

Монография «Физиологически активные вещества растительного сырья» является информационно-обучающим дополнением к базовым дисциплинам «Технология переработки лекарственного растительного сырья», «Пищевые биологически активные добавки», «Экспертиза напитков», «Пищевая химия», «Химия и технология пищевых производств», «Товароведение и экспертиза плодов и овощей», «Товароведение и экспертиза вкусовых товаров», «Товароведение и экспертиза кондитерских товаров» и предназначено для студентов всех форм обучения специальностей «Биотехнология» и «Технология бродильных производств и виноделие», «Товароведение и экспертиза товаров», «Машины и аппараты пищевых производств».



Элмурод Мирзаолимов

Физиологически активные вещества растительного сырья



Мирзаолимов Элмурод Исмоилович, 1989 года рождения, и.о. доцент, доктор философии по биологическим наукам (PhD) кафедрой физиологии Наманганского государственного университета. Автор более 33 методических работ.



Элмурод Мирзаолимов

Физиологически активные вещества растительного сырья

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

Элмурод Мирзаолимов

**Физиологически активные
вещества растительного
сырья**

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing RU

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L publishing group

120 High Road, East Finchley, London, N2 9ED, United Kingdom

Str. Armeneasca 28/1, office 1, Chisinau MD-2012, Republic of Moldova,
Europe

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-6-16422-7

Copyright © Элмурод Мирзаолимов

Copyright © 2023 Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L
publishing group

FOR AUTHOR USE ONLY

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

МИРЗОЛИМОВ ЭЛМУРОД ИСМОИЛОВИЧ

**ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Наманган – 2023 г.

УДК: 539.1.047

Физиологически активные вещества растительного сырья.
Мирзаолимов Э.И., 2023. Изд-во. LAP Lambert Academic Publishing

Рецензенты: Доктор философии по биологическим наукам
М.М.Мирзаолимов
Доктор биологических наук
А.Э.Зайнабидинов

Глава

Монография «Физиологически активные вещества растительного сырья» является информационно-обучающим дополнением к базовым дисциплинам «Технология переработки лекарственного растительного сырья», «Пищевые биологически активные добавки», «Экспертиза напитков», «Пищевая химия», «Химия и технология пищевых производств», «Товароведение и экспертиза плодов и овощей», «Товароведение и экспертиза вкусовых товаров», «Товароведение и экспертиза кондитерских товаров» и предназначено для студентов всех форм обучения специальностей «Биотехнология» и «Технология бродильных производств и виноделие», «Товароведение и экспертиза товаров», «Машины и аппараты пищевых производств».

От автора

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав растений, как и других объектов, принято делить на две группы веществ: минеральные и органические; последние, в свою очередь, подразделяют на вещества первичного и вторичного синтеза.

Физиологически активными являются преимущественно вещества вторичного синтеза, а также липиды, углеводы и все витамины. Поскольку в используемых частях растения всегда содержится целый комплекс ФАВ, то из их числа выделяют так называемые действующие и сопутствующие вещества. Под действующим веществом подразумевают преобладающее ФАВ, а все остальные, содержащиеся в растении наряду с ним, относят к сопутствующим; многие из сопутствующих веществ при этом выполняют функции синергистов, усиливающих свойства действующих веществ.

С технологической точки зрения, все вещества, входящие в состав сырья, применяемого в производстве напитков и БАД, по их растворимости в водно-спиртовых растворах можно разделить на растворимые и нерастворимые. К первым относят эфирные масла, горечи, дубильные вещества и пигменты (каротиноиды, хлорофилл), растворимые углеводы, органические кислоты, некоторые минеральные вещества, ко вторым – целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин и др. В производстве напитков основное значение имеет именно первая группа веществ, прежде всего, фенольные соединения и эфирные масла, наиболее многочисленные и широко представленные в растительном сырье (таблица 1).

В вопросе формирования физиологической ценности рациона растительное сырьё занимает особое положение. Напитки на растительной основе рассматриваются диетологами как одна из оптимальных форм продуктов, используемых для удовлетворения потребности организма человека в ФАВ.

К тому же, для потребителя до сих пор более предпочтительным остаётся использование в производстве напитков натурального сырья, изначально богатого ФАВ.

ГЛАВА 1. УГЛЕВОДЫ

В растительном сырье присутствуют две большие группы углеводов: простые сахара (моно- и дисахариды) и высокомолекулярные углеводы, или полисахариды, как растворимые – крахмал, камеди, слизи, так и нерастворимые – пищевые волокна (пектины, гемицеллюлозы и клетчатка).

Основными *сахарами* растительного сырья являются глюкоза, фруктоза и сахароза. В зависимости от вида растения, суммарное содержание названных углеводов в сырье может составлять от 1 % до 20 %, при содержании сахарозы на уровне 0,1...1,0 %. Качественный состав и соотношение простых сахаров влияют на формирование своеобразного сладкого вкуса растительного сырья. Наряду с сахарами, свой вклад в формирование вкуса вносят полиолы, условно относимые к группе углеводов, например, сорбит (в плодах рябины обыкновенной его содержание составляет 9,0...10,4 %).

В таблице 1 представлены физиологически активные вещества различного растительного сырья.

Таблица 1 – Действующие вещества растительного сырья, используемого в производстве напитков и БАД

Растение	Действующие вещества/ сопутствующие вещества
1	2
Углеводы	
Листья подорожника	Слизи/фенольные соединения, органические кислоты
Листья мать-и-мачехи	Слизи/дубильные вещества
Корни алтея	Слизи/эфирное масло
Витамины	
Плоды шиповника	Витамин С/флавоноиды, органические кислоты
Ягоды и листья смородины	Витамин С/флавоноиды, катехины, органические

черной	ские кислоты
Плоды рябины красно-плодной	Каротиноиды/органические кислоты, витамин С, дубильные вещества
Листья крапивы	Витамин С/органические кислоты, флавоноиды
Фенольные соединения	
Плоды боярышника кроваво-красного	Флавоны и флавонолы/органические кислоты

Продолжение таблицы 1

1	2
Плоды черемухи обыкновенной	Дубильные вещества/флавоноиды, фенолокислоты
Плоды калины	Дубильные вещества, антоцианы, флавоноиды/органические кислоты
Плоды аронии черноплодной	Флавоны и флавонолы/дубильные вещества, витамин С, органические кислоты
Ягоды черники	Конденсированные дубильные вещества/ органические и фенолокислоты
Ягоды и листья брусники	Антоцианы, лейкоантоцианы, катехины, фенолокислоты/органические кислоты; в листьях – свободные гидрохиноны, арбутин, фенолокислоты
Трава зверобоя продырявленного	Флавоноиды/дубильные вещества, эфирное масло
Трава пустырника	Флавоноиды, иридоиды/дубильные вещества, фенолокислоты, эфирное масло, алкалоиды, витамин С
Трава донника	Кумарины и оксикумарины/производные пурина (аллантиин и алантовая кислота), холин, слизи, эфирное масло

Трава горца птичьего	Флавоноиды, дубильные вещества/сапонины, эфирное масло, витамин С
Листья бадана	Дубильные вещества/гликозиды (арбутин и бергенин), гидрохинон, фенолокислоты, флавоноиды
Листья малины	Дубильные вещества, флавоноиды, кумарины и фенолокислоты/органические кислоты, витамин С, каротиноиды
Корневища и корни родиолы розовой	Фенолоспирты и их гликозиды, фенолокислоты/дубильные вещества, эфирное масло
Цветки календулы лекарственной	Флавоноиды/каротиноиды, эфирные масла, горечи (календен), органические кислоты
Кора дуба обыкновенного	Конденсированные дубильные вещества/ флавоноиды
Чага	Флавоноиды, фенолокислоты/органические кислоты, тритерпены, алкалоиды

Продолжение таблицы 1

1	2
<i>Эфирные масла</i>	
Шишкоягоды можжевельника	Эфирное масло/органические кислоты
Плоды кориандра	Эфирное масло/фенольные соединения, органические кислоты
Ягоды лимонника китайского	Эфирное масло/фенольные соединения, витамин С, органические кислоты
Почки березы	Эфирное масло, смолы/дубильные вещества
Почки сосны	Эфирное масло, смолы/дубильные вещества, горечи (пиницикрин), витамины С и К, каротиноиды, фитонциды, алкалоиды

Листья мяты перечной	Эфирное масло/дубильные вещества
Листья шалфея	Эфирное масло/дубильные вещества, органические кислоты
Трава и листья полыни горькой	Эфирное масло/горечи (абсинтин), флавоноиды
Орехи кедровые	Эфирное масло/дубильные вещества
Трава тысячелистника обыкновенного	Эфирное масло (хамазулен)/фенольные вещества, горечи (ахиллеин), витамин С
Трава душицы	Эфирное масло / фенольные вещества, витамин С, фитонциды
Трава чабреца	Эфирное масло/фенолокислоты, флавоноиды, дубильные вещества
Трава и плоды укропа	Эфирное масло/витамин С, каротиноиды, флавоноиды, фенолокислоты
Корневища и корни валерианы лекарственной	Эфирное масло/флавоноиды, сапонины, дубильные вещества, органические кислоты
Корневища аира болотного	Эфирное масло/дубильные вещества, витамин С, горький гликозид акорин
Корневища и корни девясила высокого	Эфирное масло/полисахарид инулин, токоферолы
Корневища и корни дягиля лекарственного	Эфирное масло, кумарины/дубильные вещества, органические кислоты
Корневища и корни пиона уклоняющегося	Эфирное масло/дубильные вещества и оксибензойные кислоты
Корневища имбиря	Эфирное масло/смолы

Продолжение таблицы 1

1	2
Цветки ромашки аптечной	Эфирное масло/фенольные вещества, смолы, кумарины

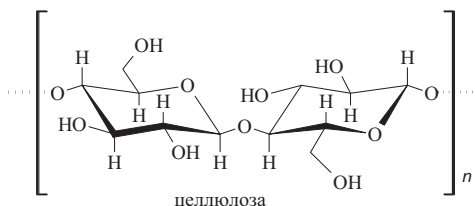
Цветки липы	Эфирное масло/фенольные вещества, каротиноиды, витамин С
Цветки пижмы	Эфирное масло/фенольные вещества, органические кислоты
Бутоны гвоздики	Эфирное масло/дубильные вещества, слизи
Кора коричневого дерева	Эфирное масло/дубильные и смолистые вещества, фенолокислоты
<i>Гликозиды</i>	
Трава хвоща полевого	Сапонины/дубильные вещества, смолы, флавоноиды
Корни женьшеня	Сапонины/витамины, эфирное масло
Корни солодки	Сапонины/флавоноиды и другие фенольные вещества
Корни одуванчика	Сапонины, горькие гликозиды/смолистые и фенольные вещества
<i>Органические кислоты</i>	
Ягоды клюквы	Кислоты шикимовая, хинная, fumarовая, лимонная, яблочная/фенольные соединения
<i>Стерины (изопреноиды)</i>	
Корневища и корни левзеи сафлоровидной	Экдистероиды: экдистерон, инокостерон, интегристерон/дубильные вещества, флавоноиды, органические кислоты, эфирное масло

Сахара и полиолы достаточно легко переходят в водно-спиртовые экстракты, но наиболее значительно их содержание в соках из сочных плодов и ягод.

Полисахариды составляют основную часть сухого веса растений. Крахмал является энергетическим запасом; другие полисахариды выполняют ске-

летные функции, обеспечивая жесткость растительных клеток, прежде всего – целлюлоза:

1



Полисахариды – природные полимеры моносахаридов, соединенные гликозидными связями в линейные или разветвленные цепи. В зависимости от того, сколько типов (один или несколько) моносахаридных единиц входит в состав молекулы полисахарида, различают гомо- и гетерополисахариды. В качестве примера гомополисахаридов можно назвать маннаны, инулин, амилозу, амилопектин. Маннаны часто встречаются в коже орехов; инулин, являющийся резервным полисахаридом растений, в качестве мономера содержит фуранозу, что встречается достаточно редко. К гетерополисахаридам относятся пектиновые вещества, камеди и слизи – эти вещества представляют наибольший интерес для применения в пищевой и медицинской промышленности.

Пектиновые вещества входят в состав клеток и неклеточных образований. Различают растворимые пектины и нерастворимые – протопектин; в процессе роста, созревания и хранения растительного сырья соотношение этих компонентов меняется, что сопровождается изменением консистенции растительных тканей. В дикорастущих плодах и ягодах содержится от 0,2 % до 1,8 % пектиновых веществ, в травянистом сырье содержание пектиновых веществ ниже.

Характерное свойство пектиновых веществ, используемое в пищевой и медицинской промышленности, – способность давать студни в присутствии сахаров и кислот. В чистом виде – это аморфные порошки с оттенками от бе-

лого до желтого, коричневого или серого цвета, почти без запаха, но растворимые в холодной воде, при нагревании образующие коллоидные растворы.

Пектины являются энтеросорбентами, способствующими выведению из организма высокотоксичных веществ, особенно тяжелых металлов. При купажировании ЛВИ пектины вызывают образование мути и осадков, удаляемых при фильтрации напитков.

Камеди – это полисахариды, выделяющиеся в виде вязких растворов и образующие стеклообразную массу при повреждении коры многих растений. Первоначально мягкие и вязкие на воздухе натеки постепенно твердеют, превращаясь в аморфную массу; примером камеди может служить так называемый вишневый клей, выступающий в трещинах коры вишневых и черешневых деревьев.

С химической точки зрения, камеди представляют собой сложные комплексы нейтральных и кислых гетерополисахаридов, кислотность которых обусловлена наличием уроновых кислот. Это бесцветные или окрашенные вещества, обычно без вкуса, редко сладкие или горьковатые, не растворимые в спиртах и других органических растворителях, но частично или полностью растворимые в воде с образованием клейких коллоидных растворов. Многие камеди представляют практическую ценность. Благодаря высокой эмульгирующей и обволакивающей способности камеди широко используются в фармацевтической практике и различных отраслях пищевой промышленности, в том числе в ликеро-водочном производстве для стабилизации эмульсионных ликеров.

Слизи, подобно камедям, представляют собой сложные смеси кислых и нейтральных гетерополисахаридов. От камедей они отличаются происхождением, локализацией, некоторыми физико-химическими свойствами. Так, слизи в противоположность камедям образуются в растениях в процессе естественного развития, без внешнего раздражения (повреждения). Слизии лучше растворяются в воде. Камеди и слизи являются продуктами метаболизма клеток, у которых функция образования и сек-

реции полисахаридов – компонентов камедей и слизей – стала преобладающей. Секретируемые клеткой полисахариды могут откладываться на внутренней поверхности клеточной оболочки, их отложение приводит к постепенному отеснению протопласта клетки к центру и уменьшению его объема. В конце концов, полость клетки заполняется полисахаридами (слизью) и протопласт отмирает. Таково происхождение слизьсодержащих клеток, например, в корне алтея лекарственного. В случае камедей секретируемые клеткой полисахариды проникают через клеточную оболочку и выделяются наружу. Внешне это проявляется как камеденстечение.

Большой группой слизей являются глюкоманнаны, найденные в различных видах ароидных и лилейных, в семенах ирисовых, в клубнях орхидных растений. Источником менее сложных по строению слизей являются лен посевной, подорожник, некоторые крестоцветные. В медицине слизи используются для маскировки и снижения раздражающего действия некоторых лекарственных препаратов.

Клетчатка и гемицеллюлозы – самые распространенные в растениях полисахариды, из них построены стенки растительных клеток. Наиболее высокое содержание этих соединений характерно для косточковых плодов и ягод, представляющих собой сборную костянку (малина и т.п.), некоторых плодов сем. Розоцветных (шиповник, черемуха и т.п.). В травянистых растениях, как и в косточковых плодах, наряду с целлюлозой, в состав клеточных стенок в значительных количествах входит *лигнин* – полимер, ферментативно образующийся из ароматических спиртов по мере развития растения и одревеснения его тканей. Лигнин играет роль инкрустирующего вещества, связывающего волокна клетчатки и гемицеллюлоз.

В организме человека физиологическая роль клетчатки, гемицеллюлоз и лигнина сводится к сорбции токсинов различного происхождения и стимуляции процессов пищеварения.

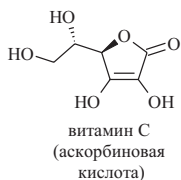
ГЛАВА 2. ВИТАМИНЫ

Витамины (от лат. *vita* – жизнь) представляют собой низкомолекулярные биорегуляторы, необходимые для нормальной жизнедеятельности. Большинство из них поступают в организм человека с пищей в виде витаминов как таковых или их предшественников – провитаминов.

В настоящее время известно около 30 витаминов, из них около 20 поступают в организм с растительной и животной пищей. Растительное сырье является ценным источником витаминов для человека, его использование исключает опасность передозировки и возникновения побочного действия, неизбежное при длительном и неконтролируемом потреблении синтетических витаминных препаратов.

В растениях синтезируются все витамины, исключая витамин В₁₂. В дикорастущих видах наиболее распространены такие витамины, как аскорбиновая кислота (витамин С) и Р-активные флавоноиды (витамин Р), но в определенных количествах присутствуют и многие витамины группы В, а также витамины Е и К. Витамины А и D встречаются в растительном сырье только в качестве провитаминов: в форме каротиноидов и стеринов.

Аскорбиновая кислота, или γ -лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (витамин С), синтезируется из глюкозы в ходе глюкуронового пути. Фермент L-гулонолактоноксидаза, ответственный за получение аскорбиновой кислоты, у приматов отсутствует, поэтому аскорбиновая кислота обязательно должна поступать с пищей. Аскорбиновая кислота участвует в самых разных реакциях: требуется для нормального состояния костей, соединительной ткани и кровеносных сосудов, для заживления рубцов. Есть и другие реакции, требующие присутствия витамина С как кофактора, например улучшение усвоения железа, катаболизм тирозина и синтез адреналина из тирозина.



Считается, что витамин С связан с процессом стероидогенеза, потому что он в больших количествах содержится в коре надпочечников.

Потребность в витамине С составляет от 60 до 100 мг в сутки. Недостаточность приводит к цинге, характеризующейся мышечной слабостью, кровоточивостью десен, остеопорозом, ломкостью костей, анемией и др.

Недостаточность витамина С развивается на фоне либо недостаточного потребления его организмом, либо при повышенной потребности в этом витамине.

Восстановленная форма витамина С – L-аскорбиновая кислота – очень распространена в растительном сырье как в запасующих органах, так и в вегетативной части растений. Многие виды дикорастущих и культурных растений (в свежем виде) при регулярном поступлении с рационом позволяют восполнить физиологическую потребность человека в этом витамине.

Отдельные виды растений существенно различаются по способности к синтезу и накоплению аскорбиновой кислоты: ягоды сем. Брусничных содержат 10...20 мг/100 г витамина С, ягоды барбариса, калины, боярышника и аронии – от 30 до 100 мг/100 г, плоды рябины обыкновенной и облепихи – до 200 мг/100 г, ягоды черной смородины и лимонника – до 400...500 мг/100 г. При этом для всех видов характерно более высокое содержание аскорбиновой кислоты в состоянии неполной физиологической зрелости плодов и ягод. Безусловным лидером по содержанию витамина С является шиповник – в его

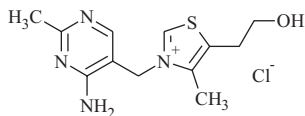
плодах (свежих) может накапливаться 4,5 % аскорбиновой кислоты (суммарно в восстановленной и окисленной форме).

Достаточно много аскорбиновой кислоты накапливается в траве зверобоя (более 100 мг/100 г), хвое (80...300 мг/100 г), листьях чёрной смородины (300...470 мг/100 г), околоплодниках грецких орехов (около 200 мг/100 г), листьях брусники (до 200 мг/100 г), траве укропа (до 330 мг/100 г), листьях душицы (до 500 мг/100 г) и крапивы (до 600 мг/100 г), траве горца птичьего (до 700 мг/100 г); прекрасным источником витамина С являются почки и молодые листья берёзы – до 2,8 %.

Восстановительная функция витамина С наиболее полно проявляется в присутствии веществ полифенольной природы (в частности, флавоноидов и антоцианов), что особенно характерно для плодово-ягодного сырья и корневищ (в аире – до 150 мг/100 г).

Флавоноиды, в том числе рутин, как основной представитель витамина Р, подробно будут рассмотрены в п. 7 данного раздела.

Тиамин (витамин В₁) образуется из замещенного пиримидина и тиазола, которые связываются между собой метиленовым мостиком. В форме тиаминпирофосфата витамин В₁ является коферментом, катализирующим в организме человека процессы углеводного обмена, обеспечения энергией и ряд других ферментативных реакций. В мозге и печени тиамин очень быстро превращается в активную форму с помощью фермента тиаминдифосфотрансферазы.

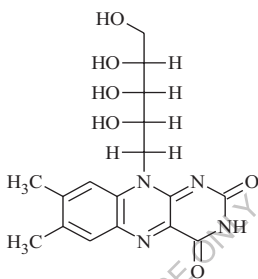


тиамина хлорид (витамин В₁)

Суточная потребность в тиамине составляет от 1,5 до 3 мг, недостаток тиамина приводит к неспособности клетки генерировать энергию в достаточных количествах. Самыми ранними симптомами дефицита тиамина являются потеря аппетита, тошнота, депрессия, периферическая невропатия и общая

слабость. Хроническая недостаточность тиамина ведет к таким более тяжелым неврологическим симптомам, как потеря координации глаз и помутнение сознания.

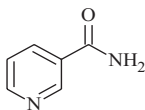
Рибофлавин (витамин В₂) является предшественником коферментов флавиномононуклеотида и флавинаденидинуклеотида, отвечающих за окислительно-восстановительные процессы, в том числе за обмен жиров и обеспечение организма энергией. Важен для восприятия цветов в процессе зрения.



рибофлавин (витамин В₂)

Нормальная суточная потребность в рибофлавине составляет 2,5...3,0 мг. Недостаточность рибофлавина редко наблюдается у жителей большинства европейских стран, т.к. он содержится в необходимых количествах в хлебе, яйцах, молоке, мясе и т.д. Симптомы, связанные с недостаточностью рибофлавина, включают глоссит, себорею, ангулярный стоматит и фотофобию. На свету рибофлавин разрушается.

Ниацинамид (никотиновая кислота, никотинамид, ниацин), известный как витамин РР, или В₃, участвует в обмене углеводов и обеспечении организма энергией. Важен для нервной и мышечной систем, кожных покровов и желудочно-кишечного тракта.



ниацинамид (витамин В₃)

Суточная потребность в витамине В₃ составляет от 15 до 30 мг. Недостаточное потребление ниацина (как и триптофана) ведет к глосситу, дерматиту, потере веса, диарее, депрессии и деменции. Такие симптомы, как депрессия, дерматит и диарея объединяют под заболеванием, которое называется пеллагра.

