

**Российский государственный аграрный университет –
МСХА имени К.А. Тимирязева
Факультет агрономии и биотехнологии
Кафедра генетики, биотехнологии, селекции и семеноводства**

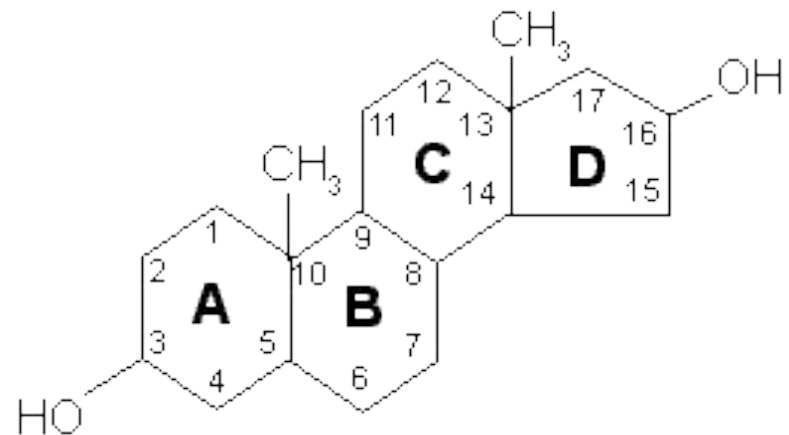
**ВТОРИЧНЫЙ
МЕТАБОЛИЗМ
ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ
Сапонины и минорные
вторичные метаболиты**

**к.б.н., доцент
Михаил Юрьевич Чередниченко**

Сапонины

Сапонины – высокомолекулярные гликозиды растительного происхождения, обладающие специфическими свойствами и физиологическим действием на животные организмы.

Название «сапонин» (от лат. *sapo* – мыло) появилось, когда из мыльнянки (*Saponaria*) в 1810 г. было выделено вещество, образующее с водой обильное количество пены.



формула стероидного сапонины

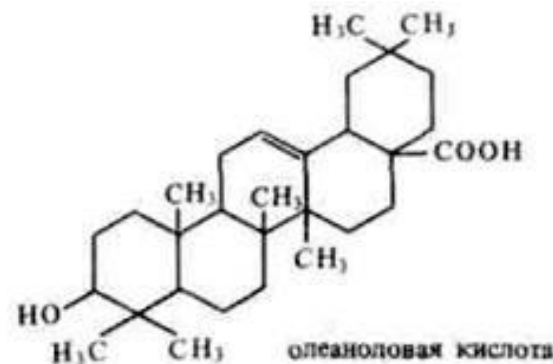
Строение и свойства сапонинов

Молекула сапонинов не содержит азота, состоит из сахара (углеводный компонент) и агликона (сапогенина).

Углеводный компонент сапонинов может содержать от 1 до 11 моносахаридов, поэтому их гидролиз протекает ступенчато.

Наиболее часто встречаются D-глюкоза, D-галактоза, D-ксилоза, L-рамноза, L-арабиноза, D-галактуроновая и D-глюкуроновая кислоты.

Они образуют линейные или разветвленные цепи и могут присоединяться по гидроксильной или карбоксильной группе агликона.



В зависимости от строения агликона (сапогенина) выделяют стероидные и тритерпеновые сапонины.

Стероидные сапонины

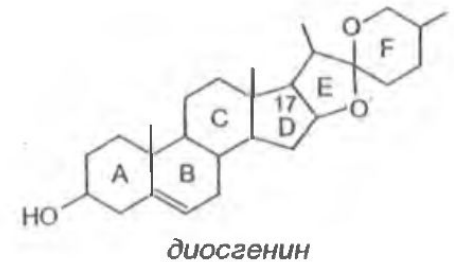
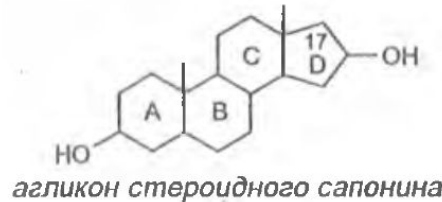
Сапогенины этой группы, как и агликоны сердечных гликозидов, являются производными циклопентанопергидрофенантрена.

