

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЛАТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ЭФИРНЫМ МАСЛОМ МУСКАТНОГО ОРЕХА

Тарасова Ю.В.¹, Лодыгина С.В.¹, Лодыгин А.Д.¹, Капустин М.А.²,
Ризевский С.В.², Буткевич Т.В.², Цыганков В.Г.³, Бондарук А.М.³,
Филонюк В.А.⁴, Курченко В.П.²

¹Северо-Кавказский государственный университет, г. Ставрополь
²Белорусский государственный университет, Минск, kurchenko@tut.by
³РУП «Научно-практический центр гигиены», г. Минск
⁴Центральный аппарат Министерства здравоохранения Республики
Беларусь, г. Минск

Наиболее эффективно из эфирного масла мускатного ореха в клатрат циклодекстрина вошли моно- и бициклические монотерпены, терпеноидные соединения: спирты, эфиры и кетоны, содержание которых существенно превысило их количество в исходном эфирном масле, что связано с особенностями их строения и физико-химическими свойствами. Разработанная методика получения клатратов эфирного масла мускатного ореха с циклодекстрином, позволяет включить разнообразные биологически активные вещества терпеновой природы, способствующие позитивному психоэмоциональному состоянию и улучшению аппетита. Это обстоятельство создает предпосылки для использования клатратов эфирного масла мускатного ореха в кондитерских изделиях и напитках.

Введение. Циклодекстрины (β -ЦД) находят широкое применение в пищевой промышленности. Комплексы гидрофобных биологически активных веществ с циклодекстрином приобретают новые свойства: растворимость в воде, стабилизацию химических веществ и др. При производстве пищевых продуктов широко используются эфирные масла пряно-ароматических растений. Терпеновые соединения входящие в их состав не растворимы в воде, что затрудняет их практическое использование. Получение клатратов этих соединений с циклодекстрином позволяет расширить области использования эфирных масел [1 - 3].

Эфирное масло мускатного ореха отличается наличием в его составе: терпеновых спиртов - линалоол, борнеол, гераниол и других биологически активных соединений. Это масло оказывает психоэмоциональное воздействие, создавая атмосферу праздника, приятного возбуждения, азарта, помогает возникновению симпатии у мужчин и женщин, эмоционально раскрепощает [4, 5]. В связи с этим клатраты циклодекстрина с эфирным маслом мускатного ореха могут найти широкое применение в кондитерских и других пищевых продуктах.

Целью работы являлось разработка технологии получения клатратов β -циклодекстрина с эфирным маслом мускатного ореха и определение путей использования полученных комплексов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования был взят β -циклодекстрин (фармакопейный) ($C_6H_{10}O_5$)₇, влажность 13,84 %. Содержание β -ЦД в сухом веществе не менее 98 %. Для получения комплексов β -циклодекстрина использовалось эфирное масло мускатного ореха (фирма «Лазурин», Россия).

Для получения комплексов включения эфирного масла мускатного ореха с циклодекстринами использовали метод сорастворения и лиофилизации.

Циклодекстрин растворяли в дистиллированной воде при температуре 80 °С на водяной бане до полного растворения. Раствор охлаждали до 60 °С и при перемешивании по каплям вносили спиртовой раствор эфирного масла. При этом наблюдалось постепенное помутнение раствора и образование мелкодисперсных частиц комплексов включения. Полученный раствор охлаждали в холодильнике до 5 °С и центрифугировали для отделения клатратов. Полученные комплексы лиофильно высушивались. Полученный сухой порошок растирали до гомогенного состояния в ступке. Хранили в герметично закупоренных флаконах, при температуре 10 ± 2 °С. Были получены комплексы включения эфирного масла мускатного ореха при различных соотношениях циклодекстрина и эфирного масла: 1:0,1; 1:0,4; 1:0,7 и 1:1 [6-8].

Для оценки количества включенного в циклодекстрин эфирного масла использовался гравиметрический метод. Компоненты эфирного масла из полученных клатратов элюировались гексаном. Полученный высушенный циклодекстрин взвешивали и определяли количество экстрагированного масла .

