М.А. Капустин, А.С. Чубарова, Т.Н. Головач [и др.] // Труды БГУ. – 2016. – Т. 11, Ч.1. – С. 73-100.
8. Haresh M. Patel, Bhanubhai N. Suhagia, Shailesh A Shah and others Preparation and characterization of etoricoxib-β-cyclodextrin complex prepared by the kneading method // Acta Pharm. – 2007. – 57 – P. 351-359.
9. Капустин, М.А. Получение и свойства наноструктур куркуминоидов с нативными и модифицированными циклическими олигосахаридами / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, В.П. Курченко, В.Г. Цыганков // Сб. материалов Междунар. науч-практ. конф. г. Саратов 12–16 июня 2017 г. – Саратов, 2017. – С. 240–246.
10. Schwingel L., Fasolo D., Holzschuh M. and others Association of 3-O-methylquercetin with β-cyclodextrin: complex preparation, characterization and ex vivo skin permeation studies // J. of Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – 62 – P. 149-159.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЛАТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ЭФИРНЫМ МАСЛОМ КАРДАМОНА

Тарасова Ю.В.[1],Лодыгина С.В.[1], Лодыгин А.Д.[1], Капустин М.А.[2], Ризевский С.В.[2], Буткевич Т.В.[2], Цыганков В.Г. [3], Бондарук А.М. [3], Филонюк В.А. [4], Курченко В.П. [2]
[1] Северо-Кавказский государственный университет, г. Ставрополь
[2] Белорусский государственный университет, Минск, kurchenko@tut.by
[3] РУП «Научно-практический центр гигиены», г. Минск
[4] Центральный аппарат Министерства здравоохранения Республики Беларусь, г. Минск

Наиболее эффективно из эфирного масла кардамона в клатрат вошли: сабинен, линалоол, терпинен-4-ол, терпинеол, эвкалиптол, линалилацетат, α-терпинил ацетат. Повышенное содержание этих терпеноидных соединений в клатратах, связано с особенностями их строения и физико-химическими свойствами. Разработанная методика получения клатратов эфирного масла кардамона с циклодекстрином, позволяет включить наиболее биологически активные вещества терпеноидной природы, способствующие улучшению пищеварения и аппетита. Это создает предпосылки для использования клатратов эфирного масла кардамона в кондитерских изделиях и напитках.

Введение. Для улучшения консистенции, вкусовых качеств и питательной ценности пищевых продуктов используется добавление β-циклодекстрина (β-ЦД), в состав которых могут быть включены биологически активные вещества. Такая пищевая добавка может существенно изменять устойчивость и физические характеристики гетерофазных систем, в частности, эмульсий и пен [1 - 3]. При создании

функциональных продуктов питания важно обогатить их веществами, предающими им не только новые ароматы и вкусы, но и повышающие их пищевую ценность. При изготовлении многих кондитерских и других изделий используется эфирное масло кардамона.

Кардамон – многолетнее травянистое вечнозеленое тропическое растение с крупным корневищем, развивающим несколько стеблей высотой 2-3 м. Плоды -коробочки с многочисленными семенами. Родина кардамона Индия и Цейлон. Культивируется во многих странах Юго-Восточной Азии: Индии, Вьетнаме и др. В состав химических веществ семян кардамона входит эфирное масло 3-8%, состоящее из α-терпинил ацетата, 1,8-цинеола, терпинеола, лимонена, неоролидола, линалоола, α-пинена и др. Эфирное масло кардамона обладает выраженным тонизирующим действием, стимулирует работу мозга, способствует улучшению пищеварения, улучшает аппетит, обладает противовоспалительным, мочегонным, антиоксидантным свойствами [4, 5].

Целью работы являлось разработка технологии получения клатратов β-циклодекстрина с эфирным маслом кардамона и определение путей использования полученных комплексов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования был взят β-циклодекстрин (фармакопейный) $(C_6H_{10}O_5)_7$, влажность 13,84 %. Содержание β-ЦД в сухом веществе не менее 98 %. Для получения комплексов β-циклодекстрина использовалось эфирное масло кардамона (фирма «Биаск», Россия).

