

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.3.0048

АРИФХАДЖАЕВА АРАФАТ САИДАМИНХАДЖАЕВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТА ИНУЛИНА ИЗ ПОРОШКА
КЛУБНЕЙ ТОПИНАМБУРА (HELIANTHUS TUBEROSUS L.)**

**Специальность: 5А 320306 – «Технологии и процессы целлюлозно-
бумажного производства»**

ДИССЕРТАЦИЯ
На соискание академической степени магистра

Научный руководитель,

к.х.н., доцент Акмалова Г.Ю.

ТАШКЕНТ-2017

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

Факультет: Химическая
технология органических
веществ и топливо

Кафедра: Технология
целлюлозы и
деревообработки

Учебный год: 2016/2017

Магистрант:
Арифхаджаева А

Научный руководитель :
Акмалова Г.Ю.

Специальность: *5А320306 - Технология
и процессы целлюлозно-бумажного
производства*

АННОТАЦИЯ

**на магистерскую диссертационную работу на тему: «Технология
получения ацетата инулина из порошка клубней топинамбура
(*helianthus tuberosus L.*)»**

Объект исследования: Порошки клубней топинамбура, инулин, сложные эфиры инулина, продукты гидролиза инулина

Цель работы: Исследование инулина, выделенного из порошка клубней топинамбура – гликоинувита и использование его производных для получения ацетатинулина.

Полученные результаты и их новизна: впервые разработана технология получения чистого инулина и его производных (ацетатинулины) из клубней многолетнего растения топинамбур.

Практическая значимость. показана возможность применения инулина и его производных в качестве сахаросодержащих продуктов, которые позволяют заменить импортируемые продукты при производстве различных лекарственных веществ

Степень внедрения и экономический эффект: Результаты исследования будут внедрены в народное хозяйство Республики Узбекистан.

Область исследования: Химическая технология производства лекарственных препаратов, пищевая и парфюмерная промышленности

Научный руководитель,

к.х.н., доцент Акмалова Г.Ю

Магистрант:

Арифхаджаева А.С.

MINISTRY OF THE HIGHER AND SECONDARY VOCATIONAL
EDUCATION OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

Faculty-Chemical technological of
fuel and organic compounds
Department- Technological of cellulose
and woodworking
Academic year-2013-2015

The student of master's degree
Arifdjanova A.S.
The scientific supervisor-
doc. Akmalova G.Yu
Specialty - 5A320306-
Technology of pulp-and-
paper manufacture

Key words: Jerusalem artichoke, tubers of Jerusalem artichoke, glyconuvit, inulin, derivatives of inulin, carboxymethylinulin, acetateinulin, nitrateinulin.

Subjects of the research: Powders of tubers Jerusalem artichoke, inulin, ethers and esters of inulin, products of hydrolytic inulin.

Aim of the research: Development of technology of receipting clean inulin from powders of tubers Jerusalem artichoke. Receipting of ethers and esters of inulin, hydrolysis of inulin and research of pharmacological and toxicological properties of derivative inulin.

Method of research: methods of definition clean inulin, property of inulin, the content of carboxymethyl, acetyl and nitride groups in derivative inulin, solubilities, temperature of melting, viscosity.

The achieved results and their novelty: for the first time the technology of receipting of clean inulin and its derivatives (nitrate - acetate - and carboxymethylinulins) from tubers of Jerusalem artichoke which is perennial plant was developed.

Practical value: the application possibility of inulin and its derivatives (nitrate inulin) in the capacity of sugar-liquidize products which allows to replace imported products by manufacture of various medicinal substances is shown.

Degree of embed and economic efficiency: by the results of the research in vitro 5 kg inulin and 0, 5 kg nitroinulin were received which have been sent in food and drug administration of the Republic for pharmacological and toxicological researches.

Field of application: Chemical technology manufacture of medical products, the food and perfumery industries.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава I.	АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ	
	ИССЛЕДОВАНИЙ ИНУЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	8
Глава II.	ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1.	Исходные вещества и объекты исследования.....	33
2.2.	Методы исследования.....	34
2.2.1.	Методика определения содержания углеводов в топинамбуре..	34
2.2.2.	Методика количественного определения инулина.....	37
2.2.3.	Методика тонкослойной хроматографии инулина.....	38
2.2.4.	Методика анализа свинца и кадмия в составе инулина.....	40
2.2.5.	Методика снятия ИК- спектров инулина.....	41
2.2.6.	Методика определения количества связанной уксусной кислоты в ацетатинулине.....	41
Глава III.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	42
3.1.	Получение инулина из гликоинувита.....	42
3.2.	Полный кислотный гидролиз инулина.....	44
3.3.	Исследование клубней топинамбура методом инфракрасной спектроскопии.....	45
3.5.	Изучение кинетики гидролиза инулина из топинамбура в различных условиях.....	52
3.6	Получение сложных эфиров инулина.....	56
3.7.2.	Получение ацетатинулина.....	57
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	67
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	68
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	71

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из важнейших задач Республики Узбекистан является обеспечение страны безопасными, эффективными и экономически доступными химическими реактивами и лекарственными препаратами.

Республика Узбекистан располагает большими ресурсами растительного сырья. Необходимо подчеркнуть, что лекарственные средства, полученные из растения – это наиболее физиологичные и безвредные, их действие более мягкое, менее токсичное и, в отличие от синтетических препаратов, не вызывают побочных эффектов, что определяет возможность их длительного применения при лечении хронических заболеваний, в частности, сахарного диабета, или в целях профилактики других болезней [1]. В настоящее время лекарственные препараты, в основном, завозятся из других стран дальнего или ближнего зарубежья и не удовлетворяют спрос населения.

В связи с этим, поиск новых сырьевых источников для производства химических реактивов и лекарственных препаратов на их основе является актуальной проблемой.

Одним из таких путей решения этой проблемы является эффективное использование местного сырья и отходов производства.

Одним из таких перспективных источников сырья является топинамбур – *Helianthus tuberosus* L., клубни которого обладают уникальными целебными свойствами, и успешно используются в народной медицине при лечении различных болезней, в том числе, при сахарном диабете, анемии, отложении солей, упадке сил и десятков других распространенных недугов [2]. И не удивительно, что в последнее время резко увеличилась и площадь посева топинамбура, и целенаправленное использование его как перспективного сырья для получения инулина и его различных производных.

В Узбекистане топинамбур появился более 70 – 80 лет назад, но не все

ещё знакомы с этим удивительным растением; оно выращивается сотнями тонн, в основном, для кормления животных и птиц, но до сих пор не используется для производства лекарственных средств. Поэтому систематическое и комплексное изучение топинамбура, как источника инулина и его производных (ацетат-, нитро-, карбоксиметил) как перспективные лекарственные вещества, на сегодняшний день является актуальной задачей. Данная диссертационная работа направлена на решение этой задачи.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является комплексное исследование инулина, выделенного из порошка клубней топинамбура – гликоинувита и использование его производных для получения ацетатинулина.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать современное состояние исследования топинамбура и обосновать целесообразность его изучения как сырьевого источника для получения инулина и его производных на основании критического анализа литературы и источников Интернета;

- выделить и исследовать инулин;

- изучить химический состав очищенного инулина;

- разработать методы получения сложных эфиров инулина;

Научная новизна.

- проведено систематическое исследование топинамбура, как источника сырья для получения инулина и его производных;

- выделен инулин и получены его производные (ацетатинулин) и исследованы современными физико-химическими методами анализа.

Практическая значимость работы.

На основе комплексного исследования топинамбура получены инулин и его производные (ацетатинулин), содержащие ацетатные группы. Инулин и его производные могут быть использованы в качестве лекарственного

препарата для лечения больных диабетом и как пищевые добавки.

Положения, выносимые на защиту:

- получение чистого инулина из порошка клубней топинамбура – гликоинувита.

- ацетилирование инулина с целью получения их производных, содержащих ацетильные группы.

Личный вклад автора состоит в непосредственном анализе химического состава отдельных органов топинамбура, в разработке методов выделения инулина из клубней топинамбура, изучении его свойств, в получении эфиров инулина (ацетат инулины), подготовке докладов и публикаций.

Публикации. Основные результаты изложены в 2 тезисах докладов конференций.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа напечатана на 71 страницах компьютерного набора текста, содержит 4 таблиц, 3 рисунка. Состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части с обсуждением результатов исследований, выводов, списка использованной литературы из 30 наименований и приложений.

ГЛАВА I. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ИНУЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

1.1. Уникальность топинамбура



Топинамбу́р или Подсо́лнечник клубнео́сный (лат. *Heliánthus tuberosus*) — вид многолетних травянистых клубненосных растений рода Подсолнечник семейства Астровые (*Asteraceae*)

Растение известно также под названием «земляная груша», «иерусалимский артишок», «бульба».

Название «Топинамбур» происходит от названия бразильских индейцев из племени тупинамба, одновременно с которыми в XVII веке был завезён во Францию (фр. *topinambour*, порт. *topinambur*)

Название «иерусалимский» семантически произошло, вероятно, от искажения итальянского названия «girasole» (подсолнечник, также и название топинамбура), трансформировавшегося позднее в «Иерусалим» (*Jerusalem*) [3].

Корневая система мощная, глубокая. На подземных побегах (столонах) образует съедобные клубни (белые, жёлтые, фиолетовые, красные) по вкусу

похожие на капустную кочерыгу или репу. Клубни в средней полосе России хорошо зимуют в почве.

Стебель прямой крепкий прямостоячий, высотой от 40 см до 4 м, наверху ветвящийся, опушённый короткими волосками.

Листья пильчато-зубчатые черешковые, опушённые: нижние — яйцевидные или сердцевидно-яйцевидные, супротивные; верхние — удлинённо-яйцевидные или ланцетные, очерёдные.

Цветки собраны в корзинки диаметром 2—10 см. Срединные трубчатые цветки жёлтые, обоопольные; краевые бесплодные ложноязычковые цветки золотисто-жёлтые, их от десяти до пятнадцати. Цветение в европейской части России в августе — октябре.

Плод — семянка, в европейской части России созревает в сентябре — октябре.

Топинамбур, земляная груша, иерусалимский артишок, бульба, своё название растение получило от имени племени бразильских индейцев Тупинамбас, с которыми в XVII веке (1605 г.) был завезено во Францию и стало кочевать по всей Европе. В России появилось в 18 веке, но тогда особого распространения не получило. В последние годы топинамбур стал популярным у российских огородников и дачников, благодаря своим питательным, широко изученным целебным свойствам и простоте своего выращивания.

Культивировать топинамбур удивительно легко: он неприхотлив к почвам, свету, влаге, растёт везде вплоть до широт Санкт-Петербурга и даёт отменный урожай независимо от того, каким было лето. Один минус: очень быстро разрастается, вытесняя другие культуры, и если вы решите избавиться от него — сделать это будет непросто. Мельчайшие корешки весной вновь будут «радовать» вас своими всходами. Топинамбур — не только отличный продукт для людей и корм для животных, но и красиво. За свой переменчивый вкус корнеплод топинамбура, напоминающий имбирь, называют хамелеоном: у свежих клубней он напоминает вкус репы или кочерыжки от капусты, близок по вкусу к патиссону или редису, но без горечи. При добавлении к нему сока лимона становится похожим на вкус грибов. При варке не отличить от вкуса картофеля, правда, со сладким привкусом [2].

По своему составу топинамбур схож с картофелем, но по содержанию полезных свойств значительно его превосходит. Калорийность продукта 61 ккал., что меньше, чем в картофеле (80 ккал).

Состав топинамбура:



Как видно из диаграммы в клубнях топинамбура содержатся:

- Углеводы в виде редкого природного растворимого полисахарида инулина (не путать с инсулином) – что причисляет корнеплод к уникальным продуктам. При хранении клубней инулин превращается во фруктозу и глюкозу.
- Белок до 3%.
- Пектин около 9%.
- Минеральные соли.
- Микроэлементы: железа в топинамбуре больше чем в свекле, моркови и картофеле, много кремния, обеспечивающего прочность костей, цинка, калия, магния.
- Азотистые вещества— 2-4 %.
- Витамины В1, В2, С, каротин. [3]

Лечебные свойства топинамбура

Употребление в пищу топинамбура рекомендовано всем людям независимо от состояния здоровья, поскольку корнеплод удивительно полезен.

Химический состав и питательная ценность

По химическому составу клубни топинамбура сродни картофелю. По питательности они превосходят многие овощи и в два раза ценнее кормовой свёклы.

Клубни топинамбура содержат до 3 % белка, минеральные соли, растворимый полисахарид инулин (от 16 до 18 %), фруктозу, микроэлементы, 2—4 % азотистых веществ. Довольно богаты витамином В₁, содержат витамин С, каротин.

Содержание сахаров в клубнях увеличивается в зависимости от сроков сбора за счёт оттока питательных веществ из стеблей и листьев.

Распространение и среда обитания

В диком виде растение встречается в Северной Америке, однако природный ареал установить едва ли возможно, поскольку оно издавна использовалось индейцами как пищевое.

В Европу топинамбур попал в начале XVI века, сначала во Францию; в Англии известен с начала XVII века. Со второй половины XIX века распространился широко как пищевая и фуражная культура. Ныне топинамбур — один из наиболее распространённых сорняков в Европе. В Швейцарии он включён в надзорный лист (нем. *Watch-Liste*) инвазионных растений. Европейской и средиземноморской организацией по защите растений (англ. *European and Mediterranean Plant Protection Organization*) считается потенциально карантинным объектом. Топинамбур натурализовался в Чили, известен как сорное растение в Австралии и Японии. В России топинамбур разводили с начала XIX века, в начале XXI века распространён широко: от северо-запада европейской части России до Сахалина. [4]

В Северной Америке встречается вдоль дорог, на полях, по залежам и на пустырях, в пределах вторичного ареала — по нарушенным антропогенным местообитаниям: пустырям, обочинам дорог, по краю полей. В Европе и Японии отмечена приуроченность зарослей к долинам рек, в том числе малых. Предпочитает богатые почвы и высокую освещённость, но при этом может расти и на бедных кислых почвах и в полутени.

Возделывается как ценное кормовое, техническое и продовольственное растение. Ценность представляют клубни топинамбура, которые идут в пищу людям, на корм скоту.

Стебли и листья хорошо силосуются. Зелёную массу собирают в конце сентября или в первой половине октября силосоуборочным комбайном или косилкой с подборщиком. Когда топинамбур используют два—три года только в качестве зелёной массы, сенажа, силоса или муки, стебли срезают дважды — первый раз при высоте растений 80—100 см на 6—10 см выше нижней пары листьев, из пазух которых снова отрастают стебли, а второй — с конца сентября до середины октября в зависимости от климатических условий. Зелёная масса топинамбура — отличная основа для производства комбикорма.

Использование топинамбура популярно в охотничьих хозяйствах, где он является хорошим кормом для зайцев, лосей, оленей и кабанов. Для кабанов площадь топинамбура должна составлять 1—2 га на 30 зверей. Олени и зайцы используют и небольшие посадки топинамбура. Выращивание топинамбура для дичи в виде кормозащитных полос вдоль дорог, просек, опушек является эффективным биотехническим мероприятием.

Клубни топинамбура (по 4—5 кг в день) увеличивают молочную продуктивность свиноматок, коровы заметно прибавляют удои, причём жирность молока повышается. При кормлении кур повышается яйценоскость, нестись они начинают на две—три недели раньше. Топинамбуром кормят также овец, коз и кроликов. Особенно ценен как корм ранней весной. [4]

Клубни употребляются в сыром, варёном, жареном и тушёном виде, а также готовят салаты, компоты, чай, кофейный и другие напитки. Кроме того, топинамбур можно консервировать и сушить^[14]. Жареный топинамбур на вкус напоминает сладкий жареный картофель. Готовят также топинамбурные чипсы. В отличие от картофеля, выкопанные корневища топинамбура долго не хранятся. Промороженные клубни приобретают сладкий вкус, так как при гидролитическом распаде инулина образуется фруктоза. Из клубней топинамбура промышленно производят порошок топинамбура, клетчатку топинамбура, инулин, (спирт, фруктозу). В США из земляной груши готовят диетический суррогат кофе, аналогичный растворимому цикорию.

Из стеблей можно под прессом получить сладкий сок, годный для патоки.

В пчеловодстве топинамбур используют как позднюю культуру, поддерживающую медосбор.

Растение высаживают в декоративных целях как зелёное ограждение, а также как кулисную культуру (для защиты посевов и посадок от северных ветров).

В России топинамбур впервые появился более 200 лет назад. Его разводили как кормовую, а потом и как пищевую культуру. Его тогда называли «Земляной грушей», или волжской репой, а то и просто репой. В исследовании топинамбура на Руси большой вклад внес В.И.Козловский, который ещё в 1911 году писал о земляной груше: «Это единственное растение из всех разводимых, которое даёт большие урожаи почти без затрат труда, не опасаясь ни мороза, ни засухи, ни дождя, ни плохой почвы..., а что для нас очень важно – не требует почти никакого ухода и не наказывает, как другие растения, за небрежность в летних работах около него или даже за невыкапывание его на зиму. Одним словом, это идеальное, самой судьбой посланное нам растение» [5].

В начале 1930 года, интерес к топинамбуру проявил академик Н.И. Вавилов. Под его руководством проводились исследования по агротехнике, биологии, а также технологической переработке и хранению топинамбура.

