлении, в интервале pH 9,2–10,8 в карбонатной буферной системе (эквимолярная смесь 0,1 М растворов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ («ч.д.а.»)). Все растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед каждой серией опытов. Кинетику окисления водных настоев чая изучали газоволюмометрическим методами.

Для исследований получили ряд настоев зеленых и черных сортов чая, в которых провели определение таннинов по методу Левенталя [2]. Газоволюмометрическим методом было показано, что входящие в состав водных экстрактов чая таннины окисляются кислородом воздуха. Настои черных сортов чая окисляются медленнее по сравнению с настоями зеленых сортов, что может быть обусловлено более низким содержанием фенольных соединений в черных чаях после ферментации, в результате которой образуются соединения хинодной структуры, которые окисляются значительно слабее гидроксилированных аналогов.

По начальным участкам кинетических кривых определили начальные скорости реакции окисления водных настоев чая. Исследованные настои зеленых сортов чая более богатые фенольными соединениями (среднее содержание полифенолов в экстрактах зеленых сортов чая составляет 0,222 ± 0,007%, в экстрактах черных сортов чая 0,164 ± 0,009%) интенсивнее окисляются кислородом воздуха (среднее значение $V_{нач}$ для экстрактов зеленых сортов чая составляет $(6,6 \pm 0,4)\cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), для экстрактов черных сортов чая $(4,9 \pm 0,4)\cdot 10^{-7}$ моль/(л·с). Между содержанием танинов (рис.), определенных по методу Левенталя, и начальной скоростью окисления водных настоев имеется корреляционная зависимость (коэффициент корреляции $r = 0,923$, критерий значимости $P = 0,001$).

С увеличением pH среды возрастает скорость окислительных реакций. Увеличение скорости поглощения O_2 при возрастании pH среды обусловлено увеличением количества ионизированных молекул полифенолов с возрастанием pH среды, которые окисляются в десятки раз более интенсивно по сравнению со своими неионизированными аналогами, как это имеет место при окислении индивидуальных фенолов.



Корреляционная зависимость содержания танинов, %

Аналогичные исследования были проведены для галловой кислоты (3,4,5-триоксибензойной кислоты), которая входит в состав таннинового комплекса чайного экстракта и может служить модельным соединением для исследования общих окислительных закономерностей полифенолов чая. В условиях эксперимента галловая кислота окисляется кислородом воздуха. Имеет место линейная зависимость начальной скорости окисления от концентрации ГК. Аналогично полученным для экстрактов чая зависимостям поглощения O_2 от pH среды наблюдается возрастание скорости окисления модельного вещества (галловой кислоты) с увеличением pH.

Таким образом, в водно-щелочных средах таннины чая, окисляющиеся кислородом, интенсивно вовлекаются в окислительные реакции. Все это может отражаться на эффективности фенолов как радикальных антиоксидантов в водных средах, должно учитываться при их практическом использовании в этом качестве.

