



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 7(97)

Июль 2022

Часть 1

Москва
2022

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2022.97.7.13957

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСАХАРИДОВ
ИЗ БУТОНОВ И ПЛОДОВ *Capparis spinosa*****Жауынбаева Клара Сагындыковна**

канд. хим. наук,
ст. науч. сотр. лаборатории химии высокомолекулярных растительных веществ ИХРВ АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ботиров Рўзали Анварович

д-р философии по техн наук,
стар. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории ИХРВ АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Садиков Алимджан Заирович

д-р техн. наук,
вед. науч. сотрудник экспериментально-технологической лаборатории ИХРВ АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович

д-р техн. наук, проф.
зав. отделом технологии ИХРВ АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYSACCHARIDES
FROM BUDS AND FRUITS OF *Capparis spinosa*****Klara Jauinbaeva**

Candidate of Chemical Sciences,
Senior researcher at the Laboratory of Chemistry of High Molecular Weight Plant Substances
of the Institute of Chemistry of Plant Substances named after S.Yu. Yunusov
of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ro'zali Botirov

Doctor of Philosophy in the field of technical sciences,
senior researcher of the Experimental and Technological Laboratory
of the Institute of Plant Chemistry named after S.Yu. Yunusov
of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Alimdjan Sadykov

Doctor of Technical Sciences,
leading researcher of the Experimental and Technological Laboratory
of the Institute of Plant Chemistry named after S.Yu. Yunusov
of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shamansur Sagdullayev

Doctor of Technical Sciences, Professor
of the Institute of Plant Chemistry named after S.Yu. Yunusov
of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Из бутонов и плодов *Capparis spinosa* выделены и охарактеризованы водорастворимые полисахариды и пектиновые вещества. Из ВРПС плодов выделена гомогенная фракция АГ-СВ с Мм 34 кДа, в которой соотношение арабинозы и галактозы составляет 1:2. ПВ плодов *C. spinosa* является высокоэтерифицированным пектином с Мм 47 кДа. Из ПВ выделен галактуронан, в котором остатки D-галактуроновой кислоты соединены α -1 \rightarrow 4 гликозидными связями.

ABSTRACT

Water-soluble polysaccharides and pectin substances have been isolated and characterized from the buds and fruits of *Capparis spinosa*. A homogeneous fraction of AG-CS with Mm 34 kDa was isolated from VRPS fruits, in which the ratio of arabinose and galactose is 1:2. The HP of *C. spinosa* fruit is a highly esterified pectin with an Mm of 47 kDa. Galacturonan was isolated from PV, in which the residues of D-galacturonic acid are connected by α -1 \rightarrow 4 glycosidic bonds.

Ключевые слова: *Capparis spinosa*, арабиногалактаны, пектиновые вещества, гель фильтрация, фракционные осаждения, степень этерификации ПВ, галактуронан, ИК спектроскопия.

Keywords: *Capparis spinosa*, arabinogalactan, pectin substances, gel filtration, fractional precipitation, degree of esterification PS, galactauranan, IR spectroscopy.

Введение

Флора Узбекистана представляет практически неограниченные возможности для получения самых различных классов биополимеров, таких как углеводы-полисахариды. Полисахариды обладают широким спектром биологического действия и локализованы в различных частях растения: в подземных и надземных органах. На основе этих биополимеров созданы биологические активные добавки, загустители и лекарственные препараты, но их возможности в этом отношении не исчерпаны. Существенно, разнообразие их биологической активности зависит от строения полимера. Для того, чтобы провести поиск новых конкурентоспособных биологически активных соединений среди растительных биополимеров, следует определить особенности их строения, свойств, разработать способ получения и изыскать пути их применения в различных отраслях промышленности. На основе полисахаридов могут быть разработаны фармацевтические средства, обладающие качественно новыми фармакологическими эффектами по сравнению с химическими синтезированными лекарственными препаратами. Существенными преимуществами лекарственных веществ из природных источников являются доступность сырья, меньшая сложность технологических процессов выделения и очистки, выраженная фармакологическая активность и, как правило, низкая токсичность. В этом отношении большой интерес вызывают полисахариды: арабиногалактаны и пектиновые вещества, которые можно рассматривать как источники новых лекарств и фармакологически активных субстанций.

