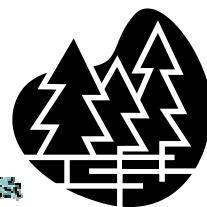


**Р.А. ЗАЙНУЛЛИН Р.Р. ХИСАМОВ**

**Р.Р. АБДУЛЛИН**



# **ТАННИДЫ**

## **свойства и применение**



**УФА 2006**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**Р.А. ЗАЙНУЛЛИН, Р.Р. ХИСАМОВ  
Р.Р. АБДУЛЛИН**

**ТАННИДЫ  
свойства и применение**

**Уфа 2006**

УДК 630\*866.4

ББК 42.16

З 17

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом БГАУ

Авторы-составители: Зайнуллин Р.А., Хисамов Р.Р., Абдуллин Р.Р.,  
Сагитов Б.Н.

Рецензенты: кафедра ботаники, физиологии и селекции растений Башкирского государственного аграрного университета; канд биол. наук, доц. Радцева О.В.

ТАННИДЫ (СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ) / БГАУ: Уфа. 2006, 101 с. ISBN  
5-7456-0095-0

Помимо древесины и других растительных ресурсов лес производит много других ценных видов продукции. Важное народно-хозяйственное значение имеют таннины, содержащиеся в различных растениях. Производство натуральных кож издревле ассоциировалось с применением коры дуба, содержащей таннины. Велико значение таннинов в пищевой и медицинской промышленности. В книге систематизированы сведения о таннинах как о классе химических соединений, их строении и свойствах. Предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Лесное хозяйство», может быть полезно всем специалистам, интересующимся вопросами переработки растительных ресурсов леса.

УДК 630\*866.4

ББК 42.16

ISBN 5-7456-0095-0

© Р.А. Зайнуллин, Р.Р. Хисамов,  
Р.Р. Абдуллин, Б.Н. Сагитов  
2006

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ТАННИДЫ ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ .....	6
1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТАННИДОВ.....	7
1.1.1. <i>Гидролизуемые танниды</i> .....	9
1.1.2. <i>Конденсированные танниды</i> .....	12
1.2. ФЕНОЛЫ ТАННИДОВ И ИХ РОЛЬ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ.....	20
1.3. СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИТЕЛЕЙ И ИХ РАСТВОРОВ.....	32
1.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАННИДОВ С КОЛЛАГЕНОМ.....	38
1.5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДУБЛЕНИЕ.....	41
2. ПРИМЕНЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ .....	46
2.1. ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ВЫРАБОТКЕ КОЖ .....	46
2.1.1. <i>Условия промышленного использования растительных дубительных материалов</i> .....	49
2.3. ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	53
3. ТАННИДОНОСНЫЕ РАСТЕНИЯ.....	78
3.1. ДУБ ОБЫКНОВЕННЫЙ.....	78
3.2. ИВА БЕЛАЯ.....	81
3.3. РЯБИНА .....	84
3.4. ХМЕЛЬ .....	87
3.6. ЧЕРЕМУХА.....	89
3.5. ЗВЕРОБОЙ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

## ВВЕДЕНИЕ

Таннины являются жизненно важными продуктами жизнедеятельности растений и играют очень важную роль в процессах их роста и развития. С точки зрения органической химии, таннины являются сложными соединениями, включающими в свою структуру фенолкарбоновые кислоты и углеводы. Поэтому в эту группу соединений могут быть отнесены многие ароматические спирты и оксикислоты. Основным признаком, по которому они могут быть объединены в одну группу – это их связывание с белками.

Именно по этому свойству таннины нашли широкое применение в качестве дубителей кожи и меха. В результате взаимодействия коллагены шкуры с таннидами происходит формирование структуры кожи, и она приобретает устойчивость к действию микроорганизмов, воды и ферментов. Однако не только дублением ограничивается сфера применения дубящих веществ. Весьма широко вяжущие вещества, в том числе и таннины, применяются в пищевой промышленности и в медицине.

Рассмотрению химического строения таннидов и других вяжущих веществ растительного происхождения, посвящена эта книга. В ней приводятся современная классификация таннидов и подобных веществ растительного происхождения. Раскрывается роль и функции фенолкарбоновых кислот и их соединений с углеводами в растении и их влияние на другие живые организмы. Приведены описания основных таннидосодержащих растений нашей местной флоры.

## **1. ТАННИДЫ ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ**

Под растительными таннидами понимается группа веществ, обладающих некоторыми свойствами, из которых главным образом является способность связываться с белками. Природные дубящие вещества, к которым относятся танниды, представляют собой полимеры с молекулярной массой от 1000 до 5000. В пищевой промышленности применяются низкомолекулярные соединения, обладающие вяжущим действием, но не способные к истинному дублению.

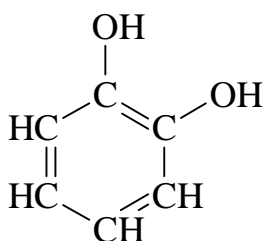
Наибольшее практическое применение танниды нашли в производстве кожи и меха. Для дубления кожи применяются не все танниды существующие в природе, так как во многих случаях заготовки тех или иных таннидоносных растений экономически нецелесообразны. Части растений, в которых содержатся танниды используемые в кожевенной промышленности для дубления, называются дубильными материалами.

Водные вытяжки, полученные из дубильных материалов, упаренные до требуемой концентрации или высушенные до твердого состояния, называют дубильными экстрактами.

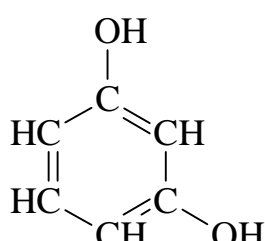
Основными компонентами, входящими в состав дубильных экстрактов являются: танниды, нетанниды и нерастворимые. Ниже рассматриваются строение и свойства компонентов дубильных экстрактов. Молекулы таннидов в различных растениях и различных частях одного и того же растения, а иногда даже в одной и той же его части имеют различный химический состав и различное строение.

