

УДК 543+615.322

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ЛИШАЙНИКОВОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Степанова А.В., Аньшакова В.В.

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск, e-mail: biotexnologii@bk.ru

В статье представлены результаты определения некоторых летучих компонентов методом газовой хроматографии в сырье для производства биологически активной добавки к пище – механоактивированном порошке ягеля. Механохимическая активация ягеля проводилась в воздушной среде в мельнице-активаторе проточного типа ЦЭМ 7-80. Технология получения сырья включает протекание твердофазных механохимических реакций без участия растворителей в одну технологическую стадию. Определение летучих соединений методом газовой хроматографии зависит от вида экстрагена: свыше 100 компонентов обнаружено в экстрактах с метанолом и с хлористым метилом и сравнительно меньше (около 20) – в экстракте с этанолом. Исследованный образец не содержит больших количеств среднелетучих органических соединений сложной структуры. Перспективы исследования химического состава лишайникового сырья принадлежат методам жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: Лишайники, летучие вещества, хроматография

DETERMINATION OF VOLATILE COMPONENTS RAW LICHEN BY GAS CHROMATOGRAPHY

Stepanova A.V., Anshakova V.V.

North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: biotexnologii@bk.ru

The article presents the results of the determination of some volatile components by gas chromatography in the raw material for the production of biologically active food supplement – mechanically activated powder moss. Mechanochemical activation was carried out in air in the activator mill flow type CSE 7-80. Technology for producing raw materials includes flow mechanochemical reactions without solvents in a single process step. Determination of volatile compounds by gas chromatography depends on the type ekstragena: over 100 components found in extracts of methanol and methylene chloride and the relatively smaller (about 20) – in the extract with ethanol. The tested sample did not contain large amounts of organic compounds of moderately complex structure. Prospects for studying the chemical composition of raw materials belong lichen liquid chromatography.

Keywords: Lichens, volatile components, chromatography

В настоящее время значительно возрос интерес к лекарственным средствам растительного происхождения в связи с их более мягким по сравнению с синтетическими препаратами действием и меньшими побочными эффектами [6]. Для расширения сырьевой базы лекарственного и пищевого растительного сырья в последние годы стали использоваться относительно малоисследованные объекты, к которым относятся лишайники, насчитывающих на территории Якутии свыше 600 видов. Лишайники рода *Cladonia* давно применяются в традиционной медицине. Известны их антиоксидантные, антимикробные и детоксикационные свойства [2–4].

Лишайники синтезируют большое число органических соединений, многие из которых не найдены ни в одном другом виде живых организмов, в том числе аминокислоты и их производные, алифатические кислоты, каротиноиды, ароматические соединения, хиноны, ксантоны, депсиды, терпеноиды и стероиды. В составе лишайников найдены линейные, разветвленные и алициклические алканы, линейные насыщенные и ненасыщенные кислоты, гидрок-

сикислоты, серия производных моно-, ди- и трикарбоновых кислот и много других представителей органической химии [5].

Целью исследования является определение летучих компонентов лишайникового сырья методом газовой хроматографии.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является механоактивированный порошок ягеля, используемый как сырье для производства биологически активной добавки к пище (БАД). Материал для изучения получили путем механохимической активации в воздушной среде в мельнице-активаторе проточного типа ЦЭМ 7–80 сухих слоевищ лишайников, включающей протекание твердофазных механохимических реакций без участия растворителей в одну технологическую стадию [1].

В исследовании использовали газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-2010 Ultra фирмы Shimadzu (Япония). Разделение проводили на колонке ZB-5 MS 30м×0,25 мм, с использованием градиентного режима нагрева: 0–2 мин – 40 °С, 2–28 мин 40–300 °С, 28–34 мин – 300 °С. Сканирование проводили в диапазоне m/z 15–400 Да. Температура инжектора – 250 °С, температура источника ионизации – 250 °С, температура интерфейса – 250 °С, напряжение на детекторе – 400 еВ. Пробоподготовка заключалась в приготовлении трех различных экстрактов тремя

растворителями – метиловым спиртом, этилацетатом и дихлорметаном. Ввод пробы осуществляли в двух режимах: ввод 0.5 мл нагретого (80 °С, 10 мин) пара над образцом порошка лишайника с добавкой 1 мл метанола и 1 мкл жидких экстрактов CH_2Cl_2 , EtOAc и MeOH из этого порошка, разбавленных в 100 раз в CH_2Cl_2 .