Для получения комплексов включения эфирного масла кардамона с циклодекстринами использовали метод сорастворения и лиофилизации. Циклодекстрин растворяли в дистиллированной воде при температуре 80 °С на водяной бане до полного растворения. Раствор охлаждали до 60 °С и при перемешивании по каплям вносили спиртовой раствор эфирного масла. При этом наблюдалось постепенное помутнение раствора и образование мелкодисперсных частиц комплексов включения. Полученный раствор охлаждали в холодильнике до 5°С и центрифугировали для отделения клатратов. Полученные комплексы лиофильно высушивались. Полученный сухой порошок растирали до гомогенного состояния в ступке. Хранили в герметично закупоренных флаконах, при температуре 10 ± 2 °С. Были получены комплексы включения эфирного масла кардамона при различных соотношениях циклодекстрина и эфирного масла: 1:0,1; 1:0,4; 1:0,7 и 1:1 [6-8].

Для оценки количества включенного в циклодекстрин эфирного масла использовался гравиметрический метод. Компоненты эфирного масла из полученных клатратов элюировались гексаном. Полученный высушенный циклодекстрин взвешивали и определяли количество экстрагировавшегося масла [9 - 10].

Для газохроматографического анализа использовали по 1 мл растворов эфирного масла кардамона в гексане и элюат из комплекса включения с циклодекстрином. Исследования проводились на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном масс-детектором Agilent 5975B. Использовалась капиллярная колонка DB-5MS длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Процентный состав эфирных масел вычислялся по площадям пиков без использования поправочных коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении масс-спектров компонентов эфирного масла с соответствующими данными библиотеки масс-спектров NISTO.5a.

Термогравиметрическим методом анализировались образец комплекса включения ЦД с эфирным маслом кардамона, образец их физической смеси и образец циклодекстрина. Измерения проводились с помощью термоаналитической системы ТА - 4000 "Mettler Toledo" Швейцария. Использовалось программирование температуры в диапазоне 25 – 550 ºС, скорость подъема температуры – 5 °С/мин [6 - 11].

Результаты и обсуждение

Для использования клатратов β-ЦД с эфирным маслом кардамона были получены комплексы при различных соотношениях циклодекстрина и эфирного масла: 1:0,1; 1:0,4; 1:0,7 и 1:1. Определено количество эфирного масла в комплексах включения с циклодекстрином гравиметрическим методом. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество эфирного масла кардамона в комплексах включения с циклодекстрином

Эфирные масла	масса	Соотношение ЦД : эфирное масло			
		1 : 0,1	1 : 0,4	1 : 0,7	1 : 1
Кардамон	масса образца	0,1003	0,1001	0,1001	0,1002
	масса после сушки	0,0867	0,0840	0,0844	0,0831
	масса эфирного масла	0,0136	0,0161	0,0157	0,0171
	содержание масла в 1 гр	0,1356	0,1608	0,1568	0,1707
	количество включенного эфирного масла, %	13,6	16,1	15,7	17,1

Из полученных данных следует, что содержание активных компонентов эфирного масла кардамона в клатратах, полученных при соотношениях ЦД : эфирное масло – 1 : 0,1; 1 : 0,4; 1 : 0,7; 1 : 1 возрастает с 13,6; 16,1; 15,7 до 17,1% соответственно. Невысокий процент включения компонентов эфирного масла кардамона при увеличении его содержания по отношению к циклодекстрину в 10 раз, свидетельствует о различиях в структуре и свойствах компонентов масла. Это было подтверждено сравнительным газохроматографическим анализом эфирного масла кардамона и экстракта из комплекса включения.

Образование клатратов циклодекстрина с эфирным маслом кардамона, подтверждается термическим анализом. Термический анализ комплекса

включения эфирного масла кардамона с ЦД свидетельствует об его образовании. На рисунках 1, 2 представлены результаты термогравиметрического анализа ЦД и комплекса ЦД - эфирное масло кардамона.