## 1.1. Классификация танидов

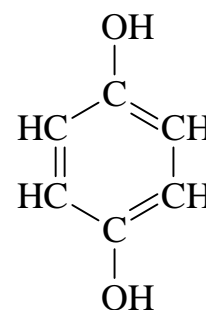
Несмотря на то, что таниды, образуемые в различных растениях, сильно отличаются друг от друга по химическому строению, все они имеют некоторые общие признаки. В молекулах всех растительных дубильных веществ, строение которых изучено, имеются фенольные соединения. В частности, в состав танидов входят такие многоатомные фенолы, как пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флуроглуцин, а также фенолкарбоновые кислоты (галловая, эллаговая и др) [1].



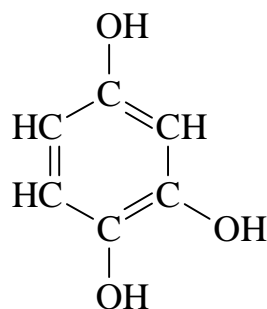
Пирокатехин



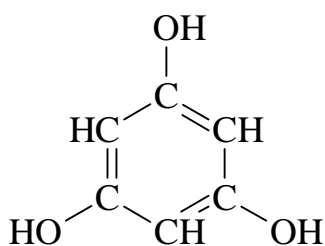
Резорцин



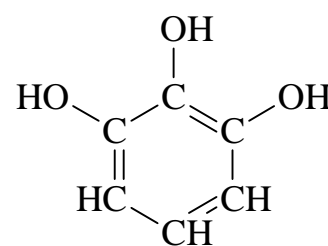
Гидрохинон



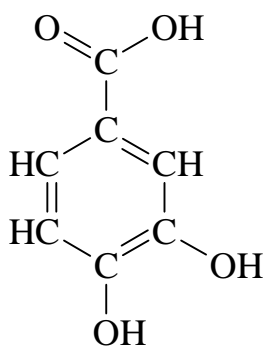
Оксигидрохинон



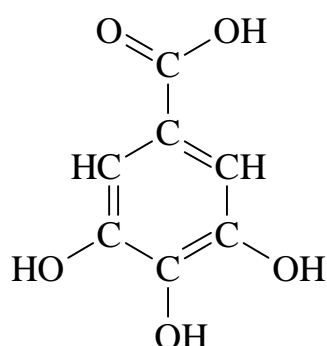
Флуроглуцин



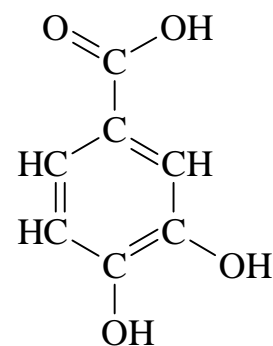
Пирогаллол



Протокатеховая кислота



Галловая кислота



p-Оксибензойная кислота

Таким образом, все танниды являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами. Установлено, что на долю фенольных гидроксильных групп в структуре таннидов приходится от 15 до 30% массы молекулы дубителя [2, 3].

В процессе сухой перегонки при температуре 180 - 200°C танниды разлагаются с образованием пирогаллола или пирокатехина. Это послужило основой для построения первой, эмпирической, классификации таннидов.

Танниды, образующие при перегонке пирогаллол, были отнесены к пирогалловым, а танниды, при разложении которых образуется пирокатехин – к пирокатехиновым.

Наиболее научно обоснованной является классификация таннидов, предложенная русским ученым Г.Г.Поварниным и значительно позднее К. Фрейденбергом. В ее основу положен характер связей между отдельными частями молекул таннидов. В соответствии с этой классификацией все танниды можно разделить на гидролизуемые и конденсированные, а некоторые, обладающие признаками тех и других выделены в особую группу - смешанные танниды.

Современная классификация предусматривает деление таннидов на гидролизуемые и конденсированные [4, 5, 6, 7, 8].

### **1.1. 1. Гидролизуемые танниды**

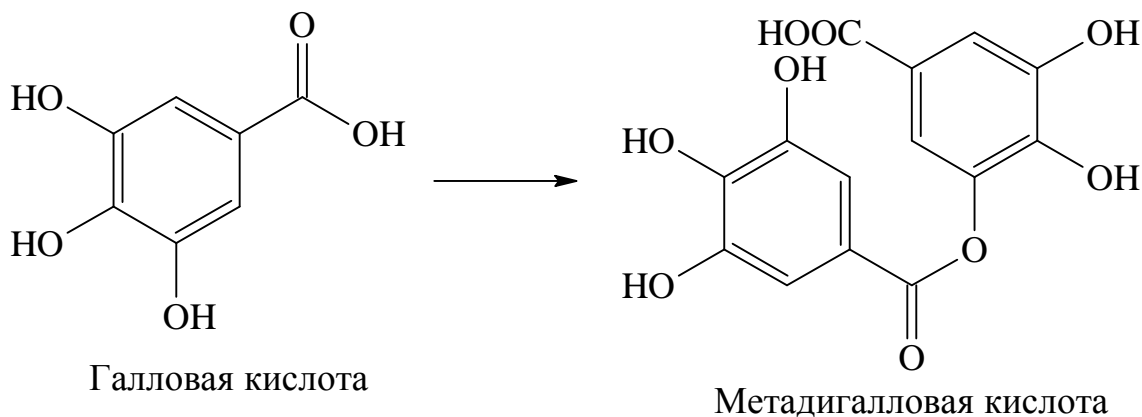
Для гидролизуемых таннидов характерно наличие в их молекулах сложноэфирных или гликозидных связей, легко гидролизующихся под действием кислот, щелочей и ферментов. При этом образуются более простые вещества, из которых построены танниды: глюкоза, многоатомные спирты, фенолкарбоновые кислоты. Установлено, что как частичный, так и полный гидролиз часто происходит даже при действии теплой воды. Поэтому, во многих водных экстрактах таких таннидов при стоянии образуются нерастворимые осадки кристаллических фенолкарбоновых кислот.

