

УДК 615.015.11.322.074:633.791

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ ГОРЬКИХ КИСЛОТ СЫРЬЯ ХМЕЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО

**Г.М. ЛАТЫПОВА<sup>1</sup>**  
**Г.В. АЮПОВА<sup>1</sup>**  
**В.Н. БУБЕНЧИКОВА<sup>2</sup>**  
**Д.Ф. ГАЛИМОВА<sup>1</sup>**  
**Е.Д. БАТЫРОВА<sup>1</sup>**  
**С.Ф. ШАФИКОВА<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Башкирский государственный  
медицинский университет

<sup>2</sup> Курский государственный  
медицинский университет

e-mail: [primula17@rambler.ru](mailto:primula17@rambler.ru)

Определено количественное содержание горьких кислот в листьях, соплодиях различных образцов культивируемого и дикорастущего хмеля обыкновенного методом титриметрии. Впервые в листьях хмеля культивируемых сортов и дикорастущего хмеля обыкновенного определено наличие ацилфлороглюцидов, их количественное содержание.

Ключевые слова: листья, соплодия хмеля обыкновенного, количественное содержание ацилфлороглюцидов.

Одним из перспективных лекарственных растений, содержащих большой комплекс биологически активных веществ (БАВ), является хмель обыкновенный (*Humulus lupulus*, сем. Cannabaceae) – двудомное многолетнее растение, широко применяемое в народной и научной медицине. Шишки хмеля обыкновенного используются в пищевой и пивоваренной промышленности, в пекарном производстве, в производстве биологически активных добавок к пище [3].

Широко используют культивируемый хмель. Всего в мире насчитывается более сотни сортов хмеля. Мировое производство хмеля сосредоточено в США, Германии, Чехии, Польше и Китае, именно в этих странах сосредоточено 70% мирового производства. На территории бывшего СССР основные плантации хмеля располагались в России и на Украине.

Лекарственным сырьем являются собранные в фазе начала цветения и высушенные соплодия культивируемых или дикорастущих растений. Дикорастущие растения хмеля обыкновенного имеют широкий ареал произрастания, охватывающий всю Европейскую часть России, Кавказа, Западную Сибирь, широко распространены во флоре Республики Башкортостан.

В Российской Федерации товарное производство хмеля сосредоточено в 11 административных районах. Основными производителями являются Чувашская Республика (82%), республика Марий Эл (около 6,5%) и Алтайский край (3,3% российского хмеля). Остальные регионы – Брянская, Нижегородская, Ульяновская, Омская области и Хабаровский край – производят чуть более 8%. Среди селекционных сортов выделяют 3 сорто типа хмеля: ароматический, горько-ароматический и горький. Ароматические сорта (Михайловский, Истринский, Ранний и др.) содержат от 3 до 6% альфа-кислот, высокую концентрацию эфирных масел (до 3,5%). Горько-ароматические сорта (Крылатский, Сумерь, Полеский и др.) имеют высокое содержание горьких веществ и эфирных масел. Содержание альфа-кислот в них колеблется от 5 до 10%, эфирных масел от 0,5 до 2,5%. Горькие сорта хмеля (Подвязный, Гранат, Сильный) содержат альфа-кислот более 10%. Горько-ароматические, а особенно горькие сорта хмеля используются в пивоваренной промышленности [1, 3].

Шишки хмеля обыкновенного богаты БАВ, такими как эфирные масла (более 100 компонентов), горькие гликозиды, фитогормоны, органические кислоты, флавоноиды (кверцетин, рутин, мирицетин, кемпферол и др.), витамины группы В, РР, С, Н, токоферол, аминокислоты, кумарины, дубильные вещества, пектиновые вещества, ал-



калоиды. Хмель входит в состав ряда известных препаратов и многих биологически активных добавок (БАД) к пище. Препараты хмеля оказывают седативное, нейротропное, противовоспалительное, противовоспалительное, капилляроукрепляющее, антиоксидантное, болеутоляющее, снотворное действие [1].

