

ЭФФЕКТИВНЫЙ АНТИОКСИДАНТ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

© В.А.Бабкин, Ю.А.Малков, Л.А.Остроухова, Н.А.Онучина, Л.А.Еськова
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской Академии Наук, г.Иркутск

УДК 674.032.14

Изучены состав и свойства фенольных экстрактивных веществ древесины лиственницы. Определена высокая биологическая активность и перспективы практического применения основного флавоноида древесины - дигидрокверцетина (ДКВ). Качественный и количественный состав биофлавоноидных компонентов лиственницы при явном преобладании ДКВ позволяет получить монокомпонентный фитопрепарат, содержащий более 90 % ДКВ

Разработаны способы выделения биологически активных веществ из древесины лиственницы. Изучена кинетика процесса их выделения. Разработана математическая модель процессов экстракции. Эти исследования позволили создать экономичную и простую в реализации технологию получения эффективного природного антиоксиданта дигидрокверцетина.

Работа выполнена в рамках программы "Комплексная безотходная переработка биомассы лиственницы".

Structure and properties of phenolic extractives of larch timber are studied. The high biological potency and practical utility of the major timber flavonoid - dihydroquercetin (DKV) are determined. The qualitative and quantitative structure of larch bioflavonoid components with obvious DKV predominance allows to obtain a monocomponent vegetative compound, containing more than 90 % of DKV.

The ways of extracting biologically active substances from larch timber are developed. The kinetics of their allocation, process is studied. The mathematical model of the extraction is designed. These studies have allowed to create cheap and simple technology of obtaining an effective natural antioxidant (dihydroquercetin).

The work is performed within the framework of the "Complex wasteless larch biomass processing" program.

Введение

Одной из фундаментальных задач химии древесины является выделение из биомассы дерева в индивидуальном виде новых природных соединений, установление их химической структуры.

Определение функции выделенных веществ в живом дереве, установление путей их биосинтеза, их биологической активности дает возможность не только глубже понять процессы, происходящие в живой природе, но и предложить направление и способы практического применения экстрактивных веществ древесины, оценить экономическую целесообразность их использования.

Задачи по исследованию процесса экстракции древесины и коры лиственницы двухфазной системой растворителей являются чрезвычайно важными в теоретическом и практическом аспектах. Это направление исследований предполагает изучение кинетики процесса извлечения экстрактивных веществ из биомассы лиственницы, определение коэффициентов диффузии и массопередачи, исследование физико-химических характеристик процесса переноса, его природы и механизма при извлечении экстрактивных веществ из биомассы дерева, создание математической модели процесса экстракции.

Предлагаемая работа выполнена в рамках программы "Комплексная безотходная переработка биомассы лиственницы".

Изучение свойств и биологической активности дигидрокверцетина - основного фенольного экстрактивного вещества древесины лиственницы

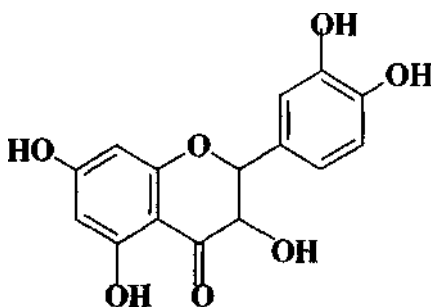
Древесина лиственницы содержит до 3,5% флавоноидов, которые представлены

однотипными по химическому строению флавоновыми соединениями с преобладающим (более 80%) содержанием дигидрокверцетина (ДКВ)[3]. Два других флавоноида, дигидрокемпферол и нарингенин, являются биогенетическими предшественниками ДКВ. В минорных количествах обнаружены также кверцетин и кемпферол [2].

Такое распределение компонентов наблюдается только для лиственниц сибирских пород - сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.). Например, в ядровой древесине европейской лиственницы (*L. Decidua*) на долю ДКВ приходится только 25%, в то время как дигидрокемпферол составляет 60% [10]. В лиственнице, произрастающей в Новой Зеландии соотношение ДКВ и дигидрокемпферола 5:6 [11].

