

Список литературы

1. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Левчук А.А. Технология получения биологически активных кормовых добавок из отходов переработки биомассы лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 19–24.
2. Кушеев Ч.Б., Бабкин В.А., Олейников Н.А., Ломбоева С.С., Медведева Е.Н., Доржиев Б.И. // Достижения науки и техники АПК. 2013. №9. С. 59–61.
3. Патент №2256668 (РФ). Способ получения арабиногалактана / В.А. Бабкин, Л.Г. Колзунова, Е.Н. Медведева, Ю.А. Малков, Л.А. Остроухова. 2005.
4. Патент №2174403 (РФ). Способ получения диквертина / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Д.В. Бабкин. 2001.

АРАБИНОГАЛАКТАН СИБИРСКИХ ВИДОВ 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

Водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), выделенный из древесины лиственницы, нашел применение в качестве сырья для производства биологически активных добавок (БАД) к пище и функциональных пищевых продуктов, кормовых добавок, косметических препаратов и др. В последние годы успешно развивается направление по использованию его для модификации известных лекарственных веществ (ЛВ), что позволяет существенно снизить эффективную терапевтическую дозу и токсичность ЛВ [1]. Показано, что АГ как носитель для адресной доставки лекарственных веществ к тканям и органам человека более эффективен, чем другие природные или синтетические полимеры [2], что обуславливает перспективность его использования в медицине.

Известно, что биологическая активность природных полисахаридов определяется их структурными особенностями. Для галактансодержащих полисахаридов важными характеристиками являются величина галактанового кора, строение боковых углеводных цепей, а также молекулярная масса (ММ) и способность образовывать межмолекулярные ассоциаты [3]. Сырьем для промышленного производства АГ служит древесина лиственницы, поэтому для стандартизации арабиногалактана, а также сырья для его получения, необходимо изучение физико-химических свойств АГ, содержащегося в биомассе различных видов лиственницы. Многочисленными исследованиями показано, что количественный моносахаридный состав и ММ его макромолекул колеблется не только в зависимости от вида лиственницы, но и в пределах одного вида. Кроме того, физико-химические характеристики лиственничного арабиногалактана зависят также от способа выделения и очистки продукта [4].

На протяжении ряда лет в лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН проводятся систематические исследования арабиногалактана различных видов лиственницы, произрастающих в Сибири и на Дальнем Востоке.

С целью расширения сырьевой базы для промышленного получения арабиногалактана, предназначенного для фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и ветеринарии, нами исследованы образцы древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) (Осинский р-н Иркутской обл.; табл. 1, образцы 1 и 2; фирма «Madera», Иркутск – образец 3), лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) (с. Выдрино, Бурятия – образцы 4 и 5; ООО ЦПК «Полярная», п. Амазар, Забайкальский край – образцы 6 и 7), а также лиственницы сибирской, отобранные в нескольких лесничествах Кодинского района Красноярского края (образцы 8–11). Все образцы, кроме №3, использовались в виде опилок. Образец 3 представлял собой отходы лесопиления – щепу.

Водную экстракцию древесного сырья осуществляли при гидромодуле 1 : 10, температуре 23 и 90 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Экстракт отфильтровывали и упаривали досуха. Арабиногалактан очищали осаждением из водного раствора экстракта в пятикратный избыток этанола. Осадок на фильтре промывали небольшим количеством этанола, затем ацетоном и высушивали. Содержание флавоноидов в пересчете на дигидрокверцетин (ДКВ) и таннинов в высушенных образцах экстрактов и в АГ определяли по методикам [5]. Среднюю молекулярную массу арабиногалактана определяли методом гельпроникающей хроматографии по методу, представленному в работе [6]. Степень полидисперсности макромолекул полисахарида рассчитывали как соотношение среднемассовой и среднечисловой ММ (M_w/M_n). Удельное вращение 2%-ных водных растворов образцов АГ определяли при 20 °С с помощью поляриметра Polamat А. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D_2O . Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в составе макромолекул АГ (Gal/Ага) рассчитывали по методу, описанному в работе [4].

