

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ
ПОЛТАВСЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ УКРАЇНСЬКОГО БОТАНІЧНОГО ТОВАРИСТВА

Матеріали четвертої Міжнародної науково-практичної
інтернет-конференції

Лікарське рослинництво: від досвіду минулого до новітніх технологій

До 100-ліття дослідження ехінацеї в Україні



ПОЛТАВА - 2015

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ
ПОЛТАВСЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ УКРАЇНСЬКОГО БОТАНІЧНОГО ТОВАРИСТВА

Матеріали четвертої Міжнародної науково-практичної
інтернет-конференції

**Лікарське рослинництво: від досвіду
минулого до новітніх технологій**

До 100-ліття дослідження ехінацеї в Україні

Материалы четвертой Международной научно-практической
интернет-конференции

**Лекарственное растениеводство:
от опыта прошлого к современным
технологиям**

К 100-летию изучения эхинацеи в Украине

Proceedings of Forth International Scientific and Practical
Internet Conference

**Medicinal Herbs: from Past Experience
to New Technoligies**

**In honor of the 100th anniversary of the Echinacea research
in Ukraine**

ПОЛТАВА - 2015

УДК: 582.736:58.085:543.429.23:543.544.43

Агабалаева Е.Д.¹, Решетников В.Н.¹, Скаковский Е.Д.², Тычинская Л.Ю.²,
Ламоткин С.А.³

¹Центральный ботанический сад НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА МАСЛА СЕМЯН ПАЖИТНИКА ГОЛУБОГО (*TRIGONELLA CAERULEA* L. (Ser.)) МЕТОДАМИ ЯМР И ГЖХ

Ключевые слова: пажитник голубой, *Trigonella caerulea* L. (Ser.), спектроскопия ядерного магнитного резонанса, газо-жидкостная хроматография, масло, жирные кислоты.

Введение. Одним из направлений поиска новых растительных источников биологически активных соединений является изучение возможности выращивания в Беларуси некоторых видов растений, которые в других странах занимают большие площади и широко используются для пищевых и лекарственных целей. Такой подход обеспечивает надежную сырьевую базу и позволяет рационально сохранить ресурсы многих дикорастущих исчезающих растений

Пажитник голубой (*Trigonella caerulea* L. (Ser.)) – однолетнее пряно-ароматическое растение семейства *Fabaceae*, родиной которого является Средиземноморье [1], был интродуцирован в ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси». Его плоды и соцветия, собранные в начале периода созревания и смолотые в порошок, используются для изготовления приправ уцхо-сунели и чаман [2]. В Швейцарии, Баварии и других альпийских странах его добавляют в хлеб.

В связи с тем, что семена пажитника голубого используются в пищевой промышленности, научный и практический интерес представляет изучение его биохимического состава. В литературе отсутствуют сведения о жирнокислотном составе масла его семян. Ранее нами был изучен состав масла семян пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum* L.), произрастающего в различных регионах [3]. Анализ показал высокую ценность изученного масла, поскольку в его состав входит большое количество ненасыщенных жирных кислот (68,2–82,1%).

Цель настоящего исследования – изучение жирнокислотного состава масла семян пажитника голубого методами ЯМР и ГЖХ.

Объекты и методы исследования. Пажитник голубой был выращен на опытном участке пряно-ароматических и лекарственных растений отдела биохимии и биотехнологии растений ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси» в 2011 г. Масло из размолотых семян экстрагировали кипящим гексаном в аппарате Сокслета в течение 10 часов. Затем гексан упаривали. Выход масла составил 5,2%. Для проведения ГЖХ исследований использовали хроматограф Кристалл 5000.1 с кварцевой капиллярной колонкой длиной 60 м. Предварительно проводили дериватизацию образцов масла для получения метиловых эфиров жирных кислот.