Однако СС не оказывают кардиотонического действия, что связано с отсутствием лактонного кольца при 17 атоме углерода и ряда других функциональных групп.

СС встречаются редко, преимущественно в растениях, произрастающих в условиях сухого и жаркого климата.

В семействах Диоскорейные, Норичниковые, Спаржевые, Амариллисовые СС

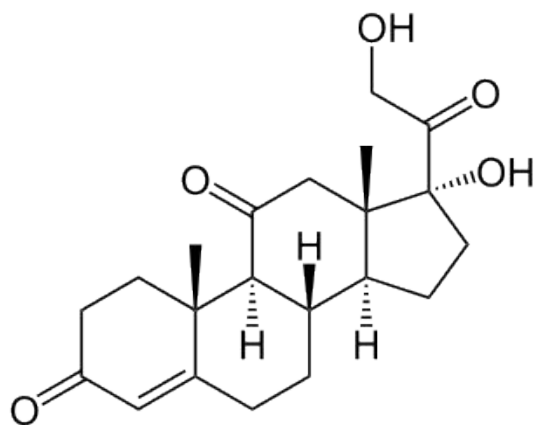
обычно обнаруживаются совместно с сердечными гликозидами.



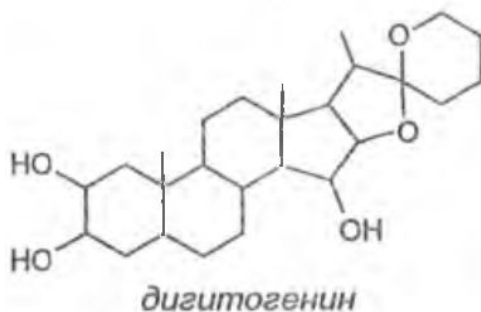
В корнях и корневищах диоскореи японской, или многокистевой (*Dioscorea nipponica*) содержатся СС, являющиеся производными диосгенина.

В наперстянке (*Digitalis*) обнаружен сапонин дигитонин, агликоном которого является **ДИГИТОГЕНИН**.

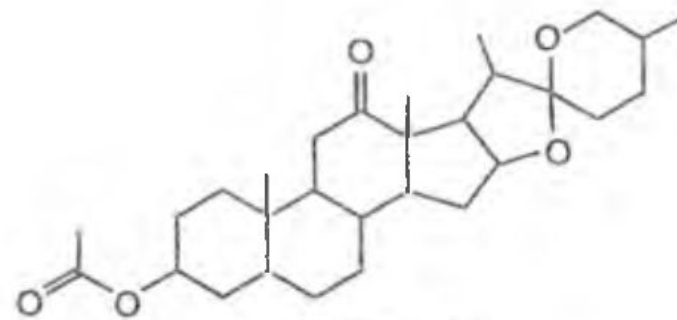
В агаве сизалевой, или сизале, (*Agave rigida*) из семейства Агавовые обнаружен стероидный агликон **ГЕКОГЕНИН**, который, как и диосгенин, является источником для получения важных для медицины гормональных препаратов (**кортизона**, прогестерона).



кортизон



дигитогенин

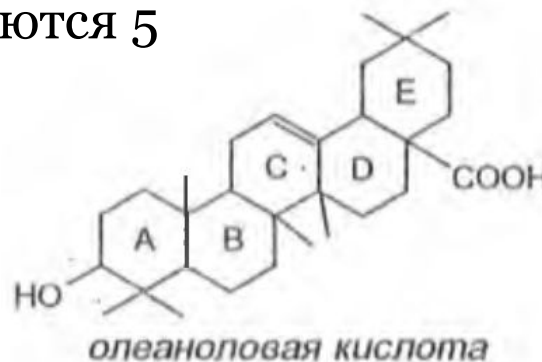


гекогенин

Тритерпеновые сапонины

У многих тритерпеновых сапонинов сапогенином является олеаноловая кислота, в молекуле которой имеются 5 конденсированных циклогексановых колец.