Гидролизуемые танниды обычно подразделяются на галлотаннины, которые при гидролизе дают галловую кислоту, и эллаготаннины, дающие при гидролизе эллаговую кислоту. Однако такое подразделение недостаточно точно, так как все известные эллаготаннины при гидролизе также дают галловую кислоту, и, наоборот, при самоокислении типичных галлотаннинов получается эллаговая кислота.

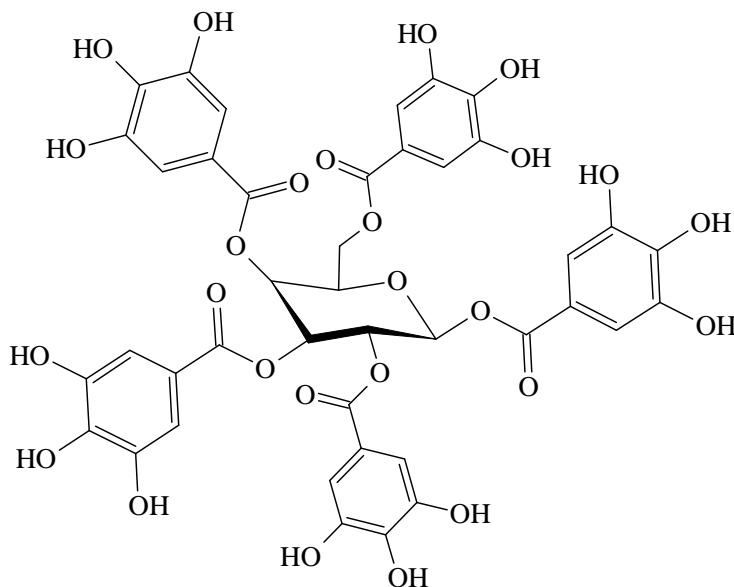
Галлотаннины – дубящие вещества представляющие собой сложные эфиры фенолкарбоновых кислот с сахарами или многоатомными спиртами.

Наиболее изученными галлотаннинами являются, например, китайский и турецкий танин и танин, содержащийся в листьях су-маха.

Установлено, что для этих танинов определенная часть галловой кислоты находится в форме дипсидов\*, т. е. дигалловой кислоты:



Турецкому танину приписывают строение, отвечающее формуле:

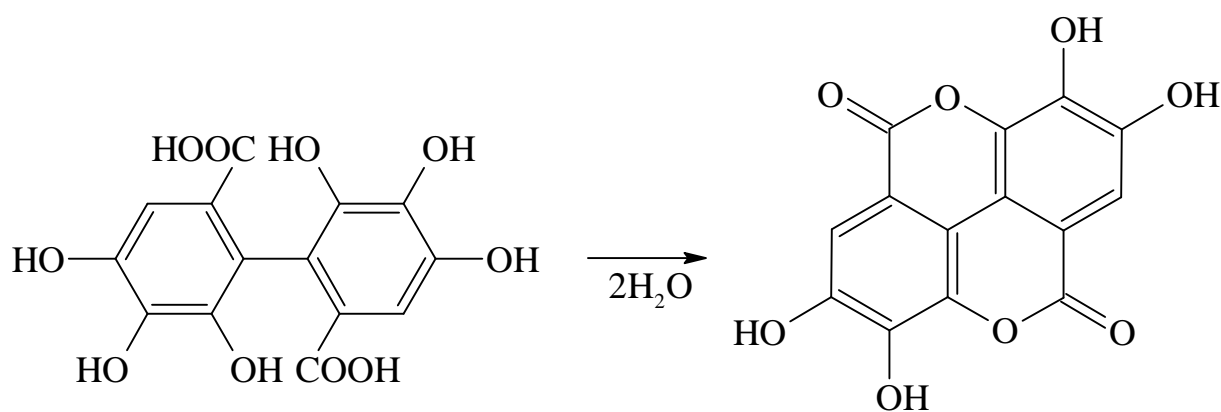


\* Сложноэфирная связь, образованная за счет фенольной гидроксильной группы одной фенолкарбоновой кислоты и молекулой другой называется депсидной, а соединения – депсидами.

При изучении аморфных порошкообразных дубильных веществ, полученных лиофилизацией дубильных экстрактов, на основе элементного анализа, вращения плоскости поляризации, инфракрасных спектров, содержания глюкозы и галловой кислоты была достаточно убедительно доказана общность строения китайского танина и дубильного вещества сумаха, которые представляют собой окта- или нонагаллоилглюкозу.

Эллаготаннины – это гидролизуемые дубящие вещества, в состав молекул которых входит эллаговая кислота, связанная гликозидной или сложноэфирной связью. Эллаговая кислота, вероятно, является продуктом конденсации – дигалловой кислоты.

Эллаговая кислота образуется лактонизацией гексаоксидефиниловой кислоты при гидролитическом распаде дубильных веществ эллаговой структуры:



Эллаговая кислота

Эллаговая кислота мало растворима в воде. Обычно ее получают из водно-пиридиновых растворов в форме бледно-желтых кристаллических игл. Она может быть получена при синтезе гексаоксидефиновой кислоты, которая в метанольном растворе постепенно превращается в лактон. При нагревании переход гексаокси-

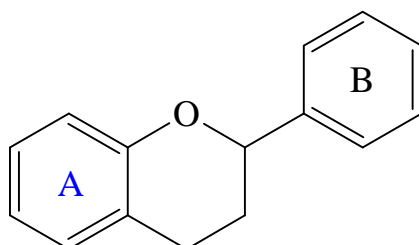
дифеновой кислоты в эллаговую ускоряется. Добавление воды или минеральной кислоты также ускоряет процесс образования эллаговой кислоты. Это объясняет образование при гидролизе эллаговых дубильных веществ эллаговой, а не свободной гексаоксидифеновой кислоты.