Результаты исследования и их обсуждение

В экстракте EtOAc было обнаружено сравнительно меньшее число летучих компонентов (около 20) (рис. 1).

Из них характерными для исследуемого образца являются предельные кислоты и их эфиры. Экстракция CH_2Cl_2 и MeOH позволяет выделить намного больше (около 100)

летучих компонентов из исследуемого объекта (рис. 2, 3).

Основными компонентами CH_2Cl_2 и MeOH экстрактов являются предельные углеводороды и спирты. Кроме того в CH_2Cl_2 обнаружен ароматический спирт – 2,4-диизобутил-фенола (рис. 4).

Чтобы убедиться в том, что в исследуемом объекте в больших количествах отсутствуют летучие компоненты, образец порошка лишайника и 1 мл метанола поместили в стеклянную пробирку на 15 мл для нагревания и перемешивания, с последующим отбором 0,5 мл нагретого пара над веществом. Полученная хроматограмма представлена на рис. 5.

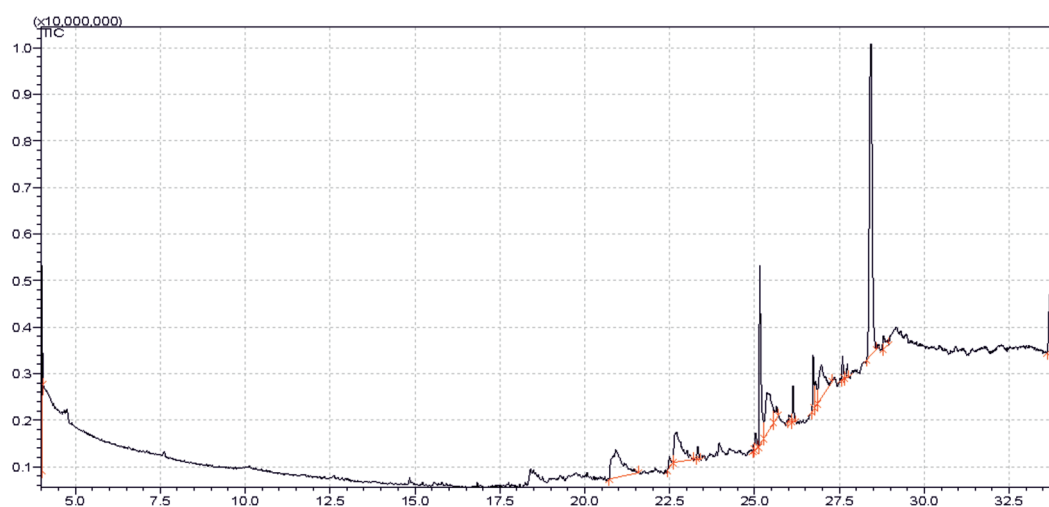