Представленные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что исследованные образцы древесины различаются как по содержанию экстрактивных веществ, так и по качественному составу экстрактов. При этом

играет роль не только вид лиственницы, но и район произрастания, что отчетливо проявляется при анализе древесины лиственницы сибирской из Красноярского края. Экстракты лиственницы сибирской, полученные при комнатной температуре, обогащены арабиногалактаном и содержат меньше фенольных примесей, которые экстрагируются горячей водой наряду с полисахаридом. Удельное вращение 2%-ных водных растворов $[\alpha]_D^{20}$ всех исследованных образцов АГ составляет $+12 \div +14$.

Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в макромолекулах АГ из лиственницы сибирской (Иркутская обл., образцы 1–7) варьирует в довольно узких пределах: на 10–12 единиц галактозы приходится 1 единица арабинозы (табл. 1). В макромолекулах АГ лиственницы сибирской, произрастающей в Красноярском крае (образцы 8–11), это соотношение в 1,5–2 раза меньше. Эти данные могут быть полезными для прогнозирования мембранотропности препаратов АГ: вероятно, для адресной доставки ЛВ будут более эффективны образцы полисахарида, выделенные из лиственницы сибирской (Иркутская обл.) и лиственницы Гмелина, характеризующиеся высоким содержанием галактозных звеньев.

Разные условия выделения образцов также влияют на соотношение галактозных и арабинозных фрагментов в составе их макромолекул. Экстракция при нагревании приводит к снижению содержания арабинозных звеньев в макромолекулах полисахарида по сравнению с образцами, выделенными при комнатной температуре. Очевидно, в процессе нагрева происходит частичное отщепление боковых арабинозных звеньев. Аналогичные данные получены нами ранее [4].

Еще одним интересным источником получения АГ является лиственничная камедь. Камедь лиственницы выделяется в большом количестве на обгорелых стволах и пнях при лесных пожарах. В литературе сведения о точном химическом составе и физико-химических свойствах лиственничной камеди практически отсутствуют. В работе [7] установлено, что она на 96,8% состоит из арабиногалактана, однако вид лиственницы не указан и физико-химические свойства АГ не исследованы.

Нами исследовались образцы камеди лиственницы Гмелина, отобранные с различных деревьев и с разных частей дерева (Улан-Удэ, Бурятия; табл. 2, образцы 12–14). Образцы растворяли в дистиллированной воде, нерастворившиеся механические примеси, составляющие 0,1–4,8% от массы а. с. сырья, отделяли фильтрованием, фильтраты выпаривали досуха. Свойства полученных образцов приведены в таблице 2. Водные растворы камеди имеют слабокислую реакцию, как и АГ, выделенный из древесины различных видов лиственницы. Данные ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также спектрофотометрии и элементного анализа свидетельствуют о том, что камедь представляет собой арабиногалактан с незначительными примесями ДКВ, таннинов и минеральных веществ (табл. 2). Кроме того, исследованные образцы камеди практически не содержат золы. По молекулярно-массовым характеристикам и моносахаридному составу он аналогичен образцам АГ, выделенным из древесины всех исследованных видов лиственницы. Отсутствие поглощения в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах, а также сигналов в области 200–220 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C свидетельствует об отсутствии кислотных карбонильных групп в макромолекулах АГ лиственничной камеди.

Таблица 1. Характеристика водных экстрактов, полученных из древесины различных видов лиственницы

№	Лиственница	Температура экстракции, °С	Сухой остаток, % от массы а.с.д.	Содержание в сухом остатке, %			ММ АГ	Mw / Mn	Gal / Ara
				АГ	Флавоноиды	Таннины			
1	Сибирская (Иркутская обл.)	90	15,91	84,85	7,85	2,96	16820	1,40	11,7
2	Сибирская (Иркутская обл.)	23	14,24	89,12	2,99	1,90	17290	1,30	9,5
3	Сибирская (Иркутская обл.; щепка)	90	11,29	82,11	2,92	5,91	14620	1,50	12,4
4	Гмелина (Бурятия)	90	17,20	90,06	3,59	2,03	14980	1,30	12,0
5	Гмелина (Бурятия)	23	14,56	96,15	1,33	1,94	22700	1,30	9,3
6	Гмелина (п. Амазар)	90	11,15	78,03	1,04	6,93	19000	1,36	...
7	Гмелина (п. Амазар)	23	11,00	77,00	0,90	3,48	19510	1,36	...
8*	Тагаринское л-во	90	13,5	81,48	4,70	2,46	17235	1,47	5,52
9*	Хребтовское л-во, восток	90	21,8	85,32	3,42	1,13	17700	1,34	8,25
10*	Хребтовское л-во, запад	90	9,7	84,54	2,03	1,88	17060	1,48	5,39
11*	Лаушкардинское л-во	90	14,9	85,91	2,39	1,13	18760	1,34	5,24