Биогенетическое родство, близость химического строения, физико-химических и фармакологических свойств биофлавоноидных компонентов лиственницы при явном преобладании ДКВ позволил получить по разработанному нами способу монокомпонентный фитопрепарат, содержащий более 90 % ДКВ [1,2]. Медицинские исследования и разработка нормативно-технической документации проводилась совместно с сотрудниками ВИЛАР[9].

Дигидрокверцетин (2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)-4Я-1-бензопиран-4-он) относится к довольно ограниченной по числу представителей группе флаванолов и отличается широким спектром биологической активности. Структурная формула дигидрокверцетина:



При проведении полного фармакологического скрининга установлено наличие у ДКВ антиоксидантных и капилляропротекторных свойств в сочетании с

противовоспалительным, гастро- : гепатопротекторным, гиполипидемическим и диуретическим действием [9]. При изучении безопасности ДКВ установлено, что он не

обладает эмбриотоксическими и тератогенными свойствами, у него не выявлено аллергизирующего и токсического действия. В отличие от некоторых других биофлавоноидов ДКВ не обладает мутагенными свойствами [4]. Особое внимание заслуживают данные о радиопротекторном действии ДКВ [7]. На основании фармакологических исследований сделан вывод, что ДКВ выполняет протекторную роль в отношении развития кардиосклероза, особенно при наличии сердечной недостаточности или инфаркта миокарда, а также защищает печень от различных видов поражения.

При изучении антиоксидантной активности ДКВ установлено, что он сопоставим с известным антиоксидантом а-токоферолом и вдвое более активен, чем Р-каротин. Предположено, что механизм антиокислительного действия ДКВ заключается в перехвате липидных радикалов [8].

Высокая биологическая активность этого природного соединения позволила создать на его основе новый медицинский препарат широкого терапевтического действия Диквертин, уже занявший свое место на фармацевтическом рынке России. Диквертин применяют в медицине в качестве антиоксидантного и капилляропротекторного средства при бронхо-лёгочных заболеваниях и ишемической болезни сердца. Включение Диквертина в базисную терапию воспалительных заболеваний глаз улучшает качество лечения и жизни пациентов, является профилактикой осложнений и нормализует состояние органа зрения.

В качестве антиоксиданта по отношению к растительным маслам, животным жирам, сухому молоку и жиросодержащим кондитерским изделиям ДКВ применяют и в пищевой промышленности. Добавка ДКВ продлевает срок годности пищевых продуктов в 2 - 2,5 раза, улучшает качество продуктов за счёт снижения содержания продуктов окисления. Установлен лечебно-профилактический эффект пищевых продуктов с добавкой Диквертина. На базе ДКВ разработан ряд биологически активных добавок к пище (Сибларин, Капилар и др.), позволяющих существенно повысить качество питания населения, проживающего в экологически неблагоприятных условиях.

Получение ДКВ сопровождается выделением смолы лиственничной экстракционной, около 30 % которой составляет новое полимерное флавоноидное соединение. Комплексным исследованием различными физико-химическими методами установлено, что выделенное из древесины лиственницы новое соединение является олигомером дигидрокверцетина, состоящим из шести - восьми мономерных единиц, соединенных межфлавановой связью С6 - С8 [5]. Исходя из высокой биологической активности ДКВ, можно предположить, что его полимер также будет

обладать практически полезными свойствами. Поскольку содержание полимерного соединения в древесине соизмеримо с содержанием ДКВ, то выделение его в качестве нового продукта повысит глубину переработки древесины лиственницы.

Исследование кинетики процесса экстракции ДКВ из древесины лиственницы

Основной задачей изучения кинетики процесса экстракции является определение времени контакта взаимодействующих фаз, необходимого для достижения заданной степени извлечения экстрагируемых веществ. Данные кинетики процесса экстракции позволяют определить оптимальное время контакта фаз и геометрические размеры аппарата, необходимого для создания производства.

Эти процессы еще недостаточно изучены, большой интерес представляет кинетика извлечения органическим растворителем экстрактивных веществ из древесины лиственницы.