Спектры ЯМР 10%-ного раствора масла в CDCl₃ записывали на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочей частотой 500 и 126 МГц для ядер ¹H и ¹³C, соответственно. Запись проводили при температуре 293К, в качестве внутреннего стандарта в случае ядер ¹H использовали сигнал CHCl₃ (δ=7.27 м.д.), для ядер ¹³C (δ=77.7 м.д.) – сигнал растворителя. Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN – NMR 3.5.

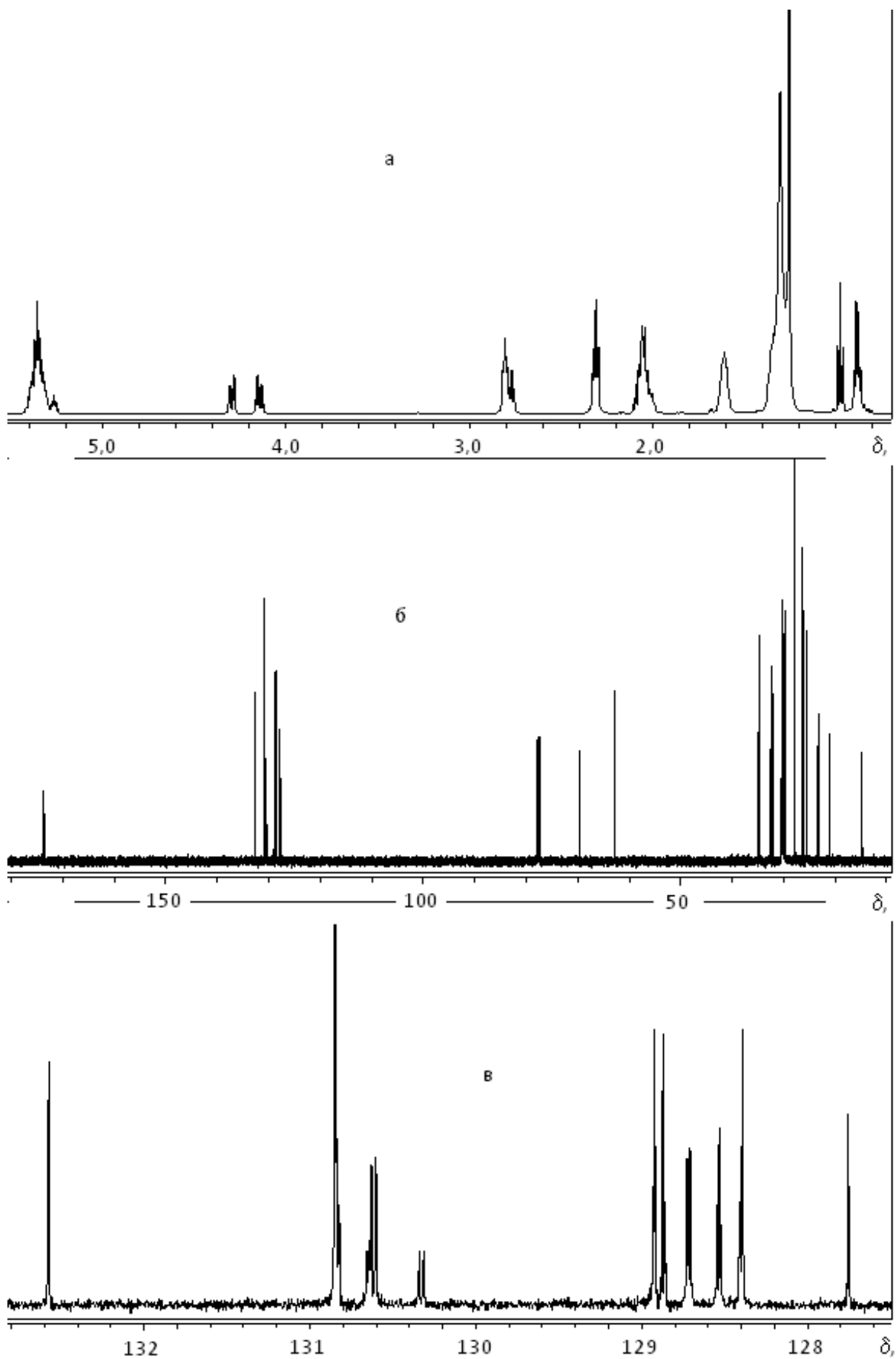


Рис. 1 Спектры ЯМР растворов масла: а – ^1H , б – ^{13}C , в – ^{13}C (область двойных связей)