Рис. 1. Хроматограмма образца экстракта EtOAc. Объем вводимой пробы – 1 мкл

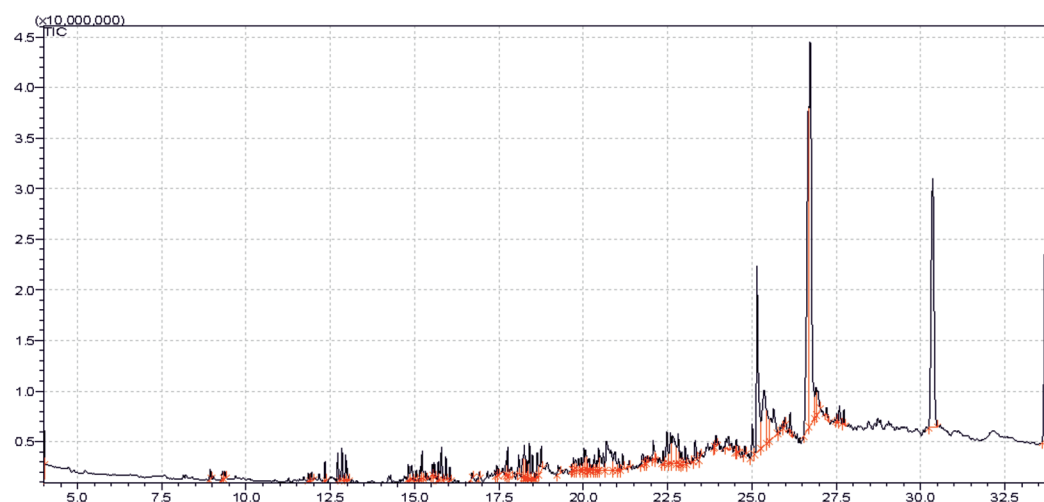


Рис. 2. Хроматограмма образца экстракта CH_2Cl_2 . Объем вводимой пробы – 1 мкл

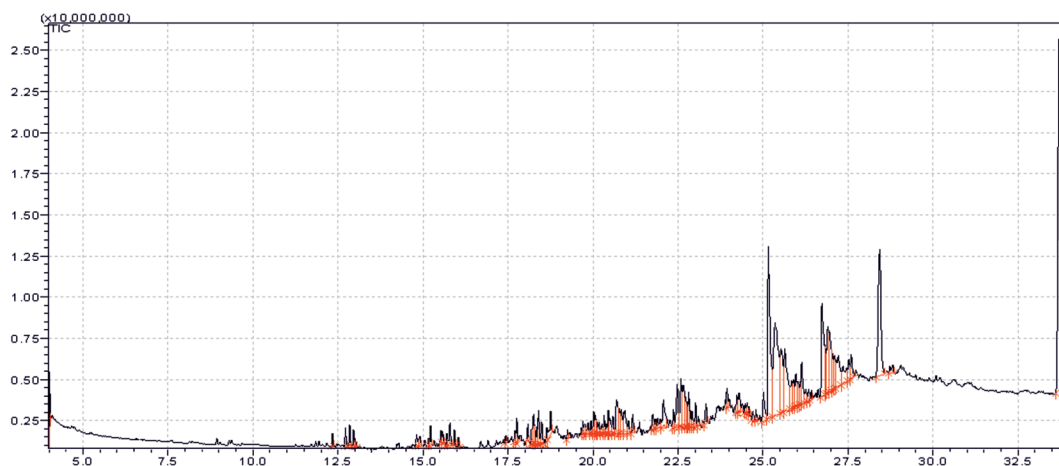
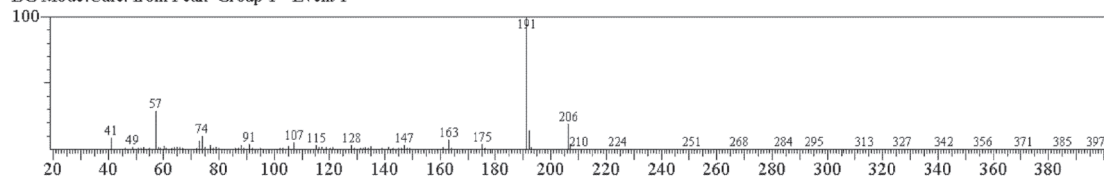


Рис. 3. Хроматограмма образца экстракта MeOH. Объем вводимой пробы – 1 мкл

<< Target >>

Line#:11 R.Time:15.533(Scan#:1731) MassPeaks:231
 RawMode:Averaged 15.527-15.540(1730-1732) BasePeak:191.10(209552)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#:1 Entry:46782 Library:NIST08.LIB
 SI:93 Formula:C14H22O CAS:96-76-4 MolWeight:206 RefIndex:1555
 CompName:Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- \$\$\$\$ Phenol, 2,4-di-tert-butyl- \$\$\$\$ 2,4-Di-tert-butylphenol \$\$\$\$ 2,4-di-t-Butylphenol \$\$\$\$ 1-Hydroxy-2,4-di

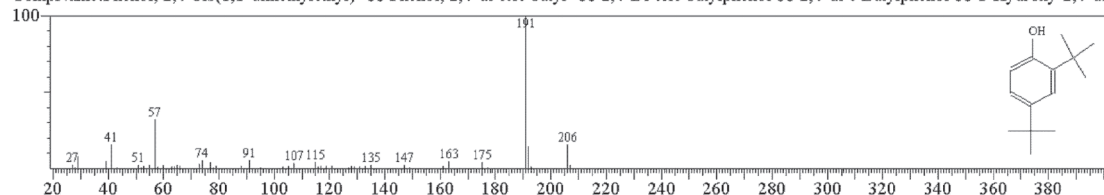


Рис. 4. Идентификация масс-спектра пика 11 из экстракта MeOH.
 Параметр совпадения с базой около 95%

