

красочной, целлюлозно-бумажной, биотехнологической и других отраслях промышленности. В связи с этим получение данных продуктов и изучение их свойств является актуальным направлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология лесохимических производств: учебник для ВУЗов / А.В. Выродов [и др.]; под общ. ред. А.В. Выродова. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.

2. Справочник лесохимика / С.В. Чудинов [и др.]; под общ. ред. С.В. Чудинова. – 2-е изд. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 272 с.

3. Черная, Н.В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н.В. Черная, А.И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.

Д.В. Жильцов¹, О.С. Бровко¹, доц., канд. хим. наук
И.А. Паламарчук¹, канд. хим. наук, Т.А. Бойцова¹, канд. хим. наук
А.Д. Ивахнов^{1,2}, канд. хим. наук
К.Г. Боголицын^{1,2}, проф., д-р хим. наук
dnorton.usa@gmail.com

¹ФИЦ комплексного изучения Арктики РАН,

²Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, Россия

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОМА ЛИШАЙНИКА РОДА *CLADONIA*

Лишайник – это живой организм, симбиоз гриба и одноклеточной зеленой или сине-зеленой водоросли, которую называют цианобактерией. Свои уникальные свойства (габитус, синтез лишайниковых кислот и способность существовать в экстремальных условиях) лишайниковая ассоциация приобретает только благодаря симбиозу с водорослью. Присутствие фотосинтезирующего компонента превращает грибной гетеротрофный организм в автотрофную ассоциацию, для существования которой необходимы вода, воздух, минеральные соли и субстрат для прикрепления.

Гифы гриба всасывают воду с растворенными минеральными веществами, а водоросль или цианобактерия осуществляет синтез органических веществ, в том числе специфических ароматических лишайниковых кислот, которые не встречаются в других группах организмов. Данные кислоты обладают биологической активностью (противоопухоловой, антимикробной, антиоксидантной и др.), что дает возможность их применения в медицине, биотехнологии и др.

В талломах лишайников клеточная стенка грибного компонента составляет основную долю (90-98 %) клеточной стенки таллома и является защитной оболочкой для одноклеточной водоросли в симбионте. Она формируется на основе комплекса полисахаридов и определяется системой микрофибрилл, встроенных в аморфный матрикс. Роль «арматуры» могут выполнять микрофибриллы хитина, ассоциированного ионными и ковалентными связями с α - и β - глюканом, формируя хитин-глюкановый комплекс (ХГК), который прочно связан с растворимыми полисахаридами, белками и липидами [1]. ХГК являются более прочным и специфичным, чем природные белковые комплексы хитина в кутикуле беспозвоночных. Состав биоконплекса зависит от источника его происхождения [2]. Известно, что ХГК проявляет высокую хелатообразующую способность благодаря специфическому стереическому размещению амино- и гидроксильных групп в комплексе [3]. Глюкан в свою очередь обеспечивает наличие дополнительных гидроксильных групп, способных участвовать в образовании хелатных комплексов. Кроме того ХГК проявляет сорбционную активность относительно грамм-положительных и грамм-отрицательных штаммов бактерий.

Таким образом, биологически активные вещества (БАВ) различной природы, выделенные из лишайников, перспективны для применения в медицине, биотехнологии, фармакологии, ветеринарии.

Поэтому целью данной работы являлось выделение БАВ различной природы (лишайниковых кислот и ХГК) из талломов лишайников.

Объектом исследования являлся эпигейный лишайник рода *Cladonia*, основным метаболитом которого является усниновая кислота (УК) или [2,6-диацетил-7,9-дигидрокси-8,9b-диметилдibenзофуран-1,3(2H,9bH)дион]. Усниновая кислота является производным дибензофурана, существует в виде двух энантиомерных форм, различающихся положением ангулярной метильной группы у хирального атома С (9b).

Для выделения усниновой кислоты использовали методы экстракции органическими растворителями на аппарате Сокслета (ацетон, хлороформ, этанол и диэтиловый эфир) в течение 24 часов, а также экстракцию в среде сверхкритического диоксида углерода.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) таллома лишайника проводилась с помощью системы MV-10ASFЕ (Waters, USA). Навеску лишайникового сырья (около 2 г) помещали в автоклав объёмом 10 мл и обрабатывали диоксидом углерода. Параметры процесса: давление 35 МПа, температура 40 °С, и продолжительность

экстракции 40 мин [4]. Скорость потока CO₂ 5 мл/мин (температура теплообменника охлаждающего насос и измеритель потока 2 °С). Полученные экстракты анализировали на количественное содержание усниновой кислоты и содержание сухого экстракта.

Содержание сухого экстракта определяли высушиванием его аликвотной части при температуре 50 °С. По полученным данным был рассчитан параметр – выход экстракта от а.с. сырья, %.

Усниновую кислоту в экстрактах количественно определяли методом ВЭЖХ. Хроматографическое разделение производилось с использованием прибора LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония) в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовали 0,5%-ый водный раствор муравьиной кислоты и ацетонитрил в соотношении 20:80 соответственно. Детектирование проводили с использованием спектрофотометрического детектора диодная матрица при длине волны 280 нм. Для разделения использовали колонку Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent, USA): размеры колонки 3,0×100 мм, размер частиц 3,5 мкм. Колонку термостатировали при 40 °С, скорость потока подвижной фазы 0,5 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл. Образцы растворяли в ацетоне, фильтровали и вводили в хроматографическую систему.