Растворы дубящих веществ, содержащие эллаготаннины, обычно содержат осадки, представляющие собой эллаговую кислоту. Гидролиз таких растворов под действием ферментов и кислот увеличивает количество осадков и соответственно характерный налет желтоватого цвета на поверхности кожи, выдубленной эллаговыми таннидами.

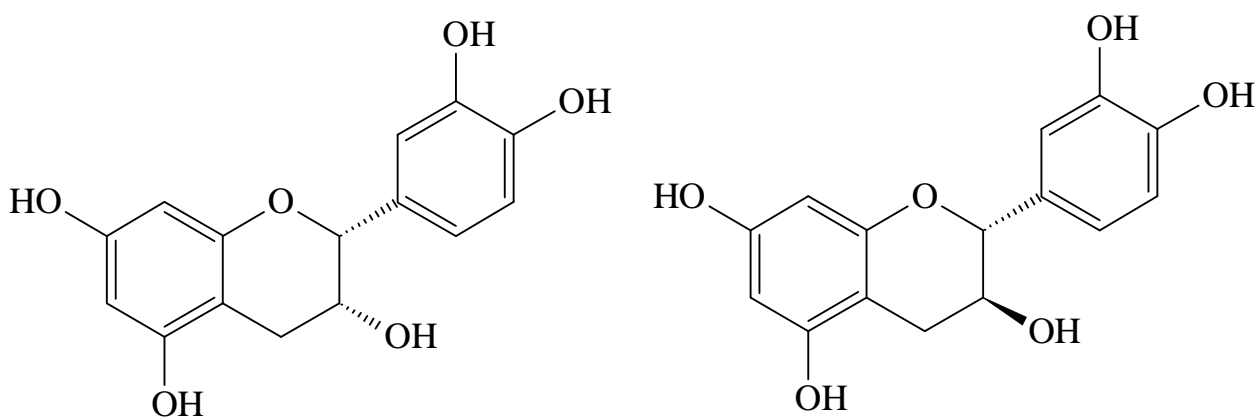
К подгруппе эллаготаннидов относятся дубящие вещества, содержащиеся в таких дубильных материалах, как волонья, дивидиви, а также в таннидах каштановой и дубильной древесины. Из экстракта дивидиви было выделено, например, кристаллическое вещество корилагин, которое является эллаготаннином.

### 1.1.2. Конденсированные танниды

Конденсированные танниды являются полимерными флавоноидами [9, 10, 11, 12].



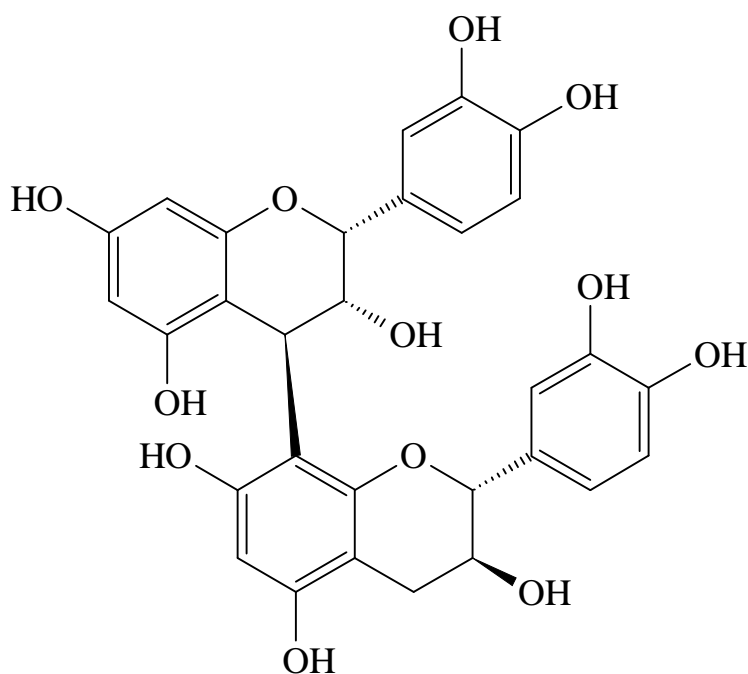
Наиболее широко изученные конденсируемые танины имеют в основе своей структуры флаван-3-ол: (-)-эпикатехин и (+)-катехин [13, 14, 15, 16].



Эпикатехин

Катехин

Димеризация молекул эпикатехина и катехина приводит к образованию эпигаллокатехина [4]:



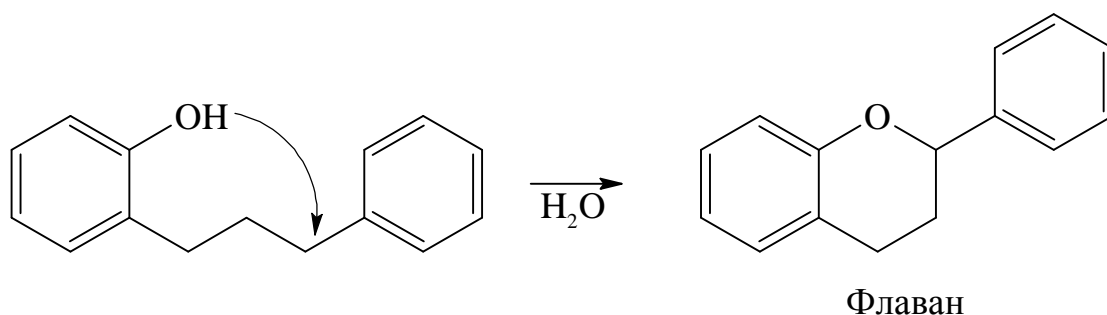
Эпигаллокатехин

Характерной особенностью конденсированных таннидов является способность при нагревании с разбавленными кислотами, а также при действии некоторых ферментов переходить в аморфные нерастворимые в воде, окрашенные в буровато-красный цвет вещества, называемые флобафенами [17, 18]. По имеющимся данным, флобафены представляют собой продукты конденсации конденсированных таннидов, т. е. высокомолекулярные соединения [19, 20, 21].