В 1929 году была опубликована, предложенная В.С.Лехновичем, классификация топинамбура по признакам клубня, а в 1933 году по инициативе Н.И.Вавилова в Москве состоялась Первая Всесоюзная конференция по топинамбуру. Почти 50 лет – с конца 30-х до середины 80-х годов XX века для топинамбура в России длился период забвения. А в 90-е годы возникла новая волна интереса к нему не только в России, но и в других странах, в частности, в Узбекистане. В Ферганской долине, Джизакской, Сурхандарьинской и Ташкентской областях начали выращивать топинамбур под названием «Ер ноки», в основном, для использования в качестве кормовой культуры [6].

В Казахстан топинамбур был завезен из Китая, поэтому называли его

«Китай картошкасы».

В этом разделе обзора мы решили дать краткую историческую информацию, имеющиеся в настоящее время в литературе.

1.2. Компоненты топинамбура

Как показали многочисленные исследования, клубни топинамбура богаты углеводами, минеральными элементами, витаминами группы В и С, аминокислотами, органическими и жирными кислотами. Из минеральных элементов, которые в избытке содержатся в клубнях топинамбура, в первую очередь надо отметить железо, марганец, калий, кальций и цинк. Топинамбур также активно извлекает из почвы кремний, натрий и медь, участвующие в обменных процессах нашего организма [7]. Если железа в организме недостаточно, то это может привести к анемии, а дефицит марганца, содержащегося в важнейших ферментах человеческого организма, приводит к грубому нарушению структуры клеток и вследствие этого – к негативным изменениям энергетического обмена.

Цинк, который входит в состав более 200 ферментов, имеет решающее значение в регуляции клеточного дыхания, а кремний значительно влияет на формирование соединительной ткани. Медь также чрезвычайно необходима клеткам – при её дефиците повышается уровень холестерина в крови, что может привести к нарушениям обменных процессов в организме [8]. Количественный анализ микро- и макроэлементов в составе топинамбура показал, что содержание кремния в клубнях составляет около 8% в расчете на сухое вещество, кальция – до 5,9 мкг, магния – до 3,4 мкг на 1 кг надземной массы.

По литературным данным [9], одной из важных особенностей топинамбура является сбалансированность его по микро- и макроэлементному составу. Он содержит железо (до 12мг), кремний (до 8мг), цинк (до 500мг), магний (30мг), калий (до 200мг), марганец (до 45мг), фосфор (до 300мг), кальций (до 40мг). Необходимо отметить, что дефицит

этих элементов значительно снижает функциональную активность иммунной, эндокринной, нервной систем организма, ухудшает показатели крови и, следовательно, может привести к патологии в любом органе любой системы.

На другом сайте [10] в результате анализа минеральных элементов в составе топинамбура приведены следующие данные: железо – 0,4мг; калий – 200мг; кальций – 20мг; магний – 12мг; натрий – 3,0мг; сера – 15,0мг; фосфор – 78,0мг и хлор – 47,0мг.

Одним из положительных качеств топинамбура является то, что топинамбур способен к экологической самозащите: клубни топинамбура практически не накапливают в себе нитраты, способные вызывать мутацию клеток и, следовательно, развитие онкологических процессов, и, напротив, за счет своего уникального химического состава превращают нитраты в безопасные соединения и используют их для синтеза необходимых аминокислот. Топинамбур не накапливает тяжелые металлы (даже на участках с искусственно повышенным в 10-15 раз содержанием свинца, кобальта никеля); не накапливает радиоактивные элементы – при искусственном заражении опытных делянок изотопами стронция и цезия выше фонового содержания в 10-20 раз, содержание этих элементов в клубнях увеличилось в 0,1-0,3 раза [11].

Выше приведенные данные свидетельствуют о том, что у топинамбура отсутствуют токсичное и аллергизирующее действия. Доброкачественность продуктов на основе топинамбура практически не зависит от состояния окружающей среды [12].

Интересная особенность топинамбура состоит в том, что в нем нет крахмала, а содержится инулин и другие полисахариды, дающие при гидролизе фруктозу [13].

Полисахарид инулин имеет молекулярную массу порядка 5000-6000 и при гидролизе образует фруктозу. Он представляет собой кристаллический порошок легко растворимый в горячей воде. Инулин в организме человека

расщепляется до фруктозы, которая столь необходима для людей страдающих диабетом. Он стимулирует рост и активность бифидо – и лактобактерий. Он также полезен при лечении ожирений, так как повышает всасывание кальция кишечником, тем самым, снижая риск остеопороза и атеросклеротических изменений, оказывает нормализующее влияние на метаболизм липидов. Обладает способностью снижать содержание в крови сахара, холестерина, липопротеидов, нормализовать жировой и углеводный обмен [14]. Например, в работе [14] указано на снижение на 30-40% количества холестерина в крови при применении Топинамбура. В данном сообщении инулин назван другим термином – рафтилином. Полученный из Топинамбура экстракцией рафтилин представляет собой порошок белого цвета умеренной растворимости, нейтрального вкуса и запаха. Рафтилин пригоден для замены жира. Его присутствие улучшает объем, текстуру и вкус продукта. Его олигомер олигофруктоза (рафтилоза) имеет нейтральный сладкий вкус, высокую растворимость, увлажняющую способность. Её можно использовать в качестве заменителя сахара. Инулин можно отнести к веществам, обладающим, так называемым, пребиотическим эффектом. Пребиотики, являясь балластными неусвояемыми продуктами, оказывают позитивный оздоравливающий эффект на человека, стимулируют рост активности полезных бактерий в кишечнике, что в свою очередь приводит к угнетению патогенной микрофлоры.

Инулин легко растворим в горячей воде, но в холодной трудно (1 часть на 10 тыс. частей воды при 15⁰С), однако при охлаждении горячих растворов он в осадок не выпадает, если только раствор не подвергнут замораживанию. При прибавлении спирта к растворам инулина образуется осадок.

В клубнях топинамбура содержится до 14 – 20% инулина. Инулин применяется как основной компонент для производства фруктозного сахара и многих диетических продуктов. В работе Флуда А.Е. и др. разработана технология получения сгущенного экстракта из клубней топинамбура (с концентрацией сухих веществ свыше 65% и содержанием инулина 35%) и

получены опытные партии пищевого инулина кристаллического состояния, белого с кремовым оттенком цвета. При этом выход инулина составлял до 80% от его содержания из сгущенного экстракта клубней топинамбура, т.е. 5,0% с одной тонны сырья.

Инулин, обладающий многогранными лечебно-профилактическими свойствами, оценивается на мировом рынке в 6-8 долларов за грамм [17].

В работе Самокиша И.И., Зяблицева Н.С. и Компанцев В.А. из Пятигорской государственной фармацевтической академии описали способ получения лечебно-профилактического инулин-пектинового концентрата в порошке для больных сахарным диабетом, включающий извлечение инулина из сока, упаренного на водяной бане или под вакуумом при температуре 70°C, кристаллизацию при температуре 3-4°C в течение 5 суток с последующим отделением фракции инулина.

При этом было установлено, что инулин оказывает благотворное влияние на организм человека в течение всего времени нахождения в нем. Попадая в желудочно-кишечный тракт, инулин расщепляется соляной кислотой и ферментами на молекулы фруктозы и фруктозные цепочки, которые проникают в кровеносное русло. Оставшаяся нерасщепленная часть инулина быстро выводится, связав собой большое количество ненужных организму токсических веществ, таких как тяжелые металлы, радионуклиды, холестерин, жирные кислоты, различные химические соединения, попавшие в организм с пищей или образовавшиеся в процессе жизнедеятельности болезнетворных микробов, живущих в кишечнике.

Наряду с этим, инулин значительно стимулирует сократительную способность кишечной стенки, что заметно ускоряет очищение организма от шлаков. В крови антитоксическую, очищающую функцию выполняют осколки фруктозных цепочек, всосавшиеся в кишечнике. Следует отметить, что природная фруктоза, из которой состоит инулин, является уникальным сахаром, который способен участвовать в тех же обменных процессах, что и глюкоза и полноценно замещать ее в ситуациях, когда глюкоза клетками не

усваивается. Именно поэтому диетическая и лечебная ценность инулина очень велика [15].

В работе [16], была использована реакция окисления йодной кислотой для анализа и определения строения инулина, т.к. реакция в известных условиях протекает без побочных действий. Определение количества муравьиной кислоты, выделяющейся при окислении полисахаридов йодной кислотой, использовано для аналитических целей. Следует отметить, что в свое время в ряде работ йодная кислота применялась для изучения строения многих полисахаридов: крахмала, гликогена, ксилана, а также инулина [17]. Этот метод основывается на том, что молекулы данных полисахаридов представляю собой цепочки различной длины, состоящие из пентозных или гексозных остатков. При окислении только конечные глюкозные остатки способны выделять 1 моль муравьиной кислоты. Поэтому можно рассчитать, сколько остатков глюкозы в цепочке приходится на каждую молекулу полученной муравьиной кислоты, т.е. на каждую конечную группу.

Эксперименты по окислению йодной кислотой образцов инулина, полученных из клубней георгина, топинамбура и корней кок-сагыза, проводились с целью установления относительной величины молекул этих образцов по количеству гексозных остатков, приходящихся на 1 моль муравьиной кислоты. Полученные данные послужили материалом для характеристики нерастворимой в холодной воде части фруктозанов, находящихся в растительных соках [17].

Окисление инулина из георгина показало присутствие 42 остатков гексозы на 1 моль муравьиной кислоты. В результате окисления инулина из топинамбура и кок-сагыза найдено 29 и 36,6 гексозных остатков на 1 моль HCOOH соответственно. Методом хроматографического анализа на бумаге в препаратах инулина не было обнаружено редуцирующих сахаров. Все три образцы инулина, полученные из выше указанных источников, были дополнительно семикратно переосаждены путем растворения в горячей воде и вымораживанием. Переосажденные таким образом образцы снова

подвергались окислению йодной кислотой. В инулине из георгина было найдено 42 остатка $C_6H_{12}O_6$ на 1 моль $HCOOH$, т.е. инулин из топинамбура и кок-сагыза содержит соответственно 41 и 42 остатка $C_6H_{10}O_5$ на 1 моль муравьиной кислоты.

Установлено, что независимо от происхождения, инулин содержит в среднем 41-42 гексозных остатков. Инулин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь фруктозанов, идентичных по строению, но с различной длиной цепочек.

С целью количественного определения сахаров в соке инулина методом хроматографического анализа на бумаге проводилось извлечение разделенных сахаров из хроматограмм с последующим макроопределением сахаров. Так, извлечение отдельных углеводов из соответствующих участков хроматограммы, полученных в растворителе n -бутанол – пиридин – вода (3:2:1), производилось путем экстракции водой. Количественное определение углеводов в экстрактах было выполнено фотоколориметрическим микрометодом. В исследуемом соке клубней топинамбура было найдено 4% сахарозы, 8% трисахарида кетозы и 9,5% тетрасахарида, считая по весу общее количество углеводов, нанесенных на хроматограмму [18].

По литературным данным известно, что топинамбур накапливает многие витамины, среди которых преобладают витамины С, В₁, В₂. Поэтому в народной медицине отвары и сок из клубней топинамбура широко применяются для заживления мокнущих ран и язв. Он применяется также для поддержания необходимого уровня аскорбиновой кислоты в организме [19].

1.3. Анализ химического состава надземной части топинамбура

Наряду с клубнями топинамбура, его зеленая надземная масса также обладает большой ценностью как источник биоактивных веществ, а также целлюлозы, её эфиров и др. ценных веществ.

В зависимости от условий произрастания высота стебля топинамбура (толстые и сочные) достигает от 1 до 5 м и кустистость его колеблется от 1 до

5 стеблей. Цвет стебля зеленый, но у некоторых сортов может иметь фиолетовый оттенок. Количество ветвей на главном стебле различно – в среднем от 14 до 30.

Листья у топинамбура многочисленные, более мелкие, форма листа яйцевидная, края зазубренные, верхушка листа заострена.

Соцветие топинамбура – многоцветковая корзинка с яркими желтыми цветками; диаметр колеблется от 7 до 11 см, цветок обладает приятным запахом.

Плоды топинамбура – мелкие маслянистые семена.

Надземную часть топинамбура можно скашивать по мере надобности, несколько раз за лето [20].

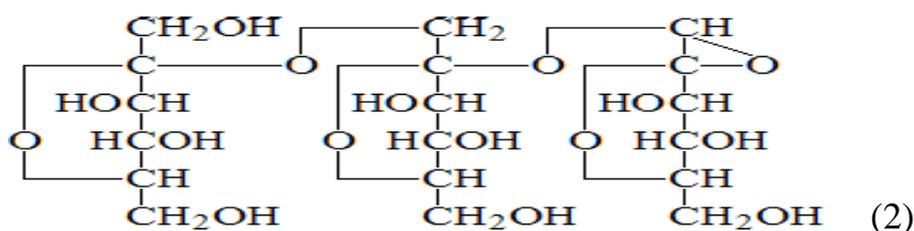
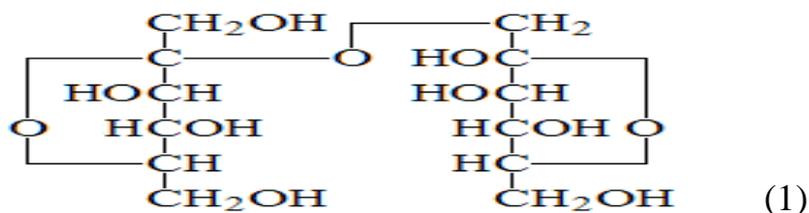
Проведенные исследования показали, что в сухом веществе стеблей с листьями топинамбура находятся более 4% от массы аминокислот – триптофана и лейцина. В листьях топинамбура имеются ди- и трикарбоновые кислоты, а также полиоксикислоты, которые являются кислотами первичного окисления сахаров. Среди ди- и трикарбоновых кислот в ростках и листьях топинамбура содержатся яблочная и фумаровая кислоты, а также в значительно меньших количествах – лимонная и янтарная кислоты [20].

Применив метод дробной экстракции спиртом различной концентрации, Стрепков С.М., выделил из нижней части стебля топинамбура два фруктозана – редуцирующий дифруктозан и трифруктозан [21].

Дифруктозан выделен экстракцией горячим 90⁰ – ным спиртом в присутствии углекислого бария; трифруктозан выделен спиртом при температуре 80⁰. Определение сопутствующих сахаров и очистка препаратов произведены хроматографически на колонке с активированным углем под давлением; дифруктозан элюировался из колонки водой, трифруктозан – 5% - ным спиртом.

Ацетилирование фруктозанов проводилось уксусным ангидридом в присутствии сухого пиридина. Метилловые эфиры фруктозанов получены метилированием диметилсульфатом и йодистым метилом в присутствии

окиси серебра. Очистка эфиров проводилась переосаждением петролейным эфиром из бензолового раствора ацетатов и хлороформного раствора – метиловых эфиров. Подробно приведены характеристики дифруктозана (1) и трифруктозана (2), строение которых представлено следующими формулами:



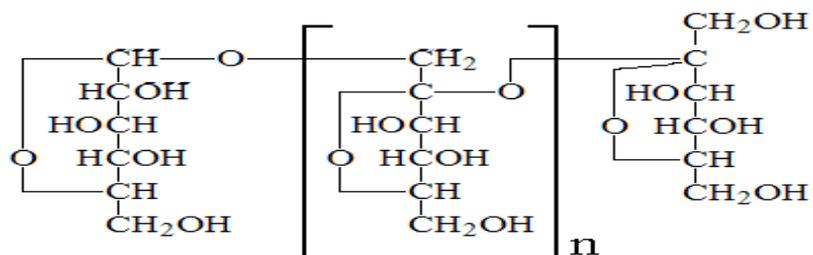
Этим же автором [21] методом дробной экстракции спиртом различной концентрации из осенних стеблей топинамбура были выделены четыре глюкофруктозана. Очистка выделенных веществ производилась многократным переосаждением спиртом из сиропообразного водного раствора. Чистота образца контролировалась при помощи хроматографии на бумаге.

Были получены производные фруктозана, в частности, ацетил и метил производные [21]. Ацетилирование фруктозанов проводилось смешиванием с уксусным ангидридом в присутствии сухого пиридина.

Связь между фруктозными остатками в дифруктозане осуществляется посредством 1→2 связи. Наличие псевдокарбонильной группы в молекуле дифруктозана обуславливает его редуцирующую способность.

Изучение состава и строения глюкофруктозанов показало, что они образуют полимерно-гомологический ряд, каждый представитель которого содержит один остаток глюкозы на несколько остатков фруктозы, т.е. чем выше молекулярная масса глюкофруктозана, тем меньше содержится

ГЛЮКОЗЫ:



где n равно 2, 4, 6 и 10.

Работа Емелиной Т.Н. со сотрудниками [20], посвящена получению углеводсодержащих субстратов из вегетативной части топинамбура [20]. Авторы впервые показали сбраживаемость углеводсодержащих субстратов дрожжами. Они установили, что выход этанола из топинамбура на 23% выше, чем из субстратов древесного происхождения. Как показали результаты их исследования, химический состав субстрата характеризуется содержанием следующих моносахаридов:

галактоза – 15,92%

фруктоза – 49,96%

глюкоза – 34,12%

В работе [21] были изучены влияние температуры и продолжительности гидролиза стеблей топинамбура на выход и состав гидролизата. Исследован состав углеводов гидролизата и показана возможность и эффективность сбраживания субстратов из вегетативной части топинамбура дрожжами рода *Schizosaccharomyces*.