Список литературы

1. Roginsky V., Alegria A. Oxidation of tea extracts and tea catechins by molecular oxygen // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. №11. P. 4529–4535.
2. Федосеева А.А. , Лебедкова О.С., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. Антиоксидантная активность настоев чая // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 123–127.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдувахабов А.А. *II* 59
Абдуллин М.И. *II* 41
Абдуллина С.Г. *II* 65
Абдурахимов Р.Ш. *II* 175
Абилов Ж.А. *I* 140, 180, *II* 260, 262
Аванесян С.С. *I* 113, *II* 229
Агеев М.А. *I* 238
Адеева Л.Н. *I* 290
Адекенов С.М. *II* 20, 25, 152, 179, 255
Азарова О.В. *II* 234
Аксаментова Т.Н. *II* 176
Алаудинова Е.В. *II* 251, 253
Алашкевич Ю.Д. *I* 210, 212, 216, 219, 221, 223, 225, 227, 230,
Александрова Г.П. *I* 115, *II* 169
Алексеева Л.И. *II* 268
Алексеева О.В. *I* 67
Алексеева Т.П. *I* 302
Алешина Л.А. *I* 46, 48
Аль Ансари С.В. *I* 288
Анастюк С.Д. *I* 302
Анашенков С.Ю. *I* 166, *II* 85
Андрусенко С.Ф. *I* 113, *II* 229
Аненхонов О.А. *II* 57
Анисимов М.М. *I* 302
Анисимович И.П. *II* 243, 245
Анискина А.А. *II* 39
Антонова Г.Ф. *I* 78
Ардашов О.В. *II* 103
Арефьева О.Д. *I* 272
Арзанова И.А. *II* 175
Артемкина Н.А. *I* 256
Асроров А.М. *II* 172
Астапенко Э.П. *I* 72
Атабекян Л.В. *II* 178
Атажанова Г.А. *II* 255, 270
Атаханов А.А. *I* 51, 52
Атхамова С.К. *I* 112
Аутлов С.А. *I* 91
Афанасьев Н.И. *I* 85
Аханов У.К. *I* 144
Ахмадеев И.Р. *II* 241
Ахмедходжаева Х.С. *II* 207
Ахметова Г.Н. *I* 180
Ахметова С.Б. *II* 179
Бабаева Е.Ю. *II* 210
Бабиков В.Ю. *II* 211
Бабкин В.А. *I* 119, *II* 17, 31, 73, 176
Бабушкина Т.А. *I* 280
Багдасарян Е.Г. *II* 178
Баев О.М. *II* 170
Баженов А.В. *I* 78
Базарнова Н.Г. *I* 91, 93, 96, 98, 100, 155, 210, 268
Бакиева Д.Р. *I* 288
Бакунина И.Ю. *I* 302
Баракова Н.В. *II* 90
Барам Н.И. *II* 202
Баранов О.И. *I* 195
Барышников С.В. *I* 128
Басаргин Н.Н. *I* 276, 278
Басова Е.Ю. *II* 138
Баталова В.Н. *I* 298
Батура И.И. *I* 195
Башилов А.В. *II* 200
Баяндина И.И. *II* 266
Безбородова Т.Г. *I* 189
Безрукова М.А. *I* 72
Бей М.П. *II* 280, 282
Белашева Л.В. *I* 107
Беловодский А.В. *II* 276
Береговцова Н.Г. *I* 128
Берикашвили З.Н. *II* 275
Беседина И.Н. *I* 131
Бешлей И.В. *II* 184
Блинникова А.А. *II* 212
Блинушова О.И. *I* 244, 246
Бобылева М.С. *II* 129
Богданова Е.В. *I* 167, *II* 21
Боголицын К.Г. *I* 27, 84
Бойцова Т.А. *I* 122
Болотова К.С. *I* 254
Бондарева Т.А. *I* 249
Борисова Т.В. *I* 183
Ботиров Э.Х. *II* 69, 218
Боцман Л.П. *II* 100
Бочек А.М. *I* 74
Брезгунова М.Е. *II* 131
Бровко О.С. *I* 122
Брюханов В.М. *II* 234
Бугаенко М.Б. *I* 203
Будаева В.В. *I* 17, 35, 185, 148, 258
Будников Г.К. *II* 189
Буйко Е.В. *II* 271
Букреева Т.В. *II* 162
Булгаков В.П. *II* 234
Бурашева Г.Ш. *II* 118
Бурмистрова Т.И. *I* 302
Бурцева Е.А. *I* 148
Буряк М.В. *II* 80
Бутылкина А.И. *I* 11
Буцхрикидзе Б.А. *II* 78, 240
Бушин С.В. *I* 72
Бывшев А.В. *I* 14, 15
Быков В.А. *II* 136
Быструшкин А.Г. *II* 268
Бычков А.Л. *I* 63
Вакуленко И.А. *II* 196
Валенков А.М. *I* 204
Валиуллина Л.З. *II* 72
Валов Р.И. *I* 143
Валова М.С. *I* 76
Вараксина Т.Н. *I* 78
Варданян Л.Р. *II* 178
Варданян Р.Л. *II* 178
Варфоломеев А.А. *I* 125
Василишин М.С. *II* 241
Васильева Н.Ю. *I* 44
Васютин В.Г. *I* 227
Ведерников Д.Н. *II* 274, 275
Величко Н.А. *II* 43, 227, 275
Веприкова Е.В. *I* 41, 282
Верещагин А.Л. *II* 191, 193, 194
Верещагина С.А. *II* 128
Веровкинс А. *I* 204
Веселова М.В. *II* 234
Вешкурова О.Н. *II* 172, 175
Власова Е.Н. *I* 74
Войнов Н.А. *I* 232, 234, 236
Волобуева В.Ф. *II* 210
Волчо К.П. *II* 103
Воронин И.А. *I* 223
Вураско А.В. *I* 24, 25
Вырыпаев Е.М. *II* 98
Вьюков А.А.. *II* 129
Вялков А.И. *I* 266, *II* 86
Габрук Н.Г. *I* 295, 296
Гагина А.Н. *I* 291
Гаджилы Р.А. *II* 280
Гайдуков И.Н. *II* 278
Галайко Н.В. *II* 279
Галамбози Б. *II* 258
Галкин Е.Г. *II* 98
Галочкин А.И. *I* 155, 158
Гамаюрова В.С. *II* 96, 189
Ганенко Т.В. *II* 128
Ганикель О.В. *I* 98
Гапонова Л.В. *I* 117
Гарифуллина Г.Г. *II* 73
Гарусов А.В. *II* 64
Гарынцева Н.И. *I* 19, 87, *II* 51, 53
Гасилова Е.Р. *II* 169
Гатилов Ю.В. *II* 179
Гегешидзе М.Г. *II* 78, 240
Герчиков А.Я. *II* 73
Глазков С.С. *I* 207
Глузман В.Л. *I* 238
Глушко Н.П. *II* 196, 198
Гоголева О.В. *I* 300
Гоготов А.Ф. *I* 125, 191, 193, 195
Голикова В.С. *II* 38
Головина В.В. *I* 284
Голубев А.Е. *I* 33