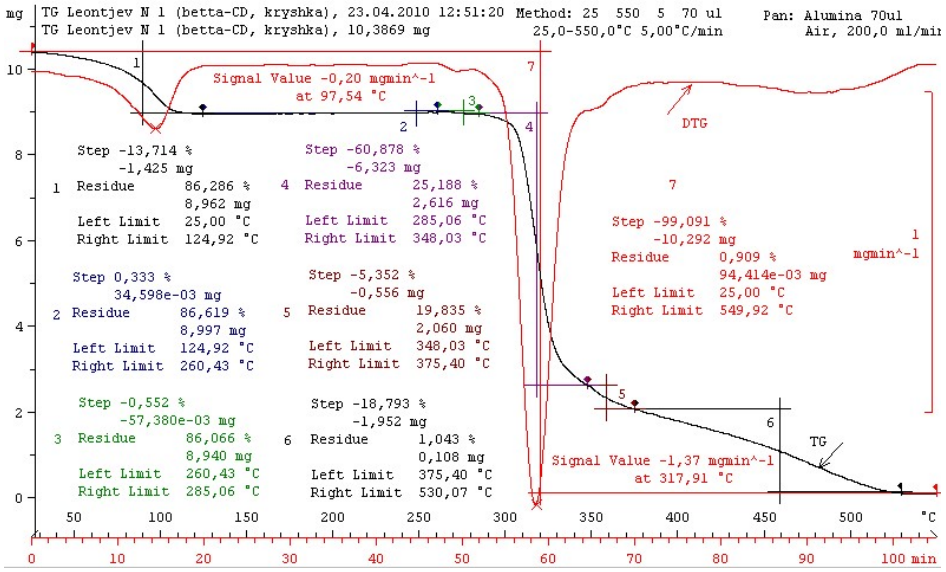


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ β-циклодекстрина

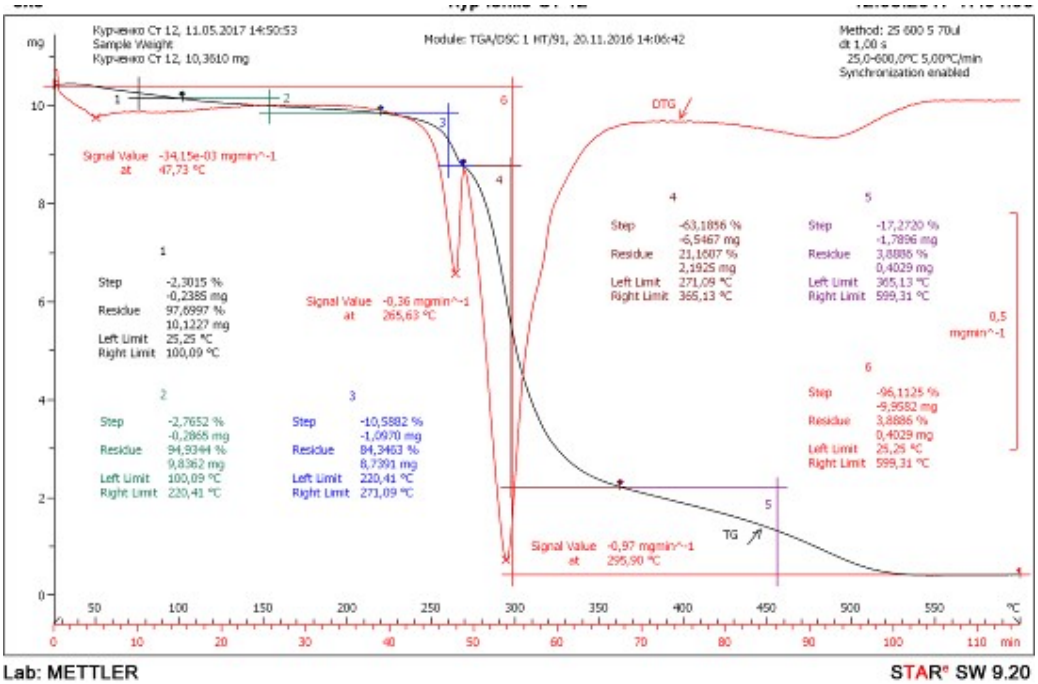


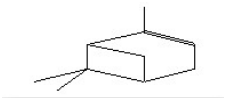
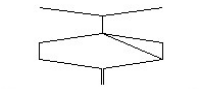
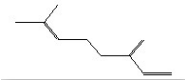
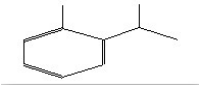
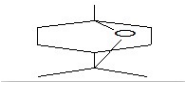
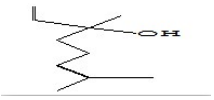
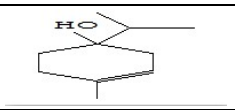
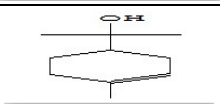
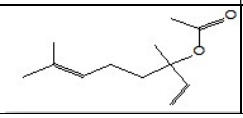
Рисунок 2 –Термогравиметрический анализ клатрата β-циклодекстрина с эфирном маслом кардамона

Сравнительный анализ термограмм показывает, что для клатрата эфирного масла кардамона характерен максимум тепловыделения при температуре 220,41 - 271,09 ºС. При этом происходит сдвиг максимума

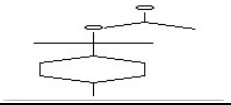
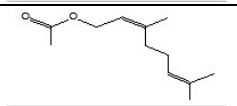
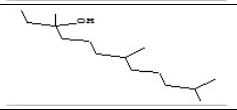
термического разложения ЦД с 320 °С до 295 °С. Эти результаты свидетельствуют об образовании комплексов включения.

Анализ состава эфирного кардамона, вошедшего в комплекс включения с β-ЦД (таблица 2), свидетельствует о том, что в состав клатрата вошли преимущественно эфиры терпеноидных соединений. Состав эфирного масла кардамона и терпеновых соединений, вошедших