

ПОЛИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

Текаев Ш.Д.¹, Бердиев А.А.², Болмаммедов Ы.Ч.³, Гурбанов И.Г.⁴

¹Текаев Шатлык Довлетгелдиевич – студент,
лечебный факультет;

²Бердиев Атамырат Амангелдиевич – преподаватель-стажёр,
кафедра фармации;

³Болмаммедов Ыклым Чарымухаммедович – клинический ординатор,
кафедра госпитальной терапии с курсом клинической фармакологии и эндокринологии;

⁴Гурбанов Илмырат Гурбанович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой,
кафедра фармации,

Государственный медицинский университет Туркменистана им. Мырата Гаррыева,
г. Ашхабад, Туркменистан

Аннотация: методом тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии была изучена закономерность распада карбоновых жирных кислот, как со стороны качества, так и количества, которые входят в состав липидов некоторых красных водорослей, произрастающих в западной части Каспийского моря. Определены наиболее благоприятные условия распада смеси кислот. В составе изученных липидов красных водорослей, в неотвешенной цепи содержащих от 14 до 22 углеродов, определены 2 разных вида кислот, которые имеют высокое содержание насыщенных и ненасыщенных карбоновых жирных кислот. Согласно данным «доклинических» исследований, липиды морских водорослей могут найти широкое применение в разработке высокодейственных препаратов.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, спектрофотометрия, красные водоросли, Каспийское море, «доклинические» исследования.

POLYENIC ACIDS OF SEaweEDS

Tekayev Sh.D.¹, Berdiyev A.A.², Bolmammedow Y.Ch.³, Gurbanov I.G.⁴

¹Tekayev Shatlyk Dovletgeldiyevich – Student,
DEPARTMENT OF MEDICINE;

²Berdiyev Atamyrat Amangeldiyevich – Trainee Teacher,
DEPARTMENT OF PHARMACY;

³Bolmammedov Yklym Charymuhammedovich – Clinical Ordinator,
DEPARTMENT OF HOSPITAL THERAPY WITH A COURSE OF CLINICAL PHARMACOLOGY AND ENDOCRINOLOGY;

⁴Gurbanov Ilmyrat Gurbanovich – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department,
DEPARTMENT OF PHARMACY,
STATE MEDICAL UNIVERSITY OF TURKMENISTAN NAMED AFTER MYRAT GARRYEV,
ASHGABAT, TURKMENISTAN

Abstract: by the method of thin-layer chromatography and spectrophotometry, the regularity of the breakdown of carboxylic fatty acids, both in terms of quality and quantity, which are part of the lipids of some red seaweeds growing in the western part of the Caspian Sea, were studied. The most favorable conditions for the decomposition of a mixture of acids were determined. In the composition of the studied lipids of red seaweeds, in an unbranched chain containing from 14 to 22 carbons, 2 different types of acids were determined, which have a high content of saturated and unsaturated carboxylic fatty acids. According to "preclinical" studies, seaweeds lipids can be widely used in the development of highly effective drugs.

Keywords: thin-layer chromatography, spectrophotometry, red seaweeds, Caspian Sea, "preclinical" research.

Поиск источников биологически активных веществ и их предшественников до сих пор является актуальной задачей химии природных и физиологически активных соединений.

Первое знакомство с современными работами по химии морских водорослей показывает, что эти растения представляют перспективную сырьевую группу, тем более, что их запасы можно пополнять дальнейшим культивированием [6].

Основными биопродукциями морских водорослей являются углеводы, белки и липиды. При этом большого внимания заслуживают липиды морских водорослей, содержащие значительный процент высоконепредельных высших жирных кислот, которые обладают ценными свойствами и могут служить предшественниками в биосинтезе простагландинов [1].

Несмотря на вышесказанное, жирнокислотный состав липидов водорослей Каспийского моря не изучен.

Актуальность.

Вышеизложенное подтверждает актуальность исследования качественного и количественного

жирнокислотного состава липидов 4 видов красных водорослей Каспийского моря: *Lourensia caspica* A.Zin et Zaberzh (I), *Polysiphonia caspica* Kütz (II), *Polysiphonia denudata* (Dillw) Kiitz (III), *Polysiphonia violacea* (Roth) Grev (IV) — для создания высокоэффективных лекарственных препаратов на их основе.

Материалы и методы

При выборе объектов исследования в первую очередь отдано предпочтение тем видам красных водорослей, которые достаточно часто встречаются на восточном побережье Каспийского моря и могут представлять определенный интерес для их промышленной заготовки или культивирования.

Исследования жирнокислотного состава липидов водорослей (I-IV) осуществляли методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и спектрофотометрии (СФ).

Идентификацию жирных кислот липидов методом ТСХ проводили на пластинках с силикагелем, прочно закрепленным золем кремниевой кислоты, и микросиликагелем, закрепленным гипсом или флоризилом. Опыты показали, что качество разделения жирных кислот улучшается при применении пластинки с силикагелем. Такие пластинки можно многократно регенерировать горячей хромовой смесью и использовать повторно для ТСХ.