Голубев С.В. *II* 113
Голязимова О.В. *I* 151, 200
Гончаров Н.Ф. *II* 264
Гора А.А. *I* 148
Горбачева Т.Т. *I* 256
Горгодзе Г.З. *II* 78, 240
Горина Я.В. *II* 181
Горячева И.Ю. *II* 138
Гостищев Д.А. *II* 245
Гостищев И.А. *II* 245
Григорук Е.В. *II* 213
Гришин Е.В. *II* 37
Гришко В.В. *II* 279
Грищенко Л.А. *II* 169
Громова А.С. *II* 15
Грошак Л.Н. *I* 234
Груздев И.В. *II* 268
Губаненко Г.А. *II* 45
Губин К.В. *II* 248
Гусаченко А.В. *I* 272
Гуськов С.А. *II* 216
Гюндоган Т. *II* 208
Давиденко А.В. *I* 295
Давляшин К.С. *I* 40
Дам Тхи Тхань Хай *I* 191
Данилов В.Г. *I* 22, 19, 146
Дейнека В.И. *II* 243, 245
Дейнека Л.А. *II* 243, 245
Деркачева О.Ю. *I* 31
Диденко Е.А. *I* 298
Дикусар Е.А. *II* 280, 282
Дмитрук А.Ф. *I* 132, *II* 284
До Тьем Тай *I* 193
Добродумов А.В. *I* 74
Долгих М.П. *I* 119
Долинский Т.И. *II* 228
Домрачев Д.В. *II* 272
Дорофеева Л.Ю. *II* 196, 198
Дребущак В.А. *II* 131
Дребущак Т.Н. *II* 131
Дренин А.А. *II* 218
Дрикер Б.Н. *I* 24,*I* 25
Дрозд Н.Н. *I* 44
Дубинская В.А. *II* 136
Дубовый В.К. *I* 248
Дудкин Д.В. *I* 29
Дудко В.В. *II* 211
Дуйсебаева О.Б. *I* 140
Дулькин Д.А. *I* 244, 246
Душкин А.В. *I* 119, *II* 176, 216
Дычко К.А. *II* 46, 160
Евдокимов А.Н. *II* 38
Евсеев М.М. *I* 240
Евстигнеев Э.И. *I* 80, 82
Егоров Ц.А. *II* 37
Епифанцева Н.С. *I* 130
Еранкин С.В. *I* 76
Еремина А.О. *I* 284
Ермилова Е.В. *II* 247
Ермолаева Н.А. *II* 153
Ерофеева А.А. *I* 216, 219
Ескалиева Б.К. *II* 118
Ефанов М.В. *I* 29, 155, 158
Ефимова О.С. *I* 293
Ефремов А.А. *I* 201, 203, 262, *II* 104, 106, 109, 111, 113, 115, 140, 143, 151, 155
Ефремов Е.А. *II* 104
Железниченко Т.В. *I* 78
Желтоухова Е.П. *II* 217
Женис Ж. *II* 118
Жигжитжапова С.В. *II* 49
Житков К.Е. *I* 106
Жовнер О.В. *II* 255
Жукова О.П. *I* 232
Жусупова Г.Е. *I* 140, 180
Завьялов А.Ю. *II* 23
Загуменников В.Б. *II* 210
Задорожный П.А. *II* 186
Зайцев Б.Е. *II* 217
Залетова Н.В. *I* 138
Заппарова А.А. *II* 72
Зарипов З.З. *I* 210
Зарубин М.Я. *I* 90
Захаров А.Г. *I* 54, 168, 170
Захарова С.Н. *II* 120
Зверев Я.Ф. *II* 234
Звягинцева Т.Н. *I* 302
Зейнульдина А.С. *II* 25
Земнухова Л.А. *I* 52, 268, 271, 272, 280, *II* 163, 186, 257
Земшман А.Я. *II* 170
Зибарева Л.Н. *II* 220
Зимина Л.Н. *II* 224
Зияев Х.Л. *II* 202
Зиятдинова Г.К. *II* 189
Зологина В.Г. *I* 183
Зубов А.В. *II* 121, 122
Зубов В.А. *II* 121, 122
Зубов К.В. *II* 121, 122
Зыкова И.Д. *II* 104, 106, 115, 109, 113
Зяблова О.Н. *II* 234
Ибрагимов А.А. *II* 236, 238
Ибрагимов Б.Т. *II* 58
Ибрагимова Е.Ф. *I* 146, 22
Иванов В.А. *I* 183
Иванов В.К. *I* 263
Иванов И.П. *I* 134
Иванов М.Г. *I* 210
Иванов О.С. *II* 241
Иванова В.О. *I* 69
Иванова Н.В. *I* 191
Иванова Н.В. *I* 193
Иванова Н.В. *II* 17
Иванова О.И. *I* 33
Иванова С.З. *II* 17
Иванченко Н.Л. *I* 84
Иванченко Н.М. *I* 22, *II* 53, 158
Ивасенко С.А. *II* 179, 195
Ивахнов А.Д. *I* 27
Игамбердиева П.К. *II* 236, 238
Ильина И.В. *II* 103
Илькевич Н.С. *II* 284
Инишева Л.И. *I* 161
Исаева О.В. *II* 35
Исаков В.В. *I* 302
Исмаилов А.И. *II* 202
Итжанова Х.И. *II* 152, 204
Ишмуратов Г.Ю. *II* 98, 100
Каверзина Е.Г. *I* 136
Кадырова Т.В. *II* 181, 247
Казаков Я.В. *I* 57
Казанцева Н.А. *I* 161
Казарцев И.А. *I* 32
Казбекова А.Т. *II* 25
Казиев Г.З. *I* 13
Калюта Е.В. *I* 93, 96
Камаев Ф.Г. *II* 58
Каменькова Н.В. *II* 90, 92
Каминский И.П. *II* 181
Кан С.В. *II* 44
Каниболоцкая Л.В. *II* 286
Каницкая Л.В. *I* 125, 191, 193
Карелин А.С. *I* 103, 104
Каретникова Н.В. *I* 14
Карпицкая Л.Г. *II* 124, 125
Карпицкий В.И. *II* 124, 125, 130
Карпова Е.В. *II* 103
Карташова Г.С. *I* 155
Касрадзе В.Г. *II* 41, 153
Катраков И.Б. *I* 155, 210, 304
Качин С.В. *II* 143
Кашина А.А. *II* 225
Каян Е.С. *I* 166
Квантидзе В.А. *II* 78
Кедельбаев Б̃.Ш. *I* 144
Ким С.Н. *II* 44
Кириллова Л.П. *II* 227
Кирьялов Н.П. *II* 162
Киселёв В.П. *I* 201, 203
Клейненберг Е.А. *II* 264
Климашина Н.А. *II* 142
Климова Т.П. *I* 280
Ковалев В.И. *I* 216, 219, 221, 223, 230
Ковалёва Е.В. *II* 186
Ковальчукова О.В. *II* 217
Ковернинский И.Н. *I* 244, 246
Ковехова А.В. *I* 52, 271, *II* 257
Кожамкулова Ж.А. *I* 180
Кожухов В.А. *I* 227
Козлов А.И. *II* 228
Козлов В.А. *I* 291
Козлов Н.Г. *II* 282
Козырева Е.Г. *I* 109
Кокшаров А.В. *I* 276
Коломникова Е.А. *I* 266
Колосов П.В. *I* 93, 98
Колычев И.А. *II* 71
Комарова Н.И. *II* 57
Кондаков А.В. *I* 243, 251
Конев В.Н. *II* 97
Конышева Е.Н. *I* 265
Коренман Я.И. *I* 167, *II* 21, 156