в комплекс включения с β-ЦД, свидетельствует о том, что в его составе вошли группы соединений: ациклический монотерпен - β-мирцен; моноциклический монотерпен - орто-цимен; бициклические монотерпены - α-пинен, сабинен; спирты - линалоол, терпинен-4-ол, терпинеол, гераниол; эфиры - эвкалиптол, линалилацетат, α-терпинил ацетат, геранил ацетат, (Е)-неролидол.

Таблица 2 – Относительное содержание (%) соединений в эфирном масле кардамона и терпеновых соединениях в клатрате с β-циклодекстрином

№ соеди-нения	Соединение, моль. масса	Формула	Состав масла кардамона	состав веществ в β-ЦД
1	2	3	4	5
1	α-Пинен MV=136 CAS 80-56-8		<1	1.56
2	Сабинен , MV=136 CAS 3387-41-5		<1	**2.21**
3	β-Мирцен MV=136 CAS 123-35-3		<1	1.61
4	орто-Цимен, MV=134 CAS 527-84-4		<1	1.41
5	Эвкалиптол, MV=154 CAS 470-82-6		72.54	**38.85**
6	Линалоол, MV=154 CAS 78-70-6		1.73	**2.59**
7	Терпинен-4-ол, MV=154 CAS 562-74-3		3.97	**2.14**
8	Терпинеол, MV=154 CAS 8000-41-7		3.16	**2.26**
9	Гераниол, MV=154 CAS 106-24-1		<1	1.08
10	Линалилацетат, MV=196 CAS 115-95-7		<1	**2.12**

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
11	α-Терпинил ацетат, MV=196 CAS 80-26-2		10.67	**33.95**
12	Геранил ацетат, MV=196 CAS 105-87-3		<1	1.77
13	(E)-Неролидол, MV=222 CAS 40716-66-3		<1	1.26
Всего			>92.07	>92.81