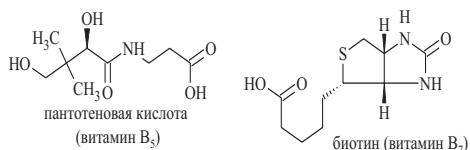
Никотиновая кислота при назначении фармакологических доз (2...4 г/день) понижает уровень холестерина в крови, это используется для лечения гиперхолестеремии. Также никотиновая кислота ускоряет расход гликогена, что ведет к возрастанию уровня глюкозы в крови, поэтому терапия никотиновой кислотой не рекомендуется диабетикам и больным подагрой.

Пантотеновая кислота (витамин В₅) синтезируется из аланина и пантотеновой кислоты и необходима для синтеза коэнзима А (КоА) и компонента ацилпереносящего белка, который используется для синтеза жирных кислот и образования гормонов. Потребность в данном витамине составляет 10...15 мг в сутки. Недостаточность пантотеновой кислоты наблюдается очень редко, т.к. она широко распространена в пищевых продуктах.

Пиридоксаль, пиридоксамин и пиридоксин, различающиеся функциональной группой в четвертом положении, в общем известны как витамин В₆. Все три компонента превращаются в биологически активную форму витамина В₆ – пиридоксальфосфат. Это превращение катализируется пиридоксалькиназой. Пиридоксальфосфат как кофактор используется в реакциях трансминирования аминокислот, а также в гликогенолизе как кофактор гликогенфосфорилазы. Участвует в обмене белка, аминокислот и серы, необходим для процессов кроветворения, нервной деятельности, состояния эпителиальной и костной ткани.

Суточная потребность в витамине В₆ составляет 2...3 мг. Недостаточность витамина В₆ бывает редко и обычно ассоциируется с недостаточностью других витаминов из группы В, проявляясь в нарушении обмена аминокислот, в частности, триптофана. Недостаточность в этом витамине может воз-

никнуть при применении изониазида (используется для лечения туберкулеза) и пенициллинамина (используется для лечения ревматоидного артрита).



Биотин (витамин H, или B₇) – это органическая кислота, которая в организме человека функционирует как кофермент в многочисленных реакциях карбоксилирования, участвует в углеводно-жировом обмене, является синергистом витаминов B₂, B₆, A, PP.

Биотин содержится во многих продуктах, а также синтезируется нормальной микрофлорой кишечника, поэтому его недостаточность наблюдается очень редко, но может возникать при применении лекарств, влияющих на микрофлору, а также при чрезмерном потреблении сырых яиц (в яйцах содержится белок авидин, препятствующий абсорбции биотина). Потребность в этом витамине составляет 30...100 мкг в сутки.

Фолиевая кислота (витамин B₉, или B₁₂) состоит из 3-х частей: птеридинового кольца, *para*-аминобензойной и глутаминовой кислот. Этот витамин играет важную роль в метаболизме нуклеиновых кислот и белков, необходим для процессов кроветворения, деления клеток, роста и развития всех органов и тканей.

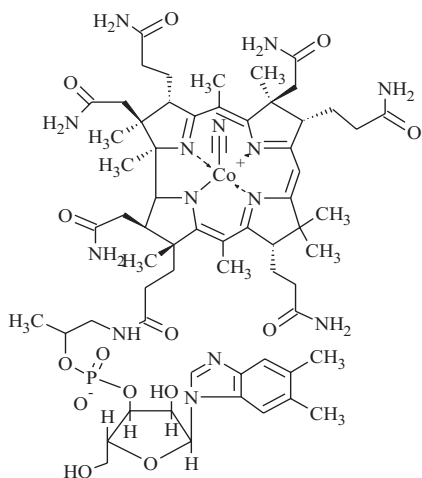


Потребность в фолиевой кислоте составляет 0,18...0,2 мг в сутки. В клетках этот витамин превращается в тетрагидрофолиевую кислоту с помощью фермента дигидрофолатредуктазы. Недостаточность фолиевой кислоты из-за широкого распространения в продуктах встречается редко и связана в первую очередь с нарушением синтеза ДНК. Главными причинами недостаточности является нарушения абсорбции, метаболизма витамина или его повышенной потребности, например во время беременности потребность в витамине возрастает. При недостатке фолиевой кислоты начинается нарушение образования форменных элементов крови, возникает злокачественная анемия, снижается сопротивляемость заболеваниям.

Кобаламин (витамин В₁₂) состоит из тетрапиррольного кольца и иона кобальта в центре. Витамин В₁₂ синтезируется исключительно микроорганизмами, связанный с белком в виде метилкобаламина или 5-деоксиаденозилкобаламина. Витамин может освобождаться от белка, и тогда он становится активным. Этот процесс осуществляется в желудке под действием желудочного сока или трипсина при потреблении мяса.

Витамин В₁₂ необходим для кроветворения и нормального развития нервных волокон, потребность в нем составляет 1,5...5,0 мкг в сутки.

Печень может накапливать витамин В₁₂, поэтому его недостаточность встречается очень редко. При дефиците витамина В₁₂ развивается пернициозная анемия, являющаяся результатом того, что страдает синтез пуриновых и пиримидиновых оснований, а следовательно, и синтез ДНК.



витамин В₁₂

Растительное сырьё, за исключением орехоплодных, зерновых и зернобобовых культур, не отличается очень значительными количествами витаминов группы В. При среднем содержании тиамина в плодово-ягодном и травянистом сырье на уровне 0,01...0,03 мг/100 г, только рябину обыкновенную, лимонник, барбарис и шиповник можно считать относительно эффективными источниками этого витамина (от 0,05 до 0,01 мг/100 г). Более значительно содержание тиамина в корнях и корневищах (до 0,16 мг/100 г и более).

Несколько более высоко содержание в дикорастущих рибофлавина, ниацина и фолиевой кислоты – в среднем, 0,05...0,12, 0,08...0,25 и 0,20...0,03 мг/ 100 г соответственно. Максимум витамина В₂ отмечен в ягодах ежевики (до 2,3 мг/ 100 г), плодах шиповника (0,33...0,88 мг/100 г), черники (до 1,8 мг/100 г) и ягодах клюквы (до 0,31 мг/100 г); по содержанию витамина РР лидерами являются ягоды черники (до 2 мг/100 г), плоды облепихи (0,2...0,6 мг/100 г) и шиповника (0,6 мг/100 г).

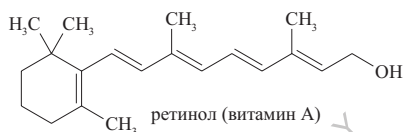
Фолиевая кислота присутствует в сырье преимущественно в связанном состоянии, высвобождаясь под действием ферментов. Наиболее богаты этим витамином плоды облепихи (0,79 мг/100 г), рябины обыкновенной (от 0,20 до 0,55 мг/100 г) и боярышника (до 0,4 мг/100 г). Согласно проведенным наблюдениям, в солнечное лето фолиевой кислоты в растительном сырье накапливается в два-три раза больше, чем в прохладное и дождливое.

Пантотеновая кислота наиболее присуща зелени и корневой части растений. Так, например, в траве укропа накапливается около 0,25 мг/100 г витамина В₅. В плодах, например в яблоках, ее содержание составляет около 0,03 мг/100 г; в грецких орехах – на уровне 0,9 мг/100 г.

Сумма трёх форм витамина В₆ в отдельных видах дикорастущего сырья варьирует в пределах от 0,1 до 3,9 мг/100 г, в культивируемых плодах и ягодах – на уровне 0,1...0,2 мг/100 г. Во многих видах травы и листьев этот витамин накапливается в пределах от 0,10 до 0,25 мг/100 г.

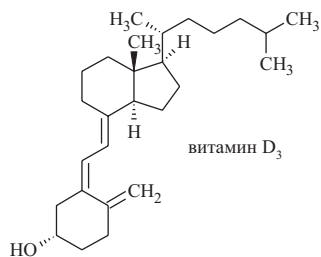
Витамин А представлен тремя биологически активными формами: ретинолом, ретиналем (ретинальдегид) и ретиноевой кислотой. В растениях ви-

тамин А не встречается, но многие виды растительного сырья содержат предшественников этого витамина – каротины. При попадании β-каротинов в просвет кишечника происходит его расщепление каротиндиоксигеназой и образование ретиналя. Ретиналь потом восстанавливается до ретинола с помощью ретинальдегидредуктазы. Ретинол этерифицируется пальмитиновой кислотой и вступает в кровь в составе хиломикронов. Потом остатки хиломикронов потребляются печенью, где и происходит накопление витамина А. Транспорт витамина А из печени к другим органам и тканям осуществляется в связанной форме ретинола с апоретинол-связывающим белком.



Известно три типа каротинов (α-, β-, γ-каротины), различающихся как по химическому строению, так и по проявляемой активности. Наиболее высокой А-витаминной активностью обладает β-каротин, содержащий два β-иононовых кольца, при его расщеплении образуется две молекулы витамина А. При гидролизе α- и γ-каротинов образуется лишь по одной молекуле витамина А, так как у этих каротинов только по одному β-иононовому кольцу.

Высоким содержанием каротиноидов характеризуются плоды шиповника (от 2,6 до 4,2 мг/100 г), боярышника (от 2 до 14 мг/100 г), облепихи и рябины обыкновенной (до 18...20 мг/100 г), средним – ягоды чёрной смородины и черники (до 0,7...1,6 мг/100 г) и некоторые другие виды плодов и ягод. Хорошим источником каротиноидов являются также зелёные части растений – трава горца птичьего (содержание до 39 мг/100 г), листья шалфея (до 18 мг/100 г) и крапивы (до 50 мг/100 г), цветки и соцветия многих растений. Значительное содержание каротиноидов отмечается в цветках календулы – до 3 %.



На сегодняшний день известно около 500 каротиноидов, примерно 60 из них рассматриваются как предварительные стадии синтеза витамина А, а около 110 считаются даже более эффективными, чем сам витамин. На долю β-каротина, в зависимости от вида растительного сырья, приходится от 10 % до 80 % от суммы всех каротиноидов.

Витамину А мы обязаны своим зрением. Ретинол также участвует в синтезе определенных гликопротеинов и мукополисахаридов, необходимых для регуляции роста и секреции слизи, поддерживает в активном состоянии иммунную систему.

Витамин А запасается в печени, и поэтому его недостаточность (при потребности 0,8...1,5 мг в сутки) возникает достаточно редко. Ранним симптомом недостаточности витамина А является куриная слепота. Потом возникают фолликулярный гиперкератиноз, повышенная чувствительность к инфекциям, рак и железодефицитная анемия. Длительная недостаточность витамина А ведет к ксерофтальмии (кератинизация роговицы). Повышенная восприимчивость к раку связана с тем, что β-каротин является мощным антиоксидантом.

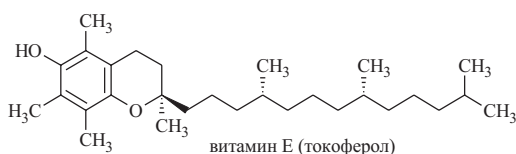
Витамин D является стероидным гормоном, регулирующим экспрессию определенных генов; суточная потребность в этом витамине составляет 2,5...5,0 мкг. Активной формой является 1,2,5-дигидроксикальцийтриол, главная функция которого – регулирование гомеостаза кальция и фосфора, рост и развитие костной ткани.

Основными симптомами дефицита витамина D являются рахит у детей и остеомалация (размягчение костей) у взрослых.

В растениях присутствует провитаминная форма этого соединения, входящая в липофильную часть сырья в виде стероидов (фитостерины метиленициклоартенол, кампестерин, ситостерин, стигмас-терин, превращающиеся в организме млекопитающих в витамины группы D под действием ультрафи-

олетовых лучей с длиной волны 280...310 нм), содержание которых обычно не превышает 0,1...0,2 мкг/100 г.

Витамин Е по химической природе представляет собой группу восьми близкородственных соединений – токоферолов и токотриенолов. Наибольшая Е-витаминная активность присуща α -токоферолу. Витамин Е абсорбируется из кишечника и накапливается в клеточных мембранах, жировых депо и циркулирующих липопротеинах. Основное место хранения витамина Е в организме человека – жировая ткань.

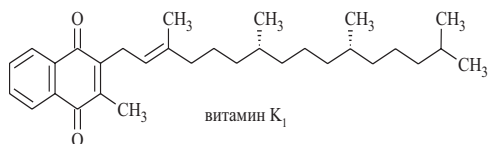


Суточная потребность в витамине Е составляет 10...20 мг. Витамин Е является мощным антиоксидантом, связывает свободные радикалы и молекулярный кислород, предотвращая от окисления жирные кислоты мембран, снижая физическое и эмоциональное напряжение. α -Токоферол может связывать два пероксидных свободных радикала и потом, взаимодействуя с глюкуроновой кислотой, выводиться из организма в составе желчи. Главными симптомами недостаточности витамина Е является увеличение хрупкости эритроцитов, мышечная слабость и бесплодие.

Токоферолы синтезируются только растениями. Богаты ими облепиха (до 18 мг/100 г), шиповник, боярышник, рябина обыкновенная. В значительных количествах токоферолы накапливаются в липофильной составляющей листьев (бадан – около 0,5 мг/100 г), корней и корневищ (девясил – до 32 мг/100 г).

Витамин К известен в трех формах: К₁ – филлохинон – в зеленых овощах, К₂ – мультиprenилменахинон – в составе кишечной микрофлоры и К₃ –

в синтетическом менадионе. Главная функция витамина К заключается в поддержании нормального уровня протеинов, необходимых для свертывания крови и обмена веществ в костной ткани. Эти белки синтезируются печенью в неактивном состоянии. Превращение неактивных форм в активные свертывающие факторы требует посттрансляционной модификации остатков глутаминовой кислоты.



Витамин К всасывается в кишечнике только в присутствии желчных солей, потребность в витамине составляет 60...80 мкг в сутки. Частично витамин К синтезируется микрофлорой кишечника, поэтому все лекарства, действующие на микрофлору, могут привести к его недостаточности. Основным симптомом проявления недостаточности витамина К является геморрагический синдром.

Витамином К₁ богаты зелёные листья крапивы (до 0,2 %), хвоя, трава горца, плоды рябины и шиповника, ягоды черники и чёрной смородины и многие другие виды растительного сырья.

Существует еще ряд соединений, относимых зарубежными исследователями к витаминам, а российской медициной – к провитаминам или кофакторам. Это соединения:

- аденин (витамин В₄);
- холин (витамин В₈);
- *para*-аминобензойная кислота (витамин В₁₀);
- карнитин (витамин В₁₁);
- оротовая кислота (витамин В₁₃);
- ксантроптерин (витамин В₁₄);
- пангамовая кислота (витамин В₁₅);

- инозит (витамин В₁₆);
- амигдалин (витамин В₁₇);
- липоевая кислота;
- метилметионинсульфоний (витамин U).

Многие из них в свое время были включены в группу витаминов, но по причине отсутствия неопровержимых доказательств воздействия витаминного характера временно выведены из этой группы. Почти все из приведенных соединений достаточно часто встречаются в растительном сырье, некоторые (например амигдалин) синтезируются только растениями.

В таблице 2 приведены растения, употребление которых в пищу способно восполнить дефицит тех или иных витаминов в организме человека.

Таблица 2 – Фитокоррекция гиповитаминозов

Витамин	АУП*	ВДУП**	Растения для компенсации гиповитаминоза
1	2	3	4
Витамин С, мг/сут.	70,0	700,0	Шиповник, черная смородина, родина, облепиха, хвоя сосны и ели, крапива и др.
Витамин Р, мг/сут.	85,0	120,0	Черника, арония черноплодная, калина и т.д.
Витамин В ₁ , мг/сут.	1,7	5,1	Зерновые и зернобобовые культуры, черника, ежевика, шиповник
Витамин В ₂ , мг/сут.	2,0	6,0	Зерновые и зернобобовые культуры, шпинат, морковь и др.
Витамин В ₃ , мг/сут.	20,0	60,0	Зерновые культуры, листовые овощи, черника, облепиха, шиповник
Витамин В ₅ , мг/сут.	5,0	15,0	Орехи, пряная зелень и корни
Витамин В ₆ ,	2,0	6,0	Зерновые культуры, овощи

мг/сут.			
Витамин В ₇ , мкг/сут.	50,0	150,0	Зернобобовые культуры

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Витамин В _с , мг/сут	0,4	0,6	Крапива, одуванчик, подорожник, лиственные и корнеплодные овощи
Витамин А, мг/сут	1,0	3,0	—
Каротиноиды, мг/сут: β-каротин ликопин лютеин зеаксантин	5,0 5,0 5,0 1,0	10,0 10,0 10,0 3,0	Облепиха, рябина, шиповник и дру- гие виды растительного сырья оран- жево-красного и зеленого цвета
Витамин D, мкг/сут	5,0	15,0	Грибы, некоторые высшие растения
Стерины	—	—	Орехи, масличные культуры, пше- нца, кукуруза и др.
Витамин Е, мг/сут	15,0	100,0	Орехи, масличные культуры, пше- нца, кукуруза, шиповник, рябина обыкновенная и др.
Витамин К, мкг/сут	120,0	360,0	Крапива, хвоя, клюква, голубика, пастушья сумка, конский каштан и т.д.
*АУП – адекватный уровень потребления;			
**ВДУП – верхний допустимый уровень потребления			

Аскорбиновая кислота, флавоноиды и практически все витамины группы В хорошо растворимы в воде и водно-спиртовых растворах, вследствие чего хорошо переходят в настои и экстракты, используемые в производстве бальзамов. Из жирорастворимых витаминов только токоферолы имеют очень высокую растворимость в этаноле; каротиноиды, витамины группы К и стеринны имеют ограниченную растворимость в этиловом спирте и его водных растворах с концентрацией 40...70 % об. При этом витамины неустойчивы к действию многих факторов: света, кислорода, воздуха и нагреванию. Так, каротиноиды и аскорбиновая кислота окисляются на свету и воздухе; окисление витамина С ускоряется в присутствии железа и меди. Витамины группы В несколько более устойчивы к действию названных факторов, эта устойчивость повышается в кислой среде (чему благоприятствует кислотность плодово-ягодных соков).

В технологии производства безалкогольных напитков, имеющих функциональное назначение, в целях сохранения витаминной ценности полуфабрикатов их подкисляют пищевыми кислотами (чаще всего – лимонной), хранят без доступа воздуха (вакуум) и прямых солнечных лучей, используют сразу либо получают сухие экстракты с применением щадящих методов воздействия на сырье, как это делают, например, на «Арт Лайф» (г. Томск).

ГЛАВА 3. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Органические кислоты относятся к обязательным компонентам химического состава растительного сырья. Они содержатся во всех тканях и органах растений: для запасующих органов – плодов, корневищ и др. – характерно преобладание свободных органических кислот, в вегетативных органах – траве, почках, листьях – они встречаются, как правило, в виде кислых солей.

В обмене веществ растительной клетки кислотам принадлежит исключительно важная роль: будучи в основном продуктами превращения сахаров, они участвуют в синтезе аминокислот, алкалоидов и многих других соединений. Ряд растений обладает способностью к синтезу и накоплению органических кислот и может служить сырьем для их промышленного получения.

Содержание органических кислот в дикорастущих плодах и ягодах варьирует в достаточно широких пределах – от 0,6 % до 6,0 %; наиболее высокая кислотность характерна для лимонника, барбариса, клюквы, облепихи, калины.

Перечень органических кислот, входящих в состав растительного сырья, достаточно широк, при этом наиболее распространёнными являются уксусная кислота, участвующая в обмене веществ всех без исключения растений в виде ацетил-*КоА*, а также яблочная, лимонная, щавелевая и янтарная кислоты, относящиеся к первичным продуктам фотосинтеза и принимающие участие в метаболизме растительной клетки.

Яблочная кислота ($\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$) является наиболее лабильной, она участвует в процессах фотосинтеза, подвергаясь быстрым изменениям и являясь промежуточным продуктом при биосинтезе многих соединений. Эта кислота известна в трёх стереоизомерных формах, но в растениях встречается только L-изомер.

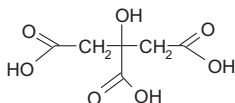
Яблочная кислота является преобладающей в яблоках (0,4...0,7 г/100 г продукта), большинстве видов косточковых; ею богаты красноплодная рябина, садовая земляника (1,2 г/100 г), клюква и крыжовник (1,0 г/100 г), малина

(1,4 г/100 г) и облепиха (2,0 г/100 г), зеленые ягоды винограда (0,7...1,5 г/100 г), достаточно высокое содержание отмечается в сливе (3,5 % от а.с.в.) и ягодах барбариса (до 6 % от а.с.в.), выявлено присутствие яблочной кислоты в составе кислот айвы (0,5 г/100 г) и персиков (0,2 г/100 г), плодов цитрусовых, шиповника, ягод лимонника и черники, цветков календулы.

В виде *малатов* яблочная кислота накапливается в листьях мать-и-мачехи, чёрной смородины и подорожника (в последнем 0,2...0,5 %), траве хвоща и других видах сырья; особенно значительно в листьях сем. Толстянковых. Свободная кислота и её соли входят и в состав сопутствующих веществ ФАВ большинства видов сырья, заготавливаемого корневищами и корнями.

На примере винограда показано, что растения, произрастающие в северных районах, накапливают большие количества яблочной кислоты, чем те же культуры, выращиваемые южнее. Данный факт находит объяснение в том, что при более высоких среднесуточных температурах яблочная кислота в плодах и зелёной массе растений расходуется на окисление быстрее винной, вследствие чего её доля в составе кислот снижается.

Лимонная кислота и её соли цитраты:



Встречаются в растительном сырье не менее часто. Ими наиболее богаты плоды цитрусовых (лимон – 5,5...5,7 г/100 г), из которых преимущественно лимонную кислоту выделяли в промышленных масштабах до 1922 г.; гранаты, ягоды смородины (2,0...10,0 г/100 г), лимонника, малины, клюквы (1,1...3,0 г/100 г), в меньшем количестве лимонная кислота содержится в ягодах крыжовника (0,3 г/100 г) и земляники (0,1 г/100 г), айве (0,3 г/100 г), персиках (0,1...0,2 г/100 г) и яблоках (0,1 г/100 г), плодах шиповника, красно-

плодной рябины и боярышника; из травянистого сырья лимонная кислота идентифицирована в листьях черники, чёрной смородины, чистотела, подорожника (1,2...1,5 %) и некоторых других.