Королёв К.Г. *I* 63, *II* 87, 232
Коротеев М.П. *I* 13
Коротченко И.С. *I* 265
Корулькин Д.Ю. *II* 260, 262
Корякова О.В. *I* 76
Косман В.М. *II* 258
Косолапова А.С. *II* 126
Костыро Я.А. *II* 117, 128
Котельникова Н.Е. *I* 42, 59
Котенко Л.Д. *II* 75, 207
Котолевский И.В. *I* 100
Кочкина Н.Е. *I* 123
Кошелев Ю.А. *I* 181, *II* 191, 193, 194
Кошелева Н.В. *II* 86
Кравцова Е.Ю. *I* 113
Кравцова Е.Ю. *II* 229
Кравцова С.С. *II* 46, 160
Красильникова С.В. *I* 288
Краснов Е.А. *II* 181, 247
Крикунова Н.И. *II* 26, 28
Кристаллинская М.В. *II* 29
Крутов С.М. *I* 90
Кувачева Н.В. *II* 271
Кудряшова М.Ю. *I* 175
Кузнецов Б.Н. *I* 11, 19, 22, 87, 126, 128, 134, 136, 146, *II* 51, 53, 158
Кузнецова О.Ю. *II* 189
Кузнецова С.А. *I* 44, *II* 131, 165
Кузьмин А.Л. *I* 117
Куимов А.Ф. *II* 228
Кукина Т.П. *II* 183, 185
Куковинец О.С. *II* 41
Кукушкина Т.А. *I* 260
Кулбаева К.Ж. *I* 180
Куликов Н.С. *II* 129
Курбатова Н.В. *II* 223
Курганов А.К. *II* 130
Курзин А.В. *II* 38
Куркин В.А. *II* 224
Кустов А.В. *I* 234
Кухарева Т.С. *I* 13
Кухленко А.А. *I* 185
Куценко Л.И. *I* 74
Кучин А.В. *I* 195
Лагуткина Е.В. *I* 106, 107, 109
Лака М. *I* 204
Ламберова А.А. *I* 181
Ламберова М.Э. *I* 181, *II* 126
Лампатов В.В. *II* 234
Лапшова М.С. *II* 243
Ларина Г.В. *I* 161
Ларькина М.С. *II* 247
Лафон Р. *II* 220
Лашин С.А. *II* 95
Лебедева Е.В. *I* 69
Лебедева Т.Н. *I* 54
Лебедкова О.С. *II* 286
Левданский А.В. *I* 44, *II* 158
Левданский В.А. *I* 11, *II* 158
Левин Б.Д. *I* 183
Левчук А.А. *I* 191, 193, 195, *II* 31
Легостаева Ю.В. *II* 100
Леонова М.О. *I* 15
Лермонтов А.С. *I* 263
Лесишина Ю.О. *I* 132
Лесничая М.В. *I* 115
Лисовская С.А. *II* 196, 198
Литвиненко Ю.А. *II* 230
Лихтенвальд В.В. *I* 304
Ломовский И.О. *II* 232
Ломовский О.И. *I* 63, 160, 200, *II* 87
Лосев В.Н. *II* 271
Лоскутов С.Р. *II* 39
Лунева Т.А. *I* 153
Лунин В.В. *I* 91, 138
Луцкий В.И. *II* 15
Лютикова М.Н. *II* 173
Люханова И.В. *I* 46, 48
Макаев Ф.З. *II* 170
Макаревич Н.А. *I* 122
Макаренко А.А. *I* 240
Макаренко М.А. *II* 93
Макаренко Н.В. *I* 268, *II* 186
Макаров В.А. *I* 44
Макарова Д.Л. *II* 272
Макасчы (Афаджан) А. *II* 208
Мальцева Н.В. *II* 206
Маматханов А.У. *II* 75, 207
Маматханова М.А. *II* 207
Маматхонов А.У. *II* 50