В поисках подходящей системы растворителей для ТСХ использовали смеси различных полярных и неполярных растворителей. После проверки многочисленных комбинаций растворителей четкое разделение жирных кислот получили при хроматографировании в системе гексан-этиловый эфир-муравьиная кислота-метанол-вода (100:40:20:20:8).

Липиды каждой из водорослей хроматографировали несколько раз в присутствии стандартных «свидетелей».

Результаты ТСХ показали, что в состав липидной фракции водорослей входят 11 различных жирных кислот: тетрадекановая — $C_{14:0}$ (1), гексадекановая — $C_{16:0}$ (2), октадекановая — $C_{18:0}$ (3), октадекенная — $C_{18:1}$ (4), октадекадиеновая — $C_{18:2}$ (5), октадекатриеновые — $C_{18:3}$ - α линоленовая (6) и смесь α - и β -элеостеариновых кислот (7), эйкозатетраеновая — $C_{20:4}$ (8), эйкозапентаеновая — $C_{20:5}$ (9), докозеновая — $C_{22:1}$ (10) и докозагексаеновая — $C_{22:6}$ (11) кислоты.

На хроматограмме липидов изучаемых водорослей основными являются 7 пятен: $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ (линоленовая кислота), $C_{20:4}$ и $C_{20:5}$ а другие 4 можно разглядеть лишь как слабые пятна. Для каждой отдельной кислоты вычислены значения R_f (табл. 1) [5].

Таблица 1. Значение R_f жирных кислот водоросли *Polysiphonia demidate*

Система растворителей и их соотношение	Жирные кислоты										
	$C_{14:0}$	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{18:3}^*$	$C_{20:4}$	$C_{20:5}$	$C_{22:1}$	$C_{22:6}$
Гексан-этиловый эфир-метанол-вода (1:1:0,5:0,5)	0,74	0,70	0,64	0,57	-	0,53	0,37	0,27	-	0,20	0,12
Хлороформ-петролейный эфир-этанол (1:1:0,5)	0,77	0,68	-	0,55	-	-	0,41	0,23	-	-	0,09
Гексан-этиловый эфир-муравьиная кислота-этанол-вода (1:1:0,5:0,5:0,5)	0,65	0,56	0,50	0,43	0,39	0,33	0,29	0,24	0,20	0,16	0,13
Гексан-этиловый эфир-муравьиная кислота-метанол-вода (1:0,4:0,2:0,2:0,08)	0,91	0,80	0,75	0,65	0,57	0,48	0,42	0,32	0,26	0,18	0,10
Гексан-хлороформ-уксусная кислота-этиловый эфир-вода (1:0,4:0,2:0,2:0,08)	0,74	0,68	0,64	0,59	0,51	0,47	0,38	0,35	0,23	0,20	0,13
Гексан-хлорбензол-уксусная кислота-этиловый эфир-вода- (1:0,4:0,2:0,2:0,08)		0,70	0,66	0,61	0,57	0,48	0,44	0,39	0,31	0,22	0,18

Примечание. * — смесь α - и β -элеостеариновых кислот.

Количественное содержание жирных кислот, идентифицированных с помощью ТСХ, определено бихроматным и СФ методами [3, 4]. При СФ методе для соответствующей концентрации жирных кислот при известной длине волны построен калибровочный график, по которому для оптической плотности исследуемого образца находили содержание этих кислот (рис. 1, табл. 2).

Таблица 2. Зависимость оптической плотности гексадекановой ($C_{16:0}$) и октадекановой ($C_{18:0}$) кислот от их концентрации, моль/л

д	Концентрация	
$C_{16:0}$		
0,93	0,50	
0,60	0,35	
0,42	0,20	
0,21	0,15	
$C_{18:0}$		
0,98	0,50	
0,71	0,35	
0,53	0,20	
0,31	0,15	

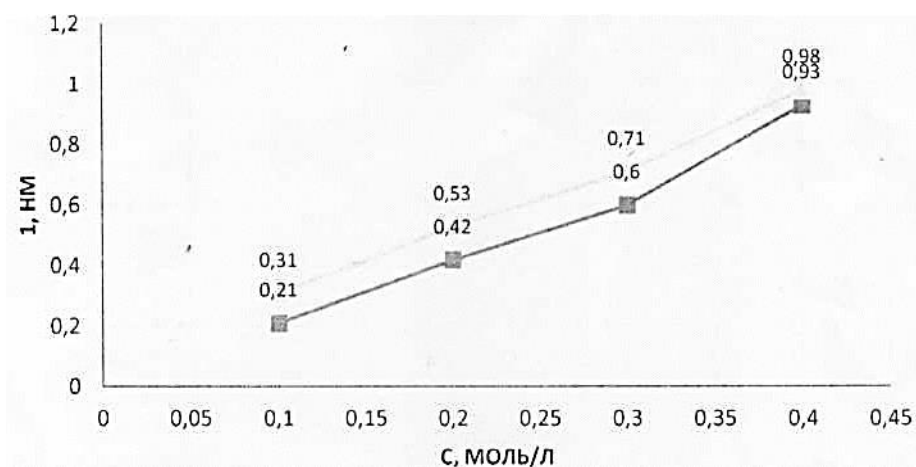


Рис. 1. Калибровочный график гексадекановой (1) и октадекановой (2) кислот для количественной оценки их в составе липидной фракции водорослей (I-IV)