Растения, содержащие тритерпеновые сапонины, распространены довольно широко.



Особенно ими богаты представители семейств Синюховые, Астровые, Гвоздичные, Яснотковые, Валериановые, Аралиевые, Бобовые.

Сапонины – аморфные, хорошо растворимые в воде вещества, бесцветные или реже желтоватые, многие из которых обладают оптической активностью.

Растворы сапонинов опалесцируют.

Сапонины отличаются поверхностной активностью, заметно понижают поверхностное натяжение в жидкостях, которые служат им растворителем.

Водные растворы сапонинов при взбалтывании образуют обильную пену, подобную мыльной, но не содержащую щелочи.

Свойство сапонинов давать пену проявляется при очень небольшой концентрации, иногда даже при разведении 1:10 000.

При встряхивании с жирами и смолами в водном растворе сапонины образуют эмульсию, отличающуюся большой стойкостью.

Почти все сапонины обладают гемолитической активностью, т.е. вызывают гемолиз (растворение) эритроцитов.

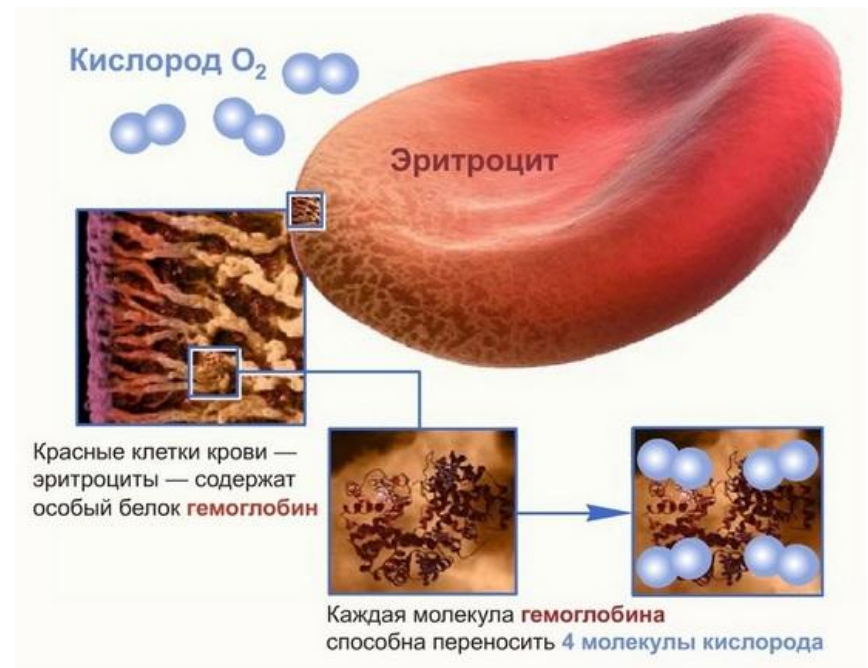


Причиной гемолиза является образование сапонами комплексов с холестерином мембран, вследствие чего оболочка **эритроцита** становится проницаемой и гемоглобин выходит в плазму крови, окрашивая ее в красный цвет («лаковая» кровь).

Поэтому сапонины токсичны для животных организмов.

Особенно чувствительны к гемолитическому действию сапонинов рыбы, которые погибают в растворе состава: 1 часть сапонины на 100 000 частей воды.

При приеме внутрь сапонины не ядовиты, так как не всасываются и разрушаются в кишечнике.