Мамедов Р.М. *II* 208
Мамедова А.А. *II* 280
Мамлеева Н.А. *I* 91
Мамылов С.Г. *I* 160
Маркин В.И. *I* 93, 96, 98, 100, 155, 210, 268
Мартиросова Е.И. *II* 134
Мартюшов А.В. *I* 304
Марченко Р.А. *I* 225
Маслов С.Г. *I* 163
Маслова Н.В. *II* 156
Матвеева Г.А. *I* 117
Матвеева Н.Г. *I* 69
Матистов Н.В. *II* 184
Матусевич О.В. *II* 162
Медведев С.О. *I* 253
Медведева Е.Н. *I* 119, *II* 17, 31, 176
Мелкадзе Р.Г. *II* 190
Мельников О.М. *II* 191, 193, 194
Мельникова Е.И. *I* 167, *II* 21
Мертин Э.В. *I* 25
Метелева Е.С. *I* 119
Метелева Е.С. *II* 176
Мешалкин А.Ю. *II* 170
Микова Н.М. *I* 134
Микушина Ю.В. *I* 76
Минакова А.Р. *I* 24, 25
Мингалеева Г.Р. *II* 98
Миронов П.В. *II* 251, 253
Мирошниченко Л.А. *I* 177, *II* 33, 35
Мисин В.М. *II* 23
Митасов М.М. *I* 266
Митрофанов Р.Ю. *I* 17
Мифтахова Н.Т. *I* 44
Михаилиди А.М. *I* 59, 100
Михайленко М.А. *II* 131
Мишарина Т.А. *II* 26, 28
Модина Е.А. *I* 291
Мокроусов Г.М. *I* 298
Молодых Т.С. *I* 106
Морозов М.А. *II* 162
Морозов С.В. *I* 266, *II* 86
Морозова О.В. *II* 179
Музычкина Р.А. *II* 30, 223, 230
Мунхжаргал Н. *II* 220
Мурзахметова В.М. *I* 180
Муслухов Р.Р. *II* 98, 100
Мусолямов А.Х. *II* 37
Мутовина М.Г. *I* 249
Мухамеджанова М.Ю. *I* 66
Мухарямов К.Р. *II* 72
Набиева А.А. *I* 221, 230
Нагиева Ш.Ф. *II* 280
Назарова А.Ж. *II* 25
Назирова Я.К. *I* 187
Нарчуганов А.Н. *II* 111
Наумова Л.Б. *I* 298, 302
Неверова Н.А. *I* 119, *II* 31, 176
Невзорова Т.В. *II* 106
Нейберте Б. *I* 204
Некрасова В.Б. *I* 189
Неретина О.В. *II* 15
Нефедов А.А. *I* 197
Нигматуллаев А.М. *II* 75
Никитина Л.Е. *II* 196, 198
Никифорова Т.Е. *I* 291
Нифантьев Э.Е. *I* 13
Нифталиев С.И. *I* 167, *II* 21
Новожилов Е.В. *I* 243, 251, 254
Новоселов Н.П. *I* 59
Оводова Р.Г. *I* 140
Одинцова М.В. *I* 290
Ожимкова Е.В. *II* 134
Олейникова И.И. *I* 295, 296
Ольхов Ю.А. *I* 96, 98
Орлов А.А. *I* 131
Орлова Е.А. *I* 266
Осипова А.В. *I* 276
Оскотская Э.Р. *I* 276, 278
Остронков В.С. *II* 95
Остроухова Л.А. *II* 17, 73
Офицеров Е.Н. *I* 177, *II* 33, 35
Оффан К.Б. *I* 262, *II* 111
Ощепкова Ю.И. *II* 37
Павленко Н.И. *II* 51
Павлова О.С. *II* 38
Падохин В.А. *I* 67, 123
Пазухина Г.А. *I* 38, 40
Пай З.П. *II* 97
Палаев А.Г. *II* 92
Паламарчук И.А. *I* 122
Панченко О.А. *I* 101, 103, 104