Основными БАВ, обуславливающими фармакологическую активность шишек хмеля, являются горечи, полифенольные соединения, эфирные масла. Горечи хмеля относятся к полипептидам ацилфлороглюцинового типа, являются смесью кислых и смолистых веществ. Согласно международной номенклатуре их называют «общими смолами», в соответствии с классификацией различают твердые и мягкие смолы. Твердые смолы – фракции общих смол, не растворимых в парафиновых углеводородах, гексане, петролейном эфире с низкой температурой кипения. Мягкие смолы – фракции общих смол, растворимых в парафиновых углеводородах, гексане, петролейном эфире с низкой температурой кипения, состоящих из  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот,  $\alpha$ - и  $\beta$ -мягких смол. Неохарактеризованные мягкие смолы являются смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ -мягких смол – продуктов окисления  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот соответственно.  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислоты имеют ациклическое строение и являются производными флороглюцина.

К  $\alpha$ -кислотам относят гумулон, когумулон, адгумулон, прегумулон, постгумулон.  $\beta$ -кислоты включают в себя лупулон, колупулон, адлупулон, прелупулон, постлупулон. Содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот является сортовой особенностью хмеля и зависит от места и условий выращивания.

Количественное содержание суммы горьких кислот определяется неводным титрованием экстракта хмеля 0,01 М раствором едкого калия [5]. Количественное содержание  $\alpha$ -кислоты определяется кондуктометрическим методом, основанным на электропроводности титруемого раствора [2]. Метод достаточно точен, но сложен в исполнении и требует специального оборудования.

По содержанию  $\alpha$ -кислоты в соплодиях хмеля можно определить степень созревания соплодий и определить точные сроки сбора сырья, а также старый и испорченный хмель. Но этого нельзя определить методом титрования при анализе суммы горьких кислот в сырье, т. к. при хранении общая величина горьких веществ заметно не изменяется. Тогда как количество  $\alpha$ -кислоты уменьшается вследствие ее окисления.

Горькие кислоты нашли применение в медицинской практике. Они усиливают секрецию желудочного сока, а также обладают седативными и антибиотическими свойствами. Горькие кислоты проявляют противоопухолевую активность.

Сырьевым источником получения горечей хмеля обыкновенного являются собранные в фазе начала цветения соплодия культивируемых или дикорастущих растений. Однако перспективным представляется использование отходов после уборки соплодий – зеленой массы листьев хмеля. В связи с этим, представляет интерес определение горьких кислот в листьях хмеля обыкновенного. Это позволит в перспективе использовать их для получения новых фитопрепаратов, БАД к пище, функциональных продуктов.

**Целью** наших исследований явилось изучение количественного содержания горьких кислот в листьях, соплодиях различных образцов культивируемого и дикорастущего хмеля обыкновенного методом титриметрии.

**Материалы и методы исследований.** Объектом исследований явились образцы высушенных листьев, соплодий и гранул хмеля обыкновенного различных сортов, культивируемых на территории Чувашии («Михайловский», «Сумерь» и «Подвязный»), предоставленные ОАО «Агрофирма «Ресурсы», г. Чебоксары. А также образцы листьев и соплодий дикорастущего хмеля, собранного на территории республики Башкортостан в 2010-2011 годах в Уфимском, Давлекановском, Благовещенском, Туймазинском, Белебеевском районах.

Определение качественных и количественных характеристик проводилось в аналитических пробах сырья, высушенного до воздушно-сухого состояния по методикам Государственной Фармакопеи XI издания.

Наличие ацилфлороглюцидов определяли по образующемуся осадку при добавлении 1% раствора ацетата свинца, количественное определение суммы ацилфлороглюцидов проводили титриметрическим методом [4].