Таким образом, изучение полисахаридов, состоящих из арабиногалактанов и пектиновых веществ является актуальным.

К настоящему времени растения семейства *Capparidaceae* считаются одними из наиболее изученными в различных аспектах [1-7]. Одним из представителей этого семейства является род *Capparis*. Ареал распространения Каперсов довольно обширен и охватывает всю Среднюю Азию и Казахстан, кроме северных районов, Восточное Закавказье, Дагестан и Южный Крым [8].

В химическом отношении виды *Capparis* изучены недостаточно. В связи с этим нами ранее были исследованы углеводы, белки бутонов и плодов растения *Capparis spinosa* [9]. Установлен количественный выход и качественный состав выше указанных соединений. Продолжая более углубленное исследование, проводили выделение полисахаридов сначала в лабораторных условиях, затем были разработаны технологические условия.

Материалы и методы

Материалы. Объектом данного исследования являлись высушенные бутоны и плоды растений *Capparis spinosa* L. культивируемое в Узбекистане. Сбор сырья проводили в Ташкентской области в Охангаранском и Кибрайском районах в 2017 году.

Методы. Выделение водорастворимых полисахаридов и пектиновых веществ (ВРПС, ПВ) проводили по методу, описанному [10]. Для этого органы растения (бутоны и плоды) сначала измельчали и инактивировали по отдельности кипящей смесью хлороформ-метанол (1:1) для удаления неуглеводных компонентов и красящих веществ. Далее кипящим 82%-ным спиртом дважды извлекали спирторастворимые сахара (СРС). Объединенные спиртовые экстракты сгущали и анализировали бумажной хроматографией, обнаружили фруктозу и сахарозу. Остаток сырья последовательно экстрагировали холодной водой, затем смесью 0,5% растворов щавелевой кислоты и оксалата аммония и получили водорастворимые полисахариды и пектиновые вещества (ВРПС, ПВ).

Для определения качественной и количественной характеристики моносахаридов проводили хроматографические исследования на оборудовании - газожидкостном хроматографе GC 2010 Plus, «Shimadzu» с пламенно-ионизационным детектором (FID). Тип детектора: APC (Det3ch). Хроматографирование проводили с использованием стеклянной капиллярной колонки марки Rxi-624Sil MS. Длина колонки - 30,0 м. Внутренний диаметр - 0,25 мм. Толщина пленки - 1,40 мкм. В качестве газо-носителя использовали азот. Общий поток газо-носителя 30 мл/мин. Поток через колонку - 0,71 мл/мин. Температура испарителя 290°C.

Температура колонки 280°C. Температура детектора 300°C. В испаритель хроматографа вводили 1 мкл раствора, содержащего 10 мг/мл (0,01 %) ацетатов альдонитрилов. Хроматограммы записывали на компьютере с фиксацией времени удерживания компонентов и состава смеси.

Водные экстракты упаривали на роторном испарителе при 40±50. Бумажную хроматографию осуществляли на бумаге Filtrak-FN 13,18 нисходящим методом с использованием следующей системы растворителей:

1) бутанол-1-пиридин-вода (6:4:3)

Для индикации пятен применяли кислый фталат-анилина

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре 2000 (Perkin Elmer) в таблетках с KBr. Вязкость растворов полисахаридов измеряли на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,82 мм [11].

Результаты и обсуждение

Выход вышеуказанных углеводов, а также их моносахаридный состав представлены в таблице 1, из которой видно, что полисахариды в различных органах растения распределены неодинаково, доминирующими полисахаридами являются ВРПС, ПВ находятся в меньших количествах.

Таблица 1.