Результаты и обсуждение. В результате ГЖХ анализа установлено, что масло пажитника голубого имеет следующий жирнокислотный состав (%): каприловая – 0,1; миристиновая – 0,1; пальмитиновая – 13,0; пальмитолеиновая – 0,1; маргаринавая – 0,3; стеариновая – 2,0; олеиновая – 11,0; вакценовая – 0,9; линолевая – 42,3 и α -линоленовая – 23,9. Количество идентифицированных насыщенных жирных кислот составило 15,5%, ненасыщенных – 78,2%, в том числе полиненасыщенных жирных кислот – 66,2%. Не удалось идентифицировать 6,3% кислот. Таким образом, в связи с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот масло семян пажитника голубого может иметь потребительскую ценность. Жирнокислотный состав этого масла подобен маслу пажитника греческого [3].

Дополнительную информацию о масле семян пажитника голубого можно получить из анализа спектров ЯМР. На рисунке 1 представлены спектры ЯМР растворов масла: а – ^1H , б – ^{13}C , в – ^{13}C (область двойных связей). Из рисунка видно, что масло семян пажитника голубого практически полностью состоит из триацилглицеридов. В спектре ^1H (а) наблюдаются типичные мультиплеты протонов глицериновой части: $\delta_{\text{CHO}}=5,25$, $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}=4,28$ и 4,13 м.д., а в спектре ^{13}C (б) соответствующие синглетные линии: $\delta_{\text{CHO}}=69,5$ и $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}=62,7$ м.д. Кроме того, в спектре ^1H обнаружен слабый дублет при 3,70 м.д., указывающий на присутствие sn-1,2-диацилглицеридов (~ 3%) – промежуточных продуктов синтеза триацилглицеридов. Жирнокислотный состав масла семян пажитника голубого, изученный методом ЯМР, хорошо коррелирует с результатами, полученными методом ГЖХ.

С использованием спектра на ядрах ^{13}C (в) можно оценить относительное содержание ненасыщенных кислот, а также их распределение в триацилглицеридах. Так, олефиновые атомы углерода жирных кислот имеют следующие химические сдвиги: олеиновая ($\delta=130,24$; 130,26; 130,55; 130,57 м.д.), линолевая ($\delta=128,47$; 128,48; 128,65; 128,66; 130,50; 130,53; 130,73; 130,74 м.д.) и α -линоленовая ($\delta=127,70$ (с); 128,33; 128,35; 128,80 (с); 128,84(с), 130,73 (с); 132,47 м.д.). Все сигналы, кроме обозначенных буквой (с), являются дублетами и имеют различные химические сдвиги, зависящие от места присоединения кислотных остатков (к концевым или центральной гидроксильным группам молекулы глицерина).

Сравнение интегральных интенсивностей линий в этих дублетах позволяет оценить предпочтительное место присоединения кислотных остатков. Если таковое отсутствует, отношение равно 2:1. Мы оценили отношение содержания ненасыщенных жирных кислот, присоединенных к боковым гидроксильным группам глицерина, к содержанию идентичных кислот, присоединенных к центральной гидроксильной группе глицерина: олеиновая – 1,00; линолевая – 1,00 и α -линоленовая – 2,94. Полученные результаты показывают, что олеиновая и линолевая кислоты занимают предпочтительно центральное положение, а α -линоленовая — боковые.