Патраков Ю.Ф. *I* 293
Пашенова Н.В. *II* 39
Пен Р.З. *I* 14
Первышина Г.Г. *I* 265, 300
Пермякова Г.В. *II* 39
Перфильева О.О. *I* 113
Петренко Т.В. *II* 47
Петров Л.А. *I* 76
Петрова И.В. *II* 64
Петрова С.Н. *II* 120, 206
Петрова Т.Н. *II* 57
Петрушева Н.А. *I* 212
Пилькина Ю.А. *II* 90, 92
Писарева С.И. *II* 216
Плакушкина Д.Ю. *II* 41
Плащина И.Г. *II* 134
Племенков В.В. *II* 11
Плехова Е.Л. *I* 132
Плынская Ж.А. *II* 43, 227
Подсевальникова А.Н. *I* 69
Пожарицкая О.Н. *II* 258
Полежаева И.В. *I* 197
Полежаева Н.И. *I* 197
Полежаева О.С. *I* 263
Полежаева Т.А. *I* 117
Политов А.А. *I* 151, 200, *II* 87
Поляков Н.А. *I* 262, *II* 136
Поляков Н.Э. *I* 119
Попов С.А. *II* 44, 47
Попова Л.М. *II* 278
Постоев П.А. *I* 201
Потехин Б.А. *I* 25
Поткин В.И. *II* 280, 282
Поткин Н.А. *I* 177
Пошина Д.Н. *I* 243
Правдивцева О.Е. *II* 224
Пранович А.В. *I* 90
Прибыткова Л.Н. *II* 216
Прокофьев В.Ю. *I* 168, 170
Прусов А.Н. *I* 33, 54
Прусова С.М. *I* 33, 54
Пунегов В.В. *II* 266
Радбиль А.Б. *II* 228
Раднаева Л.Д. *II* 49, 57
Радугин М.В. *I* 54
Разговоров П.Б. *I* 168, 170
Рахимова Б.Б. *II* 255
Рахманбердиев Г.Р. *I* 61
Режепов К.Ж. *II* 202
Резинов В.Г. *I* 304
Реунанен М. *I* 90
Речкина Е.А. *II* 45
Решетова Н.С. *I* 225
Рогожин Е.А. *II* 37
Родионова А.Н. *I* 67
Родионова М.В. *I* 291
Родичев М.А. *II* 179
Рожкова О.В. *I* 67
Розовский Ю.Г. *I* 278
Романова Н.А. *I* 110
Рохин А.В. *I* 125, 191, 193
Рощин В.И. *I* 32, 174, *II* 85, 130, 274, 275
Рубчевская Л.П. *II* 45
Рудаков О.Б. *I* 172, 207
Рудакова Л.В. *I* 172
Рудниченко Е.С. *II* 21
Русанова Т.Ю. *II* 138
Рыбаченко В.И. *II* 284
Рыбин В.Г. *II* 257
Рыжова Г.Л. *II* 46, 76, 160
Рысбаева Г.С. *I* 144
Рюшина В.А. *I* 296
Рябчикова Е.И. *I* 63
Рязанова Т.В. *I* 153
Сагдиев Н.Ж. *II* 47
Садырбеков Д.Т. *II* 255
Сажина Н.Н. *II* 23
Саитмуратова О.Х. *II* 47
Сакович Г.В. *I* 35
Салахутдинов Н.Ф. *II* 14, 103
Салимова Е.В. *II* 41
Салихов Ш.И. *II* 37, 175
Сальникова О.И. *II* 95, 183, 185
Сарымсаков А.А. *I* 51
Свердлик Г.В. *I* 248
Седельникова Л.Л. *I* 260
Сейтембетов Т.С. *II* 25
Селянина С.Б. *I* 85
Семенов А.А. *II* 15
Середа О.Н. *II* 211
Сиваков В.П. *I* 25
Сидиков А.С. *I* 61
Сидоров А.И. *II* 134