Щавелевая кислота (HOOC–COOH) является одним из побочных продуктов жизнедеятельности растительной клетки, поэтому химически наименее активна и накапливается в растительном сырье в основном в виде кальциевой соли (*оксалаты* – кристаллы различной, специфичной для вида растения, формы; этот признак используется при идентификации лекарственно-технического сырья), накапливаясь преимущественно в сочном травянистом сырье: листьях щавеля (оксалата кальция 0,56...0,93 г/100 г) и ревеня (2,37 г/100 г), траве хвоща, сочных чешуях луковичных растений, коре деревьев и т.п. Плодово-ягодная продукция щавелевой кислотой не богата (до 0,01...0,02 г/100 г), незначительные количества обнаружены в ягодах лимонника (0,06 г/100 г) и ягодах сем. Брусничных.

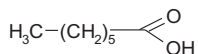
Физиологически значимое содержание *янтарной кислоты* (HOOC–CH₂–CH₂–COOH) является характерным для ягод крыжовника, лимонника, красной смородины, черники и куманики, черешков ревеня. В достаточно высоких количествах (0,01...0,02 г/100 г) эта кислота и её соли *сукцинаты* содержатся в незрелых плодах и ягодах, например, вишне, черешне, сливе, яблоках, винограде. В числе других видов сырья, в кислотном комплексе которых выделены свободная янтарная кислота и её соли, можно отметить ягоды боярышника, корневища и корни родиолы, листья подорожника (0,2...0,5 %), горькой полыни, беладонны, мака, кукурузы.

Реже в растительном сырье встречается *винная кислота* (COOH–CH(OH)–CH(OH)–COOH, D-изомер): в ягодах (зелёные – 0,8...1,3 г/100 г, вызревшие – от 0,2 до 1,0 г/100 г), стеблях и листьях винограда (до 3,7 % на сухую массу), красноплодной рябине, плодах боярышника, сливы и граната; ягодах малины, крыжовника, смородины, лимонника и брусники. В винограде наряду с D-кислотой содержатся пировиноградная кислота (следы) и неактивный DL-изомер винной кислоты – виноградная кислота. Кроме названных

видов сырья, винная кислота входит в состав кислот листьев брусники, мать-и-мачехи, подорожника и т.д.

От содержания и состава органических кислот зависит не только вкус растительного сырья, но в какой-то степени и его ароматические свойства, что определяется наличием в летучей фракции свободных муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, каприловой и валериановой кислот и их эфиров. Названные кислоты обуславливают специфические оттенки аромата лекарственно-технического сырья, преимущественно растений-эфироносков, все они обладают резким, острым запахом. Так, *муравьиная кислота* (НСООН) входит в состав органических кислот яблок, толокнянки, калины, шишкоягод можжевельника, ягод малины (1,76 мг/100 г), стеблей и листьев крапивы, травы тысячелистника и многих других видов сырья; в свободном состоянии она чаще встречается в зелёных листьях, считается, что она относится к промежуточным продуктам фотосинтеза. *Уксусная кислота* (СН₃-СООН) как в свободном состоянии, так и в составе сложных эфиров со спиртами, участвует в формировании вкусоароматических характеристик тех же калины и можжевельника, ягод брусники (следы), листьев мяты перечной, травы полыни и лесной земляники, тысячелистника, корневищ и корней валерианы, девясила и дягиля и т.д. Наличие *валериановой* и/или *изовалериановой кислот* ((СН₃)₂СН-СН₂-СООН) установлено для листьев мяты и лавра благородного, травы иссопа, полыни и тысячелистника, лесной земляники, плодов калины, персиков и плодов какао, корневищ и корней валерианы и дягиля. В химический состав валерианы, кроме уже упомянутых органических кислот, входит *масляная* (СН₃-СН₂-СН₂-СООН); масляная кислота входит также в состав цветков ромашки аптечной.

Каприловая кислота обуславливает аромат персиков:



Пропионовая кислота ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$) из всего многообразия растительного сырья найдена только в цветочных корзинках тысячелистника. Как видно из вышесказанного, для многих видов растительного сырья – источников эфирных масел – является характерным присутствие сразу всех летучих кислот.

Сложные эфиры органических кислот обуславливают характерный аромат растительного сырья: октилацетат – апельсина, метилбутират – абрикоса, изоамиловый эфир изовалериановой кислоты – яблок, себацинацетат – шишкоягод можжевельника обыкновенного, эфир борнеола с валериановой кислотой – корневищ и корней валерианы лекарственной и т.д.

Некоторые из органических кислот встречаются в заготавливаемом сырье значительно реже, в ряде случаев представляя определённый интерес как идентификационный признак. К таким кислотам следует отнести *ангеликовую* – корневища и корни дягиля; *аконитовую* ($\text{COOH-CH=C(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$) – трава хвоща, дельфиниума, горичвета и тысячелистника; *малоновую* ($\text{COOH-CH}_2\text{-COOH}$) – лист подорожника, сок клёна, ткани растений сем. Бобовых; *фумаровую* (COOH-CH=CH-COOH), считающуюся генетически связанной с янтарной и яблочной кислотами и из числа высших растений выявленную только в составе растений сем. Макоцветных, в ягодах барбариса, клюквы и эрики сизой, плодах айвы; *сорбиновую* ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$), несомненно связанную со спиртом, сорбитом и обнаруженную в ягодах красноплодной рябины, брусничных; *DL-молочную* ($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) – листья малины и агавы, ягоды черники и куманики; *глиоксальевую* (CHO-COOH) – зелёные листья и невызревшие ягоды винограда, ягоды клюквы, плоды кизила и т.д.

Особо необходимо сказать о кетокислотах, являющихся связующим звеном в обмене углеводов и белков и обладающих высокой физиологической активностью. Для растений является не характерным накопление кетокислот в значительных количествах, суммарное содержание *пировиноградной* ($\text{CH}_3\text{-CO-OOH}$), *α -кетоглутаровой* ($\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-COOH}$), *щавеле-*

воуксусной ($\text{COOH-CH}_2\text{-CO-COOH}$) и щавелевоянтарной ($\text{COOH-CH}_2\text{-CH(COOH)-CO-COOH}$) кислот обычно не превышает нескольких мг на 100 г сырья. Максимальное содержание кетокислот обнаружено в листьях и ягодах брусники (0,13 мг/100 г пировиноградной; 0,22 мг/100 г α -кетоглутаровой; 0,025 мг/100 г щавелевоуксусной), листьях земляники (0,87 мг/100 г пировиноградной; 28,4 мг/100 г α -кетоглутаровой; 0,65 мг/100 г щавелевоуксусной) и листьях мяты (0,11 мг/100 г пировиноградной и 1,9 мг/100 г кетоглутаровой).

Кислоты ряда циклогексана – *хинная* (кофе, плоды айвы, ирги, сливы и персиков, ягоды актинидии, клюквы и черники, листья брусники и т.д.) и *шикимовая*, обнаруженная в плодах аниса звездчатого и ягодах клюквы, не только являются специфичными, но и их принято выделять в отдельную подгруппу ФАВ, как играющие особо важную роль в биосинтезе ароматических аминокислот (шикимовая – предшественник фенилаланина и тирозина), коричных кислот и некоторых других веществ.

Кислоты участвуют в формировании индивидуального вкуса отдельных видов растительного сырья. Каждая кислота имеет свой специфический вкус и порог ощущения: у яблочной и лимонной кислот вкус чистый, невяжущий; для винной кислоты характерен кислый вяжущий вкус; у янтарной кислоты вкус неприятный и т.д. Интенсивность кислого вкуса сырья определяется составом и количественным соотношением индивидуальных кислот, соотношением свободных и связанных кислот, составом сопутствующих веществ (сахара маскируют кислый вкус, дубильные вещества усиливают и делают вяжущим).

Для объективной оценки вкуса растительного сырья принят так называемый сахарокислотный коэффициент, расчет которого основан на соотношении кислот и сахаров (с учетом сладости последних):

$$K_{СК} = \frac{C_{с\alpha} \cdot 100 + C_{фр} \cdot 200 + C_{сах} \cdot 145}{C_{к}},$$

где $C_{с\alpha}$ – содержание глюкозы, %;

$C_{фр}$ – содержание фруктозы, %;

$C_{сах}$ – содержание сахарозы, %;

C_k – содержание кислоты, %.

Кислотность выражают в процентах на доминирующую кислоту.

Физиологически органические кислоты благоприятно влияют на процессы пищеварения, снижая рН среды и способствуя созданию определенного состава микрофлоры, тормозя процессы гниения в желудочно-кишечном тракте. Кислоты фенольной природы обладают бактерицидным действием. Усвояемые органические кислоты принимают участие и в формировании энергетической ценности продуктов питания и напитков с их участием: яблочная кислота – 2,4 ккал/г, лимонная – 2,5 ккал/г, молочная – 3,6 ккал/г и т.д. Винная кислота организмом человека не усваивается.

Некоторые органические кислоты участвуют в механизмах обменных процессов, отвечающих за контроль массы тела (например, гидроксимионная кислота, ингибирующая цитрат лиазу в ферментной системе синтеза жирных кислот) – на этом свойстве базируется разработка БАД из лекарственно-технического растительного сырья, действие которых основано на угнетении синтеза жирных кислот из углеводов *de novo*. Янтарная кислота способствует улучшению энергетического обеспечения клеток головного мозга, миокарда, печени, почек; оказывает антиоксидантное и антигипоксическое действие (механизм действия связан с увеличением синтеза АТФ, торможением гликолиза и активацией аэробных процессов в клетках, усилением глюконеогенеза). Кроме того, янтарная кислота способствует стабилизации клеточных мембран, что предотвращает потерю ферментов и обеспечивает функционирование механизмов дезинтоксикации в клетках. На фоне флавоноидов и сапонинов (солодки, например) янтарная кислота проявляет противовоспалительное, дезинтоксикационное и спазмолитическое действие.

С гигиенических и токсикологических позиций отмечается способность органических кислот влиять на минеральный обмен. Так, щавелевая кислота интенсивно связывает кальций, а лимонная – напротив, способствует его

усвоению организмом человека. Названные свойства органических кислот необходимо учитывать при составлении рецептур продуктов питания и напитков с ориентацией последних на определенные категории потребителей.

На основании обобщённых данных, полученных с помощью эпидемиологических методов, органические кислоты введены в перечень обязательных компонентов оптимального рациона питания. Адекватный уровень потребления суммы органических кислот (англиковой, винной, гликолевой, глиоксальной, лимонной, изолимонной, яблочной, фумаровой, коричной и *паракумаровой*) для современного человека, жизнедеятельность которого характеризуется пониженными энергозатратами (на уровне 2300 ккал в сутки), составляет 500 мг/сут; верхний допустимый уровень потребления – 1500 мг/сут. Особо оговаривается адекватный уровень потребления валериановой кислоты – 2 мг/сут – и янтарной кислоты – 200 мг/сут (верхние допустимые уровни потребления 5 мг и 500 мг соответственно).

Основное пищевое применение находят лимонная, винная и молочная кислоты, преимущественно в производстве кондитерских изделий, безалкогольных напитков, консервов и пищевых концентратов. Свободные органические кислоты и их соли находят и медицинское применение: уксусная кислота широко применяется в производстве фармацевтической продукции (многие препараты являются более растворимыми, а соответственно, и более усвояемыми в виде ацетатов); янтарная кислота находит самостоятельное применение в качестве фармпрепарата; соли яблочной кислоты (например, яблочнокислое железо) используются в лечении малокровия; натриевая соль лимонной кислоты находит применение в качестве консерванта при переливании крови, лимоннокислая медь иногда используется в лечении заболеваний глаз; отходы производства виноградных вин – кислый виннокислый калий, «винный камень» (кремортар) – находят применение в медицине и пищевой промышленности для получения кристаллической винной кислоты.

ГЛАВА 4. АЛКАЛОИДЫ

Название «алкалоид» происходит из двух слов: арабского *algali* – щелочь и греческого *eidos* – подобный. Алкалоидами называют обширную группу азотсодержащих соединений основного характера, обладающих выраженной физиологической активностью.

В растениях алкалоиды присутствуют в виде солей органических кислот: лимонной, щавелевой, яблочной и др. Значительно реже алкалоиды встречаются в виде оснований, растворенных в жирных или эфирных маслах, а также в виде солей минеральных кислот.

Многие алкалоиды в индивидуальном виде кристаллические или аморфные вещества, бесцветные или окрашенные, горького вкуса, без запаха. Некоторые алкалоиды, например никотин, в форме основания представляют собой довольно летучие жидкости с неприятным запахом. Алкалоиды практически не растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Исключение составляют лишь некоторые алкалоиды (например, кофеин, эфедрин, эргомерин, которые хорошо растворимы в воде).

Содержание алкалоидов в растениях, как правило, невелико – от следов до сотых и десятых долей процента (например, почки березы – до 0,1 %). Уже при содержании алкалоидов на уровне от 1 % до 3 % растения относят к высокоалкалоидным. Только единичные виды растений, как например хинное дерево и барбарис, содержат от 10 до 20 % алкалоидов.

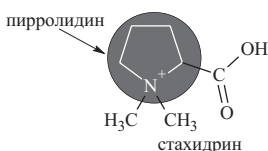
По подсчетам специалистов, число выделенных из растений алкалоидов с установленной структурой в настоящее время составляет около 10 тысяч. У одного ботанического вида растения, как правило, содержится несколько типов алкалоидов. Примерами алкалоидов в пищевом и лекарственно-техническом растительном сырье могут служить берберин барбариса, каламин аира, ахиллин и бетоницин тысячелистника, аллантоин донника, никотин, эквизетин и 3-метоксипиридин хвоща, стахидрин и леонурин пустырника, валерин, хатинин и актинидин валерианы и т.д.

Классифицируют алкалоиды по пути их синтеза в растениях и характеру входящих в их состав гетероциклов. По виду предшественника, из которого они были синтезированы растением, алкалоиды делят на три группы:

- истинные алкалоиды – гетероциклические соединения, в цикле которых содержится атом азота. Образуются из биогенных аминов, синтезированных путем декарбоксилирования из протеиногенных аминокислот;
- протоалкалоиды – также содержат азотсодержащие гетероциклы, но представляют собой, как правило, растительные амины;
- псевдоалкалоиды – соединения, включающие стероидные, терпеновые и другие циклы.

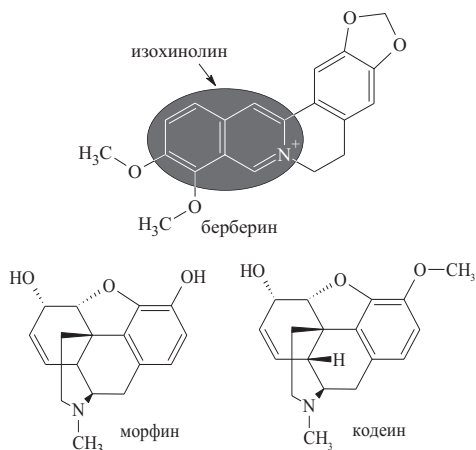
По характеру гетероциклов алкалоиды подразделяют на производные пирролидина и пиперидина, производные пиридина, хинолина, изохинолина, индола, имидазола, пурина, а также алкалоиды дитерпеновой структуры, стероидные алкалоиды и гликоалкалоиды, ациклические и пептидные алкалоиды, алкалоиды, содержащие серу, и, наконец, производные мочевины. По своему химическому строению алкалоиды могут иметь как относительно простую, так и довольно сложную структуру.

Стахидрин пустырника является производным пирролидина. Этот алкалоид ускоряет свертываемость крови.



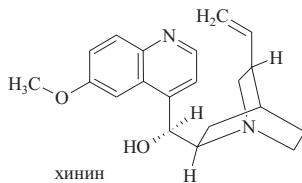
Берберин – один из наиболее распространенных алкалоидов – четвертичная аммонийная соль, производное изохинолина. Берберин обладает желчегонным действием. *Морфин* и *кодеин* – изохинолиновые алкалоиды мака снотворного *Papaver somniferum* L., – воздействуя на опиатные рецепторы центральной нервной системы, нарушают

прохождение болевого импульса и тем самым ослабляют боль. Однако их применение способно вызвать развитие наркотической зависимости.



Хинин, представляющий группу алкалоидов, свойственных определенным видам хинного дерева (*Cinchona*), токсичен по отношению ко многим бактериям и оказывает разностороннее действие на организм человека: угнетает центральную нервную систему и терморегулирующие центры, понижая температуру при лихорадочных состояниях; понижает возбудимость сердечной мышцы; возбуждает мускулатуру матки и усиливает ее сокращение; уменьшает селезенку.

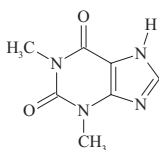
Характерное свойство хинина – противомаларийное действие. Рацематы и синтетические энантиомеры хинина обладают таким же действием.



Хинин входит в состав тоника (от английского *tonic* – тонизирующий). Этот горько-кислый газированный напиток часто используется для развлечения.

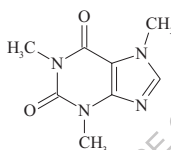
ния спиртных напитков (особенно джина), приготовления коктейлей. В спиртных напитках допускается не более 300 мг/кг хинина.

Важнейшими алкалоидами пуринового ряда являются *кофеин*, теобромин и *теофиллин*. Природными источниками алкалоидов пуринового ряда являются листья чая (кофеин, теофиллин), зерна кофе (кофеин, теофиллин), бобы какао (*теобромин*). Алкалоиды пуринового ряда оказывают сильное стимулирующее действие на центральную нервную систему человека, повышают умственную и физическую работоспособность, усиливают сердечную деятельность. Наиболее выраженное действие оказывает кофеин, за ним следуют теофиллин и теобромин.



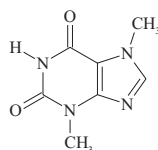
кофеин

(1,3,7-триметилксантин)



теофиллин

(1,3-диметилксантин)



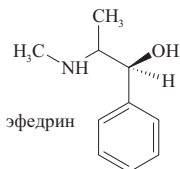
теобромин

(3,7-диметилксантин)

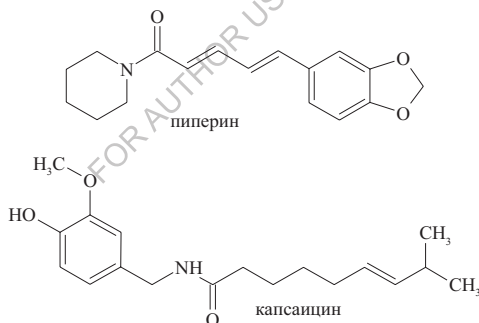
Влияние кофеина зависит от дозы и типа нервной системы. В небольших дозах он способствует ускорению процесса мышления и делает его более четким, вносит ясность в ход мыслей, снижает сонливость, усталость и придает способность выполнять интеллектуально сложные задачи. Он уменьшает время реакции, повышает моторную активность и закрепляет условные рефлексы. Высокие дозы вызывают повышенную возбудимость, спутанность мыслей, бессонницу, головную боль, тремор. Теофиллин в больших дозах может вызвать даже судороги. Эти алкалоиды ингибируют всасывание натрия, хлора и воды в почечных канальцах и несколько повышают диурез.

Примерами протоалкалоидов являются фенилалкиламиновый алкалоид *эфедрин* – основное действующее начало травы эфедры хвощевой (*Ephedra distachya* L.) – и бензиламины перца. Эфедрин обладает сосудорасширяющим

действием и применяется при бронхиальной астме и других аллергических заболеваниях, он способен усиливать сократительную деятельность скелетных мышц и повышать физическую работоспособность.



К группе бензиламинов относятся *капсаицин*, определяющий жгучий вкус мексиканского, испанского и других видов острого перца, и *пиперин* – действующее начало белого и черного перца. Пиперин и *пиплартин* подавляют пролиферацию* раковых клеток; черный перец успешно применяется для лечения кашля и как кардиозащитное средство.



Большинство алкалоидов, как правило, в малых дозах возбуждают ЦНС, в больших – угнетают.

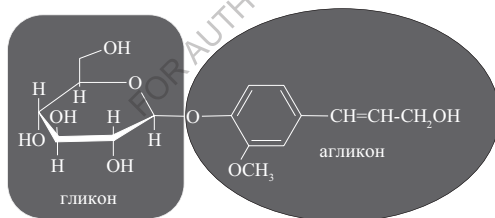
1. Жеребцов, Н.А. Биохимия: учебник для вузов / Н.А. Жеребцов, Т.Н. Попова, В.Г. Артюхов. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2002. – 696 с.

* Проллиферация клеток (от лат. *proles* – отпрыск, потомство и *fero* – несу) – разрастание ткани организма путём новообразования и размножения клеток (образования новых клеток).

ГЛАВА 5. ГЛИКОЗИДЫ

Гликозиды – широко распространенные в растительном мире соединения, в форме которых в растениях находятся большинство физиологически активных веществ. Молекулы гликозидов состоят из сахарной (гликон) и несахарной (агликон) частей, связанных через атомы углерода, кислорода, серы или азота. Ниже приведена структура кониферина – гликозида простейшего фенола, встречающегося в растениях очень часто, но не нашедшего пока серьезного применения.

Гликозиды отличаются между собой как структурой агликона, так и строением сахарной цепи. Гликозиды расщепляются на сахара и соответствующие агликоны под действием ферментов, кислот, а в некоторых случаях даже при кипячении с водой. Индивидуальные гликозиды представляют собой аморфные или кристаллические, бесцветные или окрашенные вещества, растворимые в воде и спиртах.



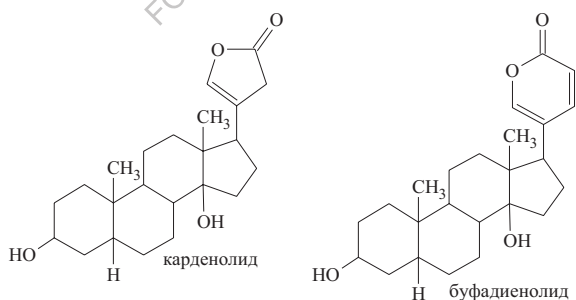
строение гликозида кониферина

Предложена классификация гликозидов, содержащихся в лекарственных растениях, в зависимости от химической природы агликона:

– сердечные гликозиды, агликоном которых являются производные циклопентанопергидрофенантрена, содержащие в качестве важнейших заместителей пяти- и шестичленные лактонные кольца. Примерами могут служить гликозиды лекарственного растения наперстянки карденолид и буфадиенолид;

- сапонины, агликоном которых служат соединения стероидной и тритерпеновой природы;
- антрагликозиды, содержащие в качестве агликона производные антрацена различной степени окисленности;
- флавоновые и кумариновые гликозиды;
- горькие гликозиды, или иридоиды;
- сладкие гликозиды;
- цианогенные гликозиды, агликонами которых являются соединения, содержащие синильную кислоту в связанном состоянии;
- тиогликозиды, или глюкозинолаты, образующие при гидролизе нитрилы и изотиоцианаты.

