

УДК 631.81, 631.86

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХВОИ *PICEA ABIES* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШИКИМОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.Р.Мокрицкая, М.БТ.ПБ.17, 2 курс магистратуры

Е.В. Ожимкова, к.х.н., доцент

Тверской государственной технической университет, г.Тверь

Шикимовая кислота является промышленно важным соединением, которое успешно используется при производстве лекарственных и косметических средств. Например, данное соединение может успешно применяться для получения препаратов, предназначенных для отшелушивания и улучшения микрорельефа кожи. Кроме того, шикимовая кислота может рассматриваться как компонент продуктов для лечения алопеции [1]. Однако наиболее востребована шикимовая кислота в качестве сырья для производства противовирусных препаратов для лечения гриппа. Производное шикимовой кислоты – триацилшикимовая кислота обладает интикоагуляционным и антитромбическим действием. Кроме того, данная кислота может быть использована в качестве исходного соединения для синтеза ряда ароматических и хиральных соединений.

Для получения шикимовой кислоты можно использовать методы химического или микробиологического синтезов, либо выделять данную кислоту из растительного сырья [2]. Химический синтез довольно сложен и не обеспечивает достаточных выходов целевого продукта, следовательно, не является рентабельным для реализации в промышленных масштабах. Поэтому шикимовую кислоту как коммерческий препарат получают либо биотехнологическим путем, либо экстракцией из растительного материала. При использовании микроорганизмов для получения шикимовой кислоты применяют два основных подхода: либо блокирование ферментов, ответственных за превращение шикимовой кислоты в синтезе ароматических аминокислот, либо усовершенствование продуцентов шикимовой кислоты методами геной инженерии. Чаще всего в качестве продуцентов шикимовой кислоты рассматривают бактерии *E. coli*, *Citrobacter* и *Bacillus* [3].

Поскольку шикимовая кислота является промежуточным продуктом биосинтеза в пути ароматических аминокислот, ее концентрация в разных органах растений уменьшается или остается постоянной в течение некоторого времени в зависимости от типа и интенсивности метаболических процессов, ведущих к синтезу ароматических соединений. В настоящее время шикимовую кислоту успешно выделяют из китайского звёздообразного аниса. Выход целевого продукта составляет 3-7% от веса сухих семян, но данное растение сложно культивируется, традиционный ареал распространения весьма узок [4,5]. Также запасы данного растительного сырья ограничены, следовательно, на территории Российской Федерации в

качестве возобновляемого сырья для получения шикимовой кислоты целесообразнее использовать хвою.

Основными целями и задачами для развития российской промышленности являются создание, внедрение и применение безотходных и малоотходных, ресурсосберегающих технологий, создания экологически безопасных производств [6]. По оценкам исследователей в Российской Федерации ежегодно образуется порядка 35,5 млн. м³ древесных отходов. При этом такой отход лесозаготовки как хвоя практически не используется, хотя комплексное использование лесных ресурсов должно предусматривать использование всей биомассы дерева [7].

Для извлечения шикимовой кислоты из хвои в качестве экстрагентов могут быть использованы как полярные органические растворители, так и вода [8]. Однако с учетом экономических критериев и экологических требований к промышленным производствам использование больших объемов органических растворителей зачастую является невыгодным. В представленной работе для получения экстрактов из древесной зелени использовалась вода, т.к. это наиболее доступный и безопасный экстрагент.

Хвоя *Picea abies* для экспериментов была собрана в экологически чистой зоне Калининского района Тверской области в сухую погоду и только от здоровых, хорошо развитых, не повреждённых насекомыми или микроорганизмами растений. Сушка сырья до постоянного веса проводилась при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) в отсутствие прямых солнечных лучей. Перед экстракцией высушенная древесная зелень измельчалась в лабораторной мельнице до порошкообразного состояния (d частиц = 0,2-0,4 мм). Экстракцию проводили при гидромодуле 1:20 в течение 24 часов при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ и отсутствии прямых солнечных лучей. После окончания экстрагирования смесь отфильтровывали от взвешенных частиц через обеззоленный фильтр. В полученных хвойных экстрактах идентифицировали шикимовую кислоту методом хроматомасс-спектрометрии. Для хроматографического анализа полученный экстракт древесной зелени выпаривался досуха под вакуумом, а затем силилировался N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамидом и триметилхлорсиланом в пиридине. Содержание шикимовой кислоты в пробах анализировали по методу внешнего стандарта с использованием точных навесок стандарта шикимовой кислоты (содержание основного вещества не менее 99,0%).

Для исследования сезонной динамики содержания шикимовой кислоты в хвое *Picea abies* были проанализированы образцы растительного материала, собранного в различные месяцы года. Анализ результатов проведенных экспериментов указывает на то, что наибольшее количество шикимовой кислоты обнаружено в образцах хвои, собранной с ноября по апрель, следовательно, именно период можно рекомендовать для заготовки хвои как сырья для получения этого востребованного соединения.

Список литературы

1. Ciancaglio, W.A. Shikimic acid: A potential active principle for skin exfoliation/W.A. Ciancaglio, D.G.Mercurio // *Surgical and Cosmetic Dermatology*. – 2014. -№6(3). - p.239-247
2. Rawat, G. Expanding horizons of shikimic acid /G. Rawat, P. Tripathi, R. K. Saxena // *Appl Microbiol Biotechnol*. – 2013. - № 97.- p. 4277–4287
3. Rapid separation of shikimic acid from Chinese star anise (*Illicium verum* Hook. f.) with hot water extraction /H. Ohiraa, N. Torii a, T. M. Aidaa, M.Watanab, R.L. Smith Jr. // *Separation and Purification Technology*.- 2009. -№ 69 .- p. 102–108
4. Expanding horizons of shikimic acid: recent progresses in production and its endless frontiers in application and market trends / Rawat G, Tripathi P, Saxena // *Appl Microbiol Biotechnol*. - 2013с. - №97. – p. 4277–4287
5. Shikimic acid, a base compound for the formulation of swine/avian flu drug: statistical optimization, fed-batch and scale up studies along with its application as an antibacterial agent /P. Tripathi, G. Rawat, S. Yadav, R.K. Saxena // *Journal of Microbiology* – 2015. - Vol. 107, Issue 2. - p. 419–431
6. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования /А.П. Мохирев, Ю.А. Безруких, С.О. Медведев // *Инженерный вестник Дона*. -2015. - №2.
7. Перспективы развития гидролизного производства в лесопромышленных центрах Сибири / С.О. Медведев, Ю.А. Безруких, А.П. Мохирев // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*. – 2015. - № 2-1 (13-1) - с. 400-403.
8. Sui, R. Sui Separation of shikimic acid from Pine needles /R. Sui // *Chem. Eng. Technol*. – 2008. -№ 31 (3). – p. 469–473