В работе [22] были исследованы вегетативные части топинамбура с целью оптимизации процесса получения экстрактов. Изучен качественный и количественный состав экстрактов методами бумажной и газожидкостной хроматографии. При это было установлено, что водный экстракт состоит на 48,2% из фруктозы и маннозы. Были найдены оптимальные условия экстрагирования сахаров водой из вегетативной части топинамбура (продолжительность экстракции – 90 мин., температура – 100⁰С, гидромодуль – 1:5). Проведено осветление экстракта, полученного в

оптимальных условиях, с использованием цеолита. Определено, что наибольший эффект осветления достигается при использовании цеолита с размером части 0,25 мм. Осветленный экстракт упаривали до сиропа, который соответствовал условиям ТУ 9185-001-02067907-94.

В работе Рязановой Т.В. и др было установлено, что горячей водой из вегетативной части топинамбура экстрагируется от 20 до 43% экстрактивных веществ в зависимости от фазы роста. Более чем на 50% эти вещества представлены моно- и олигосахаридами. В летний период (июнь, июль) их доля в водном экстракте максимальна и составляет 65 – 68% от суммы экстрагируемых веществ, а в осенние месяцы – минимальна, их доля составляет 50-54%. Это связано с тем, что моно- и олигосахариды в этот период расходуются на образование полисахаридов, доля которых постепенно увеличивается с июня по октябрь с 33 до 52%, соответственно.

Эти же авторы качественный и количественный состав веществ сахарной природы исследовали методами бумажной и газожидкостной хроматографии. Для бумажной хроматографии использовалась бумага марки FN – 12 и система растворителей н – бутанол – уксусная кислота – вода (4:0,5:1). В качестве проявителя использовали кислый анилинфталат, который дает окрашенное соединение с моносахаридами. Проводили нисходящую хроматографию, в качестве свидетелей использовали стандартные растворы моносахаридов – глюкозы, фруктозы, галактозы и арабинозы. При сравнении Rf исследуемых проб со стандартами сахаров оказалось, что в спиртовом и водном экстрактах всех образцов содержится только два сахара: глюкоза и фруктоза. Было проведено хроматографирование легко- и трудногидролизуемых (ЛГП и ТГП, соответственно) полисахаридов вегетативной части топинамбура. В гидролизате ЛГП обнаружены глюкоза, фруктоза, арабиноза и ксилоза. Гидролизат ТГП содержал только один сахар – глюкозу.

Исследование состава сахаров в гидролизатах и экстрактах, полученных из надземной части топинамбура, исследовали методом

газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром – 5» (хроматографическая колонка из стали, длина – 3 м, диаметр – 3 мм, заполненная хромосорбом 120/140 меш, с нанесенной неподвижной жидкой фазой – полиметилфенилсилоновой жидкостью – ПМФМ - 6). Температура колонки – 70⁰С, газonosитель – гелий, расход – 60 мл/мин., температура испарения – 250⁰С.

В связи с нелетучестью сахаров перед хроматографическим анализом проведен синтез триметилсилильных (ТМС) производных сахаров. Результаты исследований представлены в таблице 1.3.1. Как видно из таблицы, водный экстракт представлен тремя сахарами, основная доля приходится на фруктозу и маннозу (48,2%), причем большая часть представлена фруктозой. Остальное количество (35,4%) приходится на глюкозу и 16,3% – галактозу.

Таблица 1.3.1.

Моносахаридный состав сахаров стеблей топинамбура

Наименование сахара	Содержание, % от РВ*		
	водный экстракт	Легкогидролизуемые полисахариды	Трудногидролизуемые полисахариды
Глюкоза	35,2	4,0	75,3
Фруктоза + манноза	48,4	85,0	24,7
Галактоза	16,3	1,0	–
Ксилоза	–	1,2	–
Арабиноза	–	8,8	–

*редуцирующие вещества

Легкогидролизуемые полисахариды, кроме вышеназванных, содержат ксилозу и арабинозу. На 85% легкогидролизуемые полисахариды представлены фруктозой и маннозой, остальные сахара имеются в

незначительных количествах.

Трудногидролизуемые полисахариды представлены, в основном, глюкозой (75,3%), а также содержится 24,4% смеси фруктозы и маннозы, причем основная доля падает на маннозу.

При нахождении оптимального режима ведения процесса выделения углеводов из топинамбура установлено, что на выход экстрактивных веществ наибольшее влияние оказывают температура процесса и гидромодуль. Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении выхода редуцирующих веществ. С увеличением времени экстракции и гидромодуля качественные показатели инулина ухудшаются.

Экстракты, полученные в оптимальных условиях, были упарены до сиропов с содержанием сухих веществ не менее 50%. Установлено, что физико-химические показатели глюкозо-фруктозного сиропа соответствуют требованиям технических условий [23].

Однако существенным недостатком этих сиропов является их мутность. Известно, что в экстрактах и сиропах опалесценцию придают вещества, относящиеся к пектиновым. Вегетативная часть топинамбура содержит до 8,0% пектиновых веществ [24], которые способны коагулировать в водных растворах, образуя дисперсные частицы по мере соединения их в более крупные агрегаты, которые под влиянием силы тяжести осаждаются.

Применение отстаивания для осветления и отделения экстракта от осадка улучшает условия дальнейшего фильтрования и резко снижает затраты, связанные с работой этого узла. В связи с тем, что экстракты даже после удаления осадка, образующегося при охлаждении, обладают опалесценцией, была введена дополнительная стадия очистки.

Известно, что для облагораживания сахаросодержащих растворов можно применять пористые тела, в частности, цеолиты. В работе [25] использовали неволокнистый цеолит, который обладает микропористой структурой, диаметр входных окон $0,3 \approx 0,6$ нм. Цеолит предварительно

подвергали промывке и прокаливанию. С целью изучения влияния фракционного состава цеолита на облагораживание растворов в экспериментах авторы использовали цеолиты фракций от 0,25 до 1,00 мм. Исследования в динамическом режиме проводили при следующих условиях: колонки имели диаметр 60 мм, объем фильтратов – 100 мл. В процессе исследования изменялся гидромодуль.

Исходными растворами служили: экстракт с содержанием сухих веществ 83,5% с оптической плотностью (D) равной 0,9 и сироп с концентрацией редуцирующих веществ 0,24% и оптической плотностью 0,219 при длине волны (λ) 590 нм. Результаты исследований представлены в таблице 1.3.2.

Таблица 1.3.2.

Влияние условий обработки на характеристику экстрактов

Условия обработки		Характеристика экстракта	
Размер зерен цеолита, мм	Жидкостной модуль	Растворимые вещества, %	Оптическая плотность, D
1,00	1:1	4,0/3,9*	0,98/0,36
0,25	1:1	4,0/3,7	0,98/0,24
0,25	1:3	4,0/3,8	0,98/0,23

* в числителе указаны данные, относящиеся к характеристике экстракта до обработки цеолитом, в знаменателе – после обработки цеолитом.

В ходе эксперимента наблюдалось незначительное снижение концентрации редуцирующих веществ за счет различного фракционного состава, соответственно различной поглощающей способности цеолита. Разница в выходе редуцирующих веществ – меньше 1%, а оптическая плотность с уменьшением значения фракции цеолита уменьшается с 0,98 до 0,22, следовательно, увеличивается осветленность экстракта.

Для производства очень важно знать продолжительность работы сорбента до его регенерации. В работе была установлена зависимость содержания редуцирующих веществ и pH раствора от кратности

прохождения исследуемого сахаросодержащего раствора через колонку.

Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах, то есть после прохождения раствора (рН 6,5– 7,0) через колонку с цеолитом в фильтрате рН понижается до 5,5–6,0. Концентрация редуцирующих веществ также уменьшается с 0,656 до 0,450%. После промывки водой (рН=5,4) среда в колонке становится нейтральной, а концентрация редуцирующих веществ уменьшается до 0,38% за счет фильтрационного эффекта.

В ходе исследований установлено, что наибольший эффект осветления достигается при использовании цеолита фракции 0,25 мм и при модуле 3.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения осветленных сахаросодержащих растворов из вегетативной части топинамбура путем экстракции его горячей водой с последующим осветлением растворов на колонке с цеолитом.

По данным Интернета и научно-популярных книг [26], в народной медицине применяются настои из листьев, стеблей и цветков топинамбура. Настой топинамбура применяется для профилактики и лечения многих серьезных заболеваний: при повышенном давлении, для снятия рези и кишечных коликов. Его применение эффективно при повышенной кислотности, изжоге, нарушении функции желудка и кишечника, кроме того, настой обладает противовоспалительными действиями.

Таким образом, топинамбур, благодаря исключительному биохимическому составу и большой надземной биомассе, становится одной из самых популярных сырьевых культур для различных назначений.

При этом чаще всего используется топинамбур для получения биологически активных добавок (БАД) к пище, т.к. они являются важным средством для профилактики и восстановительной коррекции функционального состояния человека [26]. В настоящее время в России освоено промышленное производство таблетированных форм концентрата топинамбура под названием «Долголет», который рекомендуется для профилактики заболеваний и реабилитации человека [26].

Его применяют для лечения больных сахарным диабетом, при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, при нарушении пищевого обмена (атеросклероз, ожирение), для повышения иммунозащитных сил организма. В работе [27] также приведен общий и минеральный состав, а также содержание витаминов, органических кислот (яблочная, янтарная, лимонная, фумаровая) и аминокислот в таблетках «Долголет» и показана широкая область его применения. «Долголет» также рекомендует принимать при заболеваниях мочеполовой системы, острой и хронической почечной недостаточности, диетотерапии, а также при повышенной физической и психоэмоциональной нагрузке, синдроме хронической усталости, пониженной резистентности и ослабленном иммунитете. В Интернете также дано подробное сообщение о БАД, принимаемом к пище, «Инулин-лиавир», производимый ООО «Русский инулин». «Инулин – лиавир» был получен из растительного сырья. Этот продукт не содержит никаких примесей и практически на 100% состоит из чистого инулина, что очень важно при приеме его больными, страдающими возможными формами аллергии. Попадая в желудок, инулин растворяется в теплом желудочном соке, образуя гель. Организм человека не содержит энзимы, способные расщеплять инулин, поэтому вещество в неизменном виде достигает толстого кишечника.

Действие инулина при прохождении через тонкий кишечник было изучено шведскими учёными [18]. Было проведено исследование влияния инулина на абсорбцию и экскрецию холестерина, желчных кислот, азота, минералов и на энергетический обмен.

В работах [28] было установлено устранение запоров при приеме инулина, а также уменьшения роста опухоли.

Инулин обладает обволакивающим действием, защищая слизистую оболочку желудка и частично кишечника от механического раздражения пищей. Очень важно отметить то, что инулин способен предотвратить появление или уменьшить действие токсических веществ при попадании в желудок.

Инулин также проявляет гипохолестеринемический эффект [28]. Было выявлено положительное влияние «Инулина – лиавира» на течение сахарного диабета второго типа. Отмечены снижение сахара в крови и нормализация показателей жирового обмена.

«Инулин – лиавир» оказывал также достоверное гепатопротекторное действие у больных вирусным гепатитом и может быть использован с наибольшей эффективностью в комплексной терапии с затяжным течением заболевания [29].

Также было показано, что инулин имеет высокую эффективность при отравлении тяжелыми металлами. Было установлено образование комплексов инулина с различными металлами. Были исследованы реакции взаимодействия растворов солей некоторых S – элементов, например, кальция, бария, стронция с суспензиями инулина. При этом варьировались концентрации растворов солей, продолжительность контакта реагентов и температура реакции. Выделенные и очищенные продукты взаимодействия инулина с ионами S – элементов были изучены различными методами анализа (ИК-спектроскопии, ДТА, адсорбции и.т.д), которые подтвердили образование комплексов инулина с ионами, из которых особое значение имеет комплексообразование со стронцием. Определены оптимальные условия связывания стронция инулином, а также относительная устойчивость комплексов с различными ионами.

Другой препарат на основе топинамбура получил название «Витаинулин–Ф», состав которого характеризуется содержанием высокомолекулярного инулина, клетчатки, пектинов, кремния, калия, магния, набора микро- и макроэлементов, органических кислот и витаминов В₁, В₂, В₆ и С. Этот препарат снижает уровень сахара и холестерина в крови, обладает выраженным нормализующим действием на углеводный и жировой обмен, повышает активность иммунной системы, может использоваться для профилактики сахарного диабета, при ожирении, атеросклерозе, хронических гастритах, гастроэнтеритах, колитах, энтероколитах. Он также рекомендован

для приёма в восстановительный период после перенесенных острых и хронических инфекционных заболеваний.

Таким образом, целебное действие концентрата топинамбура обусловлено высоким содержанием резервных растительных полисахаридов (инулина, пектиновых веществ), витаминов и минеральных элементов, особенно, калия, кремния, фосфора, железа и цинка.

Использование инулина в пищу снижает концентрацию глюкозы, холестерина, триглицеридов и липопротеидов в крови, нормализуя углеводный и жировой обмен. Продукты на основе топинамбура обладают антиканцерогенной активностью, обусловленную антиоксидантными, противовоспалительными и иммуномодулирующими свойствами физиологически активных компонентов.

Выявлены антистрессорные, иммуностимулирующие, антинаркотические свойства продукта. Этот концентрат является высокоэффективным фитоадаптогеном, повышающим работоспособность и жизненный тонус организма. За счет высокого содержания калия и кремния, находящихся в продукте в биогенном виде, проявляется его антиаритмическое действие.

Необходимо отметить то, что под влиянием продуктов топинамбура понижается вязкость крови за счет уменьшения концентрации в плазме фибриногена, улучшаются текучесть крови и эластичность сосудистой стенки, пластические свойства эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов. Клетки крови становятся более гибкими, легче изменяют свою форму в зависимости от диаметра сосуда, по которому они должны проходить. Все эти изменения благотворно отражаются на основных показателях микроциркуляции: повышается скорость кровотока, облегчается доставка питательных веществ и кислорода к тканям организма и освобождение их от продуктов жизнедеятельности клеток, мешающих нормальному функционированию всех органов.

Ещё один интересный момент, что при большинстве заболеваний сердечно-сосудистой системы обнаруживается повышенная свертываемость

крови и способность ее к тромбообразованию. Так, тромбы легко возникают на атеросклеротических бляшках в области инфаркта миокарда, при варикозном расширении вен. Такие тяжелейшие осложнения сосудистой патологии как инсульт, тромбоэмболия (занос с током крови оторвавшихся тромбов) легочной артерии и многих других органов возникают именно по причине нарушений реологических свойств и повышенной свертываемости крови. В этом аспекте пищевые инулиновые концентраты также представляются весьма полезными.

Следует отметить, что уникальный химический состав концентрата топинамбура оказывает благотворное влияние абсолютно на все звенья и механизмы развития болезней системы пищеварения, что нашло свое подтверждение в результатах ряда независимых друг от друга исследований, проведенных в разные годы и в различных клиниках и институтах.

В последнее время в диссертационной работе Кадырова О.Ш. [30] был подробно изучен метод получения глюкоинувита на основе порошков клубней топинамбура. Автор изучил концентрат инулина, содержащий кроме инулина, до 80% различных сопутствующих веществ. Однако выделение чистого инулина ранее не проводилась.

Как видно из литературного обзора, продукты на основе инулина весьма полезны при лечении различных заболеваний. Однако, анализ литературных источников показывает, что отсутствуют или имеются частичные данные по получению и изучению чистого инулина и его производных. Поэтому целью настоящей диссертационной работы было получение чистого инулина, его производных, а также изучение их свойств.

Заключение

Вышеприведенные данные свидетельствуют, что топинамбур является важным и перспективным видом сырья Узбекистана. Запасы этой культуры в республике достаточно велики, и с каждым годом его плантации расширяются. Он издавна применяется как в народной медицине, а также в качестве корма для животных и птиц.

В последнее время на основе топинамбура производятся и широко применяются разнообразные биологически активные добавки. Их ценность и популярность среди населения неоспоримы.

Топинамбур, несмотря на широкое распространение и применение, в химическом отношении изучен недостаточно. В клубнях топинамбура обнаружено не менее 18% инулина, а в надземной части - не менее 4%.

Кроме того, установлено наличие углеводов – 77,65%, органических кислот – 4,37%, жиров – 0,45%, белков – 2,25%, витаминов – 1,46%, дубильных веществ – 1,67%, общей золы – 4,35%.

Анализ мировой литературы, касающейся топинамбура, свидетельствует о том, что имеющиеся сведения касаются, в основном, исследования и использования плодов Топинамбура. Практически нет данных об исследовании и использовании простых и сложных эфиров инулина, полученного из клубней топинамбура и т.д.

Вышеизложенный материал дает основание сделать вывод о том, что, несмотря на разностороннее использование, топинамбур изучен недостаточно полно. Следовательно, возникает необходимость всестороннего, систематического изучения самого инулина и его производных, в частности, ацетат инулина. Систематическое исследование свойств производных инулина позволит расширить область их применения.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные вещества и объекты исследования

Объектом исследования служила подземная часть топинамбура (клубни), которая выращивается в различных регионах республики (Ташкентская область, Республика Каракалпакстан, Джизакская область и др). В последнее время выращивается новый сорт топинамбура «Файз-барака», созданный сотрудниками Ташкентского государственного аграрного университета.