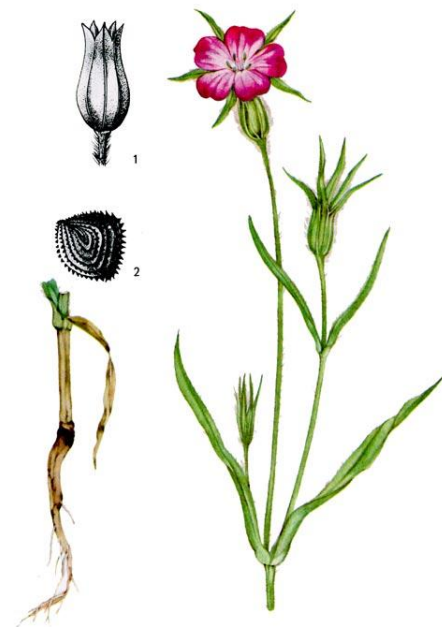
В больших дозах вызывают рвоту вследствие раздражения слизистых оболочек желудочно-кишечного тракта.

В распыленном состоянии вызывают чихание и неприятное ощущение в горле.

Токсические свойства сапонины проявляют только при введении в кровь.

Ядовитость семян некоторых растений, например, **куколя**, объясняется также наличием в них сапонины.

Поэтому проводят очистку зерна специальными машинами – **куколеотборниками**.



ПРИМЕНЕНИЕ САПОНИНОВ

Сапонины широко применяют в промышленности.

Способность водных растворов сапонинов удерживать газы, в частности, углекислый газ используется в пищевой промышленности при изготовлении халвы, шипучих напитков, например, имбирного пива и лимонадов.

Сапонины входят в состав противопожарных смесей как пенообразующие вещества, применяются для стирки тонких окрашенных тканей вместо мыла, так как пена не содержит щелочей и не разъедает красок.

В парфюмерии сапонины используют при изготовлении шампуней, в текстильной промышленности – для фиксации красок, в технике – при обогащении руд способом флотации и др.



В медицине применяют экстракты и настойки из растений, содержащих сапонины, а также препараты, приготовленные на их основе.

Стероидные сапонины обладают противосклеротическим эффектом и служат сырьем для получения гормонов.

Препараты и сырье, содержащее тритерпеноидные сапонины, применяют при заболеваниях дыхательных путей, а также как мочегонные, слабительные и тонизирующие средства.

При приеме внутрь многие сапонины повышают секреторную деятельность желез, усиливают всасывание различных лекарственных веществ.



Так, применение **синюхи голубой** (*Polemonium coeruleum*) как отхаркивающего и седативного средства обусловлено присутствием в корневищах тритерпеноидных сапонинов группы β -амирина.



Стимулирующее и адаптогенное действие настоек **аралии маньчжурской** (*Aralia manshurica*) и экстракта элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus*) зависит от содержания в этих растениях тритерпеновых сапонинов.



Тритерпеновые сапонины, экстрагированные из **каштана конского** (*Aesculus hippocastanum*), эффективны при варикозном расширении вен и других заболеваниях, связанных с нарушением периферического кровообращения.



Они укрепляют капилляры, обладают антитромботической активностью, оказывают противовоспалительное и противоотечное действие.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ САПОНИНОВ

Сапонины широко распространены в природе.

В растениях сапонины находятся в растворенном виде в клеточном соке.

Встречаются как в надземных (листья наперстянки, **цветки коровяка**), так и подземных органах (синюха, **солодка**, первоцвет, диоскорея и др.).

На накопление сапонинов влияют многие факторы.

Содержание сапонинов увеличивают освещенность и внесение удобрений.
Больше сапонинов у южных растений.

С возрастом растений накопление сапонинов возрастает.



Так, у диоскореи на четвертый год развития сапонинов в 2 раза больше, чем на второй.

Динамика сапонинов учитывается при заготовке сырья.

Сбор производят в определенную фазу накопления биологически активных веществ.

Корневища с корнями **диоскореи** заготавливают осенью или весной (до цветения), **заманихи** – осенью, корень солодки – весной и летом во время цветения.