Сердечные гликозиды оказывают сильное и специфическое воздействие на сердечную мышцу, увеличивая силу ее сокращений. Единственным источником этих соединений являются лекарственные растения. Растения, содержащие сердечные гликозиды, ввиду их специфического действия, в пищевой промышленности и ликероводочном производстве не применяются.



Сапонины – растительные вещества, водные растворы которых обладают рядом характерных свойств: гемолитической активностью, токсичностью для холоднокровных животных, способностью при взбалтывании образовывать стойкую, долго не оседающую пену. Углеводная часть сапонинов пред-

ставлена одной, реже двумя простыми или разветвленными цепями, в составе которых может содержаться до 10 моносахаридных остатков. Неуглеводная часть (агликон) называется сапогенином.

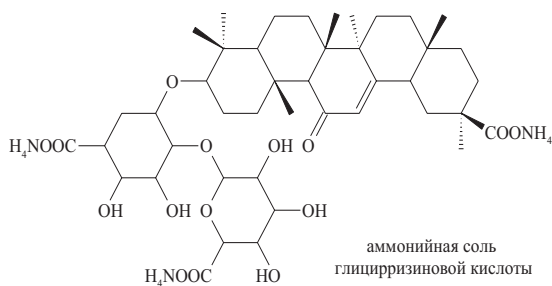
По структуре сапогенинов сапонины разделяются на две подгруппы, значительно отличающиеся друг от друга по свойствам: стероидную и тритерпеновую. *Стероидные сапонины* обладают детергентными*¹¹ свойствами, дают комплекс с холестерином мембран, вызывая тем самым гемолиз эритроцитов. Эта группа соединений достаточно широко распространена в природе. *Тритерпеновые сапонины* обычно являются производными циклоартана, даммарана, α - и β -амирина и других соединений. К производным даммарана относятся, в частности, сапонины женьшеня гинзенозиды – возбудители ЦНС, синергисты кофеина и антагонисты алкоголя. К производным β -амирина – сапонины одуванчика, солодкового корня (глицеризиновая кислота) и травы хвоща полевого (эквизотонин).

В растениях сапонины локализуются в клеточном соке. Для них характерно увеличение биологической активности с уменьшением степени гликозидирования сапонины. При сушке растительного сырья, содержащего сапонины, происходит увеличение проницаемости тонопласта. Гликозиды, проникая сквозь тонопласты к сапонинам, отщепляют глюкозидные остатки от сапогенинов, что приводит к возрастанию активности этих соединений. Следовательно, в отличие от сердечных гликозидов, процесс сушки оказывает на сапонины положительное влияние.

Сапонинам свойственна исключительно многообразная фармакологическая активность. Например, сапонины календулы обладают противоаритмическим и седативным действием, гвоздики – обезболивающим и противовоспалительным, каштана – кардиотоническим и капилляроукрепляющим, мать-и-мачехи – отхаркивающим действием, одуванчика – желчегонными и улучшающими пищеварение свойствами; у стероидных сапонинов обнару-

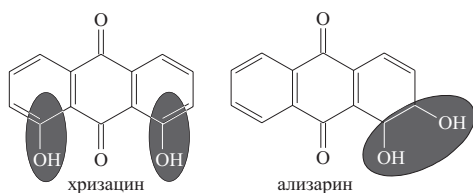
* Детергент (от *лат. detergeo* – стирать) – химическое вещество, понижающее поверхностное натяжение воды.

жена противоопухолевая, антиоксидантная, бактерицидная и фунгицидная активности.



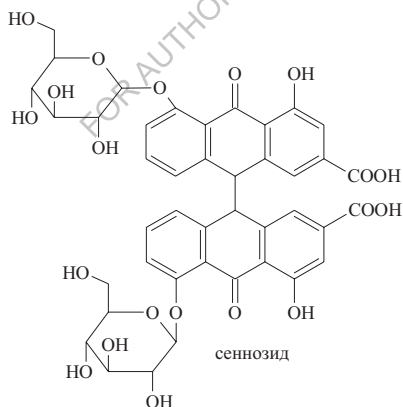
Антрагликозиды в чистом виде – кристаллические вещества желтого, оранжевого или красного цвета, хорошо растворимые в воде, слабых растворах спиртов и щелочей. В свежесобранном сырье антрагликозиды преимущественно представлены мономерами, содержащими одно ядро антрацена. Однако в процессе естественной сушки восстановленные антрапроизводные (антранолы, антроны, оксиантроны) окисляются, превращаясь в антрахиноны, и одновременно происходит конденсация ядер антрацена в димеры и полимеры.

Вследствие этих превращений изменяются и фармакологические свойства сырья. Так, например, свежесобранная кора крушины обладает рвотным действием (за счет восстановленных форм антраценпроизводных), высушенная при комнатной температуре и хранящаяся в течение года – слабительным (за счет антрахинонов). Фармакологическая активность антрагликозидов зависит также от наличия и расположения в ядре антрацена функциональных группировок – метильных, оксиметильных, гидроксильных и карбоксильных. Наглядной иллюстрацией этого являются производные хризацина и ализариона, разница в структуре которых состоит в расположении ОН-групп:

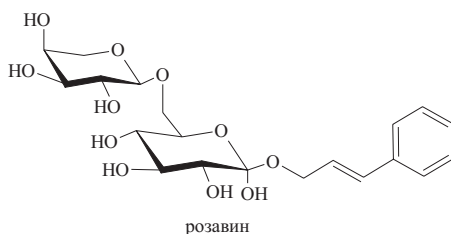


Такие различия в положении ОН-групп приводят к тому, что растения и сырье, содержащие антрагликозиды хризацинового типа (крушина, ревень, щавель и некоторые другие), применяются как слабительные средства, а растения и сырье с производными ализарина (например, марена) используются при почечнокаменной болезни как способствующие растворению и выведению камней из мочевыводящих путей.

Изомерные диантроновые гликозиды – сеннозиды, выделенные из ряда видов *Cassia* (*Caesalpinaceae*) – являются сильнодействующими слабительными средствами и одними из наиболее широко используемых в фармацевтической практике веществ растительного происхождения.



Флавоновые и кумариновые гликозиды являются гликозидами гетероциклических фенолов ряда кумарина и флавона. Среди этих гликозидов очень много веществ с полезными свойствами: некоторые из них уменьшают хрупкость и проницаемость капиллярных кровеносных сосудов. Наиболее распространенным и изученным является гликозид розавин родиолы розовой:

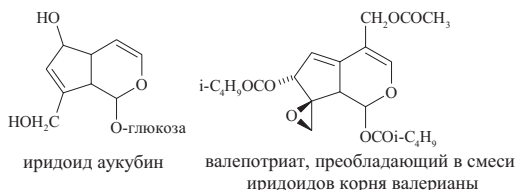


Горькие гликозиды, или горечи, представляющие собой производные циклопентаноидных монотерпенов, получили еще одно название – *иридоиды* – благодаря структуре своего агликона, в основе которого находится полуацеталь иридодиала. В чистом виде иридоидные гликозиды – бесцветные кристаллические или аморфные вещества, в большинстве своем легко растворимые в воде и низших спиртах, но главная их особенность – очень горький вкус (акорин корня аира, календен календулы, абсинтин полыни, аукубин подорожника, тараксацин и тараксацерин одуванчика, вакцимиртиллин черники и голубики, вибурнин и девибурнин калины и т.д.).

В зависимости от вида растений, горькие гликозиды могут накапливаться в сырье в количествах от 1,2...1,8 мг/100 г (например, вакцимиртиллин черники, не перебивающий сладкого вкуса ягод) до 100...170 мг/100 г (гликозиды калины). Характерным признаком наличия иридоидов в растениях является почернение сырья при сушке, обусловленное ферментативным расщеплением иридоидов до свободных агликонов, которые из-за высокой реакционной способности легко полимеризуются с образованием темноокрашенных пигментов.

Растения, обладающие выраженным горьким вкусом, издавна применялись для повышения аппетита и улучшения пищеварительной деятельности желудка (полынь, чабрец, одуванчик и др.). Но сегодня иридоидные гликозиды привлекают особое внимание специалистов потому, что у них в дополнение к известным обнаружено много новых ценных свойств и определены следующие виды активности: гормональная (агнузид), мочегонная (катальпозид, аукубин), седативная и транквилизирующая (валепотриаты, аюгозид и аюгол пустырника), ранозаживляющая (гарпагид), противодиабетическая

(вакцимиртиллин), противоопухолевая (асперулозид) либо противоопухолевая и повышающая свертываемость крови (вибурнин и девибурнин), гипотензивная, коронарнорасширяющая, спазмолитическая и антиаритмическая (олеуропеин), антибиотическая (аукубин, плюмерицин, генциопикрозид) и др.



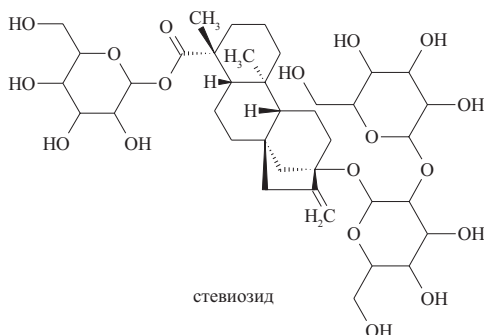
Установлено, что тот или иной вид фармакологической активности может быть присущ не самому иридоидному гликозиду как таковому, а его агликону или продуктам их превращения. Например, гликозид горечавки генциопикрин является классическим горьким средством, применяемым при расстройствах пищеварения, сопровождающихся ахилией*, отсутствием аппетита, диспепсическими** явлениями и т.д. В то же время генциогенол, образующийся при отщеплении глюкозы и последующей изомеризации исходного генциопикрина, характеризуется высокой противогрибковой активностью, не уступая в этом даже таким известным антибиотикам, как нистатин и амфотерицин Б.

Сладкий гликозид стевизиод принадлежит к классу дитерпеновых гликозидов и содержится в бразильском растении рода посконников *Stevia reaudiana* Bertoni. Сладость стевизиода превосходит сахарозу в 300 раз. Образующийся при ферментативном гидролизе гликозида агликон стевиол безвкусен.

* Ахилия (греч. *achylos* - сока) — мед. отсут-
лишенный ствие соляной
кислоты и пепсина в желудочном соке.

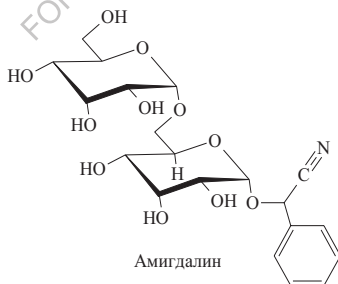
** Диспепсия (греч. *dyspepsia* — неудобовари-

мость) – мед. нарушение пищеварения.



Цианогенные гликозиды представляют собой своеобразную группу природных соединений, агликонами которых являются различные производные гидросинитрилов, содержащих в своем составе синильную кислоту, известную как сильный яд, но не проявляющую этих свойств до тех пор, пока она находится в связанном состоянии.

Наибольшее распространение цианогенные гликозиды имеют среди растений семейства розоцветных (миндаль, рябина и др.), концентрируясь преимущественно в их семенах и косточках в виде амигдалина. Особенно богаты амигдалином плоды черемухи – 113...174 мг/100 г.

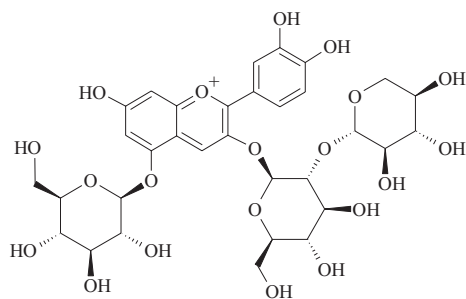


При длительном хранении или в условиях производственной переработки сырья под действием ферментов двух типов – β -гликозидазы и оксинитрилазы – происходит ступенчатый гидролиз цианогенных гликозидов до синильной кислоты и других соединений.

Весь комплекс продуктов, образующихся при превращении цианогенных гликозидов, находит применение в медицине, в онкологии. Амигдалин,

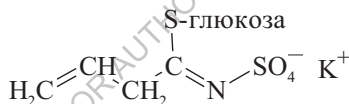
получивший в международной практике название витамина В₁₇, имеет основное применение как цианидное радиозащитное средство.

Гликозид цианидин из ягод бузины черной *Sambucus nigra* L. обладает характерным цветом и его применяют фальсификаторы красных вин:



гликозид цианидин-3-самбубиозид-5-глюкозид

Тиогликозиды, или глюкозинолаты, рассматриваются в качестве производных гипотетического аниона – глюкозинолата:



глюкозинолат синигрин

В растениях глюкозинолаты содержатся в виде солей со щелочными металлами, чаще всего с калием, накапливаясь преимущественно в вакуолях особых «мирозиновых» клеток. Под действием специфических ферментов (мирозиназ), локализованных в цитоплазме этих клеток, глюкозинолаты легко расщепляются, образуя наряду с сульфатом и глюкозой такие компоненты, как нитрилы, элементарная сера, тиоцианаты и изотиоцианаты. Последние представляют собой довольно летучие едкие жидкости с острым характерным запахом, обладающие сильным раздражающим действием даже в небольших количествах. Благодаря этому свойству лекарственные растения, содержащие глюкозинолаты (например, горчица сарептская), издавна

применяются в медицине в качестве раздражающих и отвлекающих средств. Но поскольку раздражающим действием обладают ненативные глюкозинолаты, а продукты их превращения, сохранность в сырье ферментов, расщепляющих эти соединения, является непременным условием для проявления специфической фармакологической активности.

FOR AUTHOR USE ONLY

ГЛАВА 6. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокое содержание фенолов и родственных ароматических соединений – характерная особенность химического состава растений, отличающая их от животных. В растениях фенольные соединения содержатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их может быть от десятых долей до 30 % и выше (дубильные вещества).

Интерес к фенольным соединениям растительного происхождения не случаен и связан с широким спектром их физиологической активности и низкой токсичностью. Полифенольные вещества, являясь естественными синергистами аскорбиновой кислоты, повышают прочность капилляров, уменьшают их проницаемость, ослабляют действие гормонов щитовидной железы при ее гиперфункции. Многие Р-витаминные препараты вызывают изменение содержания сахара в крови, учащают и усиливают сокращение сердечной мышцы, участвуют в регулировании функций мозга, легких, печени и почек. Такой широкий спектр действия полифенольных веществ обусловлен разнообразными вариациями структуры различных групп этих соединений. Так, катехины, флавонолы и антоцианы способны предупреждать или уменьшать отрицательные последствия лучевых поражений. В связи с этим регулярное снабжение организма человека достаточным количеством полифенольных веществ может служить одной из мер профилактики атмосферных лучевых поражений. Фрукты и ягоды являются основными поставщиками полифенольных веществ в рационе питания человека.

Фенольные соединения представляют собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, содержащих ароматические кольца со свободной или связанной гидроксильной группой. Фенольные соединения, в ароматическом кольце которых имеется больше одной гидроксильной группы, называются полифенолами.

Понятие «растительные фенолы» объединяет группу органических соединений, неоднородных по химическому строению. Существует множество классификаций растительных фенолов: по источнику, физиологической ак-

тивности и другие, но наиболее точной является классификация по химическому строению, согласно которой все растительные фенолы делят на следующие группы: I *фенолы* – содержат только гидроксильную функцию; II *фенолоксиолы* – содержат гидроксильную и карбоксильную функции; III *ароматические соединения пиранового ряда* – α - и γ -пироны; IV *хиноны* бензольного, нафталинового и антраценового ряда (Приложение А).

6.1 Простые фенолы

Простые фенолы (оксibenзолы) – это простейшие природные производные бензола, не имеющие широкого распространения в природе. Наиболее часто из них в природных растительных объектах присутствуют двухатомные фенолы: пирокатехин, гидрохинон и резорцин, а также их производные. *Пирокатехин*, находясь в чешуе лука, придает луковице способность противостоять поражениям вредителями. Глюкозид гидрохинона – *арбутин* служит действующим началом таких лекарственных растений, как толокнянка и бадан (в сухих листьях бадана его содержится до 22 %). Арбутин обладает мочегонным и антисептическим действием.

В ряде растений встречаются такие фенолы и их производные, как *урушиол*, содержащийся в латексе растений *Rhus verniciifera* и *Rhus toxicodendron*. Латекс на воздухе быстро полимеризуется, образуя бесцветную лаковую пленку. Это его свойство обнаружено более 4000 лет назад и использовалось художниками древнего Востока для лакирования написанных на дереве картин и ценных деревянных изделий. До сих пор этот лак, называемый китайским или японским, ценится как непревзойденное по качеству лаковое покрытие; *катехол* (листья *Gaultheria*); *тетрагидроканнабиол* (галлюциногенное начало конопли *Cannalis sativa*); *ардизинол II* (из лекарственного растения *Ardisia Japonic* (Myrsinaceae), используемого в китайской медицине для лечения туберкулеза и астмы; *бетулаплатозиды* (из коры березы *Betula platyphylla Sukatchev var. Japonica*) эффективные антиоксиданты, проявляющие, кроме того, мощную протекторную активность при поражении печени

канцерогенами; *мастигофорены А и В* (из печеночника *Mastigophoria diclados*) активируют рост нервной ткани; *флороглюцин* и др.

Так как фенольные соединения (особенно дигидроксипроизводные) проявляют высокую химическую активность, то в растениях они обычно представлены в виде гликозидов или этерифицированы другим способом, например, алкильными или циклоалкильными ради-калами. Интересным и важным представителем последних является группа токоферолов (α -, β -, γ -, δ) – витамины группы Е, выполняющие антиоксидантную функцию в мембранах клеток животных организмов.

6.2. Фенолокислоты

Многие растения синтезируют **фенолокислоты** – ароматические вещества, содержащие одновременно гидроксильные и карбоксильные группы.

В последние годы фенолокислоты вызывают особый интерес в связи с их выраженными антиоксидантными свойствами, способностью оказывать антибактериальное, противовоспалительное и хемопреентивное действие, а также установленным положительным влиянием на здоровье человека (снижение риска сердечно-сосудистых и других заболеваний). Как и другие полифенолы, фенолокислоты, не являясь эссенциальными компонентами пищи, могут играть определенную роль в регуляции важнейших процессов жизнедеятельности.

Фенолокислоты представляют собой вторичные метаболиты растений, являющиеся одним из компонентов рациона человека. На их долю приходится около $\frac{1}{3}$ всех полифенолов, поступающих с пищей.

Бензойная кислота, являющаяся структурной единицей фенолокислот найдена в целом ряде растений, особенно в ягодах, стеблях и листьях разных видов *Vaccinium*: брусники и клюквы. Эта кислота имеет значение как консервирующее и антисептическое средство.

В пищевой промышленности как консервант широко используется ее натриевая соль – бензоат натрия. В виде нитрила бензойная кислота входит в состав гликозида горьких миндалей – амигдалина.

В зависимости от структуры фенолокислоты классифицируют на три группы: во-первых, это оксикоричные кислоты, широко распространенные, но, как правило, присутствующие в небольших количествах.

Другая группа – это оксibenзойные кислоты, широко распространенные в растениях как накапливающиеся, так и в качестве промежуточных метаболитов; и третья группа – это гидроксифенилуксусные кислоты, распространенные в значительно меньшей степени. Обычно фенолокислоты входят в состав эфирных масел многих растений в виде эфиров.

Поступление той или иной фенолокислоты в организм человека зависит от его пищевых привычек. Так, галловая кислота поступает в основном за счет потребления чая или красного вина, хлорогеновая – за счет кофе, феруловая – за счет зерновых продуктов. Известно, что физиологическая активность как фенолокислот, так и других поступающих с пищей полифенолов зависит от их биодоступности и метаболизма. При этом важным моментом является пищевой источник фенолокислот и форма (свободная или связанная), в которой фенольная кислота присутствует в растениях или пищевых продуктах. Характерно, что оксibenзойные и оксикоричные кислоты в свободной форме довольно быстро всасываются из желудочно-кишечного тракта и интенсивно метаболизируются в организме животных и человека. При этом усвояемость кислот различна: галловая кислота всасывается гораздо лучше других полифенолов; кофейная кислота также имеет высокую степень всасывания (около 95 % от введенной дозы); хлорогеновая кислота имеет более низкую биодоступность по сравнению с кофейной кислотой.

Коричная кислота. Встречается в виде эфиров в листьях кока (Erythroxylon Coca), чая (Thea sinensis), в смоле стиракса, в ладане (в виде нормальной коричной, аллокоричной и изокоричной кислот). Ее полимеры, выделенные из листьев кока, носят название трухильевых кислот. Соответствующий этой

кислоте коричный спирт в виде сложного эфира с ней составляет главную массу ценного бальзама из коры *Liquidambar styracifluum* и *L. Orientale*.

Оксикоричные кислоты, основными представителями которых являются *пара-кумаровая, кофейная, феруловая и синаповая*, наиболее широко распространены в растительном мире. В растениях встречаются как в свободном, так и в связанном виде: чаще всего в виде сложных эфиров с флавоноидами, стеринами, спиртами; в виде простых эфиров гидроксикарбоновых кислот или гликозидов (гликозилированные производные или эфиры хинной, шикимовой, винной, молочной, яблочной кислот и др.), а также в виде амидов. Возможно, именно эти производные имеют важное значение как в развитии плодов, так и в создании их вкуса.

Содержание и состав оксикоричных кислот зависят от вида растения, сорта, места произрастания; они могут изменяться в процессе созревания плодов, при этом их наивысшая концентрация обычно бывает во внешних частях зрелых плодов.

Самой распространенной из фенолокислот является *кофейная кислота*, содержание которой составляет от 75 % до 100 % от общего количества оксикоричных кислот большинства фруктов и овощей. Кофейная кислота, впервые обнаруженная в кофейных бобах (*Coffea arabica*), присутствует в свободном состоянии в болиголове (*Conium maculatum*), ромашке (*Anthemis nobilis*), ломоносе (*Clematis vitalba*).

Одним из наиболее распространенных моно- и диэфиров кофейной кислоты, присутствующих в рационе человека, является *хлорогеновая кислота*. Хлорогеновая кислота представляет собой продукт взаимодействия кофейной и хинной кислот по типу сложного эфира. Такие соединения называются депсидами. Содержится во многих видах фруктов и овощей и в особенно высоких концентрациях – в зернах кофе. Так, зерна сырого кофе содержат от 7 до 10 % этой кислоты, содержание которой снижается при обжарке на 65...67 %. Играет существенную роль в процессах окисления. Хлорогеновая

и кофейная кислоты угнетают рост растений, воздействуя на оксидазу индолуксусной кислоты.