Техника приготовления микрообразцов и их анализ проводились по методике, описанной в книге Долговой А.А. и Лодыгиной Е.Я. В этом направлении также было выполнено большое исследование в работах Кадырова О.Ш и Аминова С.Н [25].

2.1.1 Порошок клубней топинамбура (гликоинувит)

Название «гликоинувит» взято из слогов следующих слов: «глико»-сахар, «ину»-инулин, а также «вит»-витамины.

Гликоинувит: Порошок от белого до темно-кремного цвета с темными вкраплениями, проходящий через сито с диаметром отверстий 0,1 мм. Запах специфический. Вкус, как у сырья, сладкий, рН 0,1% – ого водного раствора гликоинувита, который определяли потенциометрически, был равен 7-7,5.

Насыпную массу определяли по методике, приведенной в книге “Настойки, экстракты, эликсиры и их стандартизация” под редакцией проф. В.П.Багировой. Результаты показали что, насыпная масса порошка находится в пределах 0,428-0,486 г/см³

2.1.2. Очищенный инулин на основе гликоинувита

Инулин, $(C_6H_{10}O_5)_n$ — органическое вещество из группы полисахаридов, полимер D-фруктозы — полифруктозан, который может быть получен в виде аморфного порошка и в виде кристаллов, легко растворимый в горячей

воде и трудно в холодной. Молекулярная масса 5000—6000. Имеет сладкий вкус. При гидролизе под действием кислот и фермента инулазы образует D-фруктозу и небольшое количество глюкозы. Инулин, как и промежуточные продукты его ферментативного расщепления — инулиды, не обладает восстанавливающими свойствами. Молекулярная цепочка инулина состоит из 30 – 45 остатков фруктозы в фуранозной форме.

Инулин – вещество, которое в организме человека расщепляется до фруктозы, столь необходимой для людей страдающих диабетом. Он стимулирует рост и активность бифидо – и лактобактерий.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методика определения содержания углеводов топинамбуре

Метод Фрезениуса. Этот способ, предложенный Шорлем и был применен Фрезениусом для определения инвертного сахара в вине, является быстрым и достаточно точным при определении сахаров (Ф.В.Церевитинов). Приведенный способ основывается на реакции де - Гаена, состоящей в том, что при прибавлении к соли двухвалентной меди избытка йодистого калия выделяется на каждый атом меди по одному атому свободного йода:



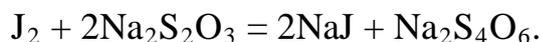
количество которого может быть определено титрованием гипосульфитом.

Необходимые растворы:

1. 0.1 н раствор гипосульфита натрия получается растворением 24,8г чистого кристаллического тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Титр раствора устанавливают по раствору двуххромовокислого калия (4,9036 г дважды перекристаллизованного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воде) следующим образом: в колбу емкостью 250 см³ с притертой стеклянной пробкой вводят 15 см³ 10%-ного раствора КJ, 5 см³ HCl (уд. вес. 1,12), 100 см³ воды и при тщательном помешивании добавляют 20 см³ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; оставляют стоять при повторном взбалтывании в течение 15 минут, а затем титруют

раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования (когда жидкость делается едва желтоватой) раствор крахмала как индикатор, и титруют точно до исчезновения голубого окрашивания:



2. Раствор Фелинга. а) раствор медного купороса и б) щелочной раствор сегнетовой соли.

Фелинговую жидкость готовят по Мейслию так:

Раствор а: 34,634 г химически чистого кристаллогидрата сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в воде в мерной колбе на 500 см^3 и доводят объем раствора до метки.

Раствор б: 173 г сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий — $\text{COOK-CHON-CHON-COONa}$) растворяют в 300 см^3 воды и фильтруют. В мерную колбу емкостью 500 см^3 приливают раствор 50 г натрия гидроксида в 100 см^3 воды, взбалтывают и доводят водой до объема 500 см^3 .

Оба раствора хранятся отдельно. Перед самым употреблением смешивают равные объемы растворов *а* и *б* и получают Фелинговую жидкость.

Установка титра фелинговой жидкости производится так: 10 см^3 раствора CuSO_4 и 10 см^3 щелочного раствора сегнетовой соли и 20 см^3 воды помещают в коническую колбу (емкостью 250 см^3), ставят колбу на проволочную сетку, прикрытую асбестовым картоном с вырезанным кругом (6,5 см в диаметре) и быстро нагревают до кипения. Когда жидкость закипит, уменьшают пламя и кипятят точно 2 минуты, после чего жидкость быстро охлаждают проточной водой. Далее прибавляют 20 см^3 10%-ного KJ и 15 см^3 H_2SO_4 (уд. вес 1,11) и тотчас титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу реакции раствор крахмала. Затем титруют до перехода грязносиней окраски в чистый кремово-желтый тон, сохраняющийся в течение нескольких минут.

По Шорлю 10 см^3 раствора CuSO_4 (69,27 г в 1 л) требуют $27,74 \text{ см}^3$ 0,1н

раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3. 10%-ный раствор йодистого калия, не содержащего свободного йода.

4. Крахмальный раствор готовят растворением 0,5 г крахмала в 100 см³ кипящей воды с последующим кипячением в течение 1 минуты. Или его можно приготовить обычным способом: 5 г крахмала, взмученного в небольшом количестве воды, вносят в 1 л кипящей в фарфоровой чашке воды, кипятят 1—2 минуты до получения почти прозрачного раствора, охлаждают, дают постоять в течение ночи, после чего фильтруют. Для долгого хранения раствор крахмала, налитый в небольшие склянки, стерилизуют на кипящей водяной бане.

5. Раствор серной кислоты (уд. вес 1,11, 14,2%).

6. Приготовление раствора. В случае анализа целых плодов на содержание сахара, полученную мезгу, тщательно перемешивают и затем быстро, чтобы не произошло отстаивания сока, отбирают ложкой пробу для взвешивания в бюкс и отвешивают ее в определенном количестве (например, для плодов, содержащих около 10% сахара, навеска берется в 50 г; при большем содержании сахара навеска уменьшается). Взятая проба мезги переносится без потери через воронку в мерную колбу (например, для вышеуказанной навески — емкостью в 500 см³). Приставшие частицы мезги смывают водой, в колбу помещают кусочек лакмусовой бумаги и жидкость осторожно нейтрализуют раствором соды до посинения лакмусовой бумаги. Затем нагревают на водяной бане до 80° при взбалтывании в течение 25 минут. После охлаждения, прибавляют свинцовый уксус (при вышеуказанной навески достаточно 15 см³), хорошо взбалтывают, доводят водой до метки и фильтруют через сухой фильтр.

В случае анализа плодового сока, отмеривают пипеткой 50 см³ сока, помещают его в мерную колбу (500 см³), нейтрализуют содой, прибавляют 15 см³ свинцового уксуса, взбалтывают, доводят водой до метки и фильтруют.

Избыток уксусносвинцовой соли из фильтрата удаляют Na_2SO_4 . Например, в вышеуказанном случае, 100 см³ фильтрата пипеткой переносят в мерную колбу емкостью в 150 см³, прибавляют 15—20 см³ насыщенного

раствора Na_2SO_4 , взбалтывают, доводят водой до метки и фильтруют. Фильтрат не должен содержать свинца, что проверяется при помощи Na_2SO_4 .

Этот фильтрат назовём фильтратом А и он будет служить для определения инвертного сахара.

Определение сахара ведется следующим образом:

10 cm^3 фильтрата А помещают в коническую колбу емкостью 250 cm^3 , прибавляют 10 cm^3 воды и смесь из 10 cm^3 раствора медного купороса и 10 cm^3 щелочного раствора сегнетовой соли, нагревают и кипятят, как при установке титра фелинговой жидкости. После охлаждения прибавляют 20 cm^3 10%-ного КJ и 15 cm^3 H_2SO_4 (уд. вес 1,11) и сразу же титруют выделившийся йод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, как было указано.

Вычисление: было израсходовано:

а - раствор гипосульфита (при установке титра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) на 20 cm^3 раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, cm^3

б - раствор гипосульфита при установке титра на 20 cm^3 раствора Фелинга, cm^3

с - раствора гипосульфита при титровании 10 cm^3 испытуемого раствора, cm^3

$$V = \frac{20(b-c)}{a} \text{cm}^3 \quad \text{см}^3, \text{ где:}$$

V – объём 0,1 н. раствора иода, cm^3 , соответствует редуцирующему сахару в 10 cm^3 испытуемого раствора.

По прилагаемой таблице находим содержание инвертного сахара в 1 л взятого раствора (Приложение №).

2.2.2. Методика количественного определения инулина

Количество инулина определяли по растворимости в воде, в спирте этиловом и по оптической плотности.

Полисахарид инулин с молекулярной массой 5000-6000 хорошо растворяется в горячей воде и не растворяется в этиловом спирте. Фруктоза и низкомолекулярные фруктозиды растворяются и в воде, и в этиловом спирте. По разнице фруктозидов и фруктозанов вычисляли количество инулина.

Содержание инулина в пересчете на фруктозу и абсолютно – сухое сырье в процентах (X_2) вычисляли по формуле:

$$X_2 = X - X_1,$$

где: X – сумма фруктозидов и фруктозанов, X_1 – количество фруктозидов.

Определение суммы фруктозидов и фруктозанов:

Около 1 г (точная навеска) сырья помещали в коническую колбу вместимостью 200 мл, прибавляли 60 мл воды и нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 45 мин. Теплое извлечение фильтровали через вату в мерную колбу вместимостью 200 мл так, чтобы частицы сырья не попадали на фильтр. Колбу ополаскивали 10 мл воды и фильтровали в ту же мерную колбу. Экстракцию повторяли ещё два раза (первый раз нагревали 45 мин. с 30 мл воды, второй - 15 мин. с 30 мл воды). Оба извлечения фильтровали в ту же мерную колбу и промывали остаток на фильтре, используя каждый раз по 10 мл воды. Отжимали вату с сырьем.

К полученной смеси извлечений прибавляли 2 мл 10% раствора ацетата свинца основного, перемешивали и оставляли на 10 мин. Затем прибавляли 2 мл 5% раствора натрия фосфата, перемешивали и оставляли на 5 мин. Объем раствора в колбе доводили водой до метки, перемешивали. Фильтровали извлечение через бумажный складчатый фильтр, первые 10-15 мл фильтрата отбрасывали, 2 мл фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили водой объем раствора до метки и перемешивали (раствор А).

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 5 мл 0,1 % спиртового раствора резорцина (точно). Затем в колбу добавляли 5 мл раствора А (анализируемый раствор). Доводили объем раствора до метки 30 % раствором хлористоводородной кислоты, перемешивали. Содержимое колбы переливали в пробирку и нагревали на водяной бане при температуре 80⁰С в течение 20 мин, охлаждали до комнатной температуры.

Измеряли оптическую плотность испытуемого раствора на

спектрофотометре при длине волны $482_{\pm 2}$ нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения.

Приготовление раствора сравнения. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 5 мл 0,1 % спиртового раствора резорцина (точно). Затем в колбу прибавляли 5 мл воды, доводили объем раствора до метки 30 % раствором хлористоводородной кислоты, перемешивали. Содержимое колбы переливали в пробирку и нагревали на водяной бане при температуре 80°C в течение 20 мин, охлаждали до комнатной температуры.

Содержание суммы фруктозидов и фруктозанов в пересчете на фруктозу и абсолютно сухое сырье в процентах (X) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{D \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{95 \cdot 1 \cdot 2 \cdot m \cdot (100 - W)}; \quad (1)$$

где D — оптическая плотность анализируемого раствора; 95 - удельный показатель поглощения продукта реакции взаимодействия фруктозы с резорцином в кислой среде; m — масса сырья в граммах; W — потеря в массе при высушивании сырья в процентах.

Определение количества фруктозидов:

Около 1г (точная навеска) сырья помещали в коническую колбу вместимостью 200 мл, прибавляли 60 мл 95% спирта и нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 45 мин. Горячее извлечение фильтровали через слой ваты в мерную колбу вместимостью 200 мл так, чтобы частицы сырья не попадали на фильтр. Колбу ополаскивали 10 мл 95% спирта и фильтровали в ту же мерную колбу. Экстракцию повторяли ещё два раза, (первый раз нагревали в течение 45 мин. с 30 мл 95% спирта, второй раз - 15 мин. с 30 мл 95% спирта). Переносили сырьё на фильтр, ополаскивали колбу, затем промывали остаток на фильтре, используя каждый раз по 10 мл 95 % спирта. Отжимали вату с сырьем.

К полученному извлечению прибавляли 1 мл 10% раствора свинца ацетата основного, перемешивали и оставляли на 10 мин. Затем прибавляли 2

мл 5% раствора натрия фосфата, перемешивали и оставляли на 5 мин. Доводили объем раствора в колбе водой до метки, перемешивали. Фильтровали извлечение через бумажный складчатый фильтр, отбрасывая первые 10-15 мл фильтрата. 10 мл фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили водой объем раствора до метки и перемешивали (раствор А).

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 5 мл 0,1 % спиртового раствора резорцина (точно). Затем в колбу добавляли 5 мл раствора А (анализируемый раствор). Доводили объем раствора до метки 30 % раствором хлористоводородной кислоты, перемешивали. Содержимое колбы переливали в пробирку и нагревали на водяной бане при температуре 80⁰С в течение 20 мин, охлаждали до комнатной температуры.

Измеряли оптическую плотность испытуемого раствора на спектрофотометре при длине волны 482_±2 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения.

Приготовление раствора сравнения. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 5 мл 0,1 % спиртового раствора резорцина (точно). Затем в колбу прибавляли 5 мл воды, доводили объем раствора до метки 30 % раствором хлористоводородной кислоты, перемешивали. Содержимое колбы переливали в пробирку и нагревали на водяной бане при температуре 80⁰С в течение 20 мин., охлаждали до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряли на спектрофотометре при длине волны 482_±2 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения.

Содержание фруктозидов в пересчете на фруктозу и абсолютно сухое сырье в процентах (X₁) вычисляли по формуле:

$$X_1 = \frac{D \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{95 \cdot 1 \cdot 10 \cdot m \cdot (100 - W)}; \quad (2)$$

2.2.5. Методика снятия ИК - спектров инулина

ИК - спектры регистрировали на спектрометре Specord M80 в таблетках с KBr в области поглощения $400-4000 \text{ см}^{-1}$

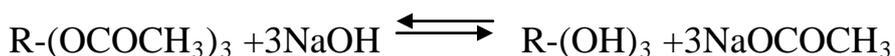
Подготовка образцов для регистрации ИК - спектров.

Клубни топинамбура (5г) измельчали на соковыжималке. Сок и небольшую часть измельченной массы высушивали при $75 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Остальную массу разделяли на две части и в сыром виде экстрагировали водой: одну часть в течение суток – при комнатной температуре, вторую – трижды кипящей водой. К массе приливали кипящую воду и охлаждали в течение 1 часа при комнатной температуре. Экстракты и отжатую от них твердую массу высушивали при $75 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Сухие образцы измельчали на шаровой вибрмельнице и запрессовывали в химически чистый KBr.

2.2.7. Методика определения количества связанной уксусной кислоты в ацетатинулине

0,5 г тщательно измельченного в тонкий порошок безводного ацетатинулина смачивается 2 мл спирта, ацетатинулин при этом набухает. Затем добавляют 10 мл 1 М раствора едкого натра и оставляют при периодическом легком встряхивании на 75 мин. Смесь разбавляют 100 мл дистиллированной водой и оттитровывают избыток щелочи сначала 0,5 М, а затем 0,1М серной кислотой в присутствии индикатора - фенолфталеина.

Реакция омыления ацетатинулина протекает по уравнению:



Определив количество едкого натра, пошедшее на омыление взятой навески, пересчитывают его на количество уксусной кислоты (или ацетила), связанной с инулином. Последнюю рассчитывают в процентах от взятой навески ацетатинулина [28].

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИНУЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКА КЛУБНЕЙ ТОПИНАМБУРА

3.1. Получение инулина из гликоинувита

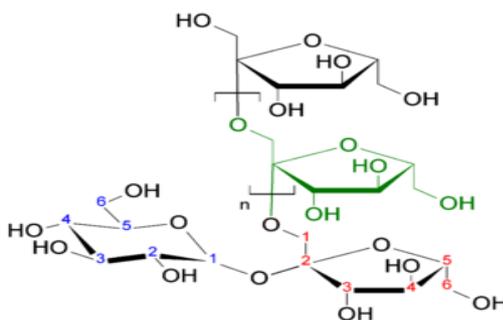
Гликоинувит представляет собой очищенные от кожуры клубни топинамбура.

При получении гликоинувита клубни топинамбура очищали от кожуры ножом или специальным аппаратом. Очищенное сырье подвергали резке и сушили при температуре 55-65⁰С в токе горячего воздуха или под вакуумом при давлении 1-5 мм ртутного столба. Гликоинувит представляет собой порошок белого цвета с кремовым оттенком, проходящий через сито с диаметром отверстий 0,1 мм; имеет землянистый запах и сладковатый слизистый вкус.

