

ТРАНСФОРМАЦИЯ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА СУШКИ

Сообщение 1. Особенности изменений в фенольном комплексе лекарственного сырья

Ж.А. Рупасова, В.А. Игнатенко, Т.П. Троцкая, А.М. Миронов, Е.Б. Хилько

ГНУ Центральный ботанический сад НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,

РУП "Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию", г. Минск Беларусь,

Цель. Важнейшей задачей фармацевтической отрасли народного хозяйства республики является минимизация потерь биологически активных веществ в процессе сушки лекарственного сырья. В последние годы все большую популярность обретает использование в этих целях озона, обеспечивающее значительное ускорение данного процесса относительно традиционного (воздушного) способа сушки. Вместе с тем более интенсивное в первом случае воздействие окислителя на клеточную структуру растительного материала предполагает определенные сдвиги в его биохимическом составе, направленностью которых будет определяться степень возможной утраты его полезных свойств. Особо важное значение это имеет для лекарственного сырья.

Логично предположить при этом, что степень трансформации его биохимического состава в известной мере может определяться способом подачи к нему озонированного сушильного агента. В этой связи для установления наиболее оптимального из этих способов, обеспечивающего наименьшие потери полезных веществ, в 2006 г. были проведены сравнительные исследования степени трансформации фенольного комплекса лекарственного сырья ромашки аптечной на завершающих этапах его сушки, при применении воздушного способа и озono-воздушной смеси, подаваемой в разных режимах при температуре 42°C на паровых сушилках ленточного типа Г4-КСК-90. На одной из них для сушки сырья использовали поток воздуха. Данный вариант опыта был принят в качестве контроля. На других сушилках использовали озono-воздушную смесь, подаваемую 3-мя испытываемыми способами: 1 – одновременно на верхний и нижний ярусы сушилки; 2 – на верхний ярус сушилки (сверху); 3 – на нижний ярус сушилки (снизу).

Устройство сушилок предусматривает наличие пяти ярусов, обеспечивающее разную продолжительность сушки растительного сырья – соответственно 70, 145, 215, 290 и 360

мин. Нашими предыдущими исследованиями на примере корня валерианы было показано, что достижение кондиционных параметров влажности лекарственного сырья при использовании озонированного сушильного агента обеспечивается уже на выходе с 3-го яруса сушилки, при обычном же способе сушки – на выходе с 4-го яруса. В этой связи эффективность сушки сырья разными способами оценивали по изменению его биохимического состава на параллельных ярусах контрольной и опытных сушилок на выходе с 3-го, 4-го и 5-го ярусов.

Методы. В высушенных усредненных пробах растительного сырья повариантно определяли содержание: отдельных компонентов фенольного комплекса – суммы антоциановых пигментов – по методу Т. Swain, W. E. Hillis [11] с построением градуировочной кривой по кристаллическому цианидину, полученному из плодов аронии черноплодной и очищенному по методике Ю.Г. Скориковой и Э.А. Шафтан [8]; антоцианов – по методу Л.О. Шнайсмана и В.С. Афанасьевой [10]; суммы флавонолов - по методу Л. Сарапуу и Х. Мийдла [7], модифицированному Д.К. Шапиро с соавт. [9]; суммы катехинов – фотометрическим методом с использованием ванилинового реактива [3]; фенолкарбоновых кислот (в пересчете на хлорогеновую) – по методу В.В. Мжаванадзе и др. [5]; дубильных веществ – титрометрическим методом Левенталя [2].

Все аналитические определения выполнены в 3 – кратной биологической повторяемости. Данные статистически обработаны с использованием указаний Г.Ф. Лакина [4].

Результаты и обсуждение. Биофлавоноиды, являющиеся сложными органическими соединениями, обладают многосторонней физиологической активностью, оказывая на человеческий организм Р-витаминное, антиоксидантное, противоопухолевое, диуретическое, спазмолитическое, гипотензивное, антибактериальное и другое полезное действие [1].