Для газохроматографического анализа использовали по 1 мл растворов эфирного масла мускатного ореха в гексане и элюат из комплекса включения с циклодекстрином. Исследования проводились на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный масс-детектором Agilent 5975В. Использовалась капиллярная колонка DB-5MS (сополимер 5 %-дифенил-95 %-диметилсилоксана) длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Процентный состав эфирных масел вычислялся по площадям пиков без использования поправочных коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении масс-спектров компонентов эфирного масла с соответствующими данными библиотеки масс-спектров NIST0.5a [9, 10].

Термогравиметрическим методом анализировались образец комплекса включения ЦД с эфирным маслом мускатного ореха, образец их физической смеси и образец циклодекстрина. Измерения проводились с помощью термоаналитической системы ТА - 4000 "Mettler Toledo" Швейцария. Масса исследуемой навески $\sim 10,5$ мг. Использовалось программирование температуры в диапазоне 25 – 550 °С, скорость подъема температуры – 5 °С/мин [6 - 11].

Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения циклодекстрина и эфирного масла в клатраты включается различное количество соединений эфирного масла мускатного ореха. Определение количества эфирного масла в комплексах включения с циклодекстрином проведено с использованием гравиметрического метода. Из полученных данных следует, что содержание активных компонентов эфирного масла мускатного ореха в клатратах, полученных при соотношениях ЦД : эфирное масло – 1 : 0,1; 1 : 0,4; 1 : 0,7; 1 : 1 возрастает с 8,5; 16,3; 18,3 до 22,0 % соответственно. Высокий процент включения компонентов эфирного масла мускатного ореха при увеличении его содержания по отношению к циклодекстрину в 10 раз, свидетельствует о наличии среди компонентов эфирного масла веществ физико-химические свойства которых способствуют их включению в клатраты.

В связи с этим был проведен газохроматографический анализ с использованием масс-селективного детектора и термогравиметрия комплексов. Термический анализ комплекса включения эфирного масла мускатного ореха с ЦД свидетельствует об его образовании. На рисунке 1, представлены результаты термогравиметрического анализа комплекса ЦД - эфирное масло мускатного ореха.