Инулин получали из гликоинувита путем растворения последнего в горячей воде с последующим осаждением из водного раствора добавлением ацетона в соотношении 1:1. Например, к 100,0 г гликоинувита добавляли 500,0 г очищенной воды, нагревали до 100⁰С, после растворения содержимое отфильтровывали через бумажно-складчатый фильтр в горячем виде, фильтрат охлаждали (осадок не образуется), затем добавляли по порциям 100 мл ацетона. По мере добавления ацетона (в течение 15-20 мин.) начинает выпадать белый объёмистый осадок, который досаждали охлаждением раствора до 5 – 10⁰С в течение 4 часов. Затем осадок отделяли фильтрованием, промывали ацетоном, высушивали, измельчали и пропускали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм. Получали инулин с выходом 14%, свойства которого изучали физико-химическими методами .

Полученный легкосыпучий порошок имеет влажность 7,76% которую определяли при температуре 105⁰С на влагомере фирмы «Sartorius Ab COTTINGEN», Германия, температуру плавления 230,7 – 235,8⁰С (прибор

фирмы «BUCHI» Switzerland, BUCHI Melting point B-540, 0⁰C – 540⁰C). В отличие от крахмала инулин не окрашивается раствором йода, не восстанавливает Фелинговую жидкость. Под действием резорцина и соляной кислоты окрашивается в красный цвет (реакция Селиванова). Ниже представлена формула инулина, приведенная из литературных данных и его ИК-спектр



Формула инулина.

В ИК - спектре инулина (рис. 3.1.1.) имеются полосы поглощения 3429,26 см⁻¹ – для –ОН групп включенных в водородную связь; 2924,72 см⁻¹ – для внутрикомплексных групп; 2854,56 см⁻¹ – для СН₂ – ОН групп; 1133,17 см⁻¹, характерные для (С – О – С) связи; а также 1032,4 см⁻¹ – для первичных –ОН групп.

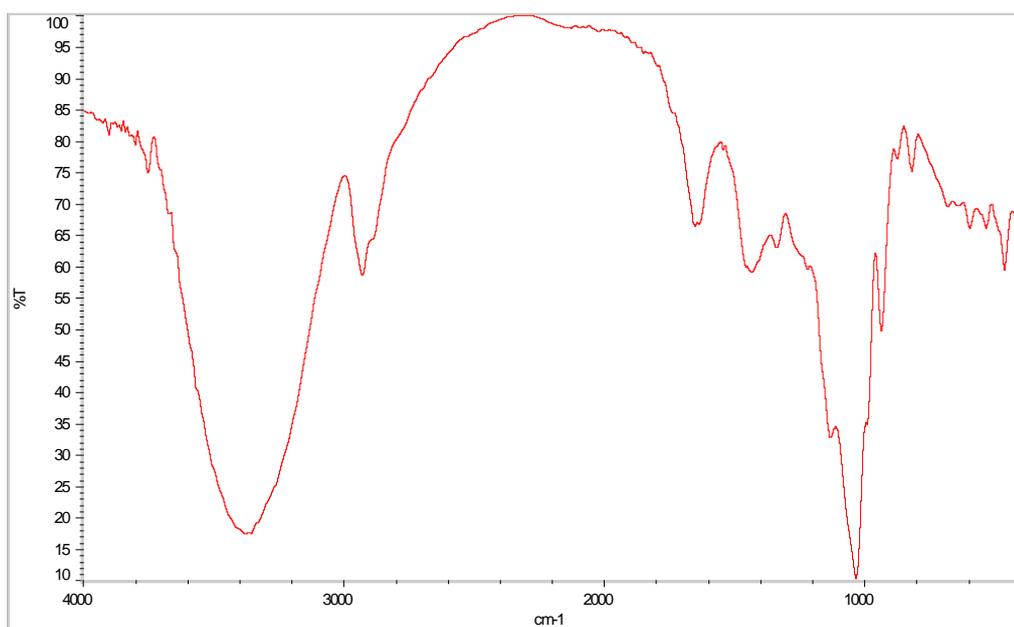


Рис. 3.1.1. ИК – спектр инулина.

3.2. Полный кислотный гидролиз инулина

Главная особенность топинамбура состоит в том, что в нем нет крахмала, а содержится инулин и другие полисахариды, дающие при гидролизе фруктозу [27].

В связи с этим в дальнейшем было интересно изучение полного моносахаридного состава инулина, полученного из клубней топинамбура.

Инулин – фруктозосодержащий полисахарид с молекулярной массой 5000-6000, представляющий собой кристаллический порошок, легко растворимый в горячей воде, в организме человека расщепляется до фруктозы, столь необходимой для людей страдающих диабетом.

Для исследования состава инулина методом хроматографии был проведен его кислотный гидролиз.

Кислотный гидролиз инулина осуществили следующим образом: 0,1 г инулина растворили в 25 мл воде в колбе с обратным холодильником при кипячении. В полученный раствор добавили 4 мл 1 н раствора серной кислоты и кипятили в течение два часа. Затем гидролизат обрабатывали карбонатом бария до нейтральной реакции, отфильтровали, обрабатывали катионитом КУ – 2(H⁺), упарили и хроматографировали на бумаге FILTRAK FN – 18, в системе н – бутанол – пиридин – вода (6:4:3). Проявитель для глюкозы - кислый анилинфталат, для фруктозы - мочевины (5%) (рис. 3.2.1.).

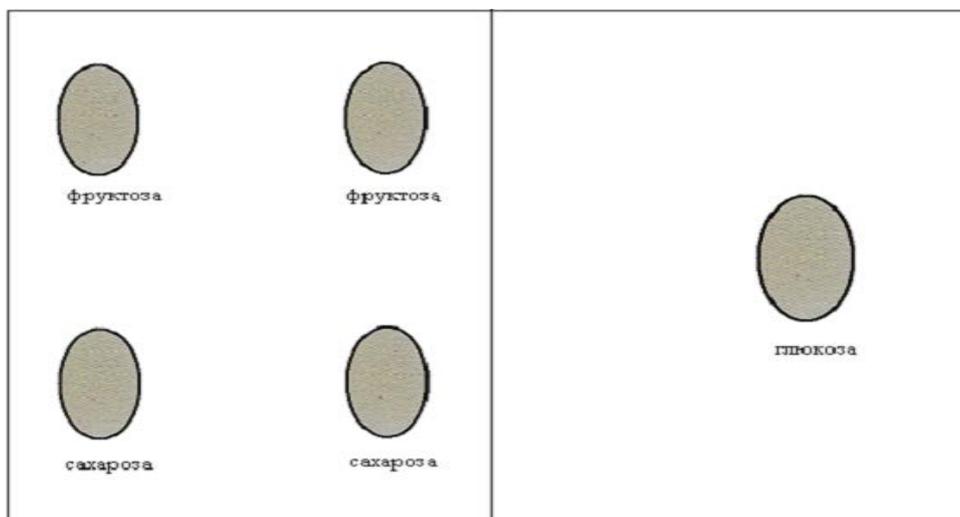


Рис.3.2.1.Хромотаграфия гидролизата инулина.

Количество сахаров определили по методу Бертрана - Кольтгофа, оно составляет: фруктоза – 97% и глюкоза – 3%:

3.3. Исследование клубней топинамбура методом инфракрасной спектроскопии*

Основная цель данного исследования заключалась в идентификации инулина с помощью ИК-спектроскопии полученного нами из клубней топинамбура, прирастающего в Узбекистане, на фоне спектра клеточных стенок.

Методом инфракрасной спектроскопии (ИК) исследовали компоненты клубней топинамбура: инулин, экстракты из клубней, клеточные стенки после экстракции инулина. При обсуждении результатов рассматривали только наиболее информативную область («отпечатки пальцев») спектра $700 - 1900 \text{ см}^{-1}$.

Область $400 - 700 \text{ см}^{-1}$ представлена группой сильно перекрывающихся слабых полос на фоне поглощения сорбционной воды и не несет для изучаемых веществ существенной информации. В области выше 1900 см^{-1} расположены характеристические полосы валентных колебаний $\nu_{(\text{OH})}$ ($2600 - 3000 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{(\text{OH})}$ (широкая и сложная полоса $3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$). Эти частоты не специфичны и не являются индивидуальной характеристикой изучаемых веществ, так как они наблюдаются в спектрах всех органических соединений, содержащих эти группы.

На рис. 3.3.1. приведены спектры инулина (спектр 1.1), муки клубней (1.2) и остатка массы после экстракции инулина горячей (1.3) и холодной водой (1.4). Наибольшее различие спектра инулина от спектров клеточных стенок клубня наблюдаются в области $800 - 1200 \text{ см}^{-1}$, где расположены сложные полосы, включающие $-\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{O}-$ колебания углеводных колец. Эта область характерна для каждого полисахарида и может служить

индивидуальным спектральным признаком.

Как видно из рис.

3.3.1 в спектре 1 инулина наблюдаются полосы 1.1.– 820 см^{-1} , 1.2. – 875 см^{-1} , 1.3. – 940 см^{-1} , 1.4. – 990 см^{-1} и 1.5. – 1135 см^{-1} , отсутствующие в спектрах 3 и 4. Все эти полосы в той или иной мере проявляются в спектре 2 муки. Из группы полос 1.1. – 1.5. следует отметить полосу $940\pm 2 \text{ см}^{-1}$ средней интенсивности, по которой удобно оценивать содержание инулина в клубнях топинамбура. Поэтому по этой полосе судили о присутствии инулина при исследовании различных частей клубней топинамбура. Исходя из спектров на рис. 3.3.2., можно сделать следующие выводы: в свободном состоянии инулин содержится в соке клубней (спектр 2), остаточные его количества - в выжимках (спектр 3), в водный экстракт переходят остатки не отжатого инулина (спектр 4), мякоть после водной экстракции практически не содержит инулина (спектр 5).

Дальнейшему исследованию подвергали остаток клубня (клеточные стенки – КС) после всех экстракций (рис.3.3.3.). Так как свойства КС в значительной степени зависят от состояния карбоксильных и гидроксильных групп карбоксиполисахаридов, то методом ИК-спектроскопии исследовали состояние этих групп в КС.

Составы клеточных стенок различных корнеплодов близки и состоят из целлюлозы, карбоксиполисахаридов, в том числе пектиновых веществ, полипептидов и незначительных количеств лигнина. На основании этого в спектре клубня топинамбура, после экстракции из него инулина нами исследованы полосы поглощения света, относящиеся к соединениям, входящим в состав клеточных стенок. После химической обработки клубня в спектре (рис. 3.3.3. спектр 1) исследовали изменения шести сложных, представляющих собой суперпозицию частот с существенным вкладом в РПЭ (распределение потенциальной энергии) колебаний функциональных групп (табл. 3.3.1), от состояния которых в значительной степени зависят свойства полисахаридов.

Исследуемый исходный образец КС клубней топинамбура подвергали последовательной химической обработке. При действии водного раствора CaCl_2 спектр 1 не изменился, не уменьшается интенсивность полосы 4. Из этого следует, что КС не содержат свободных карбоксильных групп, а только сложноэфирные и ацетильные. При действии HCl в 70% этаноле ($\text{pH} = 2$) (спектр 2) резко снижается интенсивность полос 2 и 3, а интенсивность полосы 4 по сравнению с полосой 2 возрастает. При действии HCl в карбоксильных группах ион металла замещается на водород. Таким образом, в КС все карбоксильные группы находятся в виде солей. Также при действии водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит резкое изменение спектра: исчезает полоса 4 и сильно уменьшается интенсивность полосы 5. Из этого следует, что произошел гидролиз сложноэфирных и ацетильных групп, а все карбоксильные водороды заменились на Ca^{2+} . При этом выросла интенсивность полос 2 и 3 за счет вклада образовавшихся $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. При последующем действии HCl в 70% этаноле ($\text{pH} = 2$) эти полосы исчезают и вновь появляется полоса 4, интенсивность полосы 5 несколько увеличивается, но не до исходного состояния. Из этого следует, что $-\text{COOCH}_3$ и $-\text{OSCOCH}_3$ группы исчезли, а в поглощение полосы 5 вносит вклад только группа $-\text{COOH}$ (см. табл. 3.3.1).

При действии кислоты (спектры 2 и 4) полоса 4 смещается в высокочастотную область (1665 cm^{-1}) за счет исчезновения низкочастотного компонента $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$. При этом более четко проявляется и полоса 6. Эти две полосы в соответствии с принадлежат полипептидной группировке (табл.3.3.1). В спектрах 1 – 4 группа полос остается неизменной. Следовательно, полисахаридный каркас КС при данной химической обработке остается неизменным.

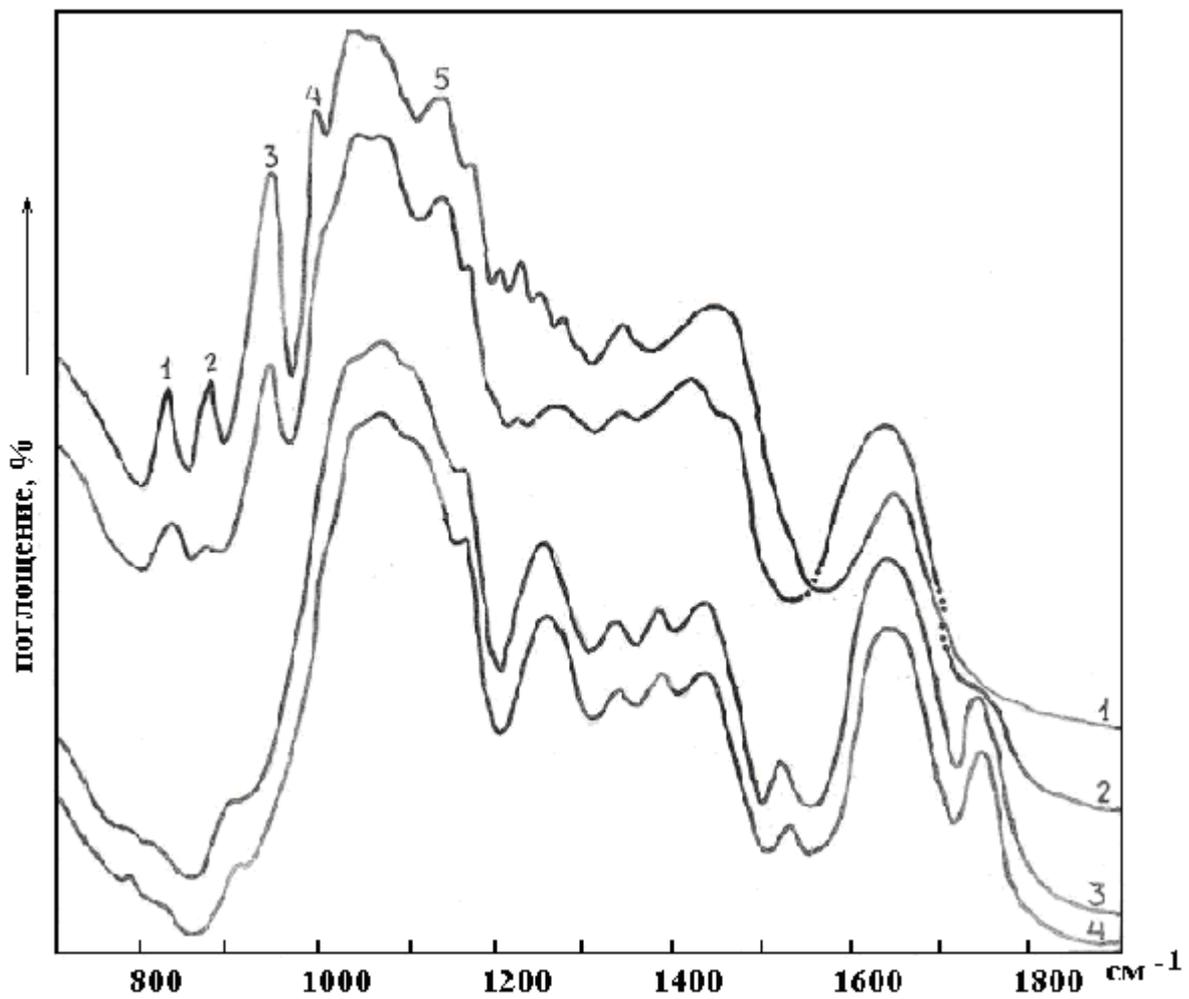


Рис.3.3.1. Инфракрасные спектры:
1- инулин, 2 - мука клубня, 3 – ост. масса после
экстракции холодной водой. 4 - ост. масса после
экстракции горячей водой.