По нашим оценкам, лекарственное сырье ромашки аптечной весьма богато биофлавоноидами, суммарное содержание которых в нем превышало 4700 мг% сухой массы (табл. 1). Доминирующее положение в пуле этих веществ принадлежало флавонолам, на долю которых в нем приходилось примерно 75%. Остальная часть относительно равномерно распределялась между лейкоантоцианами и катехинами. Подобное соотношение отдельных фракций биофлавоноидов указывало на определяющую роль флавонолов в характере изменений суммарного содержания биофлавоноидов в процессе сушки сырья, и поскольку в нем доминировали отрицательные тенденции на выходе с 3-го и 4-го ярусов сушилки, то они в первую очередь были связаны с весьма заметным обеднением сырья ромашки

флавонолами в процессе сушки (табл. 2). Наиболее выразительным оно оказалось при использовании озонированного сушильного агента.

Таблица 1

Содержание фенольных соединений в высушенном сырье ромашки аптечной на отдельных этапах сушки обычным способом и с помощью озонированного сушильного агента

Режим сушки	Биофлавоноиды, мг %																
	Лейкоантоцианы				Катехины				Флавонолы				Флавонолы : Катехины				
	M± m	t _к	t _б	t _м	M± m	t _к	t _б	t _м	M± m	t _к	t _б	t _м	M± m	t _к	t _б	t _м	
Контроль (исходн.)	602,3±35,5				537,3±22,9				3593,9±85,8				6,7±0,4				
3 ярус Воздух	706,3±18,9 2,6*				619,7±4,3 3,5*				3490,9±40,8 -1,1				5,6±0,1 -2,6*				
Озон	1	650,0±15,0	1,2	-2,5*	637,0±13,0	3,8*	1,3		2892,0±16,2	-8,0*	-13,6*		4,5±0,1	-5,2*	-9,0*		
	2	828,3±15,5	5,8*	5,0*	736,7±22,9	6,2*	5,0*		2742,2±9,4	-9,9*	-17,9*		3,7±0,1	-7,1*	-15,0*		
	3	793,0±7,5	5,3*	4,3*	788,7±22,9	7,8*	7,2*		3472,2±40,8	-1,3	-0,3		4,4±0,1	-5,5*	-9,4*		
4 ярус Воздух	719,3±31,2 2,5* 0,4				654,3±11,5 4,6* 2,8*				3294,4±37,4 -3,2* -3,5*				5,0±0 -4,1* -7,3*				
Озон	1	802,3±12,0	5,3*	2,5*	7,9*	749,7±11,5	8,3*	5,9*	6,5*	2845,1±37,4	-8,0*	-8,5*	-1,1	3,8±0,1	-7,0*	-10,8*	-5,1*
	2	793,0±7,5	5,3*	2,5*	-2,1	598,0±15,0	2,5*	-3,0*	-5,1*	3140,9±3,7	-5,3*	-4,1*	39,5*	5,3±0,1	-3,4*	1,6	8,9*
	3	849,3±22,9	5,8*	3,4*	2,5*	636,3±26,4	2,8*	-0,6	-4,4*	2863,9±56,1	-7,1*	-6,4*	-8,8*	4,5±0,1	-5,2*	-3,8*	0,6
5 ярус Воздух	979,3±31,2 8,0* 5,9*				645,7±18,9 3,6* -0,4				3884,0±83,2 2,5* 6,5*				6,0±0,1 -1,7 12,0*				
Озон	1	1282,7±22,9	16,1*	7,8*	18,6*	719,3±22,9	5,6*	2,5*	-1,2	4101,1±27,2	5,6*	2,5*	27,2*	5,7±0,2	-2,2	-1,3	7,8*
	2	936,0±15,0	8,7*	-1,3	8,5*	654,3±11,5	4,6*	0,4	3,0*	3285,1±106,3	-2,5*	-4,4*	1,4	5,0±0,1	-4,1*	-9,7*	-1,5
	3	910,0±15,0	8,0*	-2,5*	2,5*	576,3±11,5	1,5	-3,1*	-2,5*	4061,9±65,5	4,3*	1,7	13,9*	7,1±0,2	0,7	4,0*	9,1*