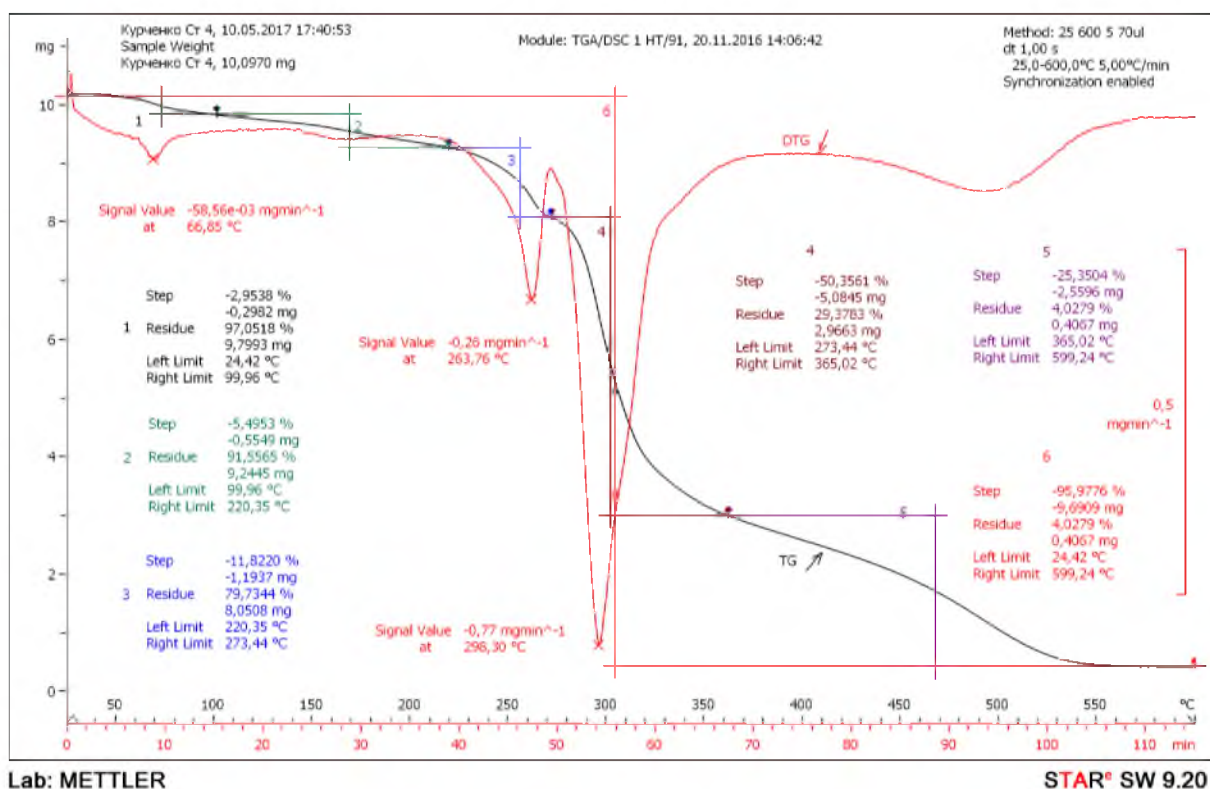



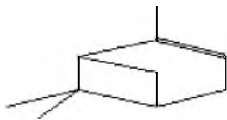
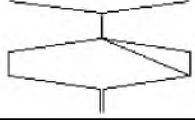

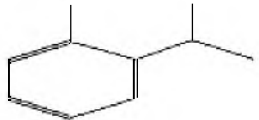
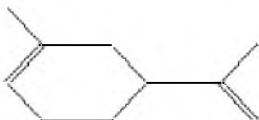

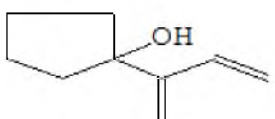
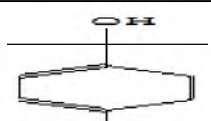
Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ клатрата β -циклодекстрина с эфирном маслом мускатного ореха

Сравнительный анализ термограмм показывает, что для клатрата эфирного масла мускатного ореха характерен максимум тепловыделения при температуре 220,35 - 273,44 °C. При этом происходит сдвиг максимума

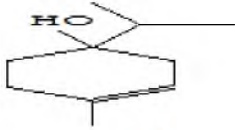
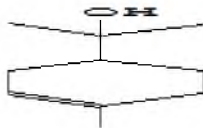
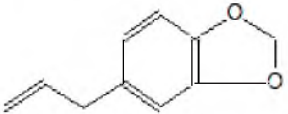
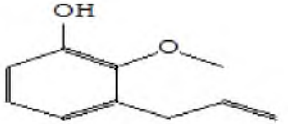
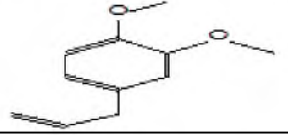
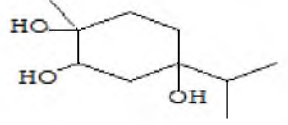
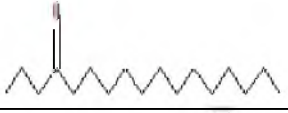
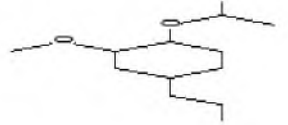
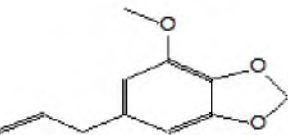
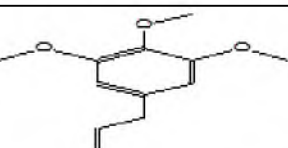
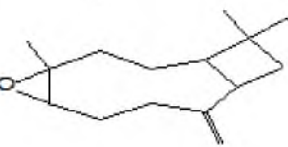
термического разложения ЦД с 320 °С до 295 °С. Эти результаты свидетельствуют об образовании комплексов включения.