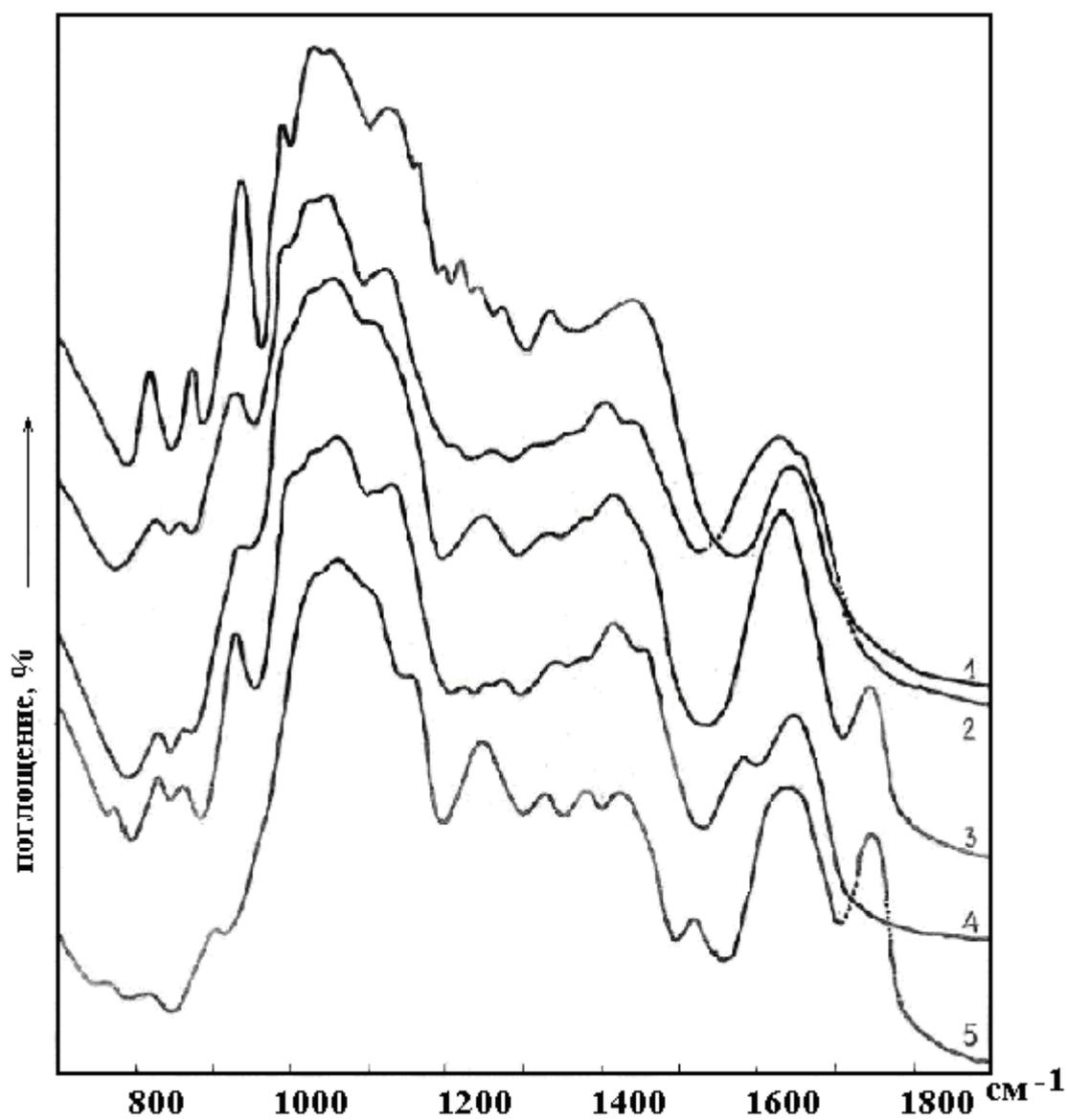


Рис.3.3.2. Инфракрасные спектры:
1 – инулин, 2 – сок, 3 – мякоть, отжатая от сока,
4 – экстракт холодной водой,
5 – мякоть после экстракции холодной водой.

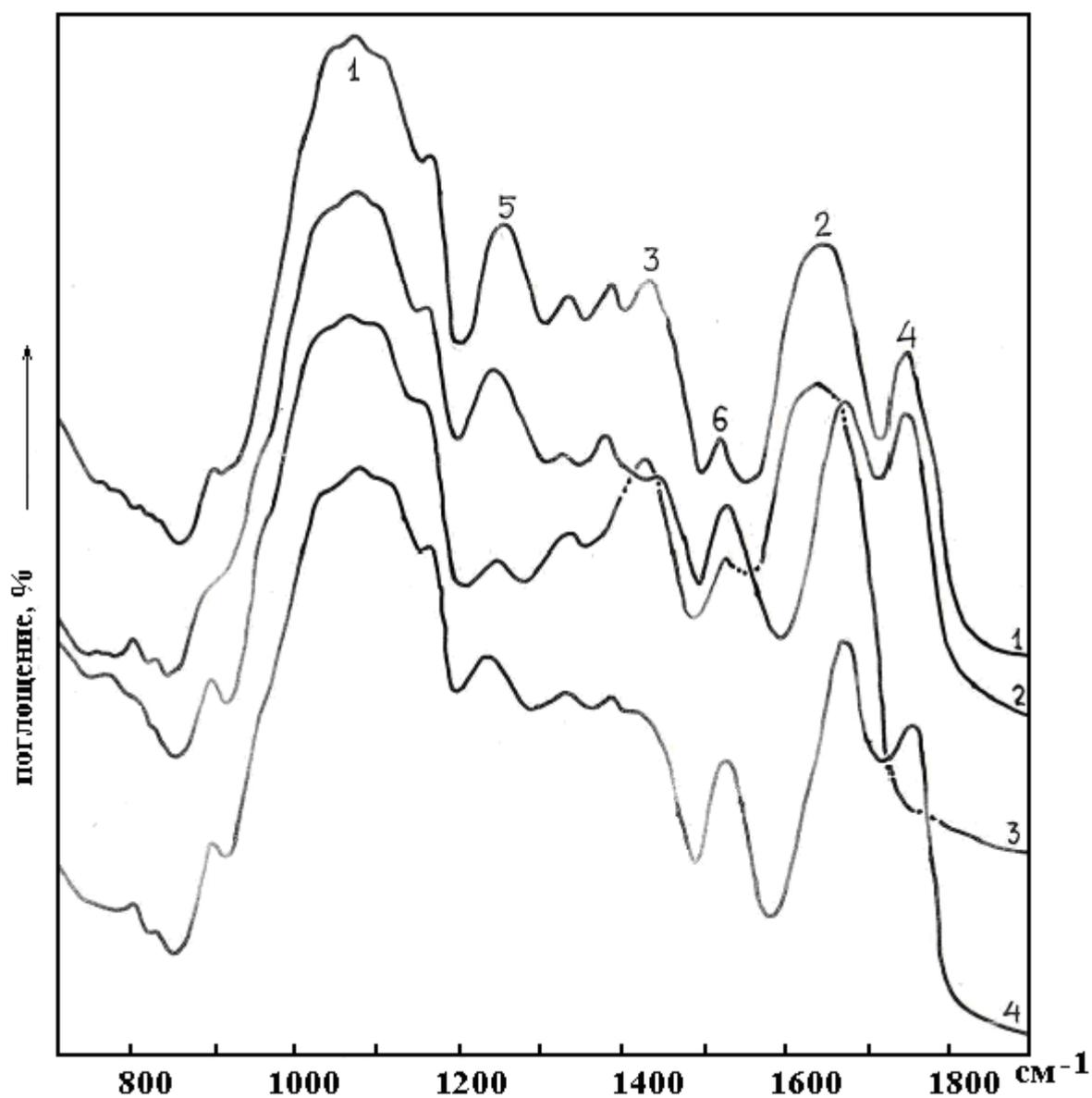


Рис.3.3.3. Инфракрасные спектры:

1 – мякоть после экстракции горячей водой,

2 – после действия HCl,

3 – после действия Ca(OH)₂,

4 – после действия HCl.

Таблица 3.3.1.

Природа частот в инфракрасном спектре клеточных стенок клубня
топинамбура.

Группа перекрывающихся полос	ν (см^{-1}) в максимуме поглощения	Природа полос поглощения в данной области спектра	Литературный источник
1	1060	СС, СО полисахарида	83-87
2	1640	ν_{as} (COO^-) δ (H_2O) ν (C=O) + ν (CN) + ν (NH) амид I	90 89 92,91
3	1420	ν_{s} (COO^-) ν (COOH); C_6OH , CO , CC=O , CC ν_{as} (CH_3), ν_{s} (CH_3)	90 89
4	1740	ν (C=O) _{Н, Е, А} : Н – карбоксильной, Е – сложноэфирной, А – ацетильной групп.	88,89
5	1250	Сложные колебания – COOH : C_6OH , CO , CC , C=O – COOCH_3 : COC , CO – OCOCH_3 : CC , CO , OCO , CCO	88
6	1520	δ (NH) + ν (CN) амид II	92

где: ν - частота светорассеяния.

ν_{as} – ассиметрических групп.

ν_{s} – симметрических групп.

Данные, представленные в табл. 3.3.1., Соответствовали литературным.

3.5. Изучение кинетики гидролиза инулина из топинамбура в различных условиях

В дальнейшем представлял интерес изучение кинетики гидролиза инулина в различных условиях.

Проводили гидролиз нативного сырья, сырья с инактивированной ферментной системой и сырья с добавлением лимонной кислоты. Отбор проб производили через каждые 10 минут. В отобранных образцах определяли рН-метрический разностный показатель - ΔpH , (таблица 3.5.1.), который прямо пропорционален содержанию фруктозы в инулине.

Таблица 3.5.1.

Зависимость разностного показателя ΔpH от времени при гидролизе инулина эндо- и экзогидролитическими ферментами

Время гидролиза, мин	pH_0	pH_x	ΔpH
0	9,0	8,50	0,50
10	9,0	8,40	0,60
20	9,0	8,30	0,70
30	9,0	8,10	0,90
40	9,0	7,90	1,10

Из приведенных данных видно, что происходит увеличение концентрации фруктозы за счет ферментов (инулаза), содержащихся в топинамбуре, но увеличение это незначительно, очевидно эндо- и экзогидролитические ферменты топинамбура обладают низкой гидролитической активностью.

Изменение концентрации фруктозы при гидролизе приведено на рисунке 3.5.1.

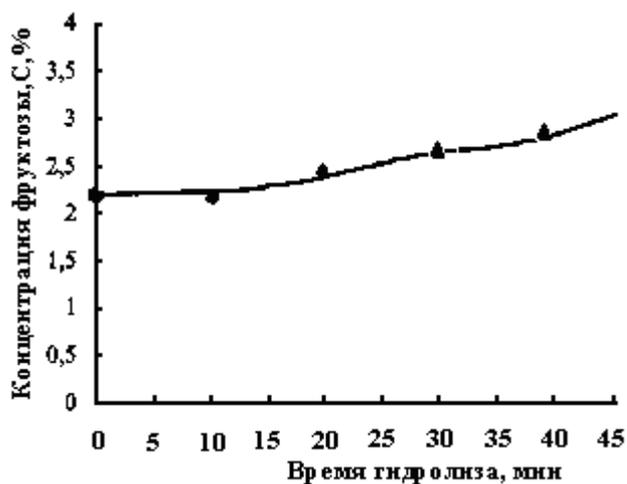


Рис. 3.5.1. Изменение концентрации фруктозы при гидролизе инулина эндо- и экзогидролитическими ферментами

Далее изучали кинетику гидролиза инулина при добавлении лимонной кислоты. Лимонная кислота была добавлена в количестве 0,3 % и определяли количество фруктозы в образцах через каждые 10 минут. По рН-метрическому разностному показателю рН и калибровочной кривой определяли количество фруктозы. Результаты исследований приведены в таблице 3.5.2.

Таблица 3.5.2

Зависимость разностного показателя ΔpH от времени продолжительности кислотного гидролиза инулина

Время гидролиза, мин	pH_0	pH_x	ΔpH
0	9,0	8,50	0,50
10	9,0	8,0	1,0
20	9,0	7,70	1,3
30	9,0	7,30	1,7
40	9,0	7,10	1,9

Изменение концентрации фруктозы при кислотном гидролизе инулина приведено на рисунке 3.5.2.

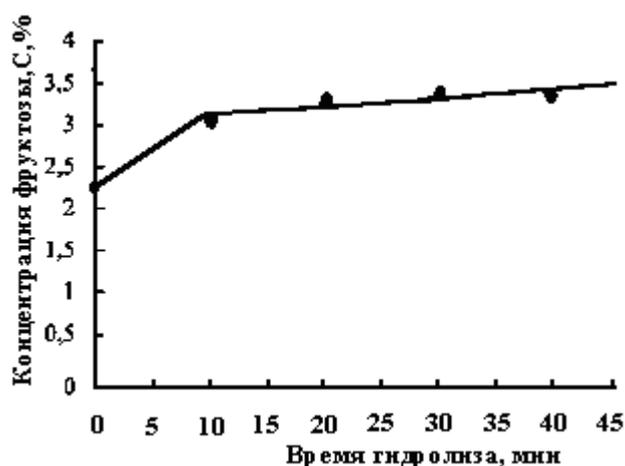


Рис. 3.5.2. Изменение концентрации фруктозы при кислотном гидролизе инулина

С понижением рН среды возрастает скорость гидролиза и содержание фруктозы через один час увеличивается в 1,5 раза: лимонная кислота не только способствует расщеплению инулина до фруктозы, но и придает вкус лимона соку из топинамбура.

Приведенная кривая на рис.3.5.2 иллюстрирует накопление фруктозы при гидролизе инулина под действием лимонной кислоты и нативной ферментной системы. Для инактивации ферментной системы топинамбур подвергли нагреву до температуры 80⁰С, охлаждали, добавляли лимонную кислоту и контролировали в зависимости от времени накопление фруктозы за счет только кислотного гидролиза инулина. Результаты исследований приведены в таблице 3.5.3.

Таблица 3.5.3

Зависимость разностного показателя ΔpH от продолжительности кислотного гидролизе инулина после инактивации ферментов

Время гидролиза, мин	pH ₀	pH _x	ΔpH
0	9,0	8,50	0,50
10	9,0	7,90	1,10
20	9,0	7,70	1,30
30	9,0	7,42	1,58
40	9,0	7,29	1,71

Изменение концентрации фруктозы при кислотном гидролизе инулина после инактивации ферментов показано на рисунке 3.5.3.

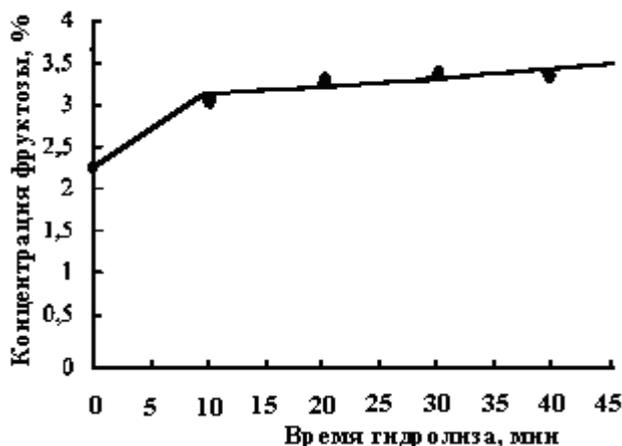


Рис. 3.5.3. Изменение концентрации фруктозы при кислотном гидролизе инулина после инактивации ферментов

Для расчета кинетики скорости химической реакции гидролиза инулина использовалось необратимое уравнение 1-го порядка [29]. Для правильности выбора данного уравнения нами был построен график зависимости функции $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]-x}$ от времени гидролиза инулина и подтверждена линейная зависимость, показывающая необратимость химической реакции, рисунок 3.5.4.

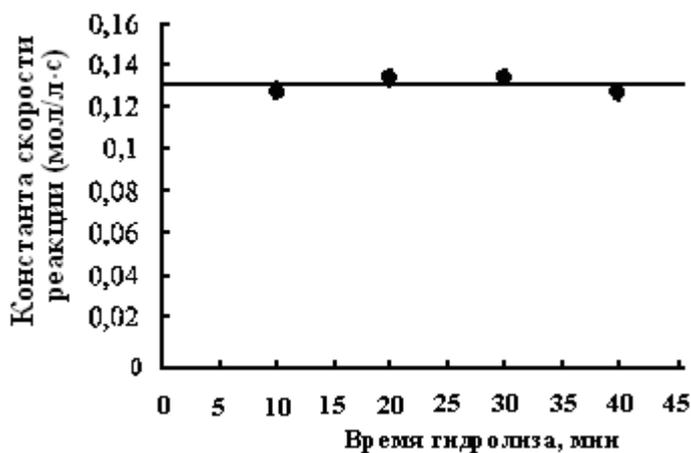
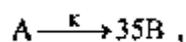


Рис. 3.5.4. Графическая зависимость, показывающая необратимость реакции гидролиза инулина

Таким образом, реакция распада молекулы инулина на 30-35 молекул фруктозы необратима. Формула необратимой реакции:



где А - инулин;

В - фруктоза;

К - Константа равновесия реакции гидролиза.

В соответствии с приведенной формулой, определены концентрация фруктозы, инулина и константы скорости реакции гидролиза инулина при различных видах химических реакций (таблица 3.5.4.).

Таблица 3.5.4

Значения концентрации фруктозы и константы скорости реакции гидролиза инулина при различных реакциях.

Вид реакции	Концентрация фруктозы, %	Константа скорости, с ⁻¹
Кислотный гидролиз	6,5	2,6·10 ⁻³
Ферментативный	3,8	1,46·10 ⁻³
Кислотный гидролиз после инактивации ферментов	4,7	2,1·10 ⁻³

Проведенные исследования позволили установить, что с понижением рН увеличивается содержание фруктозы. На основании этого нами сделан вывод о целесообразности разработки рецептур и технологий продуктов питания функционального назначения на основе топинамбура с добавлением соков или пюре с низкими значениями рН среды.

3.6. Получение сложных эфиров инулина

После получения инулина в дальнейшем было интересно получить его различных производные (простые и сложные эфиры), которые могут обладать новыми специфическими свойствами, не имеющиеся в самом

инулине. Поэтому дальнейшее наше исследование было направлено на получение производных инулина : нитрат, ацетат и карбоксиметилинулина.