Выводы. Методами ЯМР и ГЖХ установлено, что масло семян пажитника голубого на 97 % состоит из триацилглицеридов. Идентифицировано 10 жирных кислот, входящих в состав масла, из которых преобладающими являются линолевая и α -линоленовая. Показано, что из ненасыщенных кислот олеиновая и линолевая занимают предпочтительно центральное положение в молекулах триацилглицеридов, а α -линоленовая – боковые.

Библиография

1. Badrzadeh M., Ghafarzadeh-Namazi L. *Trigonella caerulea* (Fabaceae), an aromatic plant from Ardabil province, Iran // *Iranian Journal of Botany*. – 2009. – Vol. 15, № 1. – P. 82-84.
2. Дудченко Л.Г., Козьяков А.С., Кривенко В.В. Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения: Справочник. — Киев: Наукова Думка, 1989. — 304 с.
3. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Молчанова О.А., Каранкевич Е.Г., Ламоткин С.А., Агабалаева Е.Д., Решетников В.Н. Спектроскопия ЯМР в комбинации с газожидкостной хроматографией при анализе жирнокислотного состава масла семян пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum* L.) // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 788-791.

ИЗУЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАБУХАНИЯ В "ПИЩЕВЫХ ВОЛОКНАХ"

Ключевые слова: пищевые волокна, семена, коэффициент набухания

Для лечения больных с определенными проблемами желудочно-кишечного тракта используют группу препаратов, называемых «пищевые волокна». Они представляют собой семена (или их части), содержащие большое количество полисахаридов и способные значительно увеличивать объем при добавлении воды. Чтобы определить эффективность действия этих препаратов, важно знать их коэффициент набухания. Методические аспекты определения этой величины для препаратов, присутствующих на фармацевтическом рынке РФ, до конца не выяснены и представляют определенный интерес для фармации и пищевой промышленности [5].

Для определения коэффициента набухания использовали препараты, наиболее широко представленные в РФ:

"Ирмалакс" ООО "Ирма Интернешнл" (оболочки семян подорожника)

"Фитомуцил" PharmaMed (шелуха семян подорожника блошного, плоды сливы домашней)

"Мукофальк" Др. Фальк ФармаГмбх (порошок оболочки семян подорожника овального)

"Файберлекс" Хербион Пакистан (семена подорожника овального).

В составе изучаемых семян встречаются кислые слизи. Кислотность обусловлена наличием в их составе урсонических кислот [1].

Определение коэффициента набухания проводили согласно Европейской Фармакопее. Коэффициент набухания рассчитывали как отношение конечного объема к начальному. Изучали также увеличение объема препаратов в динамике в течение часа, фиксируя объем каждые 10 минут [3,4].

В целом можно отметить, что все изученные препараты представляют собой измельченные в порошок семена подорожников блошного или овального, а также их части. Много слизи содержат также семена льна, но лекарственных препаратов на их основе, представляющих собой пищевые волокна, на фармацевтическом рынке РФ нет [2].