Содержание полисахаридов в бутонах и плодах *C. spinosa* и их моносахаридный состав

Тип ПС	Выход от воздушно-сухого сырья, %	Соотношение моносахаридных остатков					
		Rham	Xyl	Ara	Glc	Gal	UAc %
Бутоны цветков							
ВРПС	9	-	1,2	1,5	1,0	2,5	25
ПВ	5	1,2	0,7	2,2	2,2	3,5	75
Плоды							
ВРПС	13	-	-	1,3	0,5	2,7	15
ПВ	7	1,5	0,5	2,5	2,0	3	72

Преобладающими моносахаридами ВРПС и ПВ плодов и бутонов являются уроновые кислоты и галактоза. Другие моносахариды находятся в меньших количествах.

Далее углубленно изучали физико-химические свойства водорастворимых полисахаридов и пектиновых веществ плодов *Capparis spinosa*. ВРПС плодов представляют собой аморфный порошок с кремоватым оттенком, хорошо растворяется в воде, водные растворы имеют показатель относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ 2,1 (с 1% H₂O). Молекулярную массу определяли методом гель-фильтрации на сефадексе G-50, который показал гетерогенность полисахарида и его ММ 35 кДа. Моносахаридный состав ВРПС представлен нейтральными сахарами- глюкозой, арабинозой, галактозой в соотношении 1,3:0,5:2,7. Содержание уроновых кислот определяли карбазольным методом [12], оно составляет 15%. Как указано выше, ВРПС представляет собой гетерогенный полисахарид. Для получения гомогенного полисахарида ВРПС фракционно осаждали этанолом из водного раствора, в результате получили три фракции с выходами 13, 32, 6,2% соответственно. Фракция-II наибольшая по выходу и по данным гель-фильтрации была гомогенной. В ее гидролизате методами БХ и ГХ обнаружили арабинозу и галактозу в соотношении 1:2. Следовательно, изучаемая фракция-II является арабиногалактаном и обозначена нами АГ-CS.

АГ-CS-белый аморфный порошок с Мм 34 кДа, полностью растворяется в воде. В ИК-спектре АГ-CS обнаружены полосы поглощения в области 800, 860 и 981 см⁻¹, характерные для арабиногалактанов.

Пектиновые вещества плодов представляют собой аморфный порошок с желтоватым оттенком. Хорошо растворяется в воде с образованием не вязких растворов и имеет показатель относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ 2,0 (с 1% H₂O), реакция на крахмал отрицательная. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом [10], она равна 47 кДа. В продуктах полного кислотного гидролиза ПВ, БХ обнаружили нейтральные сахара: рамнозу, арабинозу, ксилозу, глюкозу и галактозу, соотношение которых по данным ГХ составляет 1,5:2,5:0,5:2,0:3. Количество уроновых кислот в пектиновых веществах составляет 72%. Титриметрическим методом [13] определяли содержание свободных и этерифицированных карбоксильных групп. Установлено, что ПВ содержит Кс-9,0%, Кэ-11,0% и при этом степень этерификации (СЭ) составляет - 55,0%. Следовательно, ПВ относится к высокоэтерифицированным пектинам.

В ИК-спектре ПВ присутствуют полосы поглощения, показывающие наличие карбоксильных групп (1744 см⁻¹), метильных групп (1370см⁻¹) и триплет (810, 875 и 910 см⁻¹) указывающий на α -1,4 гликозидную связь между остатками D-галактуронозой кислоты в основной цепи полимера.

При обработке ПВ *C. spinosa* растворами щелочи происходит омыление метоксильных групп и образуются пектовые кислоты [14] (60%), которые по сравнению с исходными ПВ уже теряли растворимость в воде и ИК спектре отсутствовало полоса поглощения в области 1370см⁻¹.

Частичным кислотным гидролизом ПВ получили галактуронан, состоящий только из остатков D-

галактуроновой кислоты. Следовательно, основную цепь ПВ составляет α -1,4-D-галактуронан, нейтральные сахара составляют в боковые ответвления.

Выводы

1. Впервые из плодов и бутонов *C. spinosa* культивируемой в Узбекистане выделены ВРПС и ПВ.
2. Определен их количественное содержание и моносахаридный состав.