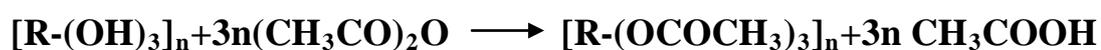
3.7.2. Получение ацетата инулина

В дальнейшем было интересно получить другой сложный эфир инулина – ацетат инулин.

Ацетат инулина (Инулинацетат) – сложный эфир органической кислоты и полисахарида инулин, содержащий несколько – OCOCH_3 радикалов с молекулярной массой 9000 – 11000, представляющий собой сыпучий порошок темно-коричневого цвета. Имеет влажность 3,78%, которую определяли на влагометре – «Sartorius Ab COTTINGEN», Германия, при температуре 105°C , температуру плавления определяли на приборе фирмы «BUCHI» Switzerland, BUCHI Melting point B-540, (0°C – 540°C), $T_{\text{пл.}} = 238,7 - 240,6^{\circ}\text{C}$. Ацетатинулин под действием резорцина и соляной кислоты не окрашивается в красный цвет (реакция Селиванова).

В настоящее время, основным реагентом, используемым для ацетилирования, является уксусный ангидрид, применяемый при ацетилировании целлюлозы.

Ацетилирование инулина проводили уксусным ангидридом в растворе 60%-ной уксусной кислоты. Реакция протекает по следующей схеме:

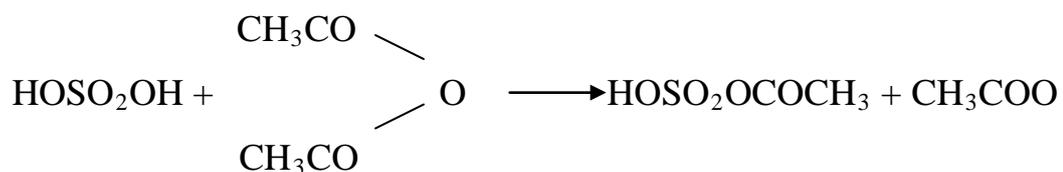


Выделяющаяся при ацетилировании уксусная кислота, является растворителем, образующегося ацетата инулина. В качестве катализатора реакции ацетилирования наиболее широкое применение получили минеральные кислоты, в частности, серная кислота. Роль серной кислоты в процессе ацетилирования существенно отличается от ее роли при нитровании инулина. Как мы отмечали ранее, при нитровании инулина в состав нитрующей смеси вводится значительное количество серной кислоты (до

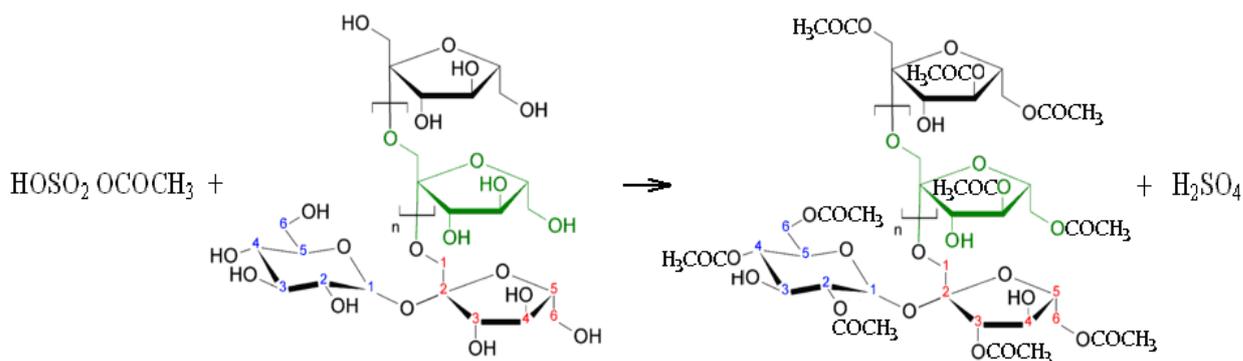
60% от всей нитрующей смеси) и основное назначение ее в смеси – увеличить набухание инулина и уменьшить расход азотной кислоты (при одном и том же модуле ванны). Наличие серной кислоты в нитрующей смеси не влияет заметно на условия нитрования инулина. Нитрование инулина, как указывалось выше, может быть осуществлено с той же скоростью и одной азотной кислотой. Следовательно, серная кислота при процессе нитрования не является катализатором. При ацетилировании инулина в состав смеси вводится небольшое количество серной кислоты 3-12% (от веса инулина), не вызывающее заметного увеличения набухания ацетилируемого объекта. В отличие от нитрования, при ацетилировании инулина присутствие серной кислоты в составе этерифицирующей смеси необходимо.

При ацетилировании инулина серная кислота является активным катализатором, к тому же она вполне доступна. Этим и объясняется ее широкое применение при ацетилировании полисахаридов, в частности, целлюлозы.

Механизм действия серной кислоты в процессе ацетилирования целлюлозы до настоящего времени не выяснен. Имеется предположение, что при ацетилировании уксусным ангидридом инулина в присутствии серной кислоты в качестве промежуточного продукта образуется ацетилсерная кислота:



Эта кислота неустойчива и при взаимодействии с инулином разлагается, образуя ацетат инулин и выделяя серную кислоту:



Выделяющаяся серная кислота снова реагирует с уксусным ангидридом, образуя ацетилсерную кислоту, которая будет реагировать снова с инулином.

Кроме катализатора, на скорость процесса ацетилирования, также большое влияние оказывает влажность инулина. Чем выше влажность инулина, тем больше его набухание и тем быстрее происходит ацетилирование. На рис 3.7.2.1. приведены кривые зависимости скорости процесса ацетилирования от содержания влаги в инулине.

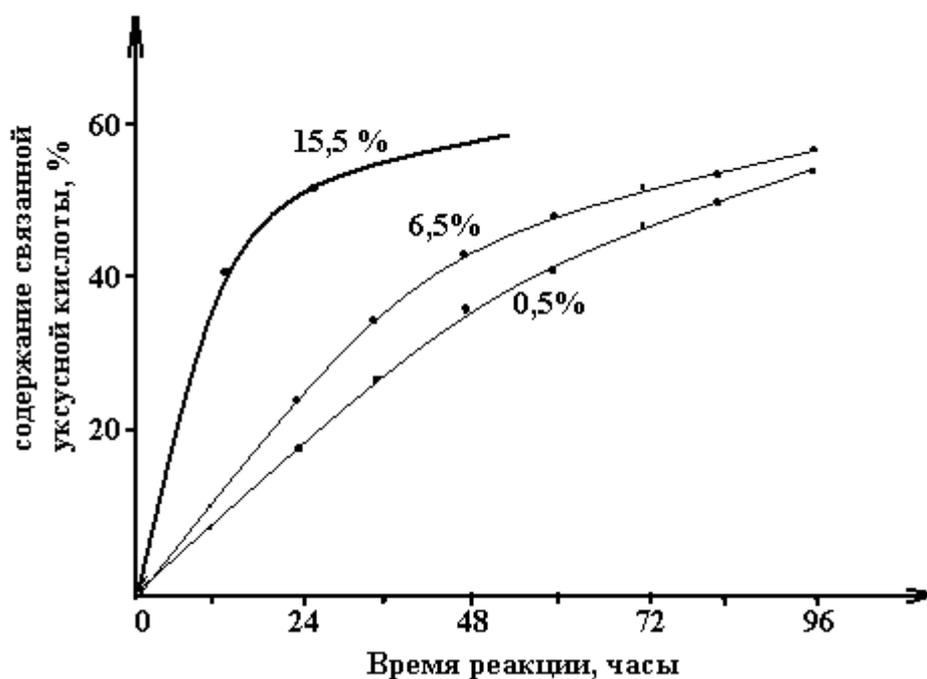


Рис. 3.7.2.1. Влияние влажности инулина на скорость его ацетилирования.

Как видно из рисунка, увеличение влажности инулина приводит к ускорению реакции ацетилирования.

Однако, применение для ацетилирования инулина с повышенной влажностью нецелесообразно, так как при этом значительно увеличивается расход уксусного ангидрида на реакцию с водой, находящейся в инулине.

Более целесообразно осуществлять предварительное набухание инулина в ледяной уксусной кислоте. В результате этой обработки скорость процесса ацетилирования, проводимого в одних и тех же условиях, повышается в несколько раз. Количество уксусной кислоты, применяемой для предварительного набухания инулина, учитывается при последующем добавлении ацетилирующей смеси. Следовательно, удельный расход реагентов при ацетилировании не повышается. Этот метод активации получил наиболее широкое применение при производстве ацетилцеллюлозы.

Первой стадией при получении ацетатов инулина является гидратация уксусного ангидрида, т.е. взаимодействие воды, находящейся в смеси с частью уксусного ангидрида.

Реакция ацетилирования инулина начинается с поверхности порошка. По мере образования ацетатинулина макромолекулы его растворяются в ацетилирующей смеси и освобождают гидроксильные группы внутренних слоев порошка инулина. Таким образом, в процессе ацетилирования полностью проацетилированные молекулы инулина переходят в раствор.

После завершения реакции ацетилирования продукт осаждают в дистиллированной воде, осадок фильтруют и промывают водой с целью удаления уксусной кислоты, минеральных кислот, ацетамида, и частично, низкомолекулярных фракций ацетатов инулина.

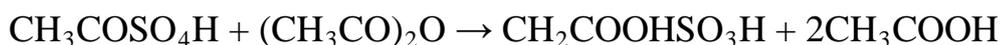
Уксусный ангидрид в отсутствие катализаторов взаимодействует с инулином очень медленно, поэтому при получении ацетатов, необходимо использовать катализаторы – преимущественно серная, хлорная кислоты или их смеси.

Механизм ацетилирования инулина не изучен, однако было показано

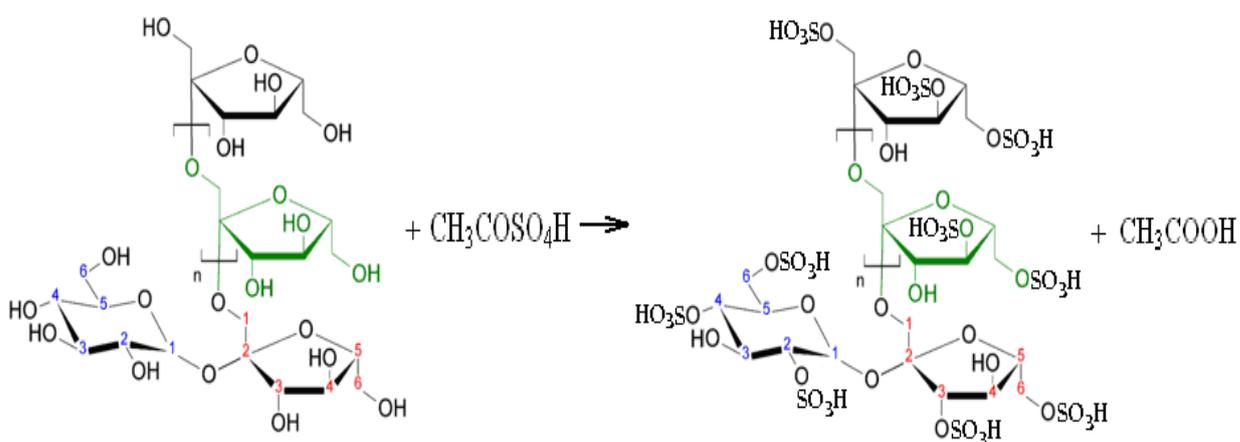
[103], что кислоты взаимодействуя с уксусным ангидридом, образуют смешанные ангидриды и ацетилпроизводные кислот.



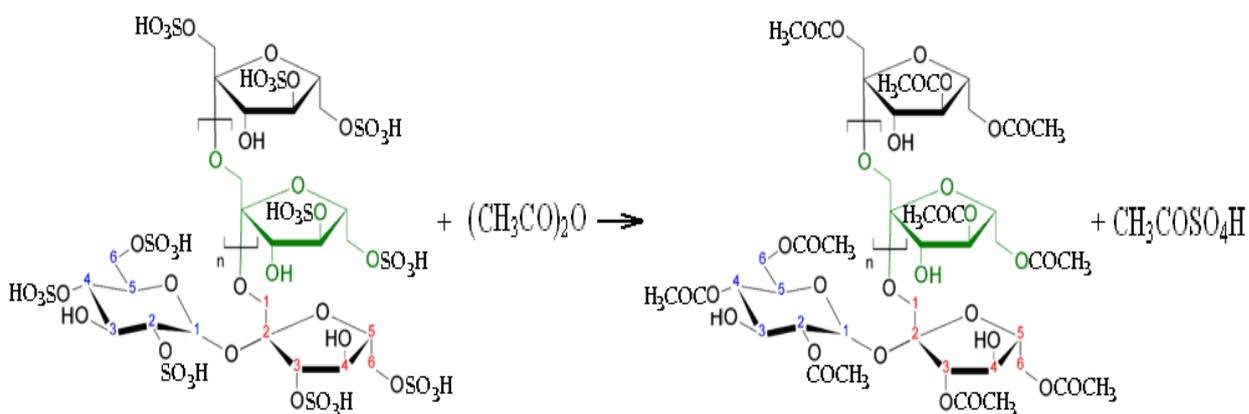
Наряду с образованием ацетилперхлората и ацетилсерной кислоты, могут происходить и другие реакции. Ацетилсерная кислота сульфурет инулин с образованием сульфатов инулина:



Серная кислота, ацетилсерная и сульфоуксусные кислоты могут сульфировать инулин с образованием сульфатов инулина:



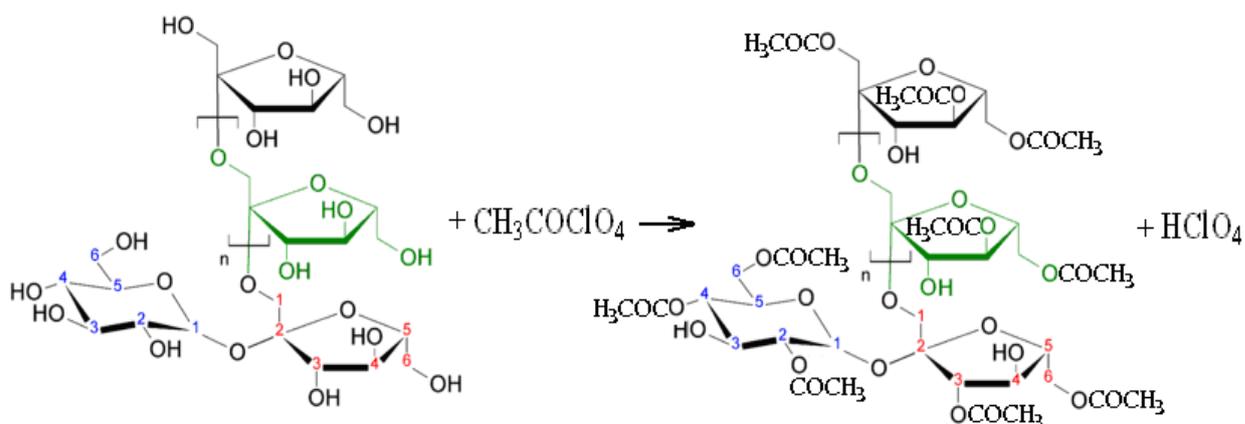
Сульфаты инулина могут в дальнейшем переэтерифицироваться с образованием ацетата инулина и ацетилсерной кислоты:

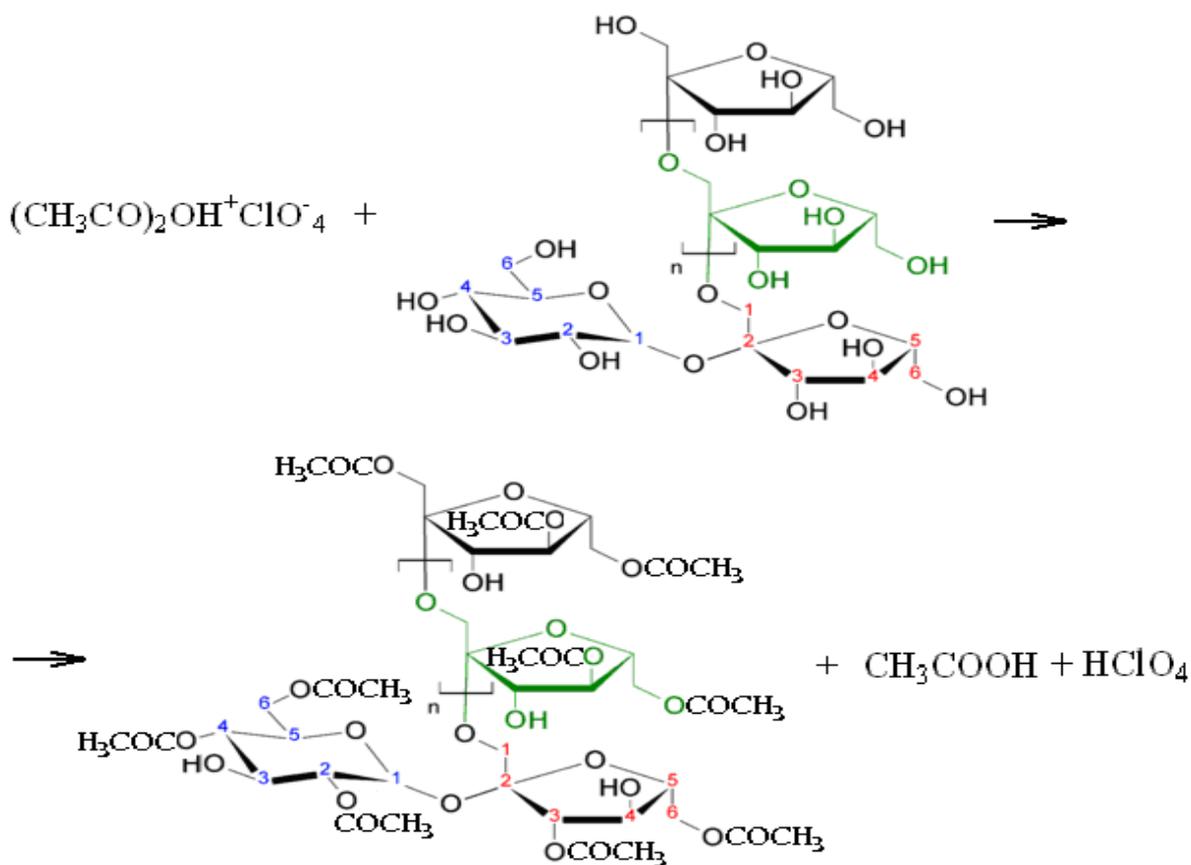


Часть сульфогрупп остается в инулине и при дальнейшем ацелировании образует смешанный эфир сульфоацетатинулина, содержащий сульфо- и ацетильные группы. Приведенный механизм не

является единственно возможным, но он наиболее изучен в процессе получения ацетатных эфиров целлюлозы [103].