На основе полученных нами экспериментальных данных был проведен расчет кинетики извлечения дигидрокверцетина как отдельного компонента, так и в комплексе с другими экстрактивными веществами, были определены коэффициенты диффузии и массопередачи.

Исследования проводились в лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке по получению дигидрокверцетина.

Лабораторные и промышленные испытания процесса извлечения экстрактивных веществ из древесины показали, что основными параметрами, влияющими на процесс извлечения, являются: температура, размер частиц, влажность древесины. Другие факторы, такие как давление, скорость циркуляции и количество экстрагента не оказывают существенного влияния на процесс извлечения.

Как видно из рисунка 1 изменение температуры экстракции значительно влияет на конечный результат процесса. Исследование влияния размера частиц на выход экстрактивных веществ для влажной и сухой древесины при времени экстракции 6 часов представлены на рисунке 2. Следует отметить, что для влажной щепы влияние данного параметра наиболее значительно. Как следует из полученных экспериментальных данных, влажность сырья существенно влияет на диффузию экстрактивных веществ, т.е. коэффициент диффузии экстрактивных зависит не только от температуры, но и от влажности. Данное обстоятельство следует учитывать при описании процесса экстракции. На рисунке 3 показан средний выход экстрактивных веществ при постоянных значениях температуры и размера частиц при длительности процесса более 6 часов.

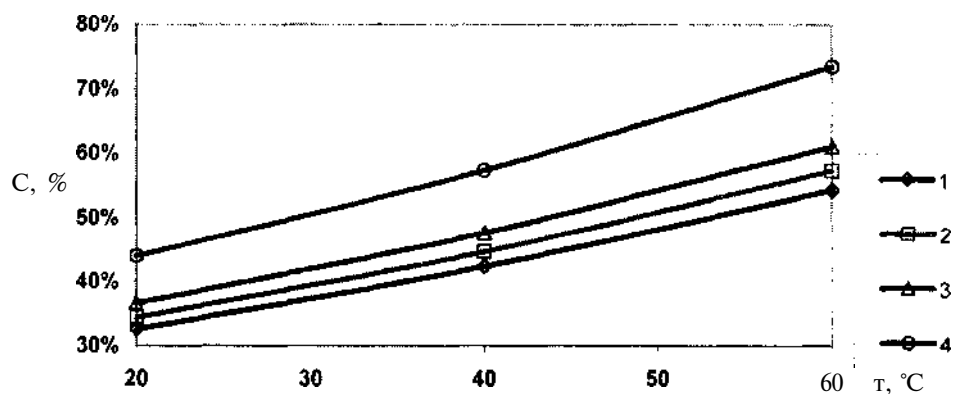


Рисунок 1 - Средняя степень извлечения экстрактивных веществ от температуры при различной влажности щепы. 1- влажность 0,5%, 2- влажность 15%, 3-влажность 30%, 4-влажность 60%.