Сизова Н.В. *II* 47
Симкин Ю.Я. *I* 130, 131
Симонова В.В. *I* 126
Синегибская А.Д. *I* 125
Синчук А.В. *I* 249
Сиразиева Е.В. *II* 198
Скворцова Г.П. *I* 44, *II* 165
Скребец Т.Э. *I* 27
Славянов В.И. *I* 69
Слижов Ю.Г. *II* 76
Смакотина Т.А. *II* 212
Смирнов А.Н. *II* 37
Смирнова Л.Г. *I* 288
Смирнова М.А. *II* 167
Смирнова Н.Ю. *I* 236
Соколова Л.С. *II* 140
Соктоева Т.Э. *II* 49
Соловьев В.А. *I* 32
Солодкая А.А. *I* 298
Солодовников С.П. *I* 13
Сорочинская Т.Г. *II* 170
Сотимов Г.Б. *II* 50
Спирихин Л.В. *II* 153
Старцева В.А. *II* 196, 198
Стебунов О.Б. *I* 276
Степичева Т.Н. *I* 155
Степычева Н.В. *II* 142
Страшнова С.Б. *II* 217
Судакова И.Г. *I* 19, 87, *II* 51, 53
Султанов В.С. *I* 174
Султанова И.К. *II* 120, 206
Султанова Н.А. *II* 55
Султанова Э.М. *II* 172, 175
Сумерский И.В. *I* 90
Суханов П.Т. *II* 156
Сухов Б.Г. *II* 128
Сухов Д.А. *I* 31
Сысоева Л.Н. *I* 302
Сысоева М.А. *II* 96, 189
Сычёв Р.Л. *II* 266
Таврогинская М.Г. *I* 204
Талипов С.А. *II* 58
Танова К.Т. *I* 258
Тарабанько В.Е. *II* 67, 167
Тараскин В.В. *II* 57
Тароватый Д.В. *I* 232
Телешев А.Т. *I* 177
Темердашев З.А. *II* 71
Теренина М.Б. *II* 26, 28
Терещенко Е.Г. *II* 115, 143
Тетерюк Л.В. *II* 268
Тилябаев З. *II* 59
Тилябаев К.З. *II* 58
Тимофеев Н.П. *II* 145, 147
Тимошенко В.В. *I* 204
Тимошин А.В. *II* 150
Тимошина Л.Г. *II* 151
Титова О.И. *I* 101
Тихонова Е.В. *II* 152
Тищенко Л.Я. *II* 186
Ткачев А.В. *II* 179, 255
Тлегенов Р.Т. *II* 282
Тожибоев М.М. *II* 69
Толмачева И.А. *II* 279
Толстиков А.Г. *II* 98
Толстиков Г.А. *II* 57, 84, 100, 276
Толстикова Т.Г. *I* 119
Толстихина В.В. *II* 15
Томшич С.В. *I* 52
Торлопов М.А. *I* 67
Торопова А.А. *II* 169
Тортбаева Д.Р. *I* 144
Третьяков В.Ф. *I* 263
Трофимов Б.А. *II* 128
Трофимова Н.Н. *II* 17
Троянская А.Ф. *I* 274
Трунова Н.М. *I* 302
Труфанова М.В. *I* 85
Тулеуов Б.И. *II* 25
Тураев А.С. *I* 66
Туракулова А.О. *I* 138
Турмухамбетов А.Ж. *II* 61
Туров Ю.П. *II* 173
Тынчерова А.А. *II* 64, 65
Тюнина М.А. *II* 160
Удоратина Е.В. *I* 71
Узбеков В.В. *II* 172
Ульянова О.А. *II* 67
Ум Б.Х. *II* 44
Усманова Г.А. *II* 69
Усманова С.К. *II* 118
Учкунов И.И. *I* 258
Ущаповский И.В. *II* 134
Фадеев Б.А. *I* 249
Фадеева Т.В. *II* 128