В случае применения хлорной кислоты образование ацетилперхлората доказано по ИК - спектрам ацетилирующих смесей. Однако, в связи с тем, что хлорная кислота не взаимодействует с инулином, реакция образования ацетатов инулина, таким образом, протекает через переэтерификацию ацетилперхлората:



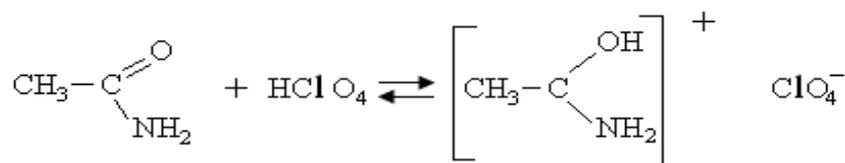


При использовании хлорной кислоты необходимо учитывать участие ее в окислительно – восстановительных реакциях с компонентами ацетилирующей смеси, в частности, с легкоокисляемыми примесями, в результате чего, хлорная кислота превращается в соляную. Такое превращение приводит к резкому снижению активности катализаторов. Каталитическая активность различных катализаторов, применяемых для ацетилирования, зависит от состава ацетилирующей смеси. При ацетилировании инулина серная кислота в три раза активнее, чем хлорная, а при доацетилировании частичнозамещенного ацетата инулина хлорная кислота в 17 раз эффективнее, чем серная. При использовании серной кислоты в качестве катализатора, необходимо учитывать возможность образования сульфэфиров инулина и снижения термостабильности получаемого ацетата.

Применение хлорной кислоты при получении ацетатов инулина уксуснокислым методом в некоторых случаях приводит к желатинизации

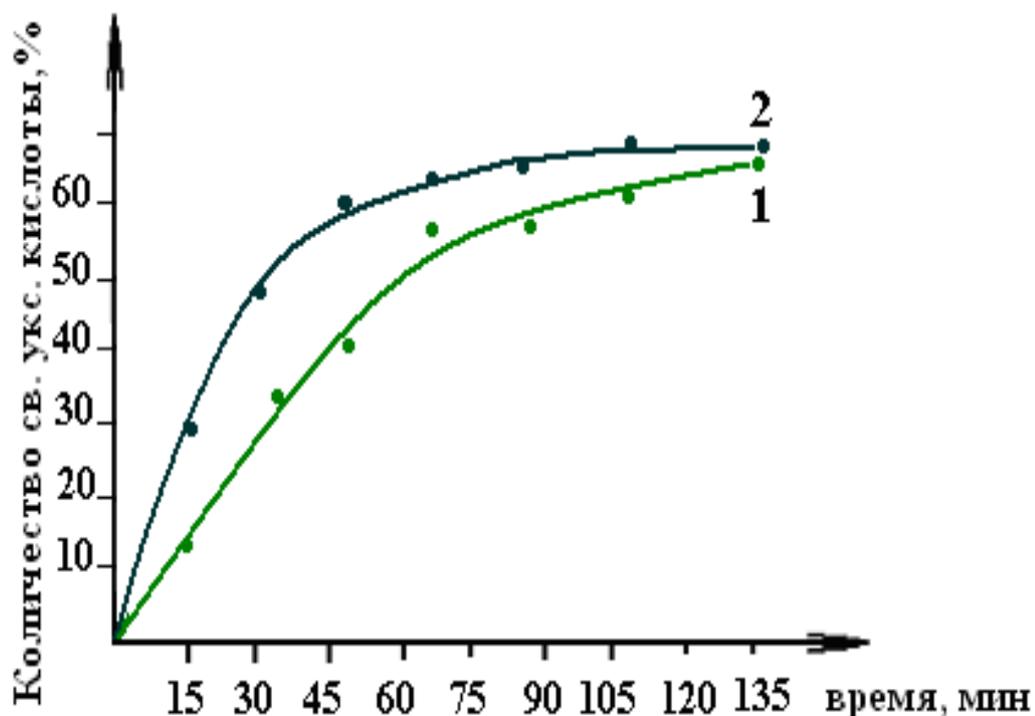
получаемого сиропа. На практике, как правило, используют смесь хлорной и серной кислот. Количество катализаторов и соотношение хлорной и серной кислот подбирается экспериментально, применительно к конкретным условиям ацетилирования.

В последнее время чаще стали применять ацетамид (CH_3CONH_2), который используется в виде раствора в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, где его основное свойство усиливается и он может вступать в реакцию с протонами кислот. Один из возможных механизмов присоединения кислоты к амиду может быть описан уравнением:



Спектрофотометрическое изучение устойчивости комплекса ацетамид – кислота показало, что с увеличением температуры и снижением количества уксусного ангидрида в системе равновесие сдвигается в сторону распада комплекса и выделения свободной кислоты, способствующей процессу ацетилирования.

На рис. 3.7.2.2. приведены кривые, указывающие кинетику процесса ацетилирования инулина различными катализаторами : серной кислотой и смесью серной кислоты с ацетамидом. Как видно из характера кривых, в присутствии смеси кислот процесс ацетилирования идет намного быстрее.



**Рис. 3.7.2.2. 1 – катализатор H₂SO₄;
2 – катализатор H₂SO₄ : ацетамид (1:2).**

Это объясняется, по-видимому тем, что роль ацетамида заключается в связывании большей части катализатора в начальной стадии процесса ацетилирования и в замедлении скорости ацетилирования в конечном периоде реакции. По мере увеличения температуры и расхода уксусного ангидрида за счет распада комплекса выделяется дополнительное количество катализатора, что позволяет полностью завершить процесс ацетилирования.

В результате ацетилирования получается ацетатинулин со степенью полимеризации 27-32, с содержанием связанной уксусной кислоты до 61-62%. Полученный порошок промывают холодной водой до нейтральной реакции.

На рис 3.7.2.3. приведен ИК-спектр ацетатинулина, где имеется пик поглощения в области 3421 см⁻¹, который характеризует наличие свободных гидроксильных групп. Такие спектры характерны образцам, полученным с недостаточным количеством уксусного ангидрида. Имеются полосы поглощения 2924,72 см⁻¹ – для внутрикомплексных групп; 2032,4 см⁻¹ – для первичных –ОСОСН₃ групп; 1738,35 см⁻¹ – для СН₂ – ОСОСН₃ групп;

1133,17 cm^{-1} , характерные для (C – O – C) связи; а также 934,69 cm^{-1} – для α – полисахаридов;

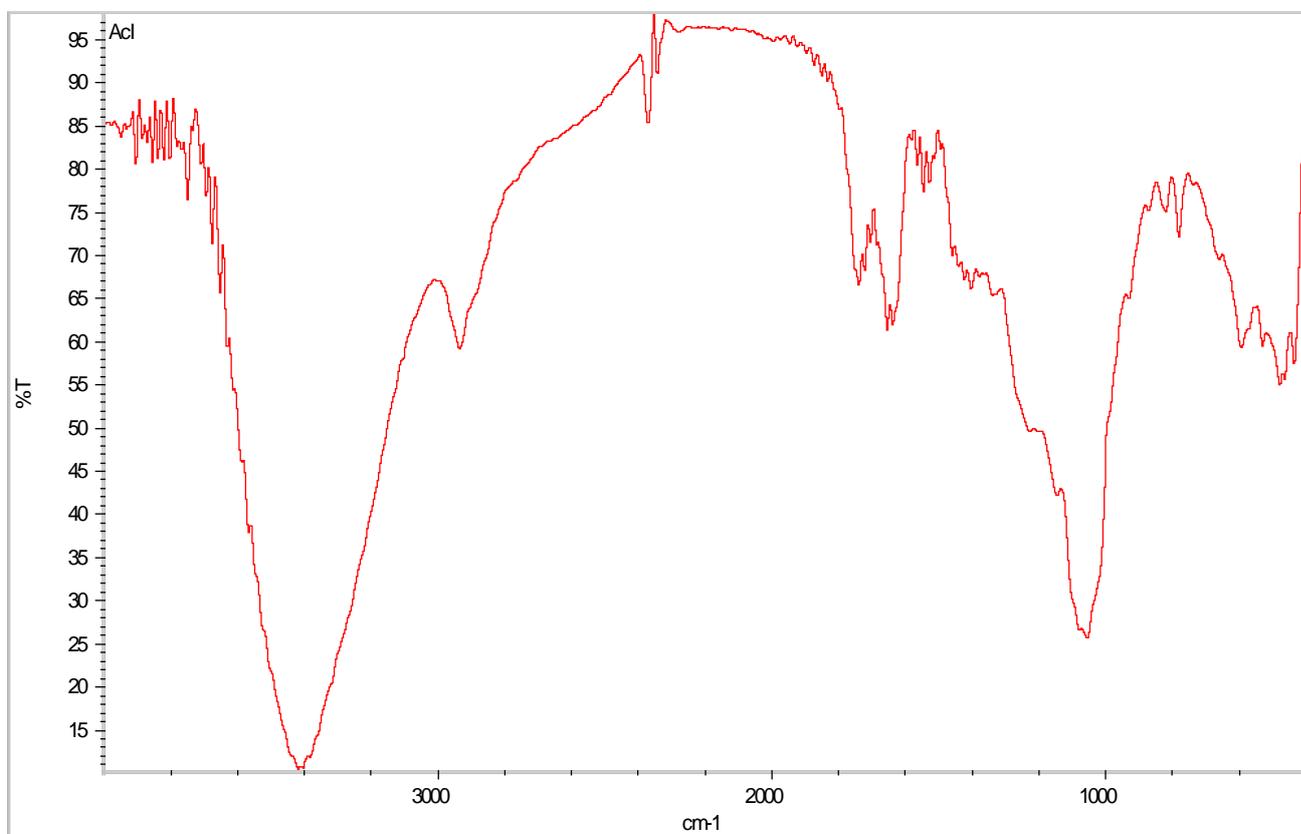


Рис. 3.7.2.3. ИК – спектр ацетатулина

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения инулина и его производных на основе порошка клубней топинамбура – гликоинувита.
2. Впервые получены производные инулина, содержащие различные радикалы (ацетатинулин). Установлено, что свойства получаемых производных инулина зависят от различных параметров этерификации.
3. Определены молекулярные массы производных инулина и установлено, что молекулярная масса ацетатинулина 9000-11000.
4. Продукты, полученные на основы инулина, охарактеризованы современными физико – химическими методами (ИК, ЯМР, и др) анализа и определены их физические константы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемова А. Топинамбур продлевающий жизнь. // -Сб.: Диля, 2003. - 128с.
2. Шувалова О. Целитель топинамбур. - СПб.: -Невский проспект, 2001. I часть, -128с.
3. *Штудинер, М. А.* Словарь образцового русского ударения. 17 000 слов. — 6-е изд. — М.: Айрис-пресс, 2009. — С. 488. — 576 с. — 5000 экз. — ISBN 978-5-8112-3590-2.
4. ↑ Перейти к:^{1 2} *Губанов И. А. и др.* 1341. *Helianthus tuberosus* L. — Подсолнечник клубненосный, или Топинамбур //Иллюстрированный определитель растений Средней России. В 3 т. — М.: Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технолог. иссл., 2004. — Т. 3.
5. *Виноградова Ю. К., Майоров С. Р., Хорун Л. В.* Подсолнечник клубненосный, Топинамбур // Чёрная книга флоры Средней России (Чужеродные виды растений в экосистемах Средней России) / РАН; ГБС РАН им. Н. Н. Цицина; отв. ред. Ю. Ю. Дгебуадзе. науч. ред. А. С. Демидов. — М.: ГЕОС, 2009. — С. 188—194. — 494 с. — (Чужеродные виды России). — ISBN 978-8-89119-487-9.
6. А.С. 1347468 СССР. Способ получения фруктозного сиропа / К.А.Калунянц, Ф.Г.Нахлядов, Л.Н.Крикунова// Оpubл. 22.11.85 -№12.
7. Химический состав продукта топинамбура - <http://www.sunduk.ru/receipts/prods/p11384.htm> -18.01.2006.
8. Фруктоза. <http://www.acrilat.kiev.ua/rus>.
9. Л.В. Катренко. Топинамбур. Источник полезного сахара. Издатель: Диля: 2005. –С.128с.
10. Миронов Ю. Дикий подсолнух, он же топинамбур (электронный адрес: <http://nauka.relis.ru/46/0209/46209118.htm>).
11. Решетник Л.А., Пракопьева О.В., Парфенова Е.О. Эффективность применения сухого порошка и сырых клубней топинамбура у детей с оксалатной нефропатией./ Микроэлементы в медицине.- 2001.- Т.2.- №2, с.27-30.
12. Шувалова О. Целитель топинамбур. - СПб.: -Невский проспект, 2001.- 158с. II часть.

13. Топинамбур - http://agromage.com/bes_id.php?id=2611 -21.01.2006.
14. Климацкая Л.Г., Куркатов С.В. Особенности среды обитания и здоровья населения Красноярского края. –Красноярск: Издательство Красноярской государственной медицинской академии, 2002.-91с.
15. Химический состав продукта топинамбура - http://avtorneizvesten.ru/spravochnaya_kniga/topinambur/index.html
16. Оптимизация процесса экстракции топинамбура (*Helianthus tuberosus* L.) методом математического моделирования /О.Ш.Кадиров, Х.Х.Камилов, С.Н.Аминов, С.Р.Фазулджанова// Фарм. журн.- Ташкент, 2006. -№1-2. - С.60-63.
17. Инулин. <http://samsay.ru/narodrasti/914-topinambur-ili-zemlyanaya-grusha-inulin-s-gryadki.html>
18. Шаин С.С. Топинамбур: новый путь к здоровью и красоте./ С.С. Шаин.- М.:ЗАО «Фитон+», 2002.-158с.
19. Кадиров О.Ш., Аминов С.Н. Экстракция сахаров из вегетативной части топинамбура // Тез. докл. III Междун. конф. «Экстракция органических соединений».- Воронеж, 2005.-С.217.
20. Емелина Т.Н., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Получение углеводсодержащих субстратов из вегетативной части топинамбура // Химия раст. сырья.- Красноярск, 2002, -№2, -С.117-119.
21. Лечение топинамбуром - Природные лекарства - Газета "Помоги себе сам".- <http://www.fpss.ru/gazeta/nature/3925/>- 15.01.2006.
22. <http://www.MosMedClinic.ru/> Нужны ли человеку БАДы?
23. Капилар Долголет Йод-Актив.- <http://www.diod.ru/cat/bad/dolgolet/9/> - 31.03.2006.
24. Биологически активная добавка к пище «Инулин – лиавир».- <http://www.fips.ru/invb/0306/DOC/RUNWA/000/002/00...>- 16.01.2006.
25. Структура некоторых внутренних органов при длительном введении гликоинувита /А.Ф.Садриддинов, Р.Абдурахмонова, О.Ш.Кадиров,

- С.Н.Аминов// Тез. докл. XII Рос. нац. конгр. «Человек и лекарство».- М., 2005. – С. 231.
26. КОС «Инулина» БАД <http://www.roz.h1.ru/catalog/vita1.htm> - 19.01.2003.
27. Рахманбердиев Г.Р., Хусенов А.Ш., Кадиров О.Ш., Полный кислотный гидролиз инулина. Материалы международной научно – технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития», Навои-2010. –С. 415-416.
28. Хусенов А.Ш., О.Ш. Кадыров, Ибрагимхаджаев А.М., Рахманбердиев Г.Р. Качественный и количественный анализ инулина (природного полисахарида) полученного из порошка клубней топинамбура. *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2008, -№ 3, -С.71-74.
29. Инулин-Лиавир в молочной и пищевой промышленности высокомолекулярный инулин оказывает системное воздействие на организм, что позволяет значительно расширить.
30. Кадиров О.Ш. Стандартизация и контроль качества гипогликемических лекарственных средств, созданных на основе топинамбура (*Helianthus tuberosus* L.): Дис. ... канд. фарм. наук. Ташкент – 2006. – 103 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