Газохроматографический анализ состава терпеновых соединений эфирного масла мускатного ореха и веществ, вошедших в клатраты представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Относительное содержание (%) соединений в эфирном масле мускатного ореха и терпеновых соединениях в клатрате с β-циклодекстрином

№ соединения	Соединение, моль. масса	Формула	Состав масла муск. ореха	состав веществ в β-ЦД
1	2	3	4	5
1	α-Туйен, ММ=136 CAS 2867-05-2		<1	1.56
2	α-Пинен ММ=136 CAS 80-56-8		13.74	11.83
3	Сабинен, ММ=136 CAS 3387-41-5		18.44	21.5
4	β-Пинен, ММ=136 CAS 127-91-3		16.7	11.17
5	орто-Цимен, ММ=134 CAS 527-84-4		3.17	6.08
6	Сильвестрен, ММ=136 CAS 1461-27-4		3.59	<1
7	D-Лимонен, ММ=136 CAS 5989-27-5		<1	5.39
8	Циклопентанол, 1-(1-метилен-2-пропенил)-, ММ=154 CAS 36971-11-6		1.55	<1
9	пара-Цимен-8-ол, ММ=150 CAS 1197-01-9		<1	1.12

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
10	Терпинен-4-ол, ММ=154 CAS 562-74-3		16.04	9.02
11	Терпинеол, ММ=154 CAS 8000-41-7		2.14	2.43
12	Сафрол, ММ=162 CAS 94-59-7		<1	1.76
13	Фенол, 2-метокси-3-(2-пропенил)-, ММ=164 CAS 25586-57-6		2.5	<1
14	Метилэвгенол, ММ=178 CAS 93-15-2		<1	1.1
15	(1S,2S,4S)-тригидрокси-параментен, ММ=188 CAS 93861-30-4		<1	1.84
16	4-Гептадеканон, ММ=254 CAS 53685-77-1		<1	1.08
17	Эвгенил ацетат, ММ=206 CAS 93-28-7		1.02	<1
18	Миристицин, ММ=192 CAS 607-91-0		<1	4.39
19	Элемицин, ММ=208 CAS 487-11-6		<1	2.98
20	Кариофиллен оксид, ММ=220 CAS 1139-30-6		2.71	<1
Всего			>81.6	>83.25

Анализ состава эфирного масла мускатного ореха, вошедшего в комплекс включения с β -ЦД (таблица 1), свидетельствует о том, что в состав

клатрата вошли преимущественно моно- и бициклические монотерпены: α -Туйен, α -Пинен, Сабинен, β -Пинен, орто-Цимен, Сильвестрен, D-Лимонен.

Включение в клатрат отдельных соединений определяется особенностями их химического строения. Содержание этих веществ в комплексах включения значительно выше, чем в исходном эфирном масле мускатного ореха. Процентное содержание включения терпеновых соединений в комплекс с ЦД представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Процентное содержание терпеновых соединений в эфирном масле мускатного ореха и в комплексе с циклодекстрином

Терпеновые соединения	Эфирное масло	Комплекс с ЦД
Моноциклические монотерпены	7,76	12,47
Бициклические монотерпены	49,88	46,06
Спирты	19,59	15,41
Эфиры	10,23	10,25
Кетоны	1,0	1,08

Таким образом, наиболее эффективно из эфирного масла мускатного ореха в клатрат вошли моно- и бициклические монотерпены, терпеноидные соединения: спирты, эфиры и кетоны, содержание которых существенно превысило их количество в исходном эфирном масле, что связано с особенностями их строения и физико-химическими свойствами. Разработанная методика получения клатратов эфирного масла мускатного ореха с циклодекстрином, позволяет включить разнообразные биологически активные вещества терпеновой природы, способствующие позитивному психоэмоциональному состоянию и улучшению аппетита. Это обстоятельство создает предпосылки для использования клатратов эфирного масла мускатного ореха в кондитерских изделиях и напитках.