Фаустова Н.М. *II* 258
Федореев С.А. *II* 234
Федорова В.Я. *I* 302
Федорова Т.Е. *II* 17
Федосеева А.А. *II* 286
Федосеева Т.В. *I* 123
Федюлин А.С. *I* 183
Федянина Е.П. *II* 111, 115, 140
Феллер С.В. *I* 268
Фисенко М.О. *I* 167
Фролова Н.А. *II* 71
Фролова Т.С. *II* 183
Хаджиакбар А. *II* 118
Хазиев Р.Ш. *II* 64, 65, 72
Хайруллина В.Р. *II* 73
Хайтметова С.Б. *I* 66
Халилов Р.М. *II* 75, 207
Ханина М.А. *II* 248, 272
Ханина М.А. *I* 143, 175
Харченко У.В. *I* 268, 271
Хасанов В.В. *II* 46, 76, 160
Хасанов Вч.В. *II* 76
Хван А.М. *I* 112
Хведелидзе В.Г. *II* 78, 240
Хведелидзе Г.В. *II* 78, 240
Хвостов М.В. *I* 119
Хлебникова Т.Б. *II* 97
Ходжаев Ш.Т. *II* 172
Ходов Н.В. *II* 228
Холомейдик А.Н. *I* 280
Хоромская А.Р. *II* 275
Хоружая Т.В. *II* 212
Хоружая Т.Г. *II* 211
Хохленкова Н.В. *II* 80
Хохлова Г.П. *I* 286, 293
Храмова Е.П. *II* 82
Хрипунов А.К. *I* 69, 72, *II* 169
Хуинь Тхи Тхуи Чанг *I* 295
Царенко Д.В. *II* 57
Цветков Н.В. *I* 69
Цыганова С.И. *I* 136
Цыпышева И.П. *II* 153
Цюпко Т.Г. *II* 71
Чайкина Е.Л. *I* 302
Чебыкин А.В. *I* 238
Чепелев С.В. *I* 278
Чепелева Г.Г. *II* 94, 150
Чепрасова М.Ю. *I* 100
Черненко П.П. *I* 155
Чернов С.В. *II* 84
Чернышева О.А. *II* 85
Чернявская С. *I* 204
Черняк Е.И. *I* 266, *II* 86
Черняк М.Ю. *II* 167
Чесноков Н.В. *I* 126, 134, 136
Чибиряев А.М. *II* 87
Чижов А.П. *I* 212
Чипанина Н.Н. *II* 176
Чистова Н.Г. *I* 210, 212, 214
Чотий К.Ю. *II* 284
Чукичева И.Ю. *I* 195
Чунарев Е.Н. *I* 41
Чупрова Н.А. *I* 153
Чухчин Д.Г. *I* 254, *II* 145
Шабанов Ю.В. *I* 38
Шаварда А.Л. *II* 162
Шакелс В. *I* 204
Шаповалов В.М. *I* 204
Шаполова Е.Г. *II* 87
Шарова Н.Ю. *II* 90, 92
Шарыпов В.И. *I* 128
Шаханова О.О. *II* 100
Шахматов Е.Г. *I* 71
Шахтшнейдер Т.П. *II* 131
Шелеметьева О.В. *II* 93
Шендрик А.Н. *II* 286
Шендрик Т.Г. *I* 126
Шепель Д.Ф. *II* 170
Шепель Ф.Г. *II* 170
Шиков А.Н. *II* 258
Шилова И.В. *II* 271
Шин Г.С. *II* 94
Шинкеева Н.А. *I* 163
Ширшова Т.И. *II* 184
Шишмаков А.Б. *I* 76
Шкаев А.Н. *I* 84
Шкорина Е.Д. *I* 52
Шмидт Э.Н. *II* 44, 95
Шомуротов Ш.А. *I* 66
Шохидоятов Х.М. *II* 47
Шредер Г. *II* 284
Шульга Г. *I* 204
Шульц Э.Э. *II* 57, 84, 276
Шурова М.В. *I* 161
Шушакова М.В. *I* 101, 103, 104
Щепоткина Ю.В. *II* 33
Щетинина Г.П. *I* 271
Щипицына О.С. *II* 155
Щипко М.Л. *I* 41, 282, 284
Ювченко А.П. *II* 280, 282
Юдина Н.В. *I* 160
Юлдашев А.М. *II* 58
Юмаева Л.Р. *II* 96
Юнусов М.С. *II* 153
Юрасов Н.А. *II* 138
Ющенко Д.Ю. *II* 97
Якимова М.С. *I* 263
Яковлева М.П. *II* 98, 100
Якубова М.Р. *II* 50
Ямансарова Э.Т. *II* 41
Яценкова О.В. *I* 19, 22, 44, 146

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ
IV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА 2

Редактор: Е.М. Федяева

Подготовка оригинал-макета: В.И. Маркин, И.Б. Катраков

Подписано в печать 30.03.2009. Формат 60 × 84/8. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 35,5. Тираж 200 экз. Заказ 118

Типография Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66