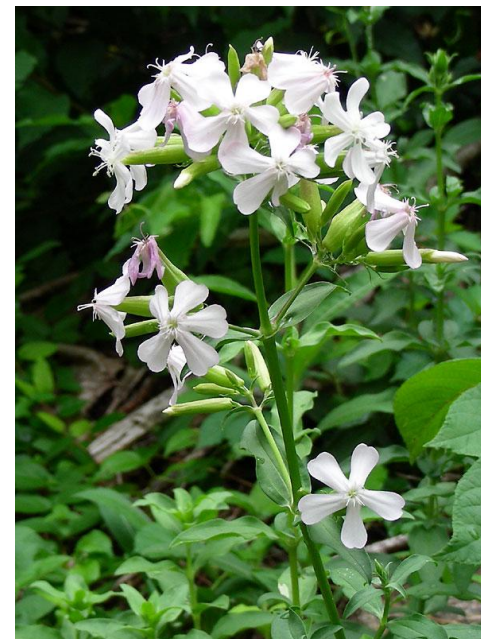
Особенно широко сапонины представлены у представителей семейства Гвоздичные.



Сапонины присутствуют во всех частях растений, но больше всего их в паренхимных клетках подземных органов.

Не случайно многие виды этого семейства имеют народное название «мыльный корень» и издавна применялись как суррогат мыла.

Примером является **мыльнянка лекарственная** (*Saponaria officinalis*), название которой указывает на свойство отвара растения пениться.



Мыльнянка – многолетнее травянистое растение, произрастает на лугах и опушках европейской части России, на Кавказе, Средней Азии, Западной Сибири.

Корневища, известные под названием «красный мыльный корень», содержат до 35 % сапонинов.

За высокое содержание сапонинов корни колючелистников (*Acanthophyllum*) получили название «туркестанский мыльный корень», а гипсолюбки, или **качима метельчатого** (*Gypsophila paniculata*) - «белый мыльный корень».

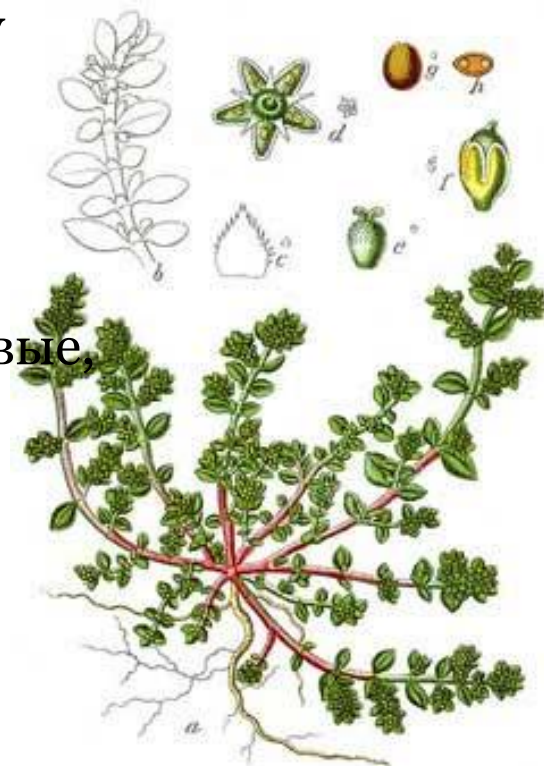
Колючелистник качимовидный (*A. gypsophiloides*) долгие годы являлся предметом экспорта и использовался для получения технического сапонины.

С наличием сапонинов связано и использование представителей семейства Гвоздичные в медицине.



Для лечения в основном применяют мыльнянку лекарственную и **грыжник голый** (*Herniaria glabra*).

Мыльное дерево (*Sapindus mukorossi*), или индийское мыло, - растение семейства Сапиндовые, произрастающее в Индии, Китае, Японии.



Еще К. Линней отмечал, что индейцы используют плоды **сапиндуса мыльнянки** (*Sapindus saponaria*) для отбеливания тканей.

Мякоть плодов содержит до 38 % сапонинов, которые используют как эмульгаторы, входят в состав зубных паст и моющих средств.