Включение в клатрат отдельных соединений определяется особенностями их химического строения, что наглядно видно для соединений: β-мирцен, орто-цимен, α-пинен, сабинен, линалоол, гераниол, линалилацетат, α-терпинил ацетат, геранил ацетат, (E)-неролидол. Содержание этих веществ в комплексах включения значительно выше, чем в исходном эфирном масле кардамона. Процентное содержание включения терпеновых соединений в комплекс с ЦД представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Процентное содержание терпеновых соединений в эфирном масле кардамона и в комплексе с циклодекстрином

Терпеновые соединения	Эфирное масло	Комплекс с ЦД
Ациклический монотерпен	1,0	1,61
Моноциклический монотерпен	1,0	1,41
Бициклические монотерпены	2,0	3,77
Спирты	9,86	7,77
Эфиры	86,21	95,83

Таким образом, наиболее эффективно из эфирного масла кардамона в клатрат вошли эфиры терпеноидных соединений, содержание которых существенно превысило их количество в исходном эфирном масле, что связано с особенностями их строения и физико-химическими свойствами. Основными компонентами эфирного масла кардамона, которые включаются в комплекс с циклодекстрином, являются сабинен, линалоол, терпинен-4-ол,терпинеол, эвкалиптол, линалилацетат, α-терпинил ацетат. Разработанная методика получения клатратов эфирного масла кардамона с циклодекстрином, позволяет включить наиболее биологически активные вещества терпеноидной природы, способствующие улучшению пищеварения и аппетита. Это обстоятельство создает предпосылки для использования клатратов эфирного масла кардамона в кондитерских изделиях и напитках.

Список литературы:

1. Dodziuk, H. Cyclodextrins and their complexes / H. Dodziuk. – Warsaw: Willey-VCH, 2006. - 486 p.

2. Кестнер, А.И. Применение циклодекстринов в биотехнологии и пищевой промышленности / А.И. Кестнер, Т.Б. Пальм // Итоги науки и техники. Сер. Микробиология. Циклодекстрины. – 1988 – т. 21, ч. 2.
3. Дихтярев, С.И. Медико-биологические характеристики циклодекстринов и применение их в медицине / С.И. Дихтярев, М.В. Штейнгард, Л.А. Чайка // Итоги науки и техники. Сер. Микробиология. Циклодекстрины. – 1988 – т. 20 – С. 97-136.
4. Кустова, С.Д. Справочник по эфирным маслам / С.Д. Кустова. – М., 1978. – 175 с.
5. Туманова, Е. Ю. Энциклопедия эфирных масел / Е. Ю. Туманова. – М. : РИПОЛ, 2014. – 91 с.
6. Капустин, М.А. Получение и свойства комплексов включения циклодекстрина с диметиловым эфиром фталевой кислоты / М.А. Капустин, Н.В. Гавриленко, В.П. Курченко // Труды БГУ. – 2011. – Т. 6, ч. 2. – С. 126–133.
7. Капустин, М.А. Клатратные комплексы бета-циклодекстрина с синтетическими простаноидами / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, В.С. Радевич [и др.] // Биомика. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 1–5.
8. Капустин, М.А. Методы получения нанокомплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, Т.Н. Головач [и др.] // Труды БГУ. – 2016. – Т. 11, Ч.1. – С. 73-100.
9. Haresh M. Patel, Bhanubhai N. Suhagia, Shailesh A Shah and others Preparation and characterization of etoricoxib-β-cyclodextrin complex prepared by the kneading method // Acta Pharm. – 2007. – 57 – P. 351-359
10. Капустин, М.А. Получение и свойства наноструктур куркуминоидов с нативными и модифицированными циклическими олигосахаридами /М.А. Капустин, А.С. Чубарова, В.П. Курченко, В.Г. Цыганков // Сб. материалов Междунар. науч-практ. конф. г. Саратов 12–16 июня 2017 г. – Саратов, 2017. – С. 240–246.
11. Schwingel L., Fasolo D., Holzschuh M. and others Association of 3-O-methylquercetin with β-cyclodextrin: complex preparation, characterization and ex vivo skin permeation studies // J. of Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – 62 – P. 149-159.