Примечание: * - статистически достоверные по t- критерию Стьюдента различия при p<0,05

t_к - различия с контролем;

t_б - различия с вариантом с воздушной сушкой;

t_м – различия между ярусами сушиллки

Режим сушки	Биофлавоноиды, мг %				Фенолкарбоновые кислоты, мг %				Дубильные вещества, %				
	Сумма биофлавоноидов				M± m	t _к	t _б	t _м	M± m	t _к	t _б	t _м	
	M± m	t _к	t _б	t _м									
Контроль (исходн.)	4733,5±71,8				1458,3±53,7				3,5±0,1				
3 ярус Воздух	4816,9±57,1 0,9				1413,9±32,7 -0,7				2,9±0,1 -5,9*				
Озон	1	4179,0±33,8	-7,0*	-9,6*	1700,7±32,1	3,9*	6,3*		2,6±0	-15,2*	-2,9*		
	2	4307,2±16,0	-5,8*	-8,6*	1318,1±26,4	-2,5*	-2,5*		2,5±0	-13,7*	-3,2*		
	3	5053,9±62,3	3,4*	2,8*	1791,7±23,5	5,7*	9,4*		3,2±0	-5,0*	2,8*		
4 ярус Воздух	4668,1±79,4 -0,6 -1,5				1755,1±17,8 5,2* 9,2*				3,0±0,1 -6,9* 1,0				
Озон	1	4397,1±17,4	-4,6*	-3,3*	5,7*	1656,9±26,4	3,3*	-3,1*	-1,1	2,7±0,1	-7,0*	-2,0	1,9
	2	4531,9±9,3	-2,8*	-1,7	12,2*	1706,9±22,8	4,3*	-1,7	11,1*	2,3±0	-19,5*	-10,9*	-3,9*
	3	4349,5±58,1	-4,2*	-3,2*	-8,3*	1804,1±29,2	5,7*	1,4	0,3	2,6±0	-14,2*	-5,3*	-9,9*
5 ярус Воздух	5509,0±132,2 5,2* 5,5*				2059,0±48,0 8,3* 5,9*				2,9±0,1 -4,0* -0,4				
Озон	1	6103,1±26,9	17,8*	4,4*	53,2*	1361,1±44,6	-1,4	-10,6*	-5,7*	2,8±0,1	-5,0*	-0,4	0,5
	2	4875,4±124,2	1,0	-3,5*	2,8*	1201,4±32,8	-4,1*	-14,8*	-12,6*	2,5±0	-13,7*	-2,7*	3,9*
	3	5548,2±55,8	9,0*	0,3	14,9*	1138,9±19,5	-5,6*	-17,8*	-19,0*	2,7±0,1	-8,7*	-1,2	1,1

Таблица 2

Относительные различия с исходным сырьем и между вариантами опыта в содержании фенольных соединений
в сырье ромашки аптечной на отдельных этапах сушки разными способами, %

Этап сушки	Вариант опыта		Биофлавоноиды											
			Лейкоантоцианы			Катехины			Флавонолы			Сумма биофлавоноидов		
			1 ^{*)}	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
3	Воздух		+17,3			+15,3			-			-		
	Озон	1	-	-8,0		+18,6	-		-19,5	-17,2		-11,7	-13,2	
		2	+37,5	+17,3		+37,1	+18,9		-23,7	-21,4		-9,0	-10,6	
	3	+31,7	+12,3		+46,8	+27,3		-	-		+6,8	+4,9		
4	Воздух		+19,4		-	+21,8		+5,6	-8,3		-5,6	-		-
	Озон	1	+33,2	+11,5	+23,4	+39,5	+14,6	+17,7	-20,8	-13,6	-	-7,1	-5,8	+5,2
		2	+31,7	+10,2	-	+11,3	-8,6	-18,8	-12,6	-4,7	+14,5	-4,2	-	+5,2
	3	+41,0	+18,1	+7,1	+18,4	-	-19,3	-20,3	-13,1	-17,5	-8,1	-6,8	-13,9	
5	Воздух		+62,6		+36,1	+20,2		-	+8,1		+17,9	+16,4		+18,0
	Озон	1	+113,0	+31,0	+59,9	+33,9	+11,4	-	+14,1	+5,6	+44,1	+28,9	+10,8	+38,8
		2	+55,4	-	+18,0	+21,8	-	+9,4	-8,6	-15,4	-	-	-11,5	+7,6
	3	+51,1	-7,1	+7,1	-	-10,7	-9,4	+13,0	-	+41,8	+17,2	-	+27,6	