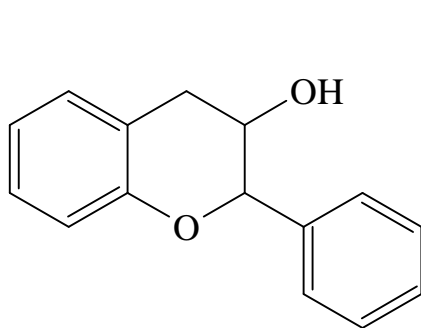
Отсутствие гидролиза конденсированных таннидов при взаимодействии последних с кислотами объясняется тем, что связь между их бензольными ядрами в отличие от гидролизуемых таннидов осуществляется не с помощью сложноэфирных и гликозидных связей, а непосредственно соединением углеродных атомов;

В молекулах конденсированных таннидов особенно распространены структуры, близкие к дифенилпропану [22].

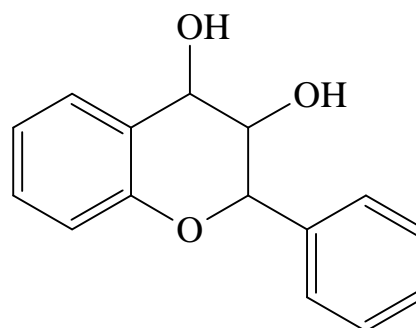
В результате окислительной конденсации при наличии в бензольном ядре производных дифенилпропана фенольного гидроксильного в *орто*-положении к пропановому фрагменту молекулы, возникает дополнительное пириновое ядро, что приводит в итоге к образованию флавана [23]:



Следует отметить, что предлагаемый механизм образования конденсированных дубящих веществ и их химическое строение до настоящего времени окончательно не установлены, несмотря на многочисленные исследования, считают наиболее вероятной катехиновую структуру конденсированных дубящих веществ [24]. Точно установлено, что в состав конденсированных таннидов входят различные полиоксипроизводные флавана, известные под названием катехины [25]:



Флаван-3-ол



Флаван-3,4-диол

а также близкие к ним по строению вещества (лейкоантоцианиды, антоцианидины и др.) [26].

В состав таннидов также входят различные фенольные соединения (пирокатехин, пирогагаллол, резорцин и др.). Однако до сих пор остается неясный вопрос о природе и характере связи их с другими составными частями таннидов [27].

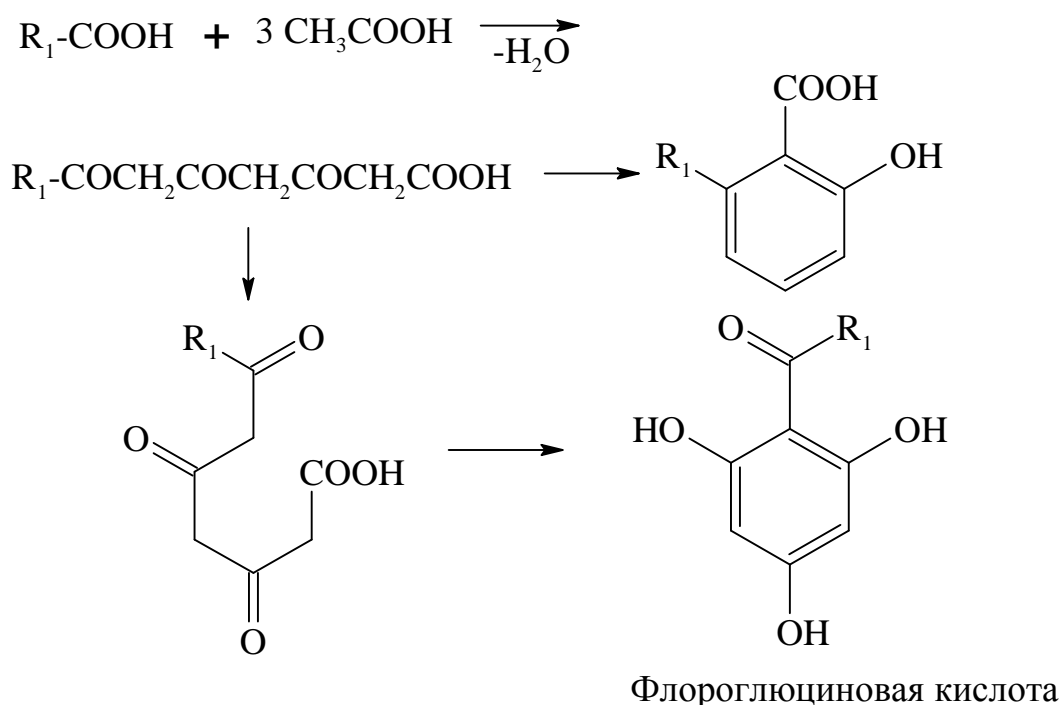
К группе конденсированных дубящих веществ относятся танниды, содержащиеся в коре ивы, сосны, ели, лиственницы и дуба.

Синтез фенолов, входящих в состав таннидов растений, может происходить двумя основными способами [4, 28, 29]:





из уксусной кислоты и ацетатов [4]:



Циклизация и конденсация трех молекул уксусной кислоты с какой-либо карбоновой кислотой приводит к поли- $\beta$ -кетосистемам, которые в результате альдольной или кляйзеновской конденсации дают резорцин или флороглюцин. Возможность такого биосинтеза в растительных клетках подтверждена синтезом флавоноидов с применением меченых изотопами ацетатов. Изучение образования галловой кислоты из меченых молекул глюкозы, уксусной кислоты или фенилаланина в листьях *Geranium pyrenacium* показало, что

глюкоза является наиболее вероятным предшественником [30, 31, 32, 33, 34].