В базилике, майоране, мялиссе, мяте перечной, розмарине, чабреце, мяте курчавой отмечено высокое содержание розмариновой кислоты (конъюгат кофейной кислоты) – от 1 до 17 г/кг на сухой вес и даже более 20 г/кг на сухой вес в некоторых образцах базилика и розмарина.

Кофеоилхинные кислоты выявлены в ряде пряных растений и специй: в анисе – до 3 г/кг, фенхеле и тмине – до 2 г/кг, кориандре – 200 мг/кг.

Значительные количества оксикоричных кислот содержится в ягодах и фруктах (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание оксикоричных кислот в некоторых фруктах и ягодах

Фрукты, ягоды	Оксикоричные кислоты, мг/кг
1	2
Цитрусовые: апельсин, лимон, грейпфрут	10–100 (<i>пара</i> -кумаровая, кофейная, феруловая, синаповая)
Апельсин, мякоть (кожура)	25 (170–250)
Грейпфрут, мякоть (кожура)	17 (27–62)
Лимон, мякоть (кожура)	2 (55–67)
Яблоко целое	62–385 (ХГК)
Груша целая	60–28 (ХГК)
Косточковые: вишня, слива, персик, абрикос	150–600 (ХГК)
Клубника	до 10 кофейной до 10–15 <i>пара</i> -кумаровой

Продолжение таблицы 3

1	2
---	---

Голубика	500–2000 (ХГК)
Смородина черная	140 (ХГК)
Ежевика	70 (ХГК)
Клюква	до 5700
Примечание – В скобках указаны определявшиеся или основные кислоты, а также диапазон колебания их содержания	

Кофейная кислота часто встречается в растениях совместно с паракумаровой кислотой.

Орто-кумаровая кислота. Наиболее распространен ее ангидрид – кумарин (α -бензопирон), являющийся лактоном (внутренним эфиром) коричной кислоты. Кумарины обладают приятным запахом и составляют душистое начало очень большого числа растений, обуславливая запах свежего сена – скополетин – производное феруловой кислоты (*Mughaa exotica*), эскулетин – производное кофейной кислоты (конский каштан и ясень), орто-гидрокумаровая кислота (донник). Перечисленные кумарины применяются в производстве парфюмерных и косметических товаров.

Оксибензойные кислоты (фенолкарбоновые кислоты) представлены моно-, ди- и тригидроксибензойными структурами. Такие кислоты, как гидроксibenзойная, протокатеховая (кора корицы, ягоды ежевики, малины, смородины красной и черной) и ванилиновая (ячмень, хмель, мякоть и кожура картофеля) обнаружены практически у всех покрытосеменных растений. Часто встречаются галловая и сиреневая кислоты (кора корицы, хмель, ячмень), реже – салициловая (таблица 4).

Как сами оксибензойные кислоты, так и их производные, весьма распространены в природе: дубильные вещества, лигнин, некоторые гликозиды – это далеко не полный перечень природных веществ, построенных на их основе.

В пищевых продуктах оксибензойные кислоты находятся в основном в виде гликозидов. Из данных таблицы 4 видно, что для большинства съедоб-

ных растений, за исключением нескольких видов и семейств, характерно довольно низкое содержание оксибензойных кислот. В то же время содержание некоторых из них (например, галловой кислоты в чае) достигает довольно значительных величин.

Таблица 4 – Содержание оксибензойных кислот в некоторых пищевых растениях и продуктах

Кислота	Растение, продукт	Содержание
1	2	3
<i>para</i> -Гидроксибензойная	Пряности: Плоды аниса Плоды укропа Плоды тмина Плоды петрушки Ягоды: Ежевики Малины Клубники (земляники) Смородины черной Смородины красной Смородины белой	730–1080 мг/кг 42–188 мг/кг 37–42 мг/кг 165 мг/кг 6–16 мг/кг 15–27 мг/кг 10–36 мг/кг 0–6 мг/кг 10–23 мг/кг 5–19 мг/кг
Протокатеховая	Ягоды: Ежевики Малины Смородины черной Смородины красной Вина из черной смородины Картофель кожура (мякоть)	68–189 мг/кг 25–37 мг/кг 10–52 мг/кг 3–8 мг/кг 10–16 мг/л 100–400 (50–200) мг/кг

Галловая	Чай черный, лист (на сырой вес)	3,5 г/кг
	Чай черный, напиток	24 мг/л
	Чай зеленый, лист (на сухой вес)	2,3–5,2 г/кг
	Вина французские	31–38 мг/л
	Вина красные (белые), Калифорнии	65–126 (16–46) 3,5 мг/л
	Пиво немецкое Rauchbier	
	Ягоды:	8–67 мг/кг
	Ежевика	
	Малины	19–38 мг/кг
	Клубники (земляники)	11–44 мг/кг
Смородины черной	30–62 мг/кг	
		3–38 мг/кг

Продолжение таблицы 4

1	2	3
Ванилиновая	Картофель кожура (мякоть)	20–200 (5–40) мг/кг
	Ячмень	6–17 мг/кг
	Хмель	59 мг/кг
	Пиво немецкое Rauchbier	12,7 мг/л
Сиреневая	Корица	8 мг/кг
	Ячмень	1–22 мг/кг
	Хмель	30 мг/кг
Салициловая	Абрикос, апельсин, голубика, финик, изюм, смородина, огурец, укроп,	

	помидор, чай черный Корица Пряности (плоды аниса, порошок карри, паприка, чабрец и т.д.)	20–100 мг/кг 7 мг/кг 228–2180 мг/кг
Эллаговая	Малина, мякоть (семена) – на сырой вес Клубника (земляника) – на сухой вес Ежевика – на сухой вес Клюква, мякоть (кожица) – на сухой вес	9–10 (275) мг/кг 1,55 г/кг 2,43 г/кг 0,31 (1,06) г/кг

В пищевых продуктах оксibenзойные кислоты находятся в основном в виде гликозидов. Из данных таблицы 4 видно, что для большинства съедобных растений, за исключением нескольких видов и семейств, характерно довольно низкое содержание оксibenзойных кислот. В то же время содержание некоторых из них (например, галловой кислоты в чае) достигает довольно значительных величин.

Салициловая кислота (орто-оксibenзойная, α -гидроксiben-зойная) в большом количестве находится в молодых ветвях ивы (*Salix*). Издавна отвар из них использовался как средство от головной боли и для понижения температуры тела. Еще в прошлом веке было установлено, что лечебные свойства ивы обусловлены салицилатом. Встречается также в листьях лилейных, клевере, таволге, резеде и трехцветной фиалке, в плодах земляники, малины и вишни.

Очень часто салициловая кислота встречается в виде метилового эфира во многих эфирных маслах, которые отличаются своеобразным запахом и находят применение как лекарственное средство – метилсалицилат. Жидкий

метилсалицилат и твердая ацетилсалициловая кислота (аспирин) – лекарства с обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным действием, а само слово «аспирин» происходит от названия растения спирея, в котором содержание салициловой кислоты особенно велико.

Близкой по структуре к салициловой кислоте является *гентизиновая кислота*, встречающаяся в небольших количествах в пищевых растениях – помидоры, перец, огурцы и другие овощи, плоды киви, цитрусовые и ягоды винограда (до 0,04 мг/кг).

Широко распространена в природе *галловая кислота* (3,4,5-триоксibenзойная). Она содержится в чернильных орешках, коре дуба, чае. Легко окисляется в щелочном растворе, превращаясь в окрашенные продукты. В растениях обычно присутствует в виде производных (эфиры, полимеры), среди которых особого внимания заслуживают *танины*. Эти соединения являются составной частью растительных дубителей. Гидролизуемые дубильные вещества (гидролизуемые танины) – сложные эфиры, которые под действием кислот, щелочей или ферментов расщепляются на углеводы и фенолокислоты. Танины, в состав которых входит галловая кислота, называют *галлотанинами*.

Продукты димеризаций галловой кислоты – *эллаговая и гексагидроксидифеновая* кислоты, в растительном мире встречаются как в свободном виде, так и в составе гидролизуемых танинов, называемых *эллаготанинами*. Как и галлотанины, эллаготанины обладают дубящей способностью и вяжущим вкусом. Их присутствие делает растение «невкусным» для потенциальных потребителей растительной пищи. Антимутагенные и антиканцерогенные свойства эллаговой кислоты сохраняются и у эллаготанинов, которые, в той или иной мере обладают еще и противоопухолевой активностью.

Эллаговая кислота – один из важнейших компонентов фруктов и ягод. В наибольших количествах она обнаружена в ягодах малины, ежевики, клубники. Эллаговую кислоту наряду с галловой относят к числу основных полифенолов ягод винограда, особенно мускатных сортов.

Кроме перечисленных к оскибензойным кислотам относятся протока-теховая (в луке), гентизиновая (какао) и сиринговая кислоты, обнаруженные у всех покрытосеменных растений, а также сиреневая, ванилиновая и др.

Простые фенолы и фенолокислоты обладают способностью окисляться до соответствующих хинонов или соединений, образующих хиноноподобную систему. Продуктами окисления природных полифенолов являются три группы соединений.

К *первой* группе относятся *орто-* и *пара-хиноны*, образование которых характерно для простых фенолов и монозамещенных фенолокислот. Хиноны будут рассмотрены как самостоятельная группа растительных фенолов далее.

Вторая группа представлена меланинами и танинами.

Меланины – продукты реакций окислительной конденсации. Обычно имеют глубокую окраску – от темно-коричневых до черных тонов.

Танины – производные галловой кислоты, полученные окислительной димеризацией и этерификацией, как между собственно галловой кислотой, так и с другими гидроксильными соединениями – в основном с глюкозой. В соответствии с этим их делят на *гидролизуемые танины* – сложные эфиры галловой кислоты (или ее олигомеров) и углеводов и *конденсированные танины*, т.е. негидролизуемые. Негидролизуемые танины ничего общего с галловой кислотой не имеют (кроме того, что они тоже относятся к полифенольным веществам); являются производными флавоноидов (в частности, катехинов и флаванолов) – соединений пирановой структуры.

Танины обладают свойством дубления кож, поэтому их относят к большой группе природных соединений – дубильные вещества, которые также являются *про*-пигментами, так как при действии окислителей (например, кислорода воздуха) образуют красители устойчивого черного цвета. Добывают танины из коры акации, ели, дуба, каштана и других растений. Также они содержатся в чае. Это достаточно активная группа веществ по отношению ко многим патогенным микроорганизмам, а их дубящий эффект связан с легкостью взаимодействия с белками; фенольные группы обеспечивают суще-

ственный антиоксидантный эффект. Танины инактивируют многие ферменты.

К *третьей* группе производных фенолокислот относят лигнаны и лигнины.

Лигнанами называют вещества, построенные путем соединения двух молекул фенилпропана. В растениях они накапливаются во всех органах и находятся в растворенном виде в эфирных маслах, смолах, особенно часто встречаются в семенах сосновых, барбарисовых, аралиевых, сложноцветных.

Один из наиболее простых по структуре лигнанов – *гваяретовая кислота*. Эта кислота и ее гидрированный аналог – *дигидрогваяретовая кислота* – технически доступные природные соединения, выделяемые из разных видов растительного сырья. Они обладают антиоксидантными и антимикробными свойствами. В связи с этим долгое время использовались как добавка к пищевым жирам, предохраняя их от прогоркания. Однако впоследствии выяснилось, что эти полифенолы токсичны и обладает мутагенным действием, поэтому их использование в пищевой промышленности в настоящее время запрещено.

Схизандрин и его аналог *дезоксисхизандрин* присутствуют в ягодах лимонника китайского (*Shizandra chinensis*). Несколько его ягод снимают умственную и физическую усталость, проявляя таким образом адаптогенное действие. Считают, что за этот вид биологической активности ответственны эти два лигнана. Кроме того, они обладают гепатопротекторным действием.

Стеганацин, выделенный из растения *Steganotaenia araliaceae*, рассматривают как перспективное антилейкемическое средство.

К лигнанам относят: *кубебин*, содержащийся в эфирном масле лекарственного растения кубеба (*Piper cubeba*); *пинорезинол* из сосны и ели; *кадсуренон* из *Piper fitokadsuro* – антагонист фактора активации тромбоцитов; *американол* (неолигнан) из семян *Phytolacca Americana* L. проявляет нейротропную активность и другие соединения [2, 8].

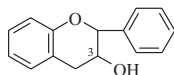
Лигнины по своей химической структуре являются трехмерными полимерами фенольной природы. Присутствием лигнина объясняется механическая устойчивость клеток растений.

6.3 Ароматические соединения пиранового ряда

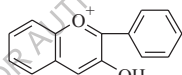
Ароматические соединения пиранового ряда – пираны – шестичленные кислородные гетероциклы с ароматической структурой.

Пираны – структурные фрагменты многих природных соединений, обладающих биологической активностью, например флавоноидов

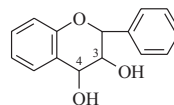
Флавоноиды представляют собой фенольные соединения, содержащие 15 атомов углерода. Девять из этих атомов чаще всего входят в состав остатка оксикоричной кислоты, который конденсируется с флороглюцином; таким образом фенолпропановый остаток C_6 в растительных фенолах является преобладающим. Основные типы флавоноидов таковы:



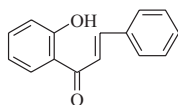
1. Катехины



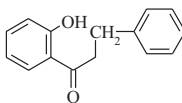
2. Антоцианидины



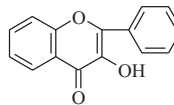
3. Лейкоантоцианидины (флавандиолы-3,4)



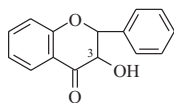
4. Халконы



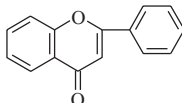
5. Дигидрохалконы



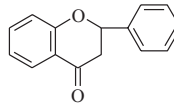
6. Флавонолы-3



7. Флаваноны-3 (ди-



8. Флавоны



9. Флавоны (дигидрофлаво-

Структурную основу всех природных флавоноидов (биофлавоноидов) составляет трициклическая молекула *2-фенилбензо-γ-пирона* (или *2-фенилхромона*), называемая *флавоном*. Таким образом, основная флавоноидная структура состоит из двух бензольных колец, обозначаемых А и В, соединенных C_3 -фрагментом, который вместе с кислородным атомом образует γ -пироновое кольцо – $C_6 - C_3 - C_6$.

Связующий C_3 -фрагмент, который образует гетероциклическое кольцо, определяет класс, к которому принадлежит тот или иной флавоноид. Этот фрагмент может быть представлен несколькими состояниями, которые имеют различную степень окисления. Каждое из этих состояний соответствует отдельному классу флавоноидов, как это показано на схеме Приложения А.

In vivo флавоноиды обычно существуют в виде гликозидов. Свободные флавоноиды называются агликонами.

Число индивидуальных флавоноидных агликонов велико; оно включает около 300 флавонов и флавонолов, 50 халконов, 20 антоцианидинов. Число же их возможных гликозидов и ацилированных гликозидов поистине огромно.

Среди названий флавоноидов преобладают тривиальные, обычно являющиеся производными от названия того растения, из которого данное соединение было впервые выделено или в котором оно обычно содержится, например дельфинидин был выделен из дельфиниума. Это приводит к затруднениям и недоразумениям, поскольку даже очень близкородственные соединения, например разные гликозиды одного и того же агликона, могут иметь совершенно несходные наименования. Как выражение крайнего случая иногда для одного и того же соединения используют два совершенно различных названия.

Химические свойства флавоноидов уже давно интенсивно исследовались методами классической органической химии. С их помощью было разработано несколько главных путей синтеза флавоноидов. Флавоноиды обыч-

но вступают в реакции, характерные для их замещающих групп, например гидроксильных. Связующий C_3 -фрагмент гетероциклического кольца может подвергаться восстановлению или окислению; при этом возможны ограниченные превращения флавоноидов одного класса в флавоноиды другого. Щелочное расщепление, часто требующее жестких условий, приводит к разрыву флавоноидной молекулы на два фрагмента, содержащие бензольные кольца.

Эта

реакция может оказаться полезной для установления распределения заместителей в кольце, правда, подобную информацию сейчас обычно получают спектроскопическими методами (УФ- и ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией).

Природные флавоноидные гликозиды сравнительно хорошо растворимы в воде и, как правило, могут быть выделены из растительных объектов экстракцией водой или водно-спиртовыми растворами. Антоцианы несут положительный заряд, и их экстракция требует умеренно кислых условий. Обычно флавоноиды более стабильны в отношении света, умеренного нагревания и изменений pH, чем большинство других пигментов: флавоноиды некоторых классов весьма неустойчивы к действию солнечного света, а также в условиях щелочных значений pH. Это относится прежде всего к катехинам, проантоцианидинам, флаван-3,4-диолам, а также к антоцианидинам и их гликозидам антоцианам.

Важное место среди флавоноидных соединений занимают *катехины*, в отличие от других классов флавоноидов, как правило, не образующие гликозидов. Наряду с лейкоантоцианами катехины являются родоначальниками дубильных веществ конденсированного ряда. Это наиболее восстановленные соединения, легко окисляются при нагревании и при освещении солнечными лучами. Особенно быстро их окисление протекает в щелочной среде и при действии окислительных ферментов (полифенолоксидаза, пероксидаза). Обладают наиболее высокой Р-витаминной активностью по сравнению с другими флавоноидами. Очищенные препараты катехинов получают из чайных ли-

стьев и применяют в медицине. М.Н. Запрометов установил, что наибольшим капилляроукрепляющим действием обладают препараты неокисленных катехинов, а потому полифенолы зеленого чая в несколько раз эффективнее, чем катехины черного чая. От большинства других веществ, обладающих Р-витаминной активностью, катехины чая выгодно отличаются хорошей растворимостью в воде, что облегчает их усвоение.

Из различных природных источников выделены следующие катехины: *катехин* (*Acacia catechu*), *галлокатехин* и *робенетинидол* (*Acacia molissima*), *галлокатехин* (дельфинидол) также выделен из листьев чая, *эпиафзелехин* выделен из сердцевинной части древесины видов *Azalia*, *афзехенин* – из *Eucalyptus calophylla*.

Антоцианы – гликозиды **антоцианидинов** и производные одной и той же ароматической структуры – флавиниевого катиона. Этот катион состоит из бензопирилиевого ядра (*A*) и фенольного кольца (*B*). Оксониевая структура антоцианов установлена в 1913 г., а антоцианидинов – в 1914. Было предложено агликоны называть антоцианидинами, а гликозиды – антоцианами. Термин «антоциан» впервые введен Маркартом в 1835 г. и происходит от греческих слов *anthos*, что означает «цветок» и *cyanos* – «синий».

Антоцианы – важнейшие пигменты цветов, плодов и т.д., придающие им синюю или красную окраску с разными сочетаниями и переходами. Антоцианы – окрашенные гликозиды. Их агликонами являются антоцианидины. Антоцианы растворимы в воде, антоцианидины – нерастворимы. Благодаря свободному положительному заряду в кислом растворе антоцианидины ведут себя как катионы и образуют соли с кислотами, в щелочном – как анионы и образуют соли с основаниями. В зависимости от pH среды изменяется окраска антоцианов. Соли катионов антоцианов окрашены в красный цвет разных оттенков. Щелочные соли антоцианов окрашены в синий цвет.

Различают шесть главных антоцианидинов: пеларгонин, цианидин, дельфинидин, мальвидин, пеонидин и петунидин. Реже встречается апигенин. Пигменты многих плодов и цветов представляют собой смесь различных ан-

тоцианов. Например, в чернике содержатся моногликозиды сирингинидина и дельфинидина. В таблице 5 приводятся сведения о распространенных антоцианах.

Таблица 5 – Характеристика наиболее распространенных антоцианов

Антоциан	Антоцианидин (агликон)	Углевод	Распространение
Пеларгонин	Пеларгонидин	Две глюкозы	Пеларгония, астры, далия
Пеонин	Пеонидин	Две глюкозы	Пион
Цианин	Цианидин	Две глюкозы	Роза, василек, далия
Керацианин	Цианидин	Рамноза, глюкоза	Вишня
Пруницианин	Цианидин	Рамноза, глюкоза	Слива
Дельфин	Дельфинидин	Рамноза, глюкоза	Шпорник
Вигланин	Дельфинидин	Рамноза, глюкоза	Мать-и-мачеха
Энин	Мальвидин	Глюкоза	Виноград
Геснерин	Апигенин	Глюкоза	Гесснерия

Как видно из таблицы 5, наиболее часто встречающиеся углеводы – глюкоза и рамноза, обнаружены галактоза и генциобиоза, в немногих случаях найдена также ксилоза.

Пеларгонидин был выделен впервые Вильштеттером и Болтоном из цветков герани (*Pelargonium zonale*). Производные пеларгонидина встречаются в астрах, георгинах, шалфее.

Цианидин – 4-оксипеларгонин встречается в фиолетово-красной расе цветов василька, а его производные – в цветах розы, некоторых видов астр, плодах брусники, терновника, мака и т.д.

Дельфинидин выделен из цветов рогатых васильков (*Delphinium consolida*) и найден в фиалках (*Viola tricolor*).

Структурное разнообразие антоцианов базируется, прежде всего, на вариациях вида, количества, структуры и места прикрепления сахаров и других заместителей.

Как и все флавоноиды антоцианы обладают Р-витаминной активностью, а также сильным бактерицидным действием.

Применение антоцианов в качестве красящих добавок к пище ограничено использованием экстрактов из сильно пигментированных плодов, таких как черный виноград и черника. Эти экстракты представляют собой многокомпонентные смеси, включающие различные водорастворимые вещества. Чистые препараты антоцианов пока не используются в качестве пищевых красителей, поскольку при значениях pH выше 4 их окраска нестабильна.

Лейкоантоцианидинами называют соединения, близкие к катехинам. Лейкоантоцианидины широко распространены в растениях в основном в мономерной форме. Они бесцветны, но при нагревании с минеральными кислотами превращаются в антоцианидины и приобретают характерную окраску. Лейкоантоцианидины были впервые изучены русским ученым М.С. Цветом в 1914 году, который показал их широкое распространение. Он выделил после их обработки соляной кислотой соответствующие антоцианидины и описал свойства полученных соединений, назвав их проантоцианидинами. Хотя лейкоантоцианидины не являются лейкоформами антоцианов, название исторически закрепилось за всей группой веществ.