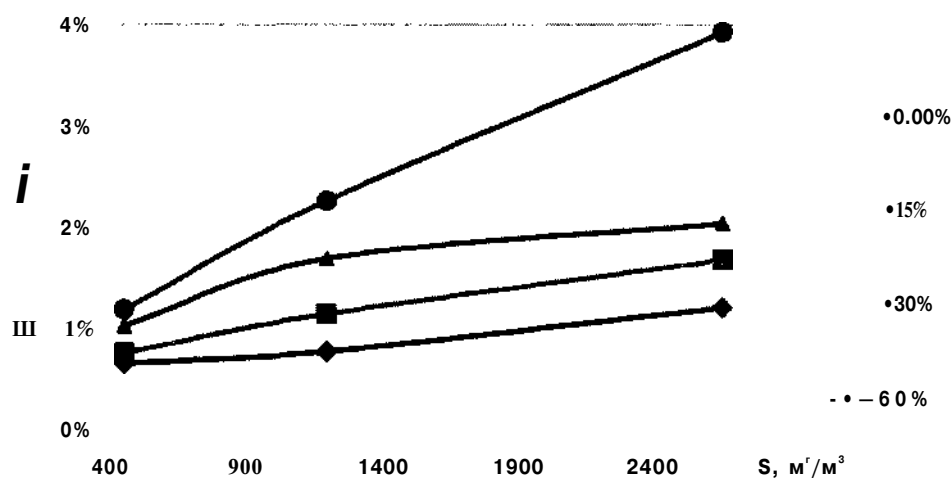


Рисунок 2 - Средний выход экстрактивных веществ от удельной поверхности частиц при различной влажности щепы (в % от абсолютно сухой древесины - а.с.д.)

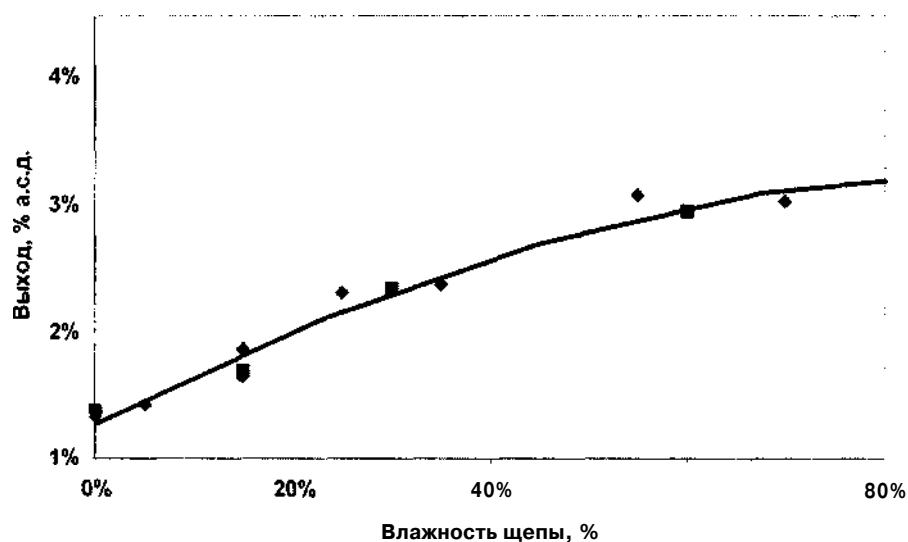


Рисунок 3 - Среднее значение выхода экстрактивных при различной влажности древесины.

Проведено экспериментальное определение коэффициента диффузии экстрактивных веществ при экстракции древесины органическим растворителем. Определены коэффициенты

диффузии при различной температуре и влажности. Установлено, что для высушенной и влажной древесины изменение коэффициента диффузии от температуры различно (рисунок 4).

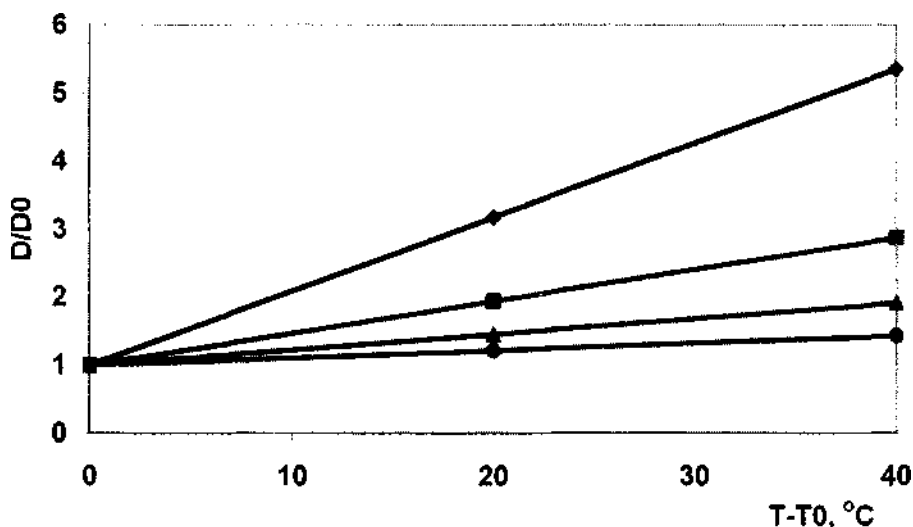


Рисунок 4 - Зависимость коэффициента диффузии D суммы экстрактивных веществ от температуры. 1- D при 0.5 % вл., 2- D при 15 % вл., 3- D при 30 % вл., 4- D при 60 %