Существуют много таннидоносных растений, но далеко не все они могут быть использованы в промышленности. Для промышленного использования, прежде всего, необходимо, чтобы растения содержали более или менее значительное количество таннидов и при дублении давали кожу высокого качества. Кроме этого, необходимо чтобы таннидоносные растения имели достаточно широкое распространение при концентрированности насаждений в местах, доступных для их заготовки. Отсутствие хотя бы одного из этих условий делает использование таких растений невозможным или экономически невыгодным. Например, на лугах, лесных опушках и полянах, почти по всей территории России, произрастает многолетнее травянистое растение – дубровка, корни которой в воздушно-сухом состоянии содержат до 20% таннидов, но ввиду разбросанности это растение как дубильный материал для промышленного использования ценности не представляет. Весьма распространено в нашей стране, особенно в сосновых лесах Кировской и Ивановской областей и на Кавказе, кустарниковое растение толочнянка, листья которой содержат около 20% таннидов и обладают хорошими дубящими свойствами. Однако из-за разбросанности насаждений сбор листьев в значительных размерах для промышленного использования весьма затруднителен. Таких примеров можно привести очень много.

Низший предел таннидности дубильных материалов установлен для древесины 4-6 % для корья 7-8%, для листьев 8-10 в воздушно-сухом состоянии [35].

Большие перспективы имеет культивирование на плантациях некоторых таннидоносов, это дает возможность иметь устойчивую сырьевую базу для экстрактовых заводов и повышает экономичность эксплуатации насаждений.

Объектами культивирования могут быть таннидоносные растения травянистые, кустарниковые и даже древовидные.

У некоторых растений танниды содержатся почти во всех частях, в большинстве же случаях сосредотачиваются в какой либо одной части, другие же части или лишены их совершенно, или содержат небольшое количество. Поэтому как сырье для производства дубильных экстрактов в одних случаях используется кора в других древесина, в-третьих – корневище, в-четвертых – листья и сравнительно редко может быть использовано одновременно несколько частей одного и того же растения.

Таннидность в растениях колеблется в значительных пределах и зависит от вида растения, его возраста, условий произрастания, времени и способов заготовки, условий хранения заготовленного материала и ряда других факторов.

*Характерные реакции таннидов.* При качественном определении таннидов наиболее важное значение имеют следующие реакции:

смешивание водных растворов таннидов с долями желатина, что приводит к образованию осадков;

образование осадков таннидов с алкалоидами и некоторыми другими органическими основаниями;

осаждение таннидов солями кальция, бария, алюминия, свинца и др.;

окрашивание растворов в сине-фиолетовый или темно-зеленый цвет при добавлении солей оксида железа к водным растворам таннидов. (Реакция таннидов с соединениями железа является причиной образования нежелательных пятен на кожах.)

## **1.2. Фенолы таннидов и их роль в жизни растений**

Участие в управлении ростом растений – одна из возможных функций растительных фенольных соединений. Главная роль в регуляции роста принадлежит 3 группам гормонов роста. Это ауксины, гиббереллины и кинины [36, 37].

Гиббереллины – дитерпеноиды, сложные оксидические соединения. Гиббереллины выделяют практически из всех частей растений, и они синтезируются в корнях, в верхушечных стеблевых почках и в развивающихся семенах.

Ауксины – производные индола.

Кинины – построены из ядер азотистого основания пурина.

Ауксин ускоряют рост корней, растяжение клеток, подавляя рост боковых побегов. Гиббереллин в первую очередь способствуют росту стебля. Специальность кининов - ускорение роста листьев и работа фотосинтетического аппарата.

В модельных опытах фенольные соединения в высоких концентрациях тормозят ростовые процессы, хотя не так уж редко один и тот же фенол в малых дозах усиливает, а в больших угнетает.

Могут тормозить рост растений такие широко распространенные соединения, как кумарин и многие его производные: скополетин, скополин, эскулин; некоторые фурукумарины: ангелицин, ксантотоксин, бергаптен, и др; флавоны нарингин и нарингенин; халкон флоридзин, изофлавоны. В меньшей степени в роли ингибиторов роста выступает фенолокислоты.

Очень интересно, что в роли ингибиторов ростовых процессов, как правило, выступает фенольное соединение с *орто*- и *пара*-расположением гидроксильных групп, тогда как *мета*-фенолы, не способные к такому превращению, стимулируют рост.

Такие различия структуры и свойств фенолов позволяют предполагать, что торможение роста в большей мере является результатом действия хинонов.

Ингибиторы роста фенольной природы накапливаются в частях растений, переходящих в состояние покоя с наступлением холодов. Высокое содержание лейкоантоцианидинов, кумаринов, изофлавонов в кожуре или оболочке семян препятствуют их преждевременному прорастанию [38, 39]. Лишь попав во влажную теплую почву семена набухают, то есть поглощают влагу; значительная часть молекул ингибиторов при этом вымывается и семя может прорасти. Семена хлопчатника начинают прорасти после того,

как препятствующие в их оболочке фенолы подвергаются конденсации.

Таким образом, фенольные соединения – важнейшие регуляторы покоя растений; накапливаясь осенью, они готовят растение к переходу к состоянию зимнего покоя, подавляя распускание почек, растяжение стеблей, рост побегов [40, 41, 42].

Флавоноиды, многие фенолокислоты и коричные кислоты, в сущности, не являются регуляторами роста растений, хотя и оказывают на этот процесс слабое стимулирующее или тормозящее влияние в зависимости от их содержания в тканях растений [43]. Фенольные соединения нельзя считать настоящими ростовыми гормонами, такими, как индолилтриуксусная кислота (ауксин), гибберелловая кислота, кинетин или абсцизовая кислота, потому, что они влияют на ростовые процессы при более высоких концентрациях, чем истинные фитогормоны [44].

Ростовой эффект фенольных соединений может рассматриваться как косвенный результат биохимических механизмов. В частности, фенолы обладают способностью тормозить клеточное деление.