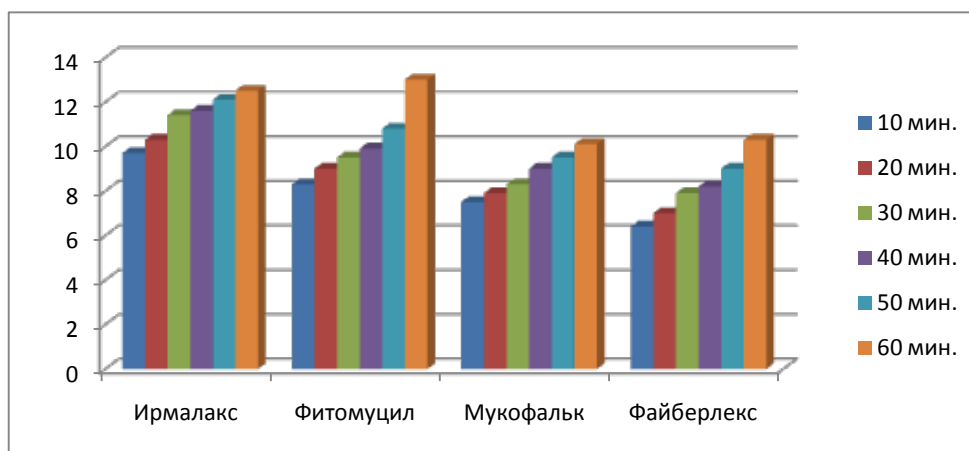


Рис. 1. Динамика изменения объема препаратов

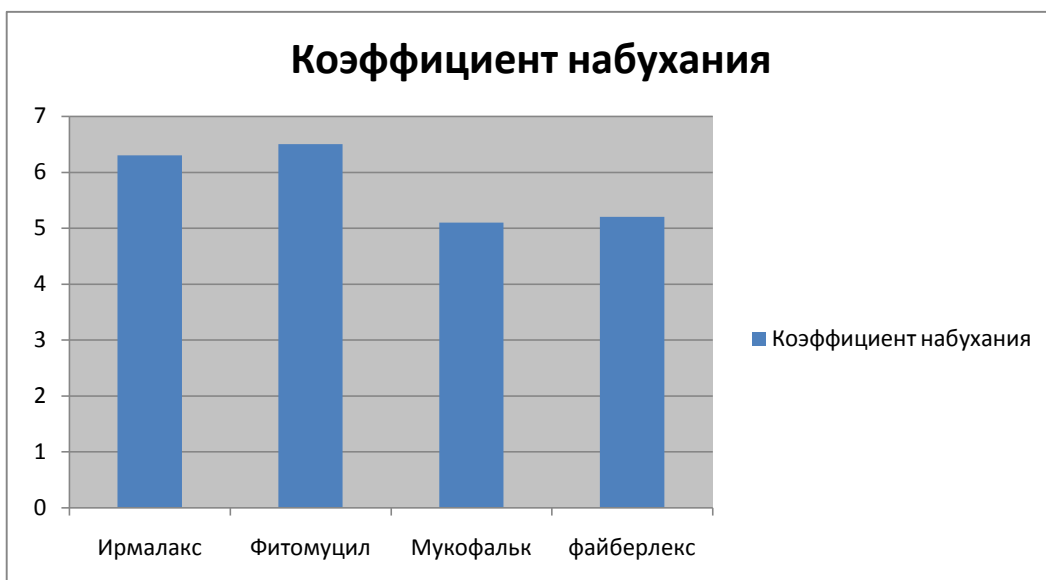


Рис. 2. Коэффициент набухания изучаемых препаратов

Не все производители дают на маркировке корректное название субстанции. Не всегда указываются ботанический вид подорожника и используемая часть семени/семя целиком.

Изучение возрастания объема препаратов в динамике показало, что в течение 1 часа оно составило 2,6...4,7 мл. В наибольшей степени объем возрастал у Фитомуцила. У него же отмечен достоверно наибольший коэффициент набухания.

В ходе проведенной работы определили коэффициенты набухания препаратов: "Ирмалакс", "Фитомуцил", "Мукофальк", "Файберлекс". Наибольшие коэффициенты набухания у препарата "Файберлекс", который вследствие этого является лучшим обволакивающим лекарственным средством из изученного списка.

Библиография

1. Лекарственной растительное сырье. Фармакогнозия. Учебное пособие. Под ред. Г. П. Яковлева и К. Ф. Блиновой - СПб: СпецЛит, 2004
2. Слизеобразующая способность новых сортов *Linum usitatissimum* Меженная Н.А., Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф. и др. /Сборник трудов II научно-практической конференции «Молодые ученые и фармация XXI века – ВИЛАР – 2014
3. British Pharmacopoeia. /European Commission, 2009. vol.4
4. European Pharmacopoeia – 2012
5. http://on-line-wellness.com/view_post.php?id=97