**Результаты и их обсуждение.** Для качественного определения ацилфлороглюцидов 1 г сырья помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляли 80 мл воды, экстрагировали в течение 30 минут при периодическом встряхивании, доводили объем раствора до метки, перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр «красная лента». К 1 мл полученного раствора прибавляли 1 мл 1% раствора ацетата свинца, образовывался белый хлопьевидный осадок.

Количественное определение суммы ацилфлороглюцидов проводили по следующей методике:

Около 0,2 г (точная навеска) сырья помещали в пробирку с плотно притертой пробкой, прибавляли 5 мл просушенного над натрием серноокислым ацетона и экстрагировали на встряхивателе в горизонтальном положении в течение 15 минут. Из отстаившейся жидкости брали пипеткой 2 мл в другую пробирку, добавляли 2 капли спиртового раствора фенолфталеина 0,1% и титровали спиртовым раствором калия едкого 0,01М до появления красной не исчезающей окраски.

Количество суммы ацилфлороглюцидов (X) в процентах определяли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0,004 \cdot 5 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)} = \frac{V \cdot 200}{m \cdot (100 - W)},$$

где 0,004 – количество ацилфлороглюцидов (лупулон, гумулон, гулупон – среднее значение), соответствующее 1 мл раствора кали едкого (0,01М), г; V – объем раствора калия едкого (0,01М), пошедшего на титрование, мл; m – масса сырья, г; W – потеря в массе при высушивании, %.

Приготовление 0,01М спиртового раствора калия едкого.

Ампулу фиксанала едкого калия (0,1М) разводили в мерной колбе вместимостью 1 л и доводили до метки 90% этиловым спиртом, перемешивали. Получали 0,1М основного раствора калия едкого.

100 мл основного раствора доводили до метки 95% этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 1 л и перемешивали.

Титр раствора проверяли раствором хлористоводородной или серной кислоты известной концентрации в присутствии фенолфталеина.

Приготовление безводного ацетона.

В 1 л ацетона добавляли 59 г прокаленного при температуре 100°C в течение 5 ч серноокислого натрия и настаивали при взбалтывании 10 часов или оставляли на ночь. Для анализа отбирали ацетон над осадком.

Результаты исследования обработаны статистически согласно ГФ-ХІ. Ошибка единичного определения с 95% вероятностью не превышает 5% для всех образцов сырья.

Содержание суммы ацилфлороглюцидов в изучаемых образцах составляет: в соплодиях – от 17,0 до 18,2 %; в листьях – от 12,4 до 13,2%; в гранулах – от 16,0 до 17,4% (табл. 1).

Таблица 1

**Метрологическая характеристика метода количественного определения суммы ацилфлороглюцидов в сырье хмеля обыкновенного**

Вид сырья	n	f	X <sub>ср.</sub>	S <sup>2</sup>	S	P, %	t (P, f)	X <sub>ср.</sub> ± Δx	E, %
Соплодия	5	4	17,6	0,2644	0,5142	95	2,57	17,6 ± 0,591	3,36
Лист	5	4	12,8	0,1309	0,3619	95	2,57	12,8 ± 0,416	3,25
Гранулы	5	4	16,7	0,3449	0,5873	95	2,57	16,7 ± 0,675	4,04



С применением вышеизложенных методик были изучены все образцы сырья культивируемых сортов и дикорастущего хмеля обыкновенного.

Результаты исследований по содержанию горьких кислот титриметрическим методом в сырье хмеля обыкновенного представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

**Содержание ацилфлороглюцидов в сырье  
культивируемого хмеля обыкновенного**

Вид сырья	Образцы сырья		
	Культивируемые сорта ОАО «Агрофирма «Ресурсы», г.Чебоксары		
	Ароматический (сорт Ранний)	Горько-ароматический (сорт Крылатский)	Горький (сорт Подвязный)
Лист	11,6±0,377	12,4±0,403	17,6±0,591
Соплодия	16,0±0,538	16,8±0,564	12,8±0,416
Гранулы	14,3±0,578	16,2±0,654	16,7±0,675