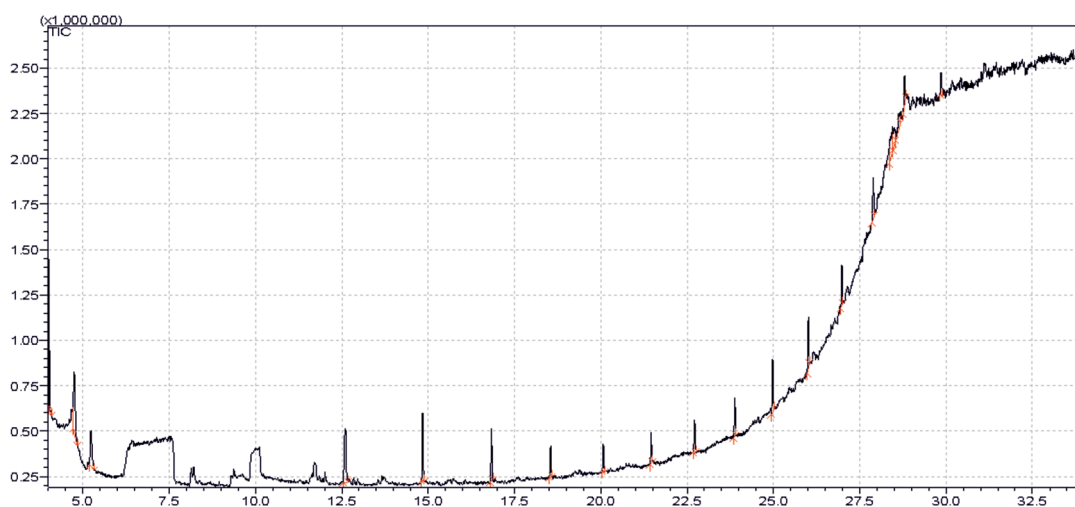


Рис. 5. Хроматограмма образца при парофазном вводе пробы. Объем вводимой пробы – 0,5 мл

Помимо системных сигналов от неподвижной фазы колонки на хроматограмме присутствовали небольшие количества 2,3-диметилгепт-1-ена.

Следует отметить, что содержание обнаруженных компонентов в экстрактах из растительного образца и при парофазном вводе пробы сравнительно не велико, и возникновение этих веществ может быть обусловлено частичным термическим разложением нелетучих компонентов пробы. Помимо системных пиков на хроматограммах отсутствуют интенсивные пики средне и слабополярных летучих соединений. Хроматографические профили исследованных экстрактов типичны для растительных объектов, однако следует отметить отсутствие летучих производных фурана, что косвенно свидетельствует об отсутствии в образце больших количеств моно- и дизамещенных сахаридными остатками органических компонентов.

Заключение

Исследованный образец лишайникового сырья не содержит больших количеств среднелетучих органических соединений сложной структуры, таких как, незамещенные сапонины и сесквитерпены.

Определение летучих соединений методом газовой хроматографии зависит от вида экстрагента, большее число компонентов

(свыше 100) обнаружено в экстрактах с метанолом и с хлористым метилом и сравнительно меньше – в экстракте с этанолом (около 20).

Перспективы исследования химического состава образца принадлежат методам жидкостной хроматографии, позволяющей идентифицировать и определять нелетучие физиологически активные компоненты.

Список литературы

1. Аньшакова В.В. Биотехнологическая механохимическая переработка лишайников рода *Cladonia*. – М.: Изд. дом Академии Естествознания, 2013. – 116 с.
2. Аньшакова В.В., Степанова А.В. Биотехнологическая переработка возобновляемого сырья Якутии // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8860> (дата обращения: 20.12.2014).
3. Аньшакова В.В., Кершенгольц Б.М. Биологически активная добавка актопротекторного, адаптогенного действия из растительного сырья и способ ее получения // Патент России № 2477143 С1. 2011.
4. Anshakova V.V., Kershengolts B.M. Biological preparations on the basis of Reindeer moss as detoxifier internal environment of the organism // Russian Journal of Biopharmaceuticals – 2013. – № 4. – P. 16–20.
5. Дембицкий В.М., Толстиков Г.А. Органические метаболиты лишайников. – Новосибирск.: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. – 135 с.
6. Сафонова М.Ю., Саканян Е.И., Лесновская Е.Е. *Cetraria islandica* (L) Ach.: химический состав и перспективы применения в медицине // Растительные ресурсы. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 106–115.