Лейкоантоцианидин – бесцветен при н/у, при температуре около 125 °С – желтый, при 165 °С – винно-красный, выше 225 °С – сине-серый, при 260 °С – черный. Как и катехины, все мономерные лейкоантоцианы хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне, этилацетате, не растворимы в бензине, хлоро-

форме. Отличительная особенность лейкоантоцианов – их чрезмерная склонность к полимеризации. В плодах мономерные лейкоантоцианидины всегда сопровождаются олигомерами и полимерами, в которых лейкоантоцианидиновые единицы связаны в повторяющиеся звенья, способные деполимеризоваться при горячем кислотном гидролизе с получением антоцианидинов. Способность к полимеризации способствует высокой окисляемости и затрудняет их выделение и идентификацию.

Лейкоантоцианидины являются, как и катехины и антоцианидины, производными хромана.

Халконы – желтые природные пигменты. Большинство халконов – вещества, окрашенные в различные оттенки желтого цвета. Нередко они входят в состав хромофорных комплексов, обуславливающих окраску цветов, как, например, часто встречающийся в семействе сложноцветных халкон *бутеин*. Окисление халконов способствует углублению окраски. Так, хинон *картамон*, пигмент цветов сафлора, представляет собой вещество ярко-красного цвета. Многие халконы обладают фунгицидным и бактерицидным действием. Биосинтез некоторых из них «запускается» в ответ на заражение растений патогенными микроорганизмами, т.е. определенные халконы выполняют защитную функцию (*пиностробин* сосны и др.). Будучи α - и β -ненасыщенными кетонами, халконы являются весьма реакционноспособными веществами и вступают в многочисленные вторичные реакции, основными из которых являются димеризация, гликолизирование и восстановление.

Халконы можно рассматривать как флавоноиды с раскрытым пирановым кольцом. Соединения халконового типа переходят во флавононы путем простого замыкания колец. Многие из представителей этой группы встречаются в растениях в виде гликозидов. Так, например, *бутеин* в виде 4-гликозида *кореопсина* найден в *Coleopsis gigantea*, *халконарингенин* – в виде 2-гликозида *изосалинурпозид* в *Salix purpurea*. Характерной особенностью халконов является их легкая изомеризация в соответствующие флавононы при обработке минеральными кислотами.

В кислой среде халконы превращаются в флавононы: например, халкон битеин превращается в флавонон бутин. Оба эти вещества содержатся в цветах азиатского дерева *Butea frondosa*. К природным халконам относятся *ланцеолин* из видов *Coleopsis*, *салипурпозид* из ивы пурпурной, *флоретин* и др. Флоретин – агликон гликозида флоредзина, ингибитора прорастания семян.

Дигидрохалконы являются относительно мало изученной группой флавоноидов. В растениях присутствуют исключительно в виде гликозидов. Наиболее известным представителем дигидрохалконов является *флоридзин* (флоретин-2'-гликозид), найденный в различных видах *Malus*, где он содержится в коре корней (до 12 % на сухой вес), листьях, молодых побегах и семенах. Флоридзин обнаружен также в *Kalmia latifolia* и различных видах *Pieris*. У человека он вызывает интенсивное выведение глюкозы из организма, так называемый «флоридзиновый диабет».

В некоторых видах *Malus*, наряду с флоридзином, присутствует *сиболдин* (3-оксифлоретин-4'-гликозид). *Азебогенин* в виде 2'-гликозида азеботина найден в *Kalmia angustifolia* и различных видах *Pieris* [4].

Флавонолы наряду с *флавонами* принадлежат к желтым красящим веществам растений, издавна применявшихся для крашения тканей. Это наиболее многочисленная группа флавоноидных соединений. Известно около 70 агликонов, самыми распространенными из которых являются:

- *кемпферол* (из листьев вереска, ягод крушины и т.д.);
- *кверцетин* содержится в виде гликозида кверцитрина (или кверцитин-рамнозида) в коре красильного дуба (*Quercus tinctoria*) и в целом ряде других растений (виноград, хмель, чай, ясень, молочай, фиалка и т.д.); рутин (3-рутинозид кверцетина) – наиболее известный гликозид кверцетина, выделенный впервые из руты (*Ruta graveolens*) и найденный затем в большом числе других растений. Рутин применяется в медицине в качестве капилляроукрепляющего средства, хотя по своей активности уступает катехинам; в виде других гликозидов и в свободном виде встречается в хмеле, чае, цветах красной розы и желтой мать-и-мачехи). Метилловый эфир кверцетина – рам-

нетин – содержится в виде гликозида в ягодах крушины.

Восстановление пиранового ядра флавонолов приводит к флавононам (аналогично восстановлению халконов в дегидрохалконы).

Флавоны являются желтыми красящими веществами растений. Известно более 40 агликонов флавоновой природы – лютеолин, апигенин, трицин, хризин, динатин и др. Встречаются в растениях в виде агликонов, но наиболее часто в виде гликозидов двух рядов: О-гликозиды и С-гликозиды. Образование последних является характерной особенностью флавонов. С-гликозиды обладают большой устойчивостью к кислотному гидролизу и не атакуются гидролитическими ферментами.

Путем восстановления можно перейти от флавонолов к производным бензотирилия – антоцианам. Соли тирилия уже вполне устойчивые соединения, широко распространенные в природных объектах.

Флаваноны по сравнению с другими флавоноидами встречаются довольно редко, известно около 30 представителей этой группы флавоноидов. Они найдены в семействах Rosaceae, Rutaceae, Leguminosae, Compositae. Особенно характерны для плодов семейства Citrus. Так, гесперитин в виде гликозида геспередина содержится в альbedo и мякоти апельсина, лимона, цитрона; гликозид нарингина нарингенин является основным флавоноидом грейпфрута; гликозид эриодиктола эриоцитрин содержится в лимоне и т.д. Установлено, что на горький вкус флавононовых гликозидов влияет углеводная составляющая, так как агликоны – гесперитин и нарингенин – безвкусные или даже слегка сладкие вещества. Рутинозид гесперетина также безвкусен, тогда как его другой гликозид неогеспередин, равно как и нарингин и понцирин, являются горькими веществами, близкими к горечи хинина.

Характерной особенностью флавононов является легкость их изомеризации в соответствующие халконы: нарингенин → халкониингенин. Щелочные условия благоприятствуют образованию халконов, кислые – приводят к накоплению флавононов.

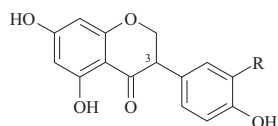
Флаваннолы-3 отличаются от флаванонов наличием ОН-группы при С₃ (дигидрофлавонолы-3). Они также лабильны и поэтому не накапливаются в растениях в значительных количествах. Чаще встречаются в свободном состоянии, чем в форме гликозидов. По строению и свойствам близки к лейкоантоцианидинам, которые являются флавандиолами. Типичным примером флаванонола может служить *таксифолин*.

Большинство флаванонолов было выделено из древесины хвойных (сосна, лиственница, кедр) или лиственных (эвкалипт, бук, вишня) пород, где они находятся частично в виде агликонов, а частично в виде 3-гликозидов или 3-рамнозидов. 7-гликозиды и 4'-гликозиды флаванонолов встречаются значительно реже. Они найдены в лепестках цветков примулы и петунии.

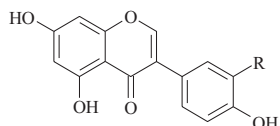
При нагревании водных растворов флаванонолов они легко переходят в соответствующие флавонолы. При восстановлении дают флаванонов. Являются возможными предшественниками многих других групп флавоноидных соединений.

Для флавоноидов характерны тенденции к расширению своих биологических возможностей, что, очевидно, связано с увеличением количества и разнообразия функциональных групп и с изменением их гидрофильно-липофильных характеристик. Последний фактор особенно существенно влияет на проявление их антиоксидантных свойств, в конечном счете, открывая различные протекторные возможности таких веществ. А т.к. токсичность и катехинов, и кумаринов, и флавоноидов, как правило, очень низка, то и поиск лекарственных субстанций на основе их химической модификации может быть перспективным.

Изофлавоноиды встречаются довольно редко и представлены следующими четырьмя группами соединений:

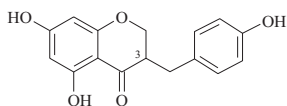


Изофлаваноны

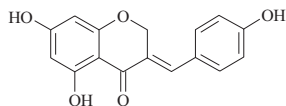


Изофлавоны

11



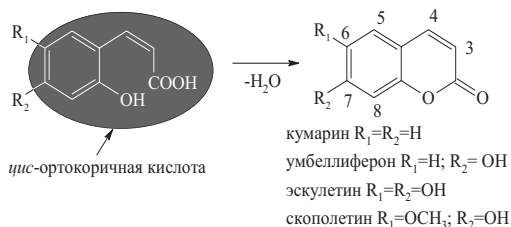
Дигидрогомоизофлаваноны



Гомоизофлаваноны.

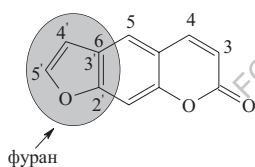
В настоящее время определено строение более чем 25 природных соединений. Источником изофлавоноидов являются растения семейства Leguminosae). К ним относят гинестеин из бобов сои (*Soja hispida*), текторигенин (*Iris tectorum*), иригенин (*Iris florentina*), из корней фиалки, формонетин (*Cicer arietinum*), прунетин (*Prunus avium*) и др.

Кумарины распространены в растительном мире практически повсеместно. Эти соединения являются производными лактона *цис*-ортооксикоричной кислоты и наиболее простой и четкой является их классификация по числу и характеру циклов, сконденсированных с кумариновым ядром. Кумарины – соединения, у которых ядро кумарина не сконденсировано с ароматическим, гетероароматическим или насыщенным циклом. Как правило, в положениях 3...8 соединений находятся окси-, алкокси- и алкильные группы:

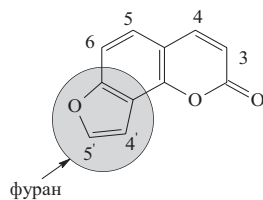


Кумарины – летучие компоненты многих растений, имеют запах свежескошенного сена: умбеллиферон встречается в растениях семейства сельдерейных (*Ariaceae*), эскулетин содержится в околоплодниках конского каштана в виде гликозида эскулина и т.д.

Фурукумарины – соединения, у которых кумариновое ядро сконденсировано с фурановым циклом. В зависимости от места конденсации фуранового цикла и его расположения по отношению к основному ядру различают: линейные 2',3' : 6,7-фурукумарины (производные псоралена) и ангулярные – производные 2',3 : 7,8-фурукумарина, изопсоралена:



2',3': 6,7-Фурукумарин
(псорален)



2',3': 7,8-Фурукумарин
(изопсорален, ангелицин)

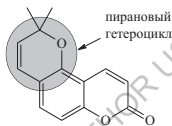
В гликозидированных формах кумарины и фурукумарины представлены в черемухе (2...5 мг/100 г), чернике (1,3...3,6 мг/100 г), морошке (2,0...4,4 мг/100 г). В плодах облепихи и ягодах черники содержатся также оксикумарины (75...90 мг/100 г), проявляющие антикоагуляционное действие и предупреждающие образование тромбов.

Для антраценпроизводных (гиперицин и псевдогиперицин зверобоя) и фурукумаринов характерно фотосенсибилизирующее действие, предположительно это обусловлено их непосредственным включением в биохимический механизм образования пигмента меланина. Фотодинамическая активность этих соединений проявляется в том, что, будучи относительно инертными в темноте, эти соединения приобретают биологическую активность при ультрафиолетовом облучении.

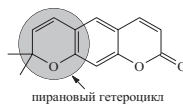
Пиранокумарины – соединения, в которых кумариновое ядро сконденсировано с 2,2-диметилпирановым циклом. Как и у фурукумаринов, различаются линейные соединения по 6,7-положениям (производные ксантилетина) и ангулярные, у которых 2,2-диметилпирановый цикл сконденсирован с кумариновым в 5,6- (производные сезелина) или 7,8-положениях (производные келлантона):



2',2'-Диметилпирано-
5',6' : 7,8-кумарин

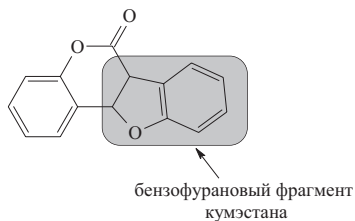


2',2'-Диметилпирано-
5',6' : 5,6-кумарин



2',2'-Диметилпирано-
5',6' : 6,7-кумарин

Кумэстаны содержат систему бензофурана, сконденсированную в 3,4-положениях с кумарином:



Димер кумарина, образующийся при нарушении условий хранения кумаринсодержащего растительного сырья, является антикоагулянтом, поэтому

использование испорченного сырья травы донника или корневищ дягиля (как основных источников кумаринов), цветков ромашки, травы пустырника и горца птичьего, листьев и почек березы и некоторых других кумаринсодержащих видов сырья в производстве алкогольных напитков может привести к тяжелым физиологическим последствиям.

6.4 Хиноны

Хиноны – класс соединений, тесно связанный с фенолами, так как они легко образуются при окислении последних (особенно двух- и трехатомных) и, в свою очередь, легко восстанавливаются до фенолов.

Хиноны представляют собой большую и довольно гетерогенную группу соединений. Их окраска варьируется от бледно-желтой через оранжевую, красную, пурпурную и коричневую до почти черной. Они являются важными пигментами у ряда грибов, лишайников, некоторых групп беспозвоночных животных и высших растений, в последних, как правило, содержатся в тканях, которые обычно не видны (в коре, ядровой древесине и корнях). Они редко вносят заметный вклад в наружную окраску высших растений. Некоторые хиноны, однако, являлись основой важнейших красителей еще в античные времена, например, хны и марены. Некоторые хиноны – менихион, пластохион, филлохион и убихион, – представляют собой важные биологические молекулы.

Хиноны могут происходить от различных ароматических углеводов и соответственно получать свои названия и от исходного углеводорода: так, производные бензола называются бензохинонами, нафталина – нафтохинонами.

Почти все хиноны представляют собой твердые вещества и легко кристаллизуются. Большинство из них хорошо растворимы в органических растворителях.

Классифицируют хиноны по двум структурным признакам: по ароматическому углеводороду, к которому они привязаны углеродным скелетом

(бензохиноны, нафтохиноны и антрахиноны) и по взаимному положению карбонильных групп в молекуле (*орто*-бензохиноны, *пара*-бензохиноны, 1,4-нафтохиноны и т.д.). При этом *орто*-хиноны встречаются значительно реже, чем *пара*-хиноны.

Наиболее широко распространенными и имеющими наибольшее значение как пигменты являются нафтохиноны и антрохиноны.

Из производных природного *бензохинона*, в первую очередь, следует отметить – убихинон и пластохинон, производные которых представляют собой целую группу соединений с разнообразной биологической активностью: антипаразитарной, противовоспалительной, антиВИЧ и др.

Производные бензохинона часто участвуют в окраске грибов, например, красный пигмент мухомора *мускарруфин*, пигмент гриба *Rhizoglyphus myceliphilus atromentosus* *атроментин* и др. В целом же бензохиноны не являются сильно окрашенными соединениями и не вносят ощутимого вклада в природную окраску растений и организмов.

Нафтохиноны часто встречаются в растениях в связанной форме, т.е. в виде гликозидов, если они содержат еще и фенольную функцию.

К природным нафтохинонам относят витамины К, филлохинон и менахинон – широко распространенные и важные в биологическом отношении молекулы. Нафтохиноны обнаружены в различных тканях высших растений – в листьях, цветках, плодах, корнях, коре и древе-сине.

Наиболее интересными представителями нафтохинонов являются: *юглон*, *лаусон* и их производные, полученные из зеленых частей грецкого ореха (*Juglans regia*); *менахиноны* относятся к группе жирорастворимых витаминов группы К (например, антигеморрогический витамин К₁ филлохинон. Генетически с группой витаминов К связаны витамины группы Е (витамины размножения), широко распространенные в растительном мире, из которых биологически наиболее активен α -токоферол; *тизанон* – из грибов *Thyranophora penicilloides*, обнаруживает активность против HRV 3С-протеазы из семейства вирусов, ответственных за заболевания полиомиелитом и гепатитом;

парахол – из корней дерева *Tectona grandis*, из растения *Tabebuia avellanedae*, является иммуномодулятором, цитотоксичен; *молиссин* – желтый пигмент из культуры *Molissa fallens*; *алканнин* – краситель из *Alcanna tinctorica*.

Во многих растениях, относящихся к семействам мареновых (Rubiceae), гречишных (Polygonaceae), бобовых (Leguminosae), лилейных (Liliaceae), зверобойных (Hypericaceae), крушиновых (Rhamnaceae) встречаются *антрахиноновые производные*, которые обычно находятся в них в форме гликозидов. В растениях, грибах и лишайниках найдено почти 200 представителей этой группы.

Вещества такой структуры обладают двумя практически полезными свойствами: они способны возбуждать перистальтику толстого кишечника, что используется в медицине – *эмодин*, получаемый из ревеня (*Rhampus frangula*) обладает выраженным слабительным эффектом, *франгулин* (крушина); второе свойство гидроксированных антрахинонов связано со способностью образовывать прочные, ярко окрашенные комплексы хелатного типа с катионами металлов, откуда и происходит группа ализариновых красителей – *ализарин* является протравным красителем, получаемым из корней марены красильной (*Rubia tinctorum*). Известны и другие пигменты, производные антрахинона: *алканин*, выделенный из разных представителей семейства бурачниковых (*Alcanna*, *Anchusa*, *Echium*, *Onosma*, *Macrotomia* и др.), *санталин*, *птерокарпин* (красное дерево).

В античные времена некоторые хиноновые пигменты ценились как красители. Растения, служившие источниками этих пигментов, часто выращивали на больших полях и плантациях для снабжения сырьем красильщиков. Вероятно, наиболее широко распространенной из античных красок была марена, получаемая из измельченных корней *Rubia tinctorum*, которую применяли древние персы, египтяне, греки и римляне. Красящим веществом марены является смесь антрахинонов, среди которых преобладает ализарин, служащий основой стабильных красных красок. Хотя ализарин сейчас практически вы-

шел из употребления как краситель, он все еще находит применение при изучении роста костей.

Хна – желто-коричневый препарат из листьев *Lawsonia alba* в течение долгого времени использовалась в Африке и на Востоке для окрашивания и в косметических целях. Следы хны до сих пор обнаруживают на ногтях египетских мумий. Красящим веществом ее является нафтохинон лавсон, который легко экстрагируется из листьев *L. alba* водным раствором карбоната натрия.

В качестве примеров можно привести также экстракты, содержащие нафтохинон алканин и его эпимер шиконин, которые использовались римлянами и древними японцами, и корни моринды, применявшиеся в Индии, на Яве и в Новой Зеландии, красящим веществом которых являются антрахиноны, подобные мориндону.

Наконец, необходимо упомянуть о хиноновых красителях,готавливаемых из насекомых. Вероятно, наиболее известным античным красителем этого типа является кармин, который получали из огромного числа червецов *Kermococcus ilicis*. Его красящую основу составляет антрахинон кермезиновая кислота. Сходное соединение, карминовая кислота, из другого насекомого – *Dactylopius coccus* – является активным началом кошенили, впервые использованной, вероятно, инками в Перу и до сих пор в небольших количествах применяющейся для окрашивания пищевых продуктов, а также гистологических препаратов.

С развитием современной синтетической химии крупномасштабное производство и использование природных хиноновых красителей сильно сократилось; лишь некоторые из них используются до сих пор в качестве красителей для пищевых продуктов, вин и косметики.

Еще в древнейшие времена препараты хинонов применяли в медицине в качестве слабительных. Нафтохиноны и антрахиноны ответственны за послабляющее действие александрийского листа, крушины и ревеня. В последнее время у некоторых природных хинонов обнаружена противовирусная, антибактериальная и фунгицидная активность, причем число таких хинонов

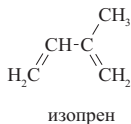
растет. В некоторых случаях их можно использовать как антибиотики при лечении инфекционных заболеваний. Так, стрептоварицины, представляющие собой оран-желевые макролидные нафтохиноны, проявляют заметную активность *in vivo* против *Mycobacterium tuberculosis*.

В различных природных источниках весьма нередко встречаются соединения хиноидной природы, структуры которых не всегда однозначно можно отнести к тому или иному классическому типу: псоротамнон А, получаемый из кустарника *Psoralea arguta*, обладает определенной противоопухолевой активностью; блефаризмины являются фоточувствительными красителями из организмов *Blepharisma japonicum* – при освещении УФ и видимым светом (*in vivo* и *in vitro*) меняют окраску в диапазоне красный-голубой ($\lambda_{\max} = 576 \dots 592$ нм). Эти соединения выделяются также высокой биологической активностью, связанной с их высокой реакционной способностью их карбонильных групп.

FOR AUTHOR USE ONLY

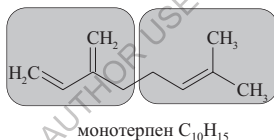
ГЛАВА 7. ТЕРПЕНЫ И ЭФИРНЫЕ МАСЛА

Основу структуры *терпенов* составляет молекула изопрена. В этих соединениях число углеродных атомов кратно количеству изопреноидных групп (C_5H_8) – основных структурных фрагментов, входящих в состав их молекул:

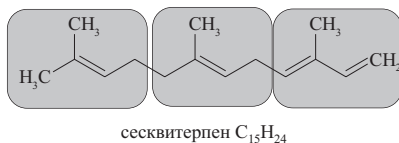


По количеству этих звеньев различают:

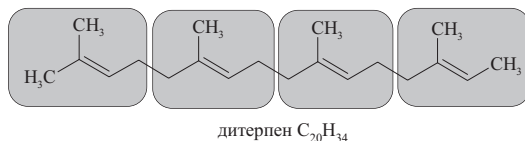
– моно- (два изопреновых звена):



– сескви- (три изопреновых звена):

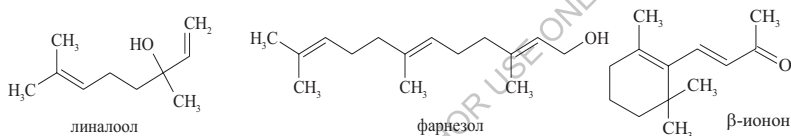


– ди- (четыре изопреновых звена), тетра- и политерпены:



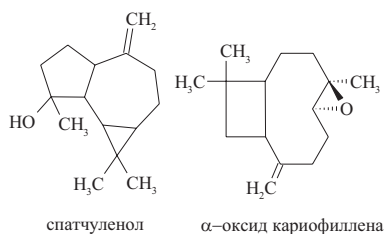
Терпеноиды находят применение в различных сферах деятельности человека, в том числе в медицине и пищевой промышленности. Политерпены (каучук, гутта) имеют вспомогательное применение, ди- и тетратерпены представлены витаминами и провитаминами и являются не столько лечебными средствами, сколько основными компонентами пищи (витамин А, каротиноиды и токоферолы). Тритерпены исключительно важны для медицины, но, как принято в фармакогнозии, их чаще относят к гликозидам, поскольку эти представители терпеноидов являются агликонами тритерпеновых или стероидных сапонинов.