Таблица 3

**Содержание ацилфлороглюцидов в сырье  
дикорастущего хмеля обыкновенного**

Вид сырья	Образцы дикорастущего сырья, собранного на территории РБ				
	Давлекановский район	Уфимский район	Благовещенский район	Туймазинский район	Белебеевский район
Лист	11,2±0,364	12,0±0,390	11,6±0,377	11,4±0,365	11,8±0,381
Соплодия	11,4±0,382	15,9±0,534	15,3±0,514	13,5±0,432	14,8±0,476

По данным проведенного исследования, впервые в листьях хмеля культивируемых сортов и дикорастущего хмеля обыкновенного определено наличие ацилфлороглюцидов, их количественное содержание.

Как видно из результатов, представленных в табл. 2 и 3, содержание ацилфлороглюцидов в образцах листьев культивируемых сортов Чувашии (ОАО «Агрофирма «Ресурсы») находится в пределах от 11,6 до 12,8%. В образцах листьев дикорастущего хмеля обыкновенного, собранного на территории РБ (Давлекановский, Уфимский, Благовещенский, Туймазинский и Белебеевский районы), составляет от 11,2 до 12,0%, что сопоставимо с показателями культивируемого сырья.

Данные по содержанию ацилфлороглюцидов в соплодиях культивируемых чувашских сортов хмеля обыкновенного находятся в интервале 16,0-17,6%, в соплодиях башкирских дикорастущих видов – 11,4-15,9%. Гранулированное сырье соплодий культивируемых сортов хмеля обыкновенного содержит ацилфлороглюциды в количестве 14,3-16,7%, что на 1-2% ниже данного показателя в соплодиях. Это обусловлено технологической обработкой соплодий при гранулировании, что согласуется с литературными данными.

**Выводы.**

1. Сырье – лист хмеля обыкновенного, являющееся отходом производства соплодий хмеля, может быть дополнительным источником получения ацилфлороглюцидов.

2. Соплодия дикорастущих видов хмеля обыкновенного, собранные на территории РБ, не уступают по содержанию ацилфлороглюцидов культивируемому сорту ОАО «Агрофирма «Ресурсы» (Республика Чувашия).

**Литература**

1. Годованный, А.А. Хмель и его использование/ А.А. Годованный. – Киев, 1990. – С. 330.
2. ГОСТ «Хмель-сырец и хмель прессованный»: технические условия и методы испытаний ГОСТ 21946-76 – ГОСТ 21948-76. – 23 с.



3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; семейство Rutaceae-Eleagnaceae. – Л., 1988. – 357 с.
4. ФСП ЛСР-001907/08 от 18.03.08 «Хмель экстракт сухой» ООО «Хармс» – Россия.
5. Шмидт, Л.Г. Горькие вещества хмеля и методы их анализа / Л.Г. Шмидт. – М., 1964. – 64 с.

## STUDY FOR IDENTIFICATION OF BITTER ACIDS IN HUMULUS LUPULUS

**G.M. LATYROVA<sup>1</sup>**

**G.V. AYUROVA<sup>1</sup>**

**V.N. BUBENCHIKOVA<sup>2</sup>**

**D.F. GALIMOVA<sup>1</sup>**

**E.D. BATYROVA<sup>1</sup>**

**S.F. SHAFIKOVA<sup>1</sup>**

The amount of bitter acids in the foliage and collective fruit in the samples of cultivated and wild *Humulus lupulus* by titrimetry has been quantified. For the first time the results of the study make it possible to identify the presence of acylphloroglucides and evaluate their quantity.

Key words: foliage, collective fruit of *Humulus lupulus*, quantification of acylphloroglucides.

*<sup>1</sup>Bashkir State Medical University*

*<sup>2</sup>Kursk State Medical University*

*e-mail: primula17@rambler.ru*