Весьма вероятно это действие связано с окислением фенолов в хиноны. Этот эффект появляется лишь при накоплении фенольных соединений в достаточно больших количествах и приводит к ослаблению действия всех ростовых гормонов.

Физиологическая роль фенольных соединений состоит в изменении интенсивности ростовых процессов в зависимости от времени суток, сезона, наступления засухи и т.п.

Снижение концентрации фенолов в вечернее и ночное время, особенно весной, стимулирует рост растений. У животных и у человека уровень фенольного гормона адреналина в крови снижается в ночное время, что увеличивает частоту митозов в тканях, их рост. Накопление фенольных соединений осенью и зимой в почках, верхушках побегов, листьях облегчает переход растений в состояние покоя.

Регулятором синтеза и накопления фенолов является солнечный свет, продолжительность светового дня. Так, рост проростков растений из семян ускоряется ростовыми гормонами, это обеспечивает преодоление механического препятствия – почвенного покрова – и выход проростка на поверхность.

Под воздействием солнечного света в проростке появляются и накапливаются не только хлорофилл, но и антоцианы, другие фенолы и рост проростков замедляется. Свет переключает синтез фенольных соединений проростка с образованием лигнина и пектинов, нужных для роста стебля, на образование антоцианов, кумаринов и других ингибиторов роста.

Управляющий сигнал света передается на системы синтеза фенольных соединений через фотохромную систему и оказывает влияние на фотосинтез. Фенольные соединения выступают в роли одного из важных звеньев регуляции ростовых процессов.

Основной структурный элемент клеточных стенок и главная опорная конструкция растительных тканей – полимерные молекулы углеводов – целлюлозы, а так же гемицеллюлозы и пектиновых ве-

ществ. Однако наряду с ними важное значение имеет лигнин – обязательный компонент структуры растительных клеточных стенок.

Лигнин – обычный продукт окислительной ферментативной конденсации коричных спиртов, а также один из продуктов превращений фенольных соединений в растительных клетках. Лигнин в процессе «локального выделения» пропитывает клеточные стенки, приводит к их упрочнению

Благодаря этому процессу, особой сложной структуре молекул лигнина и его комплексов в растениях образуются такие важные и необходимые структуры, как проводящие сосуды, дыхательные трубочки растений. Таким образом, лигнин представляет собой структуры стенок сосудов.

Важную опорную функцию выполняют и содержащие лигнин стенки клеток. Некоторую роль в этом отношении играют также дубильные вещества растений – танины.

Одна из самых важных функций растительных фенольных соединений – защита, конечно, в этом ответственном деле участвуют не только фенолы. К тому же патогенные микроорганизмы – возбудители болезней растений очень разнообразны, вооружены самыми различными приспособлениями для проникновения и размножения в тканях растений. И защита от них должна быть столь же специализированной. Поэтому имеет значение не только общее количество фенольных соединений в тканях растений, но и наличие среди них веществ, избирательно угнетающий именно данный патоген [45, 46].

Характерный пример: сорта лука с окрашенными наружными чешуйками содержат протокатеховую кислоту, подавляющую развитие нескольких патогенных грибов и других микроорганизмов. Но черный грибок *Aspergillus niger* не только не ингибирует протокатеховой кислотой, но и «с удовольствием» употребляет ее в качестве единственного источника углерода. От этого патогена протокатеховая кислота не защищает.

Защитная роль фенольных соединений в растительном организме реализуется разными путями.

Прежде всего, фенолы одновременно со структурной и опорной функциями выполняют роль защитных барьеров на пути механических, химических, термических и болезнетворных воздействий. Древесная кора, оболочки семян, плодов и ягод, клубней, другие покровные ткани содержат повышенные количества дубильного вещества, флавоноидов, фенолокислот и образуют защитный покров, предохраняющий более ценную и более нежную сердцевину растений, семян, плодов как от физических, и химических, так и от биологических повреждений (вредных насекомых, грибов и т. д.), препятствуют их проникновению вглубь тканей.

В листьях яблони и груши таким веществом является флоридзин. Фенольные гликозиды оболочек клеток мха предотвращают его гниение после отмирания, и способствуют образованию торфа. Фенольные лишайниковые кислоты, как и гуминовые кислоты почвы, угнетают размножение многих бактерий и плесеней.

Кроме пассивной барьерной функции, многие более простые фенольные соединения, образующиеся в ходе обмена веществ, ак-

тивно воздействуют на определенные микроорганизмы, убивая их или прекращая их размножение, отпугивают насекомых. Соединения такого вида открыл и назвал фитонцидами советский ученый Б. П. Токин. Первоначально к фитонцидам относили только летучие вещества растений. В их числе были открыты наряду с эфирными маслами и осмолами также кумарины, некоторые фенольные альдегиды гликозиды и т. д. Летучие фитонциды томатов, например, отпугивают бабочек, капустниц и их Гусениц, а также домашних мух и других насекомых. В последние годы понятие фитонциды было расширено: к числу нелетучих фитонцидов относят катехины, антоцианы, фенолокислоты и дубильные вещества. В сущности это большая группа антибиотиков растительного происхождения, некоторые из них нашли применение и в медицине. Выраженной антибиотической активностью обладают простые фенолы и особенно образующиеся из них хиноны, фенолкарбоновые кислоты, 2-оксибензофеноны оксикоричные кислоты и альдегиды, кумарины и даже некоторые флавоноиды [36].

Новобиоцин – антибиотик кумариновой природы, выделенный из грибов *Streptomyses*, действует на протей и некоторые другие болезнетворные микробы, против которых бессильны пенициллин и другие антибиотики.