Солодка голая, или лакричник, (*Glycyrrhiza glabra*) – многолетнее корневищное растение семейства Бобовые содержит в подземных органах тритерпеноидные сапонины, в частности глицирризин (до 6 %), обладающий приторно сладким вкусом.

Солодка относится к наиболее используемым в мире лекарственным растениям. Солодковый корень применялся в медицине еще до нашей эры.



О солодке упоминал Теофраст, называя его «скифским корнем» и рекомендуя при лечении дыхательных путей.

В настоящее время препараты корня солодки применяются как отхаркивающее, слабительное, противовоспалительное, спазмолитическое и антисекреторное средство при гастрите, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки (препарат «Ликвиритон»), как антиаллергическое и противовоспалительное при бронхиальной астме (препарат «Глицирам»).

Сходное действие отмечено для **солодки уральской** (*Glycyrrhiza uralensis*).



Накопление сапонинов характерно для подземных органов некоторых представителей семейства Аралиевые: **аралии манчжурской** (*Aralia mandshurica*), заманихи высокой (*Echinopanax elatum*), элеутерококка (*Eleutherococcus senticosus*).

Аралию манчжурскую иначе называют шип-дерево, или чертово дерево.

Это невысокое быстрорастущее дерево с крупными шипами, произрастающее в лесах Дальнего Востока.



Из корней получают препараты **сапарал** и настойку, которые применяют при гипотонии, астении, депрессивных состояниях.



Препараты заманихи и элеутерококка близки по действию женьшеню.

Сырьевая база этих растений не очень значительная, поэтому в настоящее время изучаются надземные виды сырья (листья, плоды), что будет способствовать восстановлению зарослей.

Стероидные сапонины содержатся в корнях и корневищах **диоскореи японской** (*Dioscorea nipponica*) и **диоскореи кавказской** (*Dioscorea caucasica*) – многолетних травянистых лиан семейства Диоскорейные.

В настоящее время дикорастущие заросли этих растений значительно истощены, поэтому оба вида внесены в Красную книгу.



Минорные вторичные метаболиты

К серосодержащим вторичным метаболитам, кроме тиогликозидов, относятся **алицины**.

Алицины содержатся в чесноке (*Allium sativum*) и луке (*Allium*

cepa), за что и получили название, поскольку определяют специфический чесночный или луковый вкус и запах.



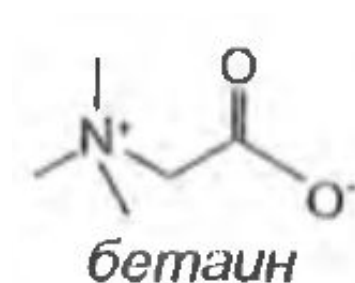
Сам алицин в свободном состоянии в чесноке не встречается. Однако при чистке чеснока фермент алииназа воздействует на аминокислоту алиин, превращая ее в алицин.

Антимикробные (фитоцидные) свойства этих растений также обусловлены присутствием алицинов.

Алицины синтезируются в растениях из серосодержащей аминокислоты цистеина.

Беталаины являются пигментами растений.

Бетаин, получивший свое название от свеклы (*Beta*), в клеточном соке которой он обнаружен, дал наименование всему классу внутренних солей, в которых анион и катион связаны внутри одной молекулы.



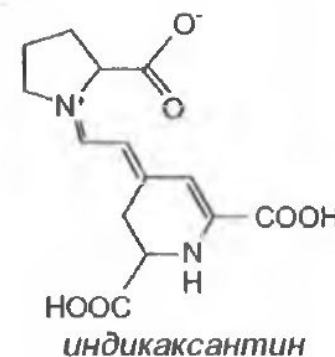
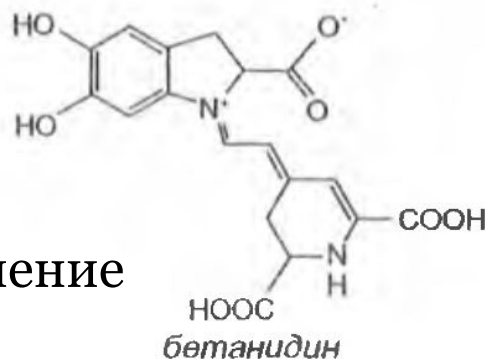
Такое разделение зарядов по разным частям одной молекулы и наличие сопряженной системы кратных связей способствует появлению интенсивной красно-пурпуровой окраски, характерной для корнеплодов свеклы.

Беталаины растворимы в воде.

Существуют две группы беталаинов – красно-фиолетовые бетацианины и желтые бетаксантины.



Агликоном бетацианинов является **бетанидин** или изобетанидин, примером агликона бетаксантинов является **индикаксантин**:



Беталаины имеют ограниченное распространение и встречаются у растений семейств порядка Портулаковые: Маревые, Амарантовые, **Портулаковые** и др.

Чаще они содержатся в цветках, но могут присутствовать в листьях, плодах или корнях.

Беталаины выполняют в растении роль, сходную с антоцианами, привлекая насекомых-опылителей, а также птиц для распространения семян.



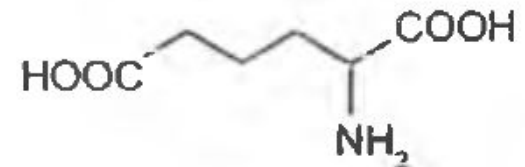
Небелковые аминокислоты

Выделяют две группы аминокислот, синтезируемых растениями.

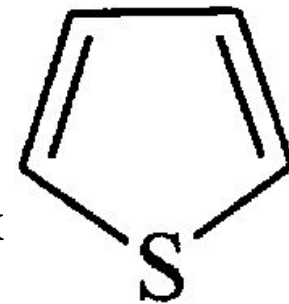
Первую составляют аминокислоты протеиногенные, т.е. входящие в состав белка, вторую – аминокислоты, встречающиеся в свободном виде – **непротеиногенные**.

Известно более 200 непотеиногенных аминокислот (по данным некоторых авторов – более 400), которые образуются в результате модификации протеиногенных аминокислот.

В качестве примера можно отметить α-аминоадипиновую кислоту, выделенную из семян кукурузы.



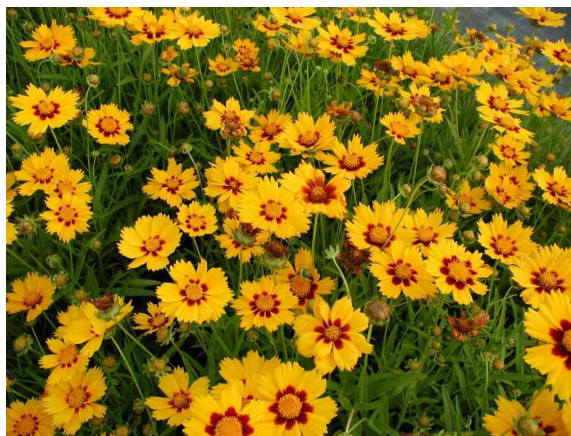
Тиофен является пятичленным серосодержащим гетероциклом.



Производные тиофена широко распространены в грибах некоторых высших растениях.

Ацетиленовые производные тиофена выделены из корней хризантемы (*Chrysanthemum*), бархатцев (*Tagetes*), **мордовника шароголового** (*Echinops sphaerocephalus*).

Полиацетиленовые – из эфирного масла **кореопсиса крупноцветкового** (*Coreopsis grandiflora*).



Производным тиофена является **биотин** (витамин Н), отсутствие которого в пище приводит к нарушению обмена белков и жиров в организме, к кожным заболеваниям.

В растительных продуктах (картофель, лук, томат, шпинат) биотин находится как в свободном, так и в связанном состоянии.

В значительных количествах биотин обнаружен в цветной капусте, горохе и бобах.

Многие производные тиофена являются лекарственными препаратами.

Примерами являются антигельминтный препарат **комбантрин**, модифицированные антибиотики цефалотин и цефалоридин.