Терпеновые спирты – линалоол, фарнезол – и кетон β -ионон, содержащиеся в плодах винограда или образующиеся в процессе спиртового брожения, определяют вкус и аромат коньячных спиртов.



Входящая в состав скорлупы кедровых орехов, широко применяемых в производстве бальзамов и настоек, живица содержит ряд терпенов (α -, β -пинены, β -фелландрен, камфен, лимонен, *para*-цимол, терпинен, терпинолен, терпинеол, мирцен, кариофиллен и др.), обуславливающих приятный специфический аромат этих напитков.





Составом терпенов определяется аромат вин, спиртов и коньяков, получаемых из разных сортов винограда (таблица 6).

Таблица 6 – Содержание терпеновых соединений в эфирных маслах мускатных сортов винограда, мг/кг

Терпеноид	Мускат десертный		Мускат белый	
	Армянский	Крымский	Армянский	Крымский
1	2	3	4	5
Мирцен	0,15	0,03	1,14	0,52
Лимонен	0,09	0,07	0,11	0,08
Линалоол	1,70	2,65	1,85	3,25
α-Терпинеол	0,75	0,55	1,15	0,75

Продолжение таблицы 6

Неролиацетат	1,10	4,42	1,20	2,40
Геранилацетат	0,75	0,49	0,80	0,55
Нерол	0,10	0,85	0,48	0,75

Многие растения, применяемые в пищевой и ликеро-водочной промышленности, обладают специфическим запахом, особенно заметным при нарушении целостности листьев или иных частей растения. Запах растению придают *эфирные масла*, накапливающиеся в специальных образованиях на поверхности либо внутри растений, – сложные смеси легколетучих душистых веществ, большинство из которых по принятой в химии классификации относят к терпенам и терпеноидам.

Компоненты эфирных масел локализованы в растениях, по крайней мере, в трех местах:

- в клетках, где происходит их синтез растением;
- в тех тканях и частях растений, которые ответственны за транспорт эфирных масел от места синтеза к запасующим клеткам;
- в специализированных клетках – хранилищах эфирных масел.

Подавляющая часть компонентов эфирных масел представлена липофильными соединениями, поэтому они не могут присутствовать в водных растворах клетки в значимых количествах и по мере их синтеза должны транспортироваться к месту хранения (накопления). К настоящему времени накоплен обширный материал по характеру и структуре клеток и клеточных комплексов, продуцирующих и накапливающих эфирное масло. Так, для представителей сем. Зонтичные и Губоцветные (*Apiaceae* и *Lamiaceae*) характерно единообразие в строении секреторных систем, в то время как у растений разных видов сем. Сложноцветные (*Asteraceae*) характер и строение секреторных структур существенно различаются.

Накопление эфирного масла большинством растений сем. Зонтичных осуществляется в схизогенных вместилищах и схизогенных каналах, представляющих собой секреторные образования эндогенной природы (рисунок 1). Схизогенные вместилища представляют собой выстланные эпителием полости, состоящие из примыкающих друг к другу вытянутых клеток, всегда тонкостенных, богатых протоплазмой и активно продуцирующих терпены; такие секреторные образования закладываются на ранних морфологических стадиях развития растения. Секреторные каналы, как правило, представляют собой непрерывную секреторную систему от кончика корня до цветков. При этом существует две параллельные секреторные системы: непрерывная – между вегетативными и генеративными органами и секреторная система каналов в генеративных органах, изолированная от вегетативной системы.

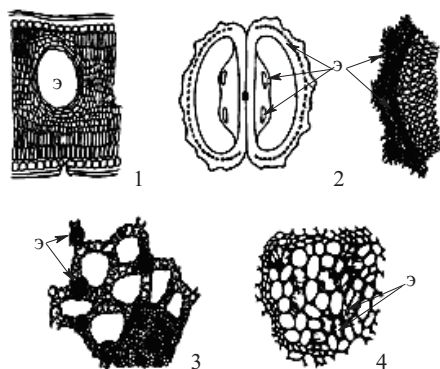


Рисунок 1 – Эндогенные эфирно-масличные вместилища

1 – эндогенная секреторная железа листа эвкалипта; 2 – эфирно-масличные каналы в плодах аниса (поперечные срезы целого плода и лузги); 3 – цепочки выделительных эфирно-маслических клеток корневища аира; 4 – идиобласты герани

46 родов растений сем. Губоцветные (*Lamiaceae*), в том числе род *Origanum*, накапливают эфирные масла только в экзогенных (поверхностных) структурах различной формы и морфологии – железистых трихомах (рисунок 2) – эпидермальных секреторных образованиях, состоящих из одной или нескольких клеток, продуцирующих и одновременно накапливающих терпеноидный секрет. Для растений рода *Artemisia* характерны три типа железистых структур: схизогенные вместилища, железистые трихомы и неспециализированные паренхимные клетки.

В разных структурах одного растения могут синтезироваться и накапливаться смеси терпенов разного компонентного состава. Повреждение этих структур приводит к смешению эфирных масел разного состава. Как следствие, степень повреждения образований, запасящих эфирное масло, должна вносить значительный вклад в изменение состава масла. Серьезнее всего при заготовке и измельчении сырья повреждаются схизогенные секреторные каналы, что приводит к ускорению улетучивания легкокипящих

компонентов эфирных масел вследствие повреждения защитных оболочек специализированных вместилищ. Поэтому разрыв растений на части приводит к изменениям только той части эфирного масла, которая находится в секреторных каналах. Следовательно, после заготовки эфирно-масличное сырье не должно подвергаться значительному измельчению в целях сохранения максимальной целостности секреторных хранилищ.

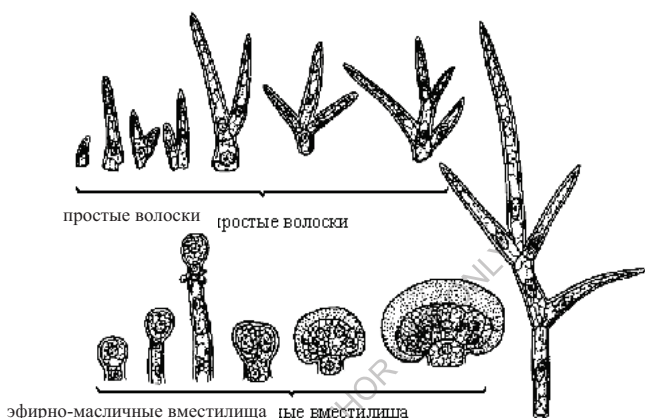


Рисунок 2 – Экзогенные эфирно-масличные вместилища лаванды

На территории Сибири к промышленной переработке может быть привлечено более 70 видов дикорастущих растений-эфироносов, так как они накапливают более 0,5 % эфирного масла. Наиболее интересны с этой точки зрения сем. *Asteraceae*, *Apiaceae*, *Lamiaceae* и *Ericaceae*; традиционно в качестве сырья используются виды сем. Сосновых – *Pinus silvestris* и *Pinus sibirica*. Такие эфирно-масличные растения, как мята, Melissa, майоран, душица, шалфей, лаванда, эстрагон, базилик, иссоп, котовник, фенхель, тмин, кориандр и другие, уже нашли применение в ликероводочном производстве и безалкогольных напитков. Содержание эфирных масел в них контролируется по методикам ГОСТ 17082.5-88 «Плоды эфирно-

масличных культур. Промыш-ленное сырье. Методы определения массовой доли эфирного масла».

Вещества, входящие в состав эфирного масла, существуют либо в свободном состоянии, либо в форме гликозидов, что облегчает их транспорт из одной части растения в другую. Выход эфирных масел увеличивается в процессе медленной сушки растительного сырья, чему способствует расщепление гликозидированных форм терпеноидов под действием клеточных ферментов.

Изменение состава эфирного масла при переходе от свежего сырья к высушенному обусловлено тремя типами процессов – биохимическими, физическими и химическими, которые можно охарактеризовать следующим образом:

- во-первых, при срезке растений нарушаются нормальные процессы биосинтеза, которые не останавливаются сразу, а, по-видимому, резко меняются и прекращаются лишь при определенной степени высушивания растительного сырья. Поэтому скорость, температурный и световой режимы высухания растений могут впоследствии отразиться на составе получаемого масла (чем выше скорость и ниже температура сушки – тем меньше влияние данного фактора);

- во-вторых, компоненты эфирных масел обладают различными физическими свойствами, что может сказываться на изменении состава масла во времени за счет разных скоростей диффузии из сырья и испарения;

- в-третьих, многие компоненты эфирных масел нестойки во внешней среде и подвержены разнообразным химическим превращениям, инициируемым светом и/или кислородом.

В процессе сушки происходят химические превращения, приводящие к образованию новых по составу эфирных масел, поэтому для увеличения выхода эфирных масел из растительного сырья рекомендуется сушить его медленно, с предварительным подвяливанием при оптимальных для действия ферментов температурах 30...35 °С. Строгое выдерживание температурных

режимов важно еще и потому, что при более высоких температурах происходит испарение легколетучих фракций эфирных масел, как правило, наиболее ароматных.

Потери эфирных масел происходят также при хранении высушенного сырья, при этом существует определенная зависимость от степени созревания плодов, в которых также могут накапливаться эфирные масла. Например, бессемянные шишки хмеля, содержащие эфирные масла в больших количествах, чем хмель того же сорта, но имеющие семена, при хранении в течение 18 месяцев теряют от 30 % до 80 % терпеновых кислот, обуславливающих специфичный аромат хмеля и напитков брожения на его основе.

Большинство компонентов эфирных масел являются ненасыщенными соединениями, в связи с чем они особенно чувствительны к окислению кислородом воздуха. Наиболее склонны к окислению терпены, имеющие сопряженные двойные углерод-углеродные связи (диеновые терпены): β -мирцен, α -фелландрен, α -терпинен, β -оцимен, β -фарнезен, гермакрен и др.

Окислительная деструкция является одним из ведущих факторов, влияющих на изменение состава эфирного масла в процессе хранения растительного сырья. При длительном хранении происходит не только изменение количественного выхода эфирного масла, но и заметное изменение его качественного состава. Так, на примере растений трех крупных семейств (Сложноцветные – *Asteraceae*; Губоцветные – *Lamiaceae*; Зонтичные – *Apiaceae*) показано, что при хранении высушенного сырья чаще всего отмечается:

- усложнение состава масла в части содержания минорных компонентов, перечень которых расширяется за счет появления продуктов окисления природных компонентов масла;

- уменьшение доли монотерпенов, – преимущественно легколетучих (в частности, мирцена, терпинена, пиненов, оцимена), некоторые из них могут исчезать совсем;

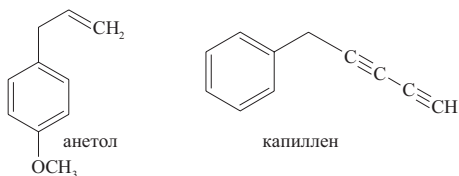
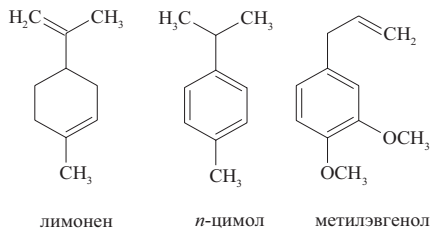
- относительное повышение доли менее летучих сесквитерпеновых соединений;

– увеличение доли окисленных монотерпеновых и сесквитерпеновых производных.

Монотерпены являются наиболее летучей частью эфирных масел, поэтому очевидно, что при хранении эфирно-масличного сырья эти соединения улетучиваются быстрее других, их содержание в масле снижается, а доля менее летучих компонентов – кислородсодержащих монотерпеноидов и сесквитерпеновых соединений – увеличивается. Различающаяся летучесть терпенов обнаруживается у всех видов растений и имеет важнейшее значение как фактор, определяющий изменение состава эфирного масла во время хранения сухого растительного сырья.

Идентификация компонентного состава эфирного масла важна, прежде всего, для стандартизации лекарственно-технического сырья, поскольку для представителей разных семейств растений установлены существенные различия в характере и морфологии клеток, продуцирующих и накапливающих эфирное масло. Многие специфические терпены используют также как химические маркеры в хемотаксаномии и хемосистематике.

Как и флавоноиды, эфирные масла считаются наиболее активным противовоспалительным компонентом лекарственно-технического сырья. Эта группа ФАВ представляет собой сложные смеси терпеновых спиртов и фенолов (линалоол, мирценол, гераниол, нерол, терпенол, борнеол, тимол, карвакрол и др.), альдегидов (цитраль, цитронеллаль и др.), кетонов (пулегон, карвон, ирон, камфара, анисовый кетон и др.), терпеновых углеводородов (нециклические – мирцен, оцимен и др.; моноциклические – сальвен, фенхен, сабинен, лимонен и др.; сесквитерпеновые – кариофиллен, каламен, пинены, камфен, азулены и др.), сложных эфиров алифатических кислот (линалилацетат и др.), перекисных соединений (например, аскаридол), лактонов и других органических веществ. Каждое эфирное масло в своём составе содержит десятки и даже сотни химических соединений (в масле эстрагона – 60, в масле мяты перечной – 107); количество установленных компонентов достигает 1000 наименований.

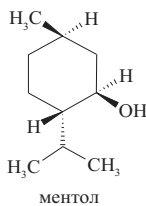
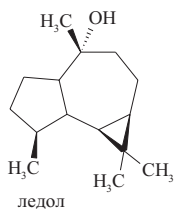


В организме человека эфирные масла и сырьё, их содержащее, являются своеобразными естественными регуляторами различных функций. Они проявляют отвлекающее, болеутоляющее, противовоспалительное действие, основанное на рефлекторных реакциях, связанных с раздражением чувствительных нервных окончаний слизистых оболочек ротовой полости, дыхательных путей, желудочно-кишечного тракта. Так, эфирные масла душицы, укропа, фенхеля и многих других растений стимулируют секрецию желудочного сока и этим повышают аппетит; масла укропа, мяты, фенхеля положительно влияют на функцию поджелудочной железы. Розовое эфирное масло, напротив, подавляет активность желудочного сока и его можно использовать в лечении некоторых форм гиперацидного гастрита. Эфирные масла душицы и той же розы проявляют желчегонное, спазмолитическое и противовоспалительное действие, они не только усиливают желчеобразование, но и коррек-

тируют нарушенный химизм, снижая секрецию холестерина и билирубина, усиливая биосинтез желчных кислот и фосфолипидов в печени, снижая риск образования желчных камней.

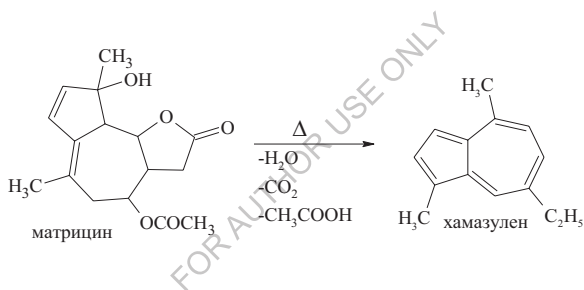
Эфирные масла ромашки аптечной, тысячелистника, гвоздики, наряду с проявлением противовоспалительного и спазмолитического действия в кишечнике, оказывают достаточно активный противомикробный и обезболивающий эффект, нормализуя функции желудочно-кишечного тракта. Эфирные масла, содержащие спирты, фенолы и окиси (ментол, терпинеол, борнеол, анетол, карвакрол, тимол, цинеол), обладают отхаркивающим эффектом, в связи с чем мята перечная, шалфей, душица, анис, девясил высокий, можжевельник обыкновенный широко применяются при воспалительных заболеваниях лёгких и верхних дыхательных путей. Эфирные масла хмеля обладают антимикробной активностью против грамположительных бактерий и некоторых грибов. Одним из старейших противовоспалительных средств являются цветки липы сердцелистной. Некоторые эфирные масла обладают седативным действием, как например валериановый корень – традиционное успокоительное средство.

Многим эфирным маслам свойственно желчегонное и мочегонное действие. Они применяются при холециститах (листья и трава полыни горькой, березовые почки, корневища аира обыкновенного), для лечения и профилактики почечнокаменной болезни (можжевельные ягоды, березовые почки), в качестве средств, улучшающих пищеварение, при атонии и болях в кишечнике (плоды тмина обыкновенного).



Многие терпены представляют интерес в качестве исходных веществ для химических трансформаций в биологически активные вещества, в том числе и медицинского назначения. В медицинской практике с лечебной целью уже применяются отдельные компоненты эфирных масел: ментол мяты перечной в составе валидола, ледол из багульника болотного – в качестве средства от кашля, хамазулен из ромашки аптечной – как противовоспалительное и ранозаживляющее средство.

Некоторые компоненты эфирных масел не являются естественными, а образуются в ходе переработки сырья. Например, в товарном эфирном масле ромашки аптечной и полыни горькой содержится хамазулен, образующийся при обработке растительного сырья водяным паром из имеющихся в этих растениях сесквитерпеновых лактонов – матрицина и абсинтина.

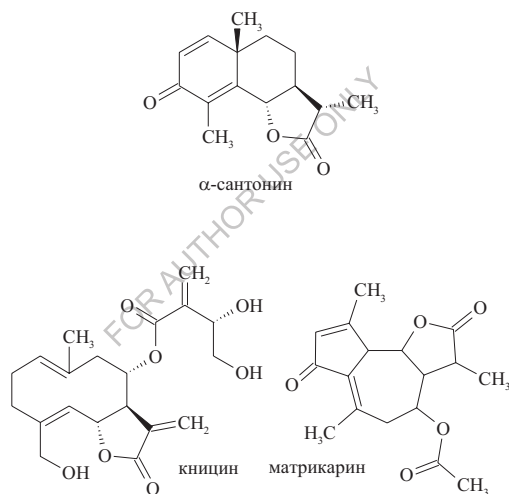


Сесквитерпеновые лактоны относятся к самому обширному по количеству соединений, а также по многообразию их структурных типов, классу терпеноидов сесквитерпеновой природы. В молекуле сесквитерпеновых лактонов (C₁₅-соединения) присутствует одно (реже – два) лактоновое кольцо. Большинство сесквитерпеновых лактонов – твердые кристаллические вещества, изредка маслообразные жидкости, не растворимые в воде и растворимые во многих органических растворителях, в частности, в спирте. Спектр биологической активности сесквитерпеновых лактонов весьма широк, для них установлено:

- противовоспалительное и ранозаживляющее действие (матрицин, матрикарин);

- маточное кровоостанавливающее (арнифолин);
- антигельминтное (сантонин, геленин, алантолактон и его изомеры, см. свойства девясила *Inula helenium*);
- кардиотоническое (тауремизин);
- противораковое (кницин, цинаропикрин, геленалин).

Растения, содержащие сесквитерпеновые лактоны, применяются в форме настоев, отваров и настоек для возбуждения аппетита, стимулирования пищеварения в ликеро-водочном производстве как средства, нормализующие секрецию желудочного сока, для лечения воспалительных заболеваний желудочно-кишечного тракта (ромашка аптечная, девясил высокий) и т.д.



Промышленными способами выделения эфирных масел из растительного сырья являются прессование и гидродистилляция. Многие из терпенов, входящих в состав эфирных масел, легко окисляются и полимеризуются, что приводит к образованию сложных высококипящих смолистых продуктов, трудно отделяемых перегонкой. Эфирные масла при этом могут изменить свой цвет и свойственный аромат.

Для сохранности эфирные масла, используемые в ликеро-водочном производстве и содержащие их растительное сырье, хранят в плотно закупоренной таре (масла) или полотняных мешках, в прохладных помещениях, исключающих доступ солнечного света.

FOR AUTHOR USE ONLY

ГЛАВА 8. МИНЕРАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Растительное сырье и получаемые из него экстракты, соки и другие продукты, используемые в производстве ЛВИ и безалкогольных напитков, являются важными источниками минеральных веществ. Качественный состав и количественное содержание отдельных минеральных элементов в растительном сырье обусловлено видовой специфичностью аккумулировать элементы. В некоторых случаях, например, при экспертизе травы хвоща полевого, минеральный состав облегчает идентификацию продуктов переработки.

Минеральные вещества представлены в растениях макро- и микроэлементами. К числу макроэлементов относятся калий, натрий, кальций, магний, фосфор, железо и хлор; ко вторым – марганец, медь, цинк, йод, кобальт, молибден и др. Содержание макроэлементов в растениях, хотя и колеблется в зависимости от видовой специфичности, характеризуется относительно близкими величинами, в то время как различия в концентрации отдельных микроэлементов настолько велики, что зачастую придает химическую индивидуальность каждому виду.

В этиологии многих заболеваний существенную роль играют нарушения в организме человека микроэлементного равновесия: установлены корреляции между их дисбалансом и патологическими проявлениями. Видовая специфичность растений по микроэлементному составу и их количественному содержанию представляет существенный интерес как с теоретической точки зрения, так и для использования в практической медицине.

При недостаточности поступления *цинка* возможны различные аномалии в развитии человека; избыток цинка вызывает развитие анемий. Алкогольдегидрогеназа, присутствующая в печени и других органах и участвующая в первичном механизме детоксикации спиртов, содержит по четыре атома цинка на молекулу, причем цинк выполняет в их составе как каталитическую, так и структурную функции.

Нехватка в организме *кобальта* приводит к недостаточному синтезу витамина В₁₂ и анемии, отягощению эндемического зоба. Избыток кобальта подавляет синтез того же витамина и тормозит важнейшие энзиматические реакции. Недостаток *лития* сопутствует маниакально-депрессивным психозам, шизофрении и другим психическим заболеваниям. Дефицит, как и избыток, *йода* вызывают заболевания щитовидной железы.

Действие микроэлементов может усиливать активность основного действующего начала лекарственных растений. Обогащение лекарственного сырья микроэлементами может осуществляться в условиях культивирования растений. Например, обработка йодом растений наперстянки пурпурной позволяет повысить биологическую активность сырья и одновременно снизить его токсичность.

Существует взаимозависимость между накоплением в растениях определенных групп физиологически активных соединений и концентрированием в них микроэлементов. Так, растения, продуцирующие сердечные гликозиды, избирательно накапливают марганец, молибден и хром; продуцирующие алкалоиды – кобальт, цинк, марганец, реже медь; продуцирующие сапонины – молибден и вольфрам, а терпеноиды – марганец.