Выведены уравнения для расчета коэффициента диффузии и критерия Bi . По полученным значениям коэффициента диффузии и критерия Bi определён коэффициент массопередачи.

Полученные данные хорошо подтверждаются практическим опытом

эксплуатации экспериментальной установки.

Математической обработкой экспериментальных данных для предварительной оценки выхода экстрактивных веществ из древесины при времени экстракции 6 часов была получена следующая эмпирическая зависимость:

$$1 - \frac{X}{X_0} = 4 \cdot 10^{-13} S^{0.42} W^{-1.47} T^{4.15}$$

где X_0 , X - начальное и конечное содержание экстрактивных веществ в древесине, кг/кг а.с.д.;

S - удельная поверхность частиц щепы, M^2/M^1 ;

$W=1-x$, x - влажность древесины, кг/кг а.с.д.;

T - температура, К;

Ранее нами была разработана математическая модель технологии выделения ДКВ и других экстрактивных веществ (арабиногалактана, смолы) из древесины лиственницы[6], на основе которой рассчитан материальный баланс по общим массовым расходам и по каждому компоненту в отдельности. Полученная математическая модель использовалась для оптимизации технологических процессов и синтеза оптимальной технологической схемы.

В результате проведенных экспериментальных исследований отработана последовательность и технологические режимы выделения дигидрокверцетина. Рассчитан материальный и тепловой баланс, определены основные характеристики протекания процессов экстракции и дистилляции. Синтезирована оптимальная технологическая схема, имеющая замкнутый оборот растворителя и воды.

Библиографический список

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Бабкин Д.В./Патент РФ № 2158598, Бюллетень Изобретений № 31, 2000 г.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А., Бабкин Д.В./ Биологически активные вещества древесины лиственницы/ Химия в интересах устойчивого развития, 2001г., т.9, вып.3, стр.363-367.
3. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Онучина Н.А./ Технология выделения биологически активных экстрактивных веществ из древесины лиственницы/ Материалы Всероссийского семинара "Новые достижения в химии и технологии растительного сырья". 28-29 марта 2002 г. Барнаул, стр.249-252.
4. Белошапко А.А., Шкарятов А.А., Кузнецов Ю.Б. и др./ Тезисы докладов II Российского национального конгресса "Человек и лекарство", 1995,стр.47.

5. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Остроумова Л.А., Федоров С.В., Онучина Н.А., Бабкин В.А./ Полимер дигидрокверцетина из древесины лиственницы/ Химия растительного сырья, 2001, вып.4, стр.21-24.

6. Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Бабкин В.А./ Применение метода математического моделирования для разработки технологии извлечения экстрактивных веществ из древесины лиственницы/ Химия растительного сырья, № 2, 2002, стр.133-138.

7. Тесёлкин Ю.О., Бабенкова И.В., Клебанов Г.И. и др./Вопросы медицинской химии, 1997, №4.

8. Тесёлкин Ю.О., Жамбалова Б.А., Бабенкова И.В. и др./ Биофизика, 1996, т.41, вып.3, стр.620-623.

9. Тюкавкина Н.А., Арзамазцев А.П., Колесник Ю.А., Колхир В.К., Остроухова Л.А., Бабкин В.А./ Научн. труды НИИ Фармациг Минздрава РФ, Москва., 1995, том XXXIV, стр.77-81.

10. Gripenberg J., Acta chem.Scand., 6, 1952, p. 1152.

11. Brewerton H.V., New Zeland J. Sci.a.Technol., 37B, 1956, p.626.

Поступило в редакцию 26 мая 2003 г.