*) Примечание: 1- различия с исходным сырьем;

2- различия между вариантами опыта (озон/воздух);

3 – различия между ярусами сушилки

Прочерк означает отсутствие статистически достоверных различий при $p < 0,05$

Этап сушки	Вариант опыта		Фенолкарбоновые кислоты			Дубильные вещества		
			1 ^{*)}	2	3	1	2	3
			3	Воздух		-		
Озон	1	+16,6		+20,3		-25,7	-10,3	
	2	-9,6		-6,8		-28,6	-13,8	
	3	+22,9		+26,7		-8,6	+10,3	
4	Воздух		+20,4		+24,1	-14,3		-
	Озон	1	+13,6	-5,6	-	-22,9	-	-
		2	+17,0	-	+29,5	-34,3	-23,3	-8,0
		3	+23,7	-	-	-25,7	-13,3	-18,8
5	Воздух		+42,2		+17,3	-17,1		-
	Озон	1	-	-33,9	-17,8	-20,0	-	-
		2	-17,6	-41,6	-29,6	-28,6	-13,8	+8,7
		3	-21,9	-44,7	-36,9	-22,9	-	-

Так, если на **3-м этапе** процесса сушки не было установлено достоверных различий с исходным уровнем содержания флавонолов при обычном (воздушном) способе сушки, то в вариантах опыта с одновременной подачей озono-воздушной смеси на верхний и нижний ярусы сушилки, равно как и отдельно на верхний ее ярус, наблюдалось снижение содержания данных соединений соответственно на 19,5 и 23,7% относительно исходного уровня. При этом в варианте с подачей озонированного агента снизу, как и при обычном способе сушки сырья, достоверных изменений в содержании в нем флавонолов вывлено не было. Таким образом, наиболее щадящий в отношении этой фракции биофлавоноидов режим сушки сырья модифицированным методом на ее 3-м этапе обеспечивался при подаче озono-воздушной смеси на нижний ярус сушилки.

Для **4-го этапа сушки** статистически подтвержденное обеднение сырья ромашки флавонолами наблюдалось уже во всех вариантах опыта (см. табл. 2). При этом наименьшие их потери (около 8%) отмечены в варианте опыта с обычной сушкой. Для варианта с одновременной подачей озона на верхний и нижний ярусы сушилки было показано сохранение достигнутого на предыдущем этапе разрыва с исходным уровнем в содержании флавонолов, тогда как для варианта с подачей озона сверху – сокращение данного разрыва, а для варианта с подачей озона снизу – появление различий с исходным уровнем в пределах 20% (см. табл. 2). Тем не менее на **5-м, заключительном** этапе процесса сушки сырья во всех вариантах опыта, за исключением варианта с подачей озонированного сушильного агента сверху, установлено достоверное увеличение в нем содержания флавонолов на 8-13 %, наиболее выраженное при использовании озонированного сушильного агента.

В отличие от флавонолов, для динамики которых в процессе сушки сырья были показаны преимущественно отрицательные тенденции, для лейкоантоцианов и катехинов, независимо от примененного способа, от этапа к этапу происходило последовательное увеличение в нем содержания лейкоантоцианов и отчасти катехинов, обусловленное, скорее всего, окислительной деструкцией высокомолекулярных фенольных полимеров, к примеру, лигнинов и дубильных веществ. Из данных табл. 2 следует, что на **3-м этапе** сушки сырья наиболее активным обогащением его и лейкоантоцианами, и катехинами характеризовались варианты опыта с отдельной подачей озонированного сушильного агента на верхний и нижний ярусы сушилки. Расхождения с исходным сырьем в содержании лейкоантоцианов в этих вариантах опыта достигали 37,5 и 31,7% соответственно, тогда как в варианте с комбинированной подачей озono-воздушной смеси они отсутствовали вовсе, а при обычном способе сушки не превышали 17%. При этом для катехинов аналогичные различия с исходным сырьем в вариантах с отдельной подачей

озона составляли 37,1 и 46,8% соответственно при менее выраженных различиях (в пределах 15-18%) в вариантах с комбинированным использованием озона и воздушной сушкой.

4-й этап процесса сушки характеризовался выраженной активизацией накопления в сырье и лейкоантоцианов, и катехинов при комбинированной подаче озono-воздушной смеси. При этом в двух других вариантах опыта с использованием озона наблюдалось заметное ослабление различий с исходным сырьем в содержании катехинов до 11-18% против 37-47% на предыдущем этапе, что полностью снивелировало различия по данному показателю с вариантом с обычной сушкой.

На **5-м этапе** процесса сушки была показана резкая активизация, по сравнению с предыдущим этапом, обогащения сырья лейкоантоцианами во всех без исключения вариантах опыта, наиболее выраженная при обычном способе сушки и особенно при комбинированной подаче озono-воздушной смеси. Для сравнения покажем, что расхождения с исходным сырьем в содержании лейкоантоцианов на данном этапе процесса сушки в указанных вариантах опыта достигли 62,6 и 113% соответственно, тогда как на предыдущем (4-м) этапе они составляли лишь 19,4 и 33,2%. Содержание в сырье катехинов на 5-м этапе сушки в этих вариантах опыта оставалось таким же, как и на 4-м этапе, но в вариантах с дифференцированной подачей озона отмечены разноориентированные по знаку и равные по величине изменения – усиление накопления при поступлении озono-воздушной смеси на верхний ярус сушилки и ослабление такового до достижения исходного уровня – при ее поступлении на нижний ярус.

Биологически активными веществами многостороннего фармакологического и лечебно-профилактического действия являются фенолкарбоновые кислоты [6]. По нашим оценкам, сырье ромашки аптечной весьма богато этими соединениями, содержание которых в нем превышало 1400 мг% сухой массы (см. табл. 1). Подобно восстановленным биофлавоноидам, в процессе сушки сырья происходило его преимущественное обогащение данными соединениями (см. табл. 2).

На 3-м этапе сушки сырья при обычном (воздушном) способе не было установлено статистически значимых расхождений с исходным содержанием в нем фенолкарбоновых кислот. Однако в вариантах опыта с одновременной подачей озона на верхний и нижний ярусы сушилки, а также на ее нижний ярус наблюдалось достоверное обогащение сырья данными соединениями соответственно на 16,6 и 22,9% (см. табл. 2). Подобное явление мы наблюдали и в ранее проводившихся исследованиях с сушкой корня валерианы. Объяснение ему мы находим в том, что на 3-м этапе процесса сушки растительного сырья озонированным сушильным агентом трансформация большей, чем

при воздушной сушке, части продуктов окисления останавливается на стадии образования фенолкарбоновых кислот. Исключением в этом плане явился вариант опыта с подачей озона сверху, в котором отмечено почти на 10% более низкое, чем в контроле, содержание в сырье данных соединений, и лишь **на 4-м этапе** процесса сушки в этом варианте опыта, равно как и в варианте с воздушной сушкой, произошло обогащение сырья фенолкарбоновыми кислотами. В двух же других вариантах опыта с использованием озонированного сушильного агента на данном этапе процесса сушки изменений в содержании фенолокислот по сравнению с предыдущим этапом не произошло (см. табл. 2).

На **5-м этапе** процесса сушки обычным способом отмечено еще более выразительное, чем на предыдущем этапе, обогащение сырья ромашки этими соединениями относительно контроля, что подтверждается увеличением различий с ним по данному признаку до 41,2%. Для вариантов опыта с использованием озонированного сушильного агента, напротив, было показано резкое обеднение на 34-45% сырья ромашки фенолкарбоновыми кислотами, относительно предыдущего этапа, наиболее выраженное при дифференцированной подаче озono-воздушной смеси на ярусы сушилки. Это обусловило на 18-22% более низкое, чем в исходном сырье, содержание в нем данных веществ. При этом для варианта опыта с одновременной подачей озона на верхний и нижний ярусы сушилки отмечено нивелирование различий с исходным уровнем в содержании последних.

Как было показано выше, одним из предполагаемых источников трофических ресурсов для пополнения в процессе сушки сырья ромашки аптечной фондов восстановленных фракций биофлавоноидов и фенолкарбоновых кислот являются дубильные вещества, являющиеся фенольными полимерами и представленные двумя группами – конденсированными и гидролизуемыми соединениями, образованными комплексами лейкоантоцианов и катехинов (первая) и фенолкарбоновыми кислотами (вторая). Сырье ромашки аптечной оказалось заметно богаче исследованного ранее сырья корня валерианы дубильными веществами, содержание которых по нашим оценкам, составляло 3,5% сухой массы (см. табл. 1). Как и следовало ожидать, в процессе его сушки, независимо от способа, происходило заметное разрушение данных веществ, на что указывало снижение их содержания в нем на 8-34% относительно исходного уровня, имевшее наиболее выразительный характер в вариантах опыта с использованием озонированного сушильного агента (см. табл. 2). На **3-м этапе** сушки сырья наименьшие потери дубильных веществ установлены при подаче последнего на нижний ярус сушилки,

наибольшие же их потери на всех этапах процесса сушки выявлены при подаче озона на верхний ярус сушиллки.

Выводы.

В результате сравнительного исследования степени трансформации фенольного комплекса лекарственного сырья ромашки аптечной на завершающих этапах сушки на паровых сушилках ленточного типа Г4-КСК-90 (3, 4 и 5-й ярусы) двумя способами – обычным (воздушным) и с использованием озono-воздушной смеси при подаче ее в 3-х режимах: 1- одновременно на верхний и нижний ярусы сушиллки; 2 - на верхний ярус сушиллки (сверху); 3 - на нижний ярус сушиллки (снизу) установлено, что при обычном способе сушки сырье заметно уступало своему аналогу, высушенному модифицированным способом, в содержании всех фракций биофлавоноидов и дубильных веществ при идентичном содержании фенолкарбоновых кислот, что однозначно свидетельствовало о целесообразности использования в этих целях озонированного сушильного агента.

Среди 3-х испытывавшихся способов подачи последнего к лекарственному сырью наиболее выраженные позитивные сдвиги в содержании фенольных соединений обеспечивала подача озono-воздушной смеси на нижний ярус сушиллки.

Литература

1. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. - Киев: Наукова думка, 1976. - 260 с.
2. Государственная фармакопея СССР. Вып. 1. Общие методы анализа. - М.: Медицина, 1987. - С. 286-287.
3. Запроматов М.Н. Биохимия катехинов. - М.: Наука, 1964. -325 с.
4. Лакин Г.Ф. Биометрия. - М.: Высш. шк., 1980. – 293 с.
5. Мжаванадзе В.В., Таргамадзе И.Л., Драник Л.И. Количественное определение хлорогеновой кислоты в листьях черники кавказской (*V. arctostaphylos* L.) // Сообщ. АН Груз ССР. - 1971. - Т. 63, вып. 1. - С. 205-210.
6. Растительные ресурсы СССР. – Л.: Наука, 1991. – Т. 5. - 328 с.
7. Сарапуу Л.П., Мийдля Х. Фенольные соединения яблони // Уч. Зап. Тарт. Гос. Ун-та, 1971. Вып. 256. С. 111-113.
8. Скорикова Ю. Г., Шафтан Э.А. Методика определения антоцианов в плодах и ягодах // Тр. 3 Всесоюз. семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. - Свердловск, 1968. - С. 451-461.
9. Шапиро Д.К., Дашкевич Л.Э., Довнар Т.В. Определение флавонолов в черноплодной рябине и других окрашенных плодах // Интродукция растений и зеленое строительство. - Минск, 1974. – С. 209-213.
10. Шнайман Л.О., Афанасьева В.С. Методика определения антоциановых веществ // 9-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. - №8. - М., 1965 - С. 79-80.
11. Swain T., Hillis W. The phenolic constituents of *Prunus Domenstica*. 1. The quantitative analysis of phenolic constituents // J.Sci. Food Agric. - 1959. - Vol. 10, N1. - P. 63-68.