Причиной такой специфичной ассимиляции тех или иных химических элементов может быть то, что в центрах происхождения видов за миллионы лет эволюции растения, сменяя друг друга, постепенно приобретали особый состав, отражающий своеобразие минерального состава среды их обитания. Те микроэлементы, которые характеризовались более широкой доступностью на родине видов, неизбежно поступали в них в повышенных количествах. Вследствие этого постепенно вырабатывалась способность растений накапливать эти элементы в определенных сочетаниях и концентрациях. Концентрирование элементов в растениях не могло не привести к усилению синтеза и повышению активности биологических катализаторов – металлозависимых ферментов. В ответ на их активацию неизбежно возрастало количество со-

единений основного обмена, в образовании которых эти ферменты принимали участие.

В процессе эволюции концентрирование тех или иных элементов у растений могло привести к чрезмерному накоплению некоторых метаболитов основного обмена, которые становились для них токсичными. Именно в ответ на такую ситуацию, по-видимому, и вырабатывалась способность растений к обезвреживанию путем связывания этих излишков в своеобразные продукты, первоначально названные вторичными метаболитами. Большинство рассмотренных ранее физиологически активных соединений и принадлежит к их числу. Поскольку в ходе эволюции происходил отбор соединений, или, точнее, путей биосинтеза, которые давали реальные преимущества в борьбе за существование, в конце концов, это, очевидно, и приводило к закреплению у растений способности к накоплению определенных элементов, с одной стороны, и специфическому типу вторичного метаболизма – с другой.

Необходимо учитывать, что современные представления о роли микроэлементов в обмене по мере развития науки могут существенно меняться. Убедительной иллюстрацией этого является пример цинка. Еще не так давно он считался вредным элементом. Однако сегодня взгляды на роль цинка и его влияние на организм человека сильно изменились. Доказано участие цинка в формировании иммунитета, а также его роль в процессах роста и в нормальном функционировании половых желез. Хотя молекулярные механизмы действия цинка еще далеки от расшифровки, однако доказано существование 24 Zn-зависимых энзимов, которые участвуют во всех основных процессах обмена веществ. Они катализируют биосинтез и метаболизм нуклеиновых кислот, белка, энергообразование, запускают механизм активации витамина А и фолиевой кислоты.

Поскольку роль цинка в обмене так велика, закономерно, что при его дисбалансе возникают тяжелейшие заболевания – карликовость, бесплодие, различные формы анемии, дерматиты, усиление роста опухолей, патология ногтей и волос и т.д. Патологии, связанные с дефицитом цинка, обусловлены

его нехваткой в почве, воде, растениях и животных организмах, – то есть в пищевой цепи. Особого внимания заслуживает тот факт, что среди растений имеются виды, избирательно накапливающие цинк. Эти виды могут быть использованы для профилактики цинковой недостаточности. К сверхконцентраторам цинка относятся береза повислая, лавровишня лекарственная, лапчатка прямостоячая, сушеница топяная и некоторые другие растения. Среди растений-концентракторов наибольший интерес представляют фиалка полевая, череда и чистотел. Большинство из перечисленных растений применяются в традиционной медицине при лечении кожных заболеваний различной этиологии, а также в качестве ранозаживляющих средств. Очевидно, что в процессе использования перечисленных растений происходит суммирование действия физиологически активных соединений и цинка, что в конечном итоге повышает фармакологическую активность этих растений.

В жизнедеятельности всех живых организмов большую биологическую роль играет *железо*. Достаточно сказать, что этот элемент является основным структурным компонентом гемоглобина крови и гемсодержащих ферментов: каталазы, пероксидазы и цитохромоксидазы – главных катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Дисбаланс этого элемента приводит к развитию тяжелых анемий и других заболеваний крови. Особенно большое количество этого металла содержится в различных видах алкогольных напитков, которые производятся с использованием железной посуды.

Среди лекарственных растений имеются виды, накапливающие железо в значительных количествах. К ним, в частности, относятся следующие сверхконцентразаторы этого элемента: бессмертник итальянский, зайцегуб опьяняющий, марена красильная, рапунтикум сафлоровидный и др.

Наряду с железом, в окислительно-восстановительных процессах организма человека участвует *медь*: она является кофактором таких важных ферментов, как цитохромоксидаза, полифенол-, ди-, amino- и аскорбинооксидазы. Недаром потребность в меди возрастает при всяком воспалении, закономерно ее применение для лечения артроинфекционного диатеза (терминология Ан-

ри Пикара) во всех его проявлениях. К сверхконцентраторам меди относятся вздутоплодник сибирский, лапчатка прямостоячая, лобелия вздутая, марена красильная грузинская, сушеница топяная и чайный куст китайский.

Многие виды лекарственных растений являются концентраторами и сверхконцентраторами такого элемента, как *марганец*. К первым относится вахта трехлистная, ко вторым – багульник болотный, лапчатка прямостоячая, чайный куст китайский, черника обыкновенная и эвкалипт. Марганцу принадлежит важная роль в жизнедеятельности любой живой клетки: многочисленные реакции углеводного, белкового и фосфорного обмена катализируются ферментами, активируемыми ионами марганца, в их числе карбоксилазы, аминопептидазы, галактотрансферазы, аргиназы, щелочные фосфатазы и т.д. Марганец необходим для нормального функционирования желез внутренней секреции и опорно-двигательного аппарата, его дефицит отрицательно сказывается на стабильности мембран нервных клеток и нервной системы в целом.

Существует предположение, что с возрастом снижается усвояемость марганца, в то время как потребность в нем остается прежней. Вследствие этого возникают предпосылки для развития различных заболеваний у лиц старшего и пожилого возраста, таких как злокачественные новообразования и сердечно-сосудистые заболевания. Для их профилактики и лечения могут быть рекомендованы лекарственные растения, синтезирующие сердечные гликозиды, для которых характерно наличие повышенных доз марганца. Для лиц других возрастных категорий наилучшим источником марганца служит чайный куст китайский (отечественные сорта этого вида).

Отдельные виды растений способны накапливать не один, а несколько элементов одновременно. Например, лапчатка прямостоячая – сверхнакопитель меди и цинка, а лобелия вздутая и марена красильная – меди и железа. Своеобразным рекордистом среди лекарственных растений подобного типа является сушеница топяная – концентратор в сверхдозах одновременно трех элементов – цинка, меди и железа. Эти элементы могут усиливать действие

друг друга. Каков механизм таких взаимодействий, до конца не выяснено, однако установлено, что медь необходима для лучшего усвоения железа и она же усиливает действие цинка. Когда необходимо устранить дефицит железа в клинической практике, наряду с железом применяют препараты меди.

Совместное действие цинка и меди, видимо, реализуется на уровне биохимических процессов, приводящих к усилению защитных функций организма. Возможно также, что оно связано с присутствием этих двух элементов в составе супероксиддисмутазы – фермента, нейтрализующего чрезвычайно токсичный анион-радикал кислорода (супероксидный радикал). Очевидно, что одновременное концентрирование в лекарственных растениях цинка, меди и железа повышает фармакологическую ценность этих растений.

К элементам, которые концентрируются лекарственными растениями, относится *молибден*. Его сверхконцентраторами являются багульник болотный, барвинок малый, горец птичий, жостер слабительный, крапива двудомная и мята перечная. Молибден – кофактор ряда ферментов, таких как альдегиддегидрогеназа, сульфитоксидаза, нитратредуктаза и ксантинооксидаза. Установлено, что этот элемент препятствует развитию кариеса зубов, фиксируя фтор. Для профилактики этого широко распространенного заболевания, очевидно, могут быть использованы лекарственные растения.

Многие лекарственные растения концентрируют *кобальт*, но только пять видов обладают способностью накапливать его в значительных количествах – кубышка желтая, сушеница топяная, черемуха Маака, черемуха обыкновенная и шиповник собачий. Роль кобальта трудно переоценить: он участвует в обмене жирных кислот и фолиевой кислоты, а также в углеводном обмене, в процессе кроветворения. Поэтому кобальт – единственный элемент, который может накапливаться в организме человека впрямую на семь лет вперед. Лучшим источником кобальта для коррекции его дисбаланса является шиповник.

Среди лекарственных растений обнаружены концентраторы и сверхконцентраторы *никеля*. К сверхконцентраторам этого элемента относятся

дынное дерево, красавка (белладонна), мачок желтый, пустырник сердечный, страстоцвет мясокрасный и термопсис ланцетовидный. Установлено, что некоторые ферменты, связанные с расщеплением и использованием глюкозы, активизируются этим элементом, поэтому при увеличении потребления сахара потребность в никеле возрастает.

Растений, концентрирующих *хром*, немного. Наиболее ценным считается диоскорея японская. Суммарный препарат «Полиспонин», полученный на ее основе, обладает выраженным противосклеротическим действием и рекомендован как профилактическое средство от атеросклероза. В этом виде диоскореи, очевидно, имеет место суммирование фармакологической активности тритерпеновых сапонинов и хрома вследствие однонаправленного характера их действия на организм человека. Единственный сверхконцентратор хрома – лобелия вздутая – для коррекции дефицита этого элемента у человека пока не нашла применения.

В числе растений выделяется многочисленная группа сверхконцентраторов *стронция*, в частности, анис обыкновенный, бадан толстолистный, брусника обыкновенная, горец змеиный, дуб обыкновенный, жостер слабительный, кровохлебка лекарственная и др. Стронций связан с обменом важнейшего макроэлемента – кальция, выполняет аналогичные ему функции, используется при лечении остеопорозов, препятствует кариесу зубов и т.д. По данным зарубежных специалистов, в зонах стронциевой недостаточности потребление этого элемента с пищей намного меньше оптимального уровня, а для лиц пожилого возраста и при переломах он особенно необходим. Использование растений-сверхконцентраторов стронция для коррекции его нарушенного равновесия, очевидно, может стать перспективным.

В последние годы появляется все больше сообщений о важной биологической роли *селена*. Селен существенно влияет на состояние сердечно-сосудистой системы, в определенных дозах он обладает противораковой активностью. Молекулярные механизмы действия селена не расшифрованы, возможно, что совместно с витамином Е этот элемент стимулирует образова-

ние антител и тем самым повышает иммунитет организма. Кроме того, под его контролем находится образование красных кровяных телец. Нормы потребления селена невелики и составляют 150...200 мкг ежедневно, однако в России много регионов с явным дефицитом этого элемента, который проявляется медленно и постепенно.

К концентраторам селена относится около 30 видов растений, в том числе такие как чистотел большой, земляника лесная, ромашка аптечная, шиповник, солодка голая, боярышник кроваво-красный и др. В повышенных количествах селен концентрируют мать-и-мачеха, лимонник китайский, смородина черная, укроп огородный, родиола розовая и некоторые другие виды.

Необходимо отметить, что характер действия микроэлементов на организм человека далеко не всегда аналогичен характеру действия присутствующих в этих растениях ФАВ. Напротив, имеется довольно много видов растений, активность ФАВ которых не совпадает с фармакологическим действием концентрируемых микроэлементов. Примером такого несовпадения могут служить плоды черемухи обыкновенной, содержащие дубильные вещества и применяемые в качестве вяжущего средства, но одновременно накапливающие кобальт, играющий важную роль в процессах кроветворения. Разноплановость действия ФАВ и концентрируемого элемента в данном случае очевидна, однако это мало учитывается при использовании препаратов черемухи.

Совокупность приведенных данных о концентрировании тех или иных минеральных элементов растениями позволяет увидеть новый аспект их практического применения растительного сырья, что будет способствовать более глубокому познанию уже известных, а также выявлению новых полезных свойств у этих видов.

ГЛАВА 9. МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Наряду с формированием физиологической ценности в многокомпонентных системах, к которым относятся бальзамы, происходит ряд сложных биохимических реакций как между рецептурными компонентами, так и между классами химических веществ отдельных компонентов. Обусловлено это тем, что всё задействованное в производстве бальзамов растительное сырьё содержит в своём составе определённые действующие начала, относящиеся к какому-либо классу ФАВ. При этом не всегда индивидуально выделенные вещества действуют сильнее и эффективнее, чем извлечения (чаи, отвары, настои, настойки, экстракты), содержащие комплекс различных по структуре и действию соединений.

Наиболее реакционно-способными, участвующими в окислительно-восстановительных процессах, являются полифенолы, относящиеся к наиболее интенсивно изучаемым ФАВ, способным в малых дозах оказывать лечебно-профилактический эффект и влиять на органолептические характеристики напитков. Изменение структуры и количества фенольных соединений приводит к смене цвета, аромата и вкуса. В одних случаях (например, выдержка экстрактов и купажей) эти биохимические изменения имеют положительный эффект и приводят к формированию сложного букета (выдержанного, характерного, более богатого), в других – напротив, происходит ухудшение органолептических показателей из-за появления осадка, мути, вяжущего дубящего вкуса и т.п.

Ухудшение внешнего вида (снижение прозрачности, ухудшение цвета) является следствием взаимодействия определенных групп фенольных соединений с белками и друг с другом, с образованием необратимо окисленных нерастворимых пигментов красного, оранжевого и коричневого цвета. При окислении антоцианов и флавоноидов в процессе производства и хранения образуются муть, осадки, хлопья. Незначительное окисление способствует

улучшению вкусоароматических характеристик, но в случае преобладания конденсированных танинов вкус ухудшается.

Чтобы влиять на формирование вкусоароматических свойств и физиологической ценности бальзамов и полуфабрикатов для их производства, важно знать не только тип протекающих в них биохимических реакций, но и характер взаимного влияния классов ФАВ друг на друга. Необходимо научное обоснование сбалансированности ингредиентов в рецептуре – от «ноты» отдельного компонента до сложного «аккорда» функционального комплекса.

Таким образом, в процессе производства бальзамов и полуфабрикатов для их производства находящиеся в сырье ФАВ не только переходят в напитки, но и некоторым образом изменяют свойства друг друга. Являясь носителями этих активных веществ, бальзамы представляют собой сложные многокомпонентные композиции, при составлении рецептур которых нельзя не учитывать вероятность химических взаимодействий 4-х типов.

1. Взаимное усиление. Входящие в состав рецептуры компоненты не просто вносят в композицию присущие им свойства, но и обеспечивают синергетический (суммарный) эффект, то есть физиологическая активность совокупности компонентов превышает сумму эффектов каждого из них в отдельности и обеспечивает качественно новые функциональные свойства бальзамов.

Так, взаимно усиливают действие друг друга в составе сырья и готовой продукции:

- аскорбиновая кислота и флавоноиды (листья земляники + трава зверобоя, цветки бессмертника и бузины, плоды шиповника + листья бадана толстолистного, плоды черемухи + корень копеечника забытого, околоплодник гречихи + корень девясила, плоды шиповника + плоды рябины, плоды шиповника + трава зверобоя, плоды рябины + трава душицы, плоды и листья смородины + трава мяты, плоды и листья смородины + трава чабреца и т.д.). Синергизм аскорбиновой кислоты и флавоноидов определяется способностью последних снижать Red-Ox потенциал аскорбиновой

кислоты, а также блокировать ионы токсичных металлов, катализирующих окисление аскорбиновой кислоты с образованием прочных хелатных комплексов,

- аскорбиновая кислота и дубильные вещества (плоды шиповника + листья бадана, плоды шиповника + плоды черемухи, плоды рябины + плоды черемухи и т.д.),

- эфирные масла и дубильные вещества (листья мяты + плоды и соцветия черёмухи, трава полыни + листья бадана, трава душицы + корень копеечника и т.д.),

- эфирные масла и сесквитерпеновые лактоны, типичными представителями которых являются сантонин (полынь горькая), геленин (девясил высокий) и кадинен, присущий хвойным, миртовым, зонтичным и сложноцветным растениям (шишкоягоды можжевельника + трава донника, ягоды лимонника + листья берёзы, почки берёзы + трава полыни и т.д.),

- токоферолы и каротиноиды (корни девясила + листья шалфея, корни девясила + листья подорожника, корни девясила + трава и листья крапивы, корни девясила + трава горца птичьего и т.д.).

Ещё более мощный синергетический эффект достигается при комбинировании сырья, содержащего каротиноиды, токоферолы, аскорбиновую кислоту, биофлавоноиды, селен, цинк, марганец и медь, либо при искусственном введении этих веществ в состав композиции:

- во-первых, такое сочетание обеспечивает присутствие как водорастворимых, так и жирорастворимых антиоксидантов, а значит, антиоксидантный эффект будет равносильно проявляться во внеклеточном пространстве (аскорбиновая кислота + биофлавоноиды) и в мембране клетки (жирорастворимые витамины);

- во-вторых, наличие микроэлементов (марганца, селена, меди, цинка) усиливает действие внутриклеточных ферментов антиоксидантной защиты;

– в-третьих, аскорбиновая кислота и биофлавоноиды не дают окисляться токоферолам, а цинк является важной составляющей транспортного фермента, переносящего синтезируемый из каротиноидов витамин А.

Обладая различными химической структурой и механизмом действия, данные вещества являются синергистами, приводя к расширению и усилению физиологической функциональности бальзамов. При этом суммарный эффект проявляется не только в более выраженном виде, но и, что часто более важно, в эволюционно естественной форме.

2. Аддитивное действие – дополнение действия одного или нескольких активных веществ сырья друг другом. Так, хорошо дополняют друг друга кумаринсодержащие растения, такие как трава донника, эстрагона, василька, листья кипрея узколистного, корень дягиля, солодки; растения, в состав которых входят тритерпеновые сапонины (солодка – глицирризиновая, феруловая кислоты; цимицифира даурская); части растений, содержащие производные коричных кислот (трава эхинацеи, корни окопника, плоды рябины и боярышника). Хорошо суммируется действие флавоноловых и флавоновых гликозидов растений семейств Rosaceae, Fabaceae и некоторых других, действие проантоцианидинов с другими веществами полифенольной природы, антрагликозидов и др.

Знание механизма аддитивного действия физиологически активных компонентов позволяет осуществлять замену дорогостоящих и дефицитных видов сырья на более доступное местное дикорастущее сырьё, равноценное по функциональной значимости, что, несомненно, будет способствовать снижению затратной части производства бальзамов.

3. Дублирующее действие. Известны такие виды сырья – дублеры, как трава алтея – трава зверобоя, плоды кофе – корень и трава элеутерококка, трава калгана – трава дубровки, трава мяты – трава Melissa, плоды шиповника – ягоды черной смородины и ряд др.

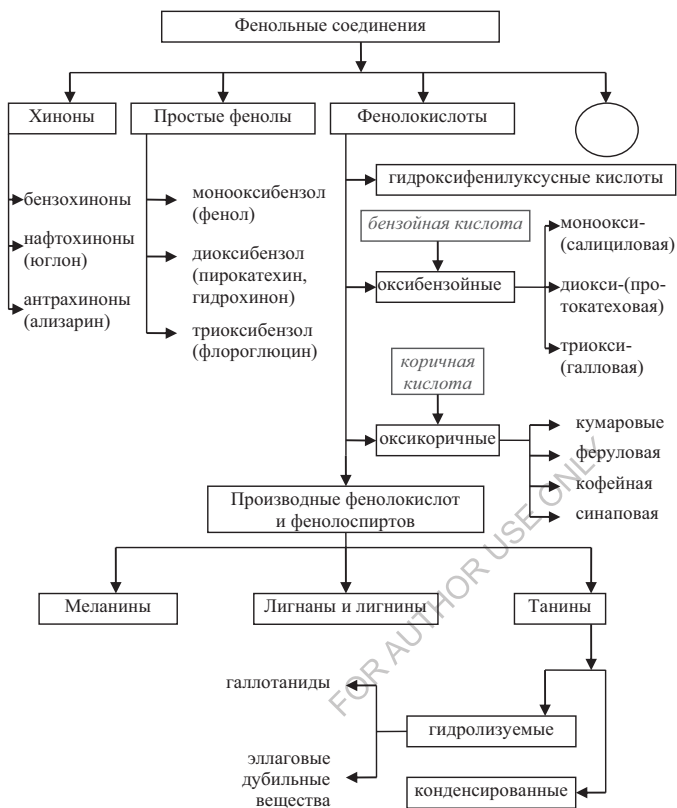
С учётом дублирующего действия ФАВ сырья возможно сокращение числа ингредиентов рецептуры, что достаточно широко применяется в производственной практике с целью снижения себестоимости бальзамов.

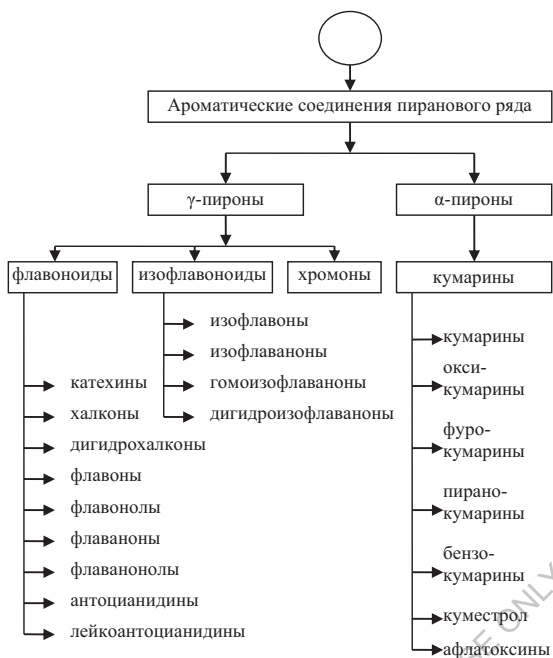
4. Антагонистическое действие – подавление действия одного или нескольких компонентов сырья вследствие их влияния друг на друга. Например, общеизвестен антагонизм таких антиподов, как левзея (тонизирующий эффект за счет высокого содержания гликозидов) – мелисса, мята, душица (успокаивающий эффект эфирных масел); кора дуба, листья и корневища бадана (вяжущее действие, обусловленное высоким содержанием дубильных веществ) – кора крушины (слабительное действие) и т.д. Если не принимать во внимание вероятность антагонистического взаимодействия ФАВ сырья, можно свести на нет прогнозируемый эффект бальзама.

Во вновь создаваемых рецептурах продуктов и напитков на основе растительного сырья должна быть учтена возможность химических взаимодействий между ФАВ ингредиентов рецептуры. За счёт такого подхода возможно многократное усиление желательных эффектов и смягчение или устранение нежелательных.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Классификация фенольных ФАВ





СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 УГЛЕВОДЫ	4
2 ВИТАМИНЫ	12
3 ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ	27
4 АЛКАЛОИДЫ	35
5 ГЛИКОЗИДЫ.....	40
6 ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	50
6.1 Простые фенолы	51
6.2. Фенолокислоты.....	52
6.3 Ароматические соединения пиранового ряда.....	60 71
6.4 Хиноны	77
7 ТЕРПЕНЫ И ЭФИРНЫЕ МАСЛА.....	91
8 МИНЕРАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	95
9 МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	103

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop



info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY