УДК 547.917

Жауынбаева Клара Сагындыковна
ст. науч. сотр.,
канд. хим. наук лаборатории химии высокомолекулярных растительных веществ
Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз
Zhauynbaeva Klara
Senior Researcher,
PhD, Laboratory of Chemistry of High-Molecular Plant Substances
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of Uzbekistan

Маликова Мавжуда Хафизовна
канд. хим. наук лаборатории химии высокомолекулярных растительных веществ
Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз
Malikova Mavjuda
Senior Researcher,
PhD, Laboratory of Chemistry of High-Molecular Plant Substances
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of Uzbekistan

Мирзаева Махира Рысбаевна
канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой химии и химической технологии
Ошский государственный университет
Mirzaeva Mohira
PhD, Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology
Osh State University

ПОЛИСАХАРИДЫ ТРЕХ ВИДОВ DELPHINIUM
POLYSACCHARIDES OF THREE DELPHINIUM SPECIES

Аннотация. Впервые проведено сравнительное исследование углеводного комплекса надземной части трех видов растений рода Delphinium (D. biternatum Huth., D. ajacis L. и D. longipedunculatum Regel & Schmalh.). В рамках комплексной переработки растительного сырья после извлечения алкалоидов из шрота последовательно выделены водорастворимые полисахариды (ВРПС), пектиновые вещества (ПВ) и гемицеллюлозы (ГМЦ). Установлено, что наибольшим выходом всех полисахаридов характеризуется вид D. biternatum, в связи с чем проведено его детальное изучение. Определены моносахаридный состав всех выделенных полисахаридов (ВРПС, ПВ и ГМЦ), а также молекулярная масса и относительная вязкость для ВРПС и ПВ данного вида. Выделенные ПВ отличаются высоким содержанием уроновых кислот (55,0%) и высокой степенью этерификации. Результаты частичного гидролиза ПВ свидетельствуют о том, что их основная цепь преимущественно построена из остатков галактуроновой кислоты соединенных α- (1→4)-гликозидными связями.

Abstract. For the first time, a comparative study of the carbohydrate complex from the aerial parts of three species of the genus Delphinium (D. biternatum Huth., D. ajacis L., and D. longipedunculatum Regel & Schmalh.) was carried out. As part of the comprehensive processing of plant raw materials, water-soluble polysaccharides (WSPS), pectic substances (PS), and hemicelluloses (HMC) were sequentially isolated from the defatted meal after alkaloid extraction. The D. biternatum species was found to possess the highest yield of all polysaccharide fractions; thus, its detailed study was performed. The monosaccharide composition of all isolated fractions (WSPS, PS, and HMC), as well as the molecular weight and relative viscosity of WSPS and PS of this species, were determined. The isolated PS are characterized by a high content of uronic acids (55.0%) and a high degree of esterification. The results of partial hydrolysis of pectic substances indicate that their main chain is predominantly composed of galacturonic acid residues linked by α- (1→4)-glycosidic bonds.

Ключевые слова: Delphinium biternatum, полисахариды, моносахаридный состав, степень этерификации, частичный гидролиз, α- (1→4)-гликозидные связи

Keywords: Delphinium biternatum, polysaccharides, monosaccharide composition, degree of esterification, partial hydrolysis, α- (1→4)-glycosidic bonds

Введение. Из литературы известно, что растения рода *Delphinium* L. сем. *Ranunculaceae* служат богатым источником разнообразных биологически активных соединений [1]. На территории Узбекистана данный род представлен значительным видовым разнообразием, адаптированным как к аридным равнинным, так и к высокогорным экосистемам [2]. Наибольшая концентрация видов сосредоточена в горных и предгорных районах Ташкентской, Кашкадарьинской и Сурхандарьинской областей. В частности, во флоре Сурхандарьинской области зафиксировано до 18 видов этого рода, среди которых выраженным эндемизмом отличаются *D. knorringianum* и *D. rotundifolium*. Наиболее широким ареалом в указанных регионах обладает *Delphinium semibarbatum* (живокость полубородатая), произрастающая на щебнистых и мелкоземистых склонах среднезападного горного пояса [3.4].

Традиционно виды рода *Delphinium* широко используются местным населением в качестве лекарственного сырья. Фитохимические исследования данных растений преимущественно сфокусированы на дитерпеновых алкалоидах, которые к настоящему времени изучены достаточно подробно [1, 5-7]. В то же время, углеводные компоненты (в особенности высокомолекулярные полисахариды) видов *Delphinium* остаются практически неисследованным, что ограничивает представление о полном метаболическом профиле и терапевтическом потенциале данного рода.

В связи с этим, нами впервые проведено сравнительное исследование углеводного комплекса надземной части трех видов растений рода *Delphinium*: *D. biternatum* Huth, *D. ajacis* L. и *D. longipedunculatum* Regel & Schmalh., произрастающих и культивируемых в регионе. Из обезжиренного растительного сырья после выделения алкалоидных фракций последовательно извлекали водорастворимые полисахариды (ВРПС), пектиновые вещества (ПВ) и гемицеллюлозы (ГМЦ). Проведено сравнительное исследование выхода и моносахаридного состава выделенных полисахаридов.

Надземную часть исследуемых растений *Delphinium biternatum* Huth, *D. ajacis* L. и *D. longipedunculatum* Regel & Schmalh. экстрагировали согласно ранее описанной методике [8]. Методом бумажной хроматографии в спиртовых экстрактах, полученных при выделении алкалоидов, идентифицированы фруктоза и сахароза. Затем из оставшегося шрота последовательно выделяли водорастворимые полисахариды (ВРПС) с выходами 12.5, 2.5 и 2.0 % соответственно. Далее сырьё подвергали двукратной экстракции смесью 0,5%-ных растворов щавелевой кислоты и оксалата аммония, взятых в равных объемах. Экстракцию проводили при 70 °C в течение 2 ч при гидромодулях 1:10 и 1:5. Полученные экстракты фильтровали, объединяли и диализовали против проточной воды до нейтральной реакции. После концентрирования до 300 мл пектиновые вещества осаждали трехкратным объемом этилового спирта. Осадок отделяли центрифугированием при 5000 об/мин в течение 10 мин, промывали этиловым спиртом и высушивали. Выход пектиновых веществ из надземной части *D. biternatum*, *D. ajacis* и *D. longipedunculatum* составил 4.8, 3.7 и 5.0 % соответственно. После последовательного выделения ВРПС и ПВ оставшийся растительный шрот подвергали двукратной экстракции 5%-ным раствором гидроксида калия при комнатной температуре, используя гидромодуль 1:5 и продолжительность экстракции 3 ч. Полученные щелочные экстракты объединяли, нейтрализовали уксусной кислотой и подвергали диализу. Образовавшийся осадок отделяли и высушивали после обработки этиловым спиртом. Выходы полученных ГМЦ – составляли 11.2, 3.5 и 7.8 % соответственно.

Сравнительный анализ выхода и моносахаридного состава выделенных полисахаридов показал различия между исследованными видами *Delphinium*. Наибольший выход ВРПС отмечен для *D. biternatum* 12.5 %, тогда как для *D. ajacis* он составил 2.5 %. Выход пектиновых веществ варьировал от 3.7 до 5.0 %, а выход ГМЦ – от 3.5 до 11.2 %. Различия в

моносахаридном составе также свидетельствуют об особенностях углеводных комплексов исследованных видов.

Учитывая различия в выходе и моносахаридном составе выделенных полисахаридов, для более подробной характеристики физико-химических свойств был выбран вид *D. biternatum* Huth. Полученные данные приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. **Содержание и моносахаридный состав полисахаридов надземной части *Delphinium biternatum***

Тип ПС	Выходы, %	Состав и соотношение моносахаридов (ГХ)				
		Rham	Xyl	Ara	Gcl	Gal
ВРПС	12.5	-	-	4.0	1	2.0
ПВ	4.8	1.0	1.0	2.5	2.0	6.0
ГМЦ	11.2	1.0	3.0	2.0	4.0	3.0

ВРПС, выделенные из надземной части *D. biternatum* Huth, представляют собой аморфный порошок с кремовым оттенком, ММ=38 кДа. ВРПС хорошо растворяется в воде, $\eta_{отн}$=1 (с 1%, H_20), реакция на крахмал положительная, что указывает на присутствие крахмалоподобных полисахаридов. В ИК-спектре ВРПС имеются полосы поглощения характерные для полисахаридов: 3003, 2400, 1550, 1380, 1264, 1094, 960, 875, 834, 667 $см^{-1}$. Наличие полос поглощения при 875, 834 $см^{-1}$ указывало на присутствие β-гликозидной связи между моносахаридными остатками, а при 667 $см^{-1}$ – о наличии α-гликозидной связи в некоторых моносахаридных остатках.

Пектиновые вещества *D. biternatum* Huth представляют собой аморфный порошок белого цвета с кремовым оттенком, полностью растворяются в воде с образованием густых растворов с относительной вязкостью $\eta_{отн}$ =3.04 (с 1.0%; H_2O), ММ=49 кДа.

Гемицеллюлозная фракция выделена в виде порошка коричневого цвета, растворимого в щелочной среде. По преобладанию остатков глюкозы, ксилозы и галактозы она может быть отнесена к полисахаридам ксилоглюканового типа.

Экспериментальная часть. Моносахаридный состав ВРПС, ПВ и ГМЦ изучали методом полного кислотного гидролиза (2н. H_2SO_4, 8, 24 ч 100^0 С) с последующим анализом бумажной (БХ) и газовой хроматографией (ГХ). БХ проводили в системе н-бутанол-пиридин-вода, (6:4:3) на бумаге Filtrak FN-13 (Германия). Гексозы и пентозы проявляли кислым фталатом анилина, кетосахара -5 % раствором мочевины. Количественный состав моносахаридов определяли ГХ на хроматографе «Shimadzu» GC 2010 с пламенно ионизационным детектором, кварцевая капиллярная колонка Shimadzu Rxi-624Sil MS (30м х 0,25 мм х 1,40 мкм), скорость подвижной фазы (N_2) 1,5 мл/мин; температура инжектора 260°С, колонки 230°С и температура детектора 280°С. Образцы снимали в виде ацетатов альдононитрилов [8].

Молекулярную массу ВРПС и ПВ определяли методом высокоэффективной эксклюзивной хроматографией на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с использованием хроматографической колонки PL Aquagel OH Mixed (США), длиной 300 мм и внутренним диаметром 8 мм. Концентрации вводимых проб составляли 1-4 мг/мл, объем – 20 мкл. В качестве элюента использовали водный 0.1 н. раствор нитрата натрия. Объемная скорость потока элюента составляла 0.8 мл/мин. Температуру систем колонок и детекторов поддерживали на уровне 25°С. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматографическую колонку откалибровали с помощью линейных узко дисперсных полимерных стандартов пуллулана фирмы Showa Denko (Япония).

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре фирмы Perkin-Elmer, модель 2000, в пластинках, прессованных с KBr. В спектрах ПВ *D. biternatum* отмечены полосы поглощения в областях: 3360, 1740, 1372, 1422, 1012, 960, 912, 890, 877, 812$см^{-1}$. Для

пектиновых веществ следует отметить характерные полосы поглощения: 1740 (C=O), 1372 (-CH_3). Полосы поглощения 890, 877, 812см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии α-1,4-гликозидной связи между остатками D-галактуроновой кислоты [9].

Для определения степени этерификации ПВ титрометрическим методом установили содержание свободных (Кс) и этерифицированных карбоксильных (Кэ) групп [10], что позволило отнести ПВ к высокоэтерифицированным пектинам со степенью этерификации 57.8 % (табл.2).

Таблица 2. **Физико-химические характеристики пектиновых веществ из надземной части *Delphinium biternatum***

Тип ПС	ММ, кДа	$\eta_{отн}$ (с 1.0%; H_2O)	Титриметрические показатели, %		
			Кс	Кэ	СЭ
ПВ	47.0	3.0	14.4	19.8	57.8

Для установления основной цепи макромолекулы ПВ *D. biternatum* применяли метод частичного кислотного гидролиза. Для этого 1 г ПВ растворяли в 70 мл воды, затем приливали 70 мл 2н. H_2SO_4, полученную смесь гидролизовали при 100º в течение 4 час. Гидролизат охлаждали, осадок отделяли центрифугированием, промывали и высушивали спиртом. Выход частично гидролизованного ПВ составил 0,34 г, который по данным полного кислотного гидролиза состоял только из остатов D-галактуроновой кислоты. Следовательно, выделенное соединение являются галактуронаном, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения при 3310 см$^{-1}$ (гидроксильные группы), 1730см$^{-1}$ (карбоксильные группы). При частичном кислотном гидролизе происходит отщепление метоксильных групп, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения в области 1375 см$^{-1}$, которая присутствует в исходном ПВ. Триплеты пиранозных цикл 895 см$^{-1}$, 870см$^{-1}$, 820 см$^{-1}$ в спектре галактуронана указывают на наличие α-1,4-гликозидной связи между остатками галактуроновой кислоты [11].

Выводы. Таким образом, из надземной части трех видов растений рода *Delphinium* выделены водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества и гемицеллюлозы. Установлены физико-химические характеристики полисахаридов *D. biternatum* Huth, Преобладающими полисахаридами являются водорастворимые полисахариды и гемицеллюлозы. Основную цепь высокоэтерифицированного пектина составляют остатки D-галактуроновой кислоты, соединенные α-1,4 гликозидными связями.

Список литературы:

1. T. Yin, L. Cai, Z. Ding, RSC Adv., 10, 13669 (2020)
2. Флора Узбекистана, т 2. Издательство АН Уз ССР, Ташкент, 1953, с. 495
3. К. Ш. Тожибаев, Н. Ю. Бешко, Х. Ф. Шомуродов, Кадастр флоры Узбекистана: Кашкадарьинская область, Издательство «Фан» АН РУз, Ташкент, 2019, 256 с.
4. R. A. Uralov, S. I. Abdumurodova, Qo‘qon DPI. Ilmiy xabarlar jurnali, 8, 730, (2026)
5. Г.С. Бекбергенова, А. Б. Ажиев, Кокандский государственный педагогический институт. Научные сообщения. Серия А, 8, 1978 (2026).
6. С. Ю. Юнусов Алкалоиды, Ташкент, Изд-во «Фан» АН Уз ССР, 1981. – 417 с.
7. K. Ichimura, K. Kohata, R. Goto, Phytochemistry, 41, 1017 (1996)
8. M.O. Kuronboeva, K.S. Zhauynbaeva, Chem. Nat. Compd., 59, №4, 822 (2023)
9. М.П. Филиппов, Инфракрасные спектры пектиновых веществ, Штиинца, Кишинёв, 1978, с. 14–22.
10. Г. Б. Аймухамедова, Д. Э. Алиева, П. П. Шелухина, Свойства и применение пектиновых сорбентов, Илим, Фрунзе, 1984, с. 61–62.
11. A.E. Eshbekov, R.K. Rakhmanberdyeva, M. Kh. Malikova, Chem. Nat. Compd., 55, 239 (2019).