Результаты исчерпывающей экстракции усниновой кислоты из таллома лишайника представлены в таблице 1. Наибольший выход твердого экстракта получен при экстракции хлороформом, однако содержание УК в данном экстракте, как и в этанольном, не превышало 25 %. Ацетон позволяет извлекать 0,4 % растворимых в нем веществ лишайника при содержании УК в них до 56 %.

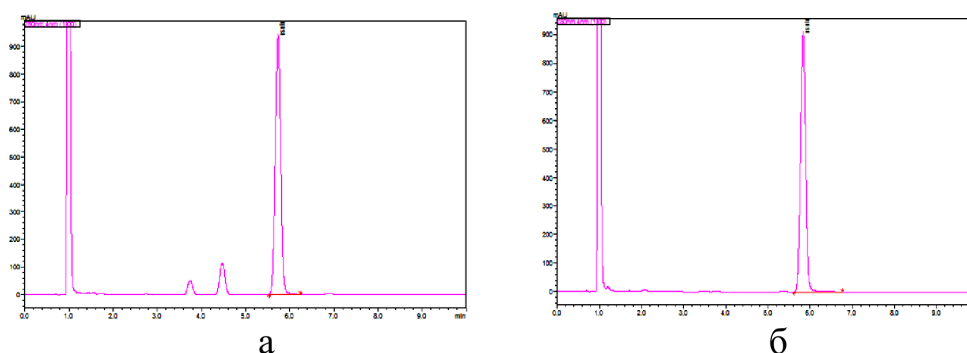
Таблица 1 – Выход экстракта и содержание в нем УК при экстракции органическими растворителями и диоксидом углерода

Растворитель	Выход экстракта, % от а.с. сырья	Содержание УК в экстракте, %
Петролейный эфир	0,2	12,6
Ацетон	0,4	56,0
Этанол	0,6	13,6
Хлороформ	1,3	24,5
CO ₂ (СКФЭ)	2,8	91,0

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии позволяет извлекать наибольшее количество сухого экстракта УК, в котором содержится минимальное количество примесей (содержание УК составляет более 90 %). На рисунке 1 представлены хроматограммы экстрактов таллома лишайника, полученных экстракцией ацетоном и методом СКФЭ. Ацетоновый экстракт (рисунок 1, а), кроме УК, содер-

жит и другие лишайниковые вещества фенольной природы, поглощающие в УФ области спектра.

На второй хроматограмме (рисунок 1, б) присутствует только пик УК. Таким образом, в углекислом экстракте отсутствуют другие соединения фенольной природы, что обусловлено высокой селективностью экстрагента – диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.



а – ацетоновый экстракт; б – экстракт, полученный методом СКФЭ

Рисунок 1 – Хроматограммы экстрактов лишайника

После завершения первой стадии переработки талломов лишайника – экстракции усниновой кислоты, из оставшегося полисахаридного комплекса клеточной стенки таллома (кубовый остаток) был выделен ХГК. Известно, что грибной хитин менее устойчив к действию кислот и щелочей, чем хитин краба, что создает определенные трудности при выделении хитина из грибов, а также лишайников (лихенизированных грибов) и требует применения специальных щадящих методов.

В нашей работе применялись следующие методы обработки: 1 – модифицированная методика, предназначенная для получения ХГК из высших базидиальных грибов [5]; 2 – последовательная кислотно-щелочная обработка при температуре 37 °С.

Выход ХГК из лишайников достаточно высок: по первой методике он составил 50,8 %, по второй – 55,3 %, т.е. около 45-50 % приходится на связанные с ХГК сопутствующие компоненты: белки, липиды, фенольные соединения.

Таким образом, последовательное проведение СКФЭ и далее кислотно-щелочного гидролиза позволяет выделить БАВ различной природы и широкого спектра применения из талломов лишайника рода *Cladonia*.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и

морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кения М.В., Лукаш А.И., Гуськов Е.П. Роль низкомолекулярных антиоксидантов при окислительном стрессе // Успехи современной биологии, 1993. Т. 113. № 4. С. 456–470.
2. Заварзин, Г.А. Эволюция прокариотной биосферы: “Микробы в круговороте жизни”. 120 лет спустя: Чтение им. С.Н. Виноградского / Под ред. Н.Н. Колотилова. М.: Макс Пресс, 2011. 144 с.
3. Скрыбина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 359 с.
4. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Сверхкритическая флюидная экстракция усниновой кислоты из лишайника рода *Cladonia* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 41-49
5. Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С. Хитин мицелиарных грибов: Методы выделения, идентификации и физико-химические свойства // Микробиология, 1995. Т. 64. № 1. С. 27-31.

УДК 665.948

А.А. Сосновская, аспирант, Я.В. Боркина, магистрант
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
8shurka8@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЬФА-ПИНЕНА

Процесс окисления α -пинена является хорошо изученным в настоящее время. Окисление может происходить как с сохранением углеродного скелета, так и с разрушением бициклической системы. В зависимости от условий проведения реакции, а также от используемых каталитических систем молекула α -пинена, содержащая в своей структуре несколько реакционноспособных групп, может окисляться в различных направлениях. Продукты окисления α -пинена находят разнообразное применение в различных отраслях промышленности, а его индивидуальные кислородсодержащие производные используются для тонкого органического синтеза [1].

Жидкофазное окисление терпеновых углеводородов кислородом воздуха происходит согласно свободно-радикальному механизму. Как известно [2], на поверхности солей металлов переменной валентности