Измерения сигналов поглощения проводили при длине волны, равной при $C_{14:0}$ - 239 НМ, $C_{16:0}$ - 268, $C_{18:0}$ - 299, $C_{18:1}$ - 258, $C_{18:2}$ - 248, $C_{18:3}$ - 284, $C_{18:3}$ (смеси α - и β - элеостеариновых кислот) - 282, $C_{20:4}$ - 315, $C_{20:5}$ - 346, $C_{22:1}$ - 220, $C_{22:6}$ - 375. Результаты СФ метода определения количества жирных кислот в составе липидов водорослей (I-IV) приведены в табл.3.

Таблица 3. Результаты СФ метода определения количества (моль/л) жирных кислот липидов водорослей (1-IV) Каспийского моря

Жирные кислоты	<i>Lourensia caspica</i>	<i>Polysiphonia caspica</i>	<i>Polysiphonia denudata</i>	<i>Polysiphonia violacea</i>
$C_{14:0}$	0,08	0,34	0,24	0,41
$C_{16:0}$	0,36	0,56	0,28	0,46
$C_{18:0}$	0,17	0,35	0,29	0,22
$C_{18:1}$	0,10	0,70	0,06	0,65
$C_{18:2}$	0,18	0,44	0,16	0,54
$C_{18:3}$	0,17	0,28	0,12	0,19
$C_{18:3}^*$	0,06	0,04	0,04	0,09

C _{20:4}	2,45	1,54	1,83	0,60
C _{20:5}	0,01	0,26	0,74	1,33
C _{22:1}	0,01	0,02	следы	следы
C _{22:6}	0,11	0,17	0,30	0,03

Примечание. * - смесь α - и β - элеостеариновых кислот.

Все водоросли содержат одни и те же типы жирных кислот, но в разных количествах. Для красных водорослей характерным признаком является высокая концентрация ненасыщенных жирных кислот, особенно для C_{18:1}, C_{18:3} (линоленовая кислота), C_{20:4} и C_{20:5}. Так, на долю C_{20:4} в *Lourensia caspica* (I) приходится почти 70% суммы ненасыщенных жирных кислот. Между отдельными представителями красных водорослей наблюдаются довольно существенные отличия в содержании насыщенных жирных кислот. Среди них преобладает C_{16:0}, соотношение C_{14:0} и C_{18:0} примерно одинаково.

Результаты и их обсуждение.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ТСХ и СФ методы являются достоверными для установления качественного и количественного составов, структуры жирных кислот липидов водорослей.

Результаты приведенных доклинических испытаний экстрактов водорослей Каспийского моря позволили рекомендовать их в качестве лекарственных средств для лечения язвы 12-перстной кишки, желудка, ожогов и как гипополипоидемические средства. Это указывает на перспективность липидов изучаемых водорослей как источников высокоэффективных лекарственных препаратов [4].

Выделение липидов и методика определения качественного содержания высших жирных кислот водорослей (I-IV) с помощью ТСХ опубликованы в научных работах [2].

Количественное определение жирных кислот, разделенных в тонком слое, осуществляли бихроматным [3] и СФ методами. При последнем приготавливали 4 стандартных раствора жирных кислот с различными концентрациями и через 30 мин измеряли поглощение их (нм) на спектрофотометре «Speetromom-203» при соответствующих длинах волн. Строили калибровочный график, по которому определяли содержание жирных кислот в липидной фракции водорослей (I-V).

Заключение

1. Применение ТСХ на пластинках с силикагелем, закрепленным золем кремниевой кислоты, имеет ряд преимуществ перед пластинками со слоем силикагель-гипс или силикагель-флоризил.

2. Методами ТСХ и СФ установлено, что в состав липидной фракции изученных водорослей входят 11 различных предельных и непредельных жирных кислот с числом углеродных атомов в линейной неразветвленной цепи от 14 до 22.

При этом во всех красных водорослях преобладающими компонентами являются жирные кислоты непредельного ряда.

3. Результаты предварительных доклинических исследований показали перспективность использования липидных экстрактов морских водорослей для создания лекарственных препаратов.

Список литературы

1. Ажгыхин И.С., Шпаков Ю.Н. и др. Применение метаболитов морских организмов в народном хозяйстве и медицине. Кишинев, 1980.
2. Курбанов Я., Гуллыев Н. и др. // Изв. АНТ. сер. биол. наук, 1996. N 2. С. 65-68.
3. Методы биохимического анализа растений / Под ред. В.В. Полевого и др. Л., 1978.
4. Сопыев Дж., Атаева М. и др. // Междунар. научно-практ. конф. «Независимый, нейтральный Туркменистан - горизонты молодежной науки»: Мат. Ашгабат, 1996. С. 89.
5. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. // Биоорганическая химия. М., 1996. С. 496-498.
6. Хотимченко С.В. Липиды морских макрофитов: Автореф. дис. канд. хим. наук. Владивосток, 1985.