* Кодинский р-н Красноярского края.

Таблица 2. Свойства лиственничной камеди

Образец	Место отбора пробы	Содержание, %			ММ	Площадь пиков с различной ММ, %	Mw / Mn	Gal / Ara
		ДКВ	Таннины	Зола				
12	Нижнее дупло, 0,2 м от земли	0,17	0,20	отс.	14710	98,36	1,26	15,2
					1020	1,64		
13	Комель, 2 м от земли	0,32	0,42	0,23	15830	97,17	1,24	8,5
					1190	2,83		
14	Ствол, 3–4 м от земли	0,17	0,51	0,55	12980	100	1,38	8,7

Совокупность полученных данных характеризует камедь из лиственницы Гмелина как арабиногалактан высокой степени чистоты.

Список литературы

1. Патент №2475255 (РФ). Способ получения противовирусного водорастворимого полимерного комплекса арбидола / В.А. Бабкин, О.И. Киселев. 2013.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.
3. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. №7. С. 483–501.
4. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С. и др. Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 25–32.
5. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А. и др. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 45–48.
6. Neverova N.A., Levchuk A.A., Ostroukhova L.A. Distribution of Extractive Substances in Wood of the Siberian Larch (*Larix sibirica* Ledeb.) // Russ. J. Bioorg. Chem. 2013. Vol. 39. N7. Pp. 712–719.
7. Терпукова А.Ф., Чочиева М.М., Антоновский С.Д. О термических свойствах арабиногалактана // Химия древесины. 1978. №2. С. 101–106.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

А.В. Ткачев

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика
Лаверентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru*

Традиционные системы медицины применяются на протяжении многих веков и тысячелетий в качестве эффективных средств лечения и профилактики различных заболеваний, поэтому фитопрепараты являются важной частью терапии во всём мире. Однако в настоящее время основу арсенала лекарственных средств составляют синтетические химические вещества. Вместе с тем, в последние 2–3 десятилетия наблюдается устойчивый рост интереса к медицинским препаратам из растительного сырья. Возрождение интереса к фитопрепаратам обусловлено рядом причин, главные из которых заключаются во множестве побочных эффектов синтетических лекарственных средств и отсутствии эффективных лекарств для лечения многих недугов. Увеличение спроса на препараты из растительного сырья закономерно привело к расширению их производства и почти также закономерно – к повсеместному снижению их качества. Результатом интенсивной коммерциализации этой сферы является фальсификация фитопрепаратов, которая в настоящее время приобрела угрожающие масштабы, а национальные фармакопеи, и Фармакопея СССР и Фармакопея РФ в том числе, в части характеристики растительных продуктов были сформулированы без учёта того, какого рода фальсификации возможны в ходе заготовки и переработки растительного сырья. Во многих странах травяной рынок плохо регулируется, и Российской Федерации – не исключение в этом плане. Одна из главных проблем – нехватка нормативно-технической документации, основанной на научно-обоснованных подходах к анализу, идентификации и определению подлинности фитопрепаратов.

В настоящее время решение проблемы стандартизации лекарственных растений и фитопрепаратов во всем мире анализируется в рамках парадигмы, рассматривающей живой организм определённого вида как совокупность ферментных систем, продуцирующих предопределённый набор первичных и вторичных метаболитов, что позволяет найти для каждого вида характерный набор веществ или групп веществ, которые являются химическими маркерами этого организма.

В докладе обсуждается концепция химических маркеров и связанные с этим проблемы химического профилирования растительных объектов с использованием современных хроматографических и спектральных методов исследования.