3. Выделен и охарактеризован гомогенный арабиногалактан АГ-CS из плодов *C. spinosa*.

4. Показано, что *C. spinosa* является высокоэтерифицированным карбоксиполисахаридам.

5. Установлено, что основную цепь ПВ *C. spinosa* составляет линейный α -1 \rightarrow 4 галактуронан, а нейтральные полисахариды составляет боковые ответвления.

Список литературы:

1. V.N. Axmedov, R.A. Botirov, Z.A. Khushbaktova, A.Z. Sadykov, Sh.Sh. Sagdullaev. Evaluation of aggregant properties of stachydrine alkaloid // 12th Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. 2017. Tashkent. Abstracts. P. 177.
2. Kulisic-Bilusic T., Schmoller K., Schnabele K., Siracusa L., Ruberto G. The anticarcinogenic potential of essential oil and aqueous infusion from caper (*Capparis spinosa* L.) // Food Chemistry. 2012. -№132. -P. 261–267.
3. Panico A.M., Cardile V., Garufi F., Puglia C., Bonina F., Ronsisvalle G. / Protective effect of *C.spinosa* on chondrocytes // Life. Sci. -2005. -№20. -P. 2479-88.
4. Yilli A., Tao Wu, Сагдуллаев Б.Т., Аиса Н.А., Ульченко Н.Т., Глушенкова А.И., Рахмонбердыева Р.К. Липиды и углеводы корней *Capparis spinosa* // Хим.природ.соед. -2006. -№1. -С. 81-82.
5. Asilbekova D.T., Tursunkhodjaeva F.M., Yuldasheva N.K., Ul'chenko N.T., Glushenkova A.I. Lipids from seeds and leaves of *Capparis spinosa* L. // 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, Tashkent. -2007. -P. 116.
6. Юлдашева Н.К., Ульченко Н.Т., Глушенкова А.И. Липиды семян *Capparis spinosa* // Хим.природ.соед. -2008. -№ 5. -С. 516.
7. Асилбекова Д.Т., Турсунходжаева Ф.М. Липиды листьев *Capparis spinosa* L. // Химия растительного сырья. -2009. -№2 -С. 97-99.
8. Ботиров Р.А., Дусчанова Г.М., Азизова М.А. / *Capparis spinosa* – растительное сырьё для получения алкалоида стахидрина и морфо-анатомическое строение его вегетативных и генеративных органов // -Ташкент. Фармацевтический вестник Узбекистана. -2017. -№3. -С 25-29.
9. Изучение белков и углеводов и незрелых плодов Каперса колочего, произрастающего в Узбекистане и их биологическая активность //Рахимова Ш.Х., Саноев З.И., Жауынбаева К.С., Межлумян Л.Г., Рахманбердыева Р.К., Садикова А.З., Сагдуллаев Ш.Ш. «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений» (ФГБНУ ВИЛАР) Международной научной конференции «90 лет-от растения до лекарственного препарата: достижения и перспективы», которая состоится 10 - 11 июня 2021 года.
10. Коваленко С.Г., Куриленко О.Д. Вязкость пектиновых растворов // Укр. хим. ж. – Киев, 1965. - т 31. вып.2. – С. 175
11. Erkulov Z.E., Malikova M.Kh., Rakhmanberdyeva R.K., Chemistry of natural compounds, 47,182 (2011).
12. Биохимические методы анализа плодов, под. ред. В.В. Арасимовича. Штинца, Кишинев, 1984, с.12-13.
13. Г.Б. Аймухамедова, Д.Э. Алиева, Н.П. Щелухина, Свойства и применение пектиновых сорбентов. Илим, Фрунзе, 1984,131с.
14. Маликова М.Х., Ахмедова Х.Х., Рахманбердыева Р.К., Жауынбаева К.С. « Пектиновые вещества *Ferula kuhistanica* и *Ferula tenuisecta* » Химия природных соединений, 2018, №1, с.13-15.