Список литературы:

1. Dodziuk, H. Cyclodextrins and their complexes / H. Dodziuk. – Warsaw: Willey-VCH, 2006. – 486 p.
2. Кестнер, А.И. Применение циклодекстринов в биотехнологии и пищевой промышленности / А.И. Кестнер, Т.Б. Пальм // Итоги науки и техники. Сер. Микробиология. Циклодекстрины. – 1988 – т. 21, ч. 2.
3. Дихтярев, С.И. Медико-биологические характеристики циклодекстринов и применение их в медицине / С.И. Дихтярев, М.В. Штейнгард, Л.А. Чайка // Итоги науки и техники. Сер. Микробиология. Циклодекстрины. – 1988 – т. 20 – С. 97-136.
4. Кустова, С.Д. Справочник по эфирным маслам / С.Д. Кустова. – М., 1978. – 175 с.
5. Туманова, Е. Ю. Энциклопедия эфирных масел / Е. Ю. Туманова. – М. : РИПОЛ, 2014. – 91 с.
6. Капустин, М.А. Получение и свойства комплексов включения циклодекстрина с диметилловым эфиром фталевой кислоты / М.А. Капустин,

Н.В. Гавриленко, В.П. Курченко // Труды БГУ. – 2011. – Т. 6, ч. 2. – С. 126–133.

7. Капустин, М.А. Клатратные комплексы бета-циклодекстрина с синтетическими простаноидами / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, В.С. Радевич [и др.] // Биомика. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 1–5.

8. Капустин, М.А. Методы получения наноккомплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, Т.Н. Головач [и др.] // Труды БГУ. – 2016. – Т. 11, Ч.1. – С. 73-100.

9. Hareesh M. Patel, Bhanubhai N. Suhagia, Shailesh A Shah and others Preparation and characterization of etoricoxib- β -cyclodextrin complex prepared by the kneading method // Acta Pharm. – 2007. – 57 – P. 351-359

10. Капустин, М.А. Получение и свойства наноструктур куркуминоидов с нативными и модифицированными циклическими олигосахаридами /М.А. Капустин, А.С. Чубарова, В.П. Курченко, В.Г. Цыганков // Сб. материалов Междунар. науч-практ. конф. г. Саратов 12–16 июня 2017 г. – Саратов, 2017. – С. 240–246.

11. Schwingel L., Fasolo D., Holzschuh M. and others Association of 3-O-methylquercetin with β -cyclodextrin: complex preparation, characterization and ex vivo skin permeation studies // J. of Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – 62 – P. 149-159.

ОСОБЕННОСТИ АГРОТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ В УСЛОВИЯХ БЕЛАРУСИ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИЛИМАРИНА В КАЧЕСТВЕ ХЕЛАТОРА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Чубарова А.С.¹, Капустин М.А.¹, Якимович Е.А.², Курченко В.П.¹

¹ Белорусский государственный университет, г. Минск,

² РУП «Институт защиты растений», г. Прилуки,

chubarova.hanna@gmail.com

*Статья посвящена разработке агротехнологии выращивания расторопши пятнистой (*Silybum marianum* Gaertn.) в условиях Республики Беларусь с целью получения стандартизированного фармацевтического сырья по содержанию флаволигнанов, а также изучению способности отдельных флаволигнанов: силибинина, силикрестина и силидианина взаимодействовать с ионами тяжелых металлов. Проведена оценка влияния различных гербицидов на накопление и соотношение флаволигнанов в плодах этого лекарственного растения. Показано, что Эстамп, КЭ (3,0 л/га) проявляет высокую эффективность на посевах расторопши пятнистой, и не вызывает изменения в соотношении суммы флаволигнанов в плодах расторопши пятнистой. Кроме того, выявлено, что силибинин, силикрестин*