В последние годы из плодов клена был выведен антибиотик ацерин. При изучении его химической структура выяснилось, что это галловая кислота. Ее метиловый и этиловый эфиры также являются природными антибиотиками ряда растений. Галлаты сильно угнетают рост туберкулезной палочки, ряда плесеней и грибов, не-

которых патогенных для растений бактерий, обладают и противовирусным действием. Группа антибиотиков антрациклиновой природы (адриамицин, рубомицин, дауномицин) вырабатываемых лучистыми грибами, успешно применяется при лечении злокачественной опухоли человека. Антибиотическими свойствами обладают и фенольные соединения чая, некоторых вин, ягод [47].

Наряду с фитонцидами – нормальными продуктами жизнедеятельности – в растениях вырабатывается и антибиотики другого рода, они возникают только в ответ на проникновение патогенных микроорганизмов. Такие вещества получили название фитоалексинов. Большинство из них имеет фенольную природу. Фитоалексины возникают в погибающих под воздействием паразита клетках растения – хозяина. При этом разные возбудители вызывают образование одного и того же фитоалексина у данного вида растений. Следовательно, их образование – реакция неспецифическая, закодированная в наследственности растения – хозяина. Проникновение паразита лишь сигнал к выработке фитоалексина.

Фитоалексин очень точно воздействует на самые уязвимые точки как собственной клетки, пораженной патогеном, так и клеток самого возбудителя, вызывая подавление биосинтеза нуклеиновых кислот и белков, повышение проницаемости биомембран, такое нарушение окислительного обмена, при котором освобождающаяся при окислении энергия не запасается и не используется. Поражение центральных процессов жизнедеятельности – причина универсальности действия фитоалексина.

Фитонциды и фитоалексины – разные формы реакции иммунитета растений, разные типы антибиотиков. Роль фенольных соединений в развитии этих реакций иммунитета весьма велика. Но защитная роль фенольных веществ не ограничивается и не исчерпывается их участием в формировании барьеров и антибиотической активностью. И те фенолы, которые не токсичны для паразитов и не убивают их непосредственно, могут участвовать в других, более сложных реакциях иммунитета. К их числу относятся раневые реакции и реакции «сверхчувствительности».

Раневые реакции мы рассмотрим на примере повреждения клубней картофеля, но они развиваются и у других растений. Механическое повреждение, разрушая защитные барьеры клубня, облегчает проникновение инфекции. Ответная раневая реакция со стороны тканей клубня воздвигает на пути инфекции новый барьер. Прежде всего, поражение усиливает размножение клеток в области травмы. Из делящихся клеток формируется «заменитель» поврежденной оболочки клубня – раневая перидерма – несколько рядов вытянутых клеток, образующих барьер, который напоминает по упаковке клеток кирпичную кладку. Одновременно резко усиливается процесс образования в клубне новых молекул фенольных соединений и приток из более глубоких слоев. Фенолы пропитывают формирующуюся оболочку, их концентрация повышается до уровня, характерного для естественной оболочки клубня.

Механическое повреждение приводит к тому, что ферменты, которые в здоровой клетке пространственно отделены от своих субстратов-фенолов, частично освобождаются и вступают в кон-

такт с фенольным соединением. В результате развивающегося окисления образуются семихинонные радикалы и хиноны, токсичность которых, по отношению к патогенным возбудителям значительно выше. Кроме того, развивающаяся под влиянием оксидаз окислительная конденсация фенолов приводит к образованию темноокрашенных полифенольных соединений типа танинов, меланинов, которые довершают формирование защитного барьера.

В тех случаях, когда механическое повреждение тканей растения нет, проникающий паразит также нарушает их целостность, частично высвобождает окислительные ферменты и развивается ответная реакция тканей растения, которая очень напоминает раневую. В месте проникновения возбудителя и в прилегающих тканях также увеличивается концентрация фенолов, возрастает потребление кислорода, активность фенолоксидаз и пероксидаз. Интересно, что у растений устойчивых к данному паразиту, эти изменения происходят быстрее и выражены сильнее, чем у восприимчивых сортов или плодов.

Окисляющиеся фенолы превращаются в хиноны, которые токсичны не только для патогенного гриба, бактерии или вируса, но и для клеток растения – хозяина. Поэтому в условиях быстрого накопления хинонов погибают как проникшие паразиты, так и поврежденные ими клетки растения. На листья или других органах растения появляются пятна некроза – омертвевших клеток, окрашенных в темно-коричневый или черный цвет полимерными фенолами, продуктами окислительной конденсации. Такие пятна, например, появляются на листьях табака при заражении вирусом, откуда и са-

ма болезнь получила название табачной мозаики. Растения жертвуют частью своих клеток, которые «кончают самоубийством», погибая под труппами проникших в ткань паразитов. У растений разных видов в этих реакциях участвуют разные фенолы. У картофеля, капусты и других овощей это хлорогеновая кислота, катехины, пирокатехины, гидрохинон; у хлопчатника - госсипол и т.д. Но сущность процесса одинакова. Такие реакции «сверхчувствительности» характерны для многих высших растений. Они удачно дополняют действия других факторов иммунитета и в большинстве случаев обеспечивают выживание растений и его победу в смертельном единоборстве. Участвуют в них фенольные соединения ряда пирокатехина, гидрохинона и пирагаллола способные к переходу в хиноны [36].

Таким образом, фенольные соединения – активные и основные вещества, вызывающие реакции иммунной защиты растений и играют важную роль в создании элементов пассивной (барьера) и активной защиты растений. Установлено, что механизмы ингибирования размножения паразитов и угнетения роста самих растений очень близки, даже, может быть аналогичны. В обоих случаях решающее значение имеет накопление фенолов в ингибируемых клетках, их окисление с образованием хинонов. Это пример того, как природа, живые клетки решают принципиально различные задачи одним и тем же путем, достигая максимального эффекта минимумом средств.

Заслуживает внимания еще одна сторона защитного действия фенолов. Речь идет об их способности защищать наследственный

механизм растительных клеток от нарушений его работы – мутаций (от латинского *mutation* – изменение). С одной стороны, многие классы фенольных соединений увеличивают частоту мутаций. Окисление фенолов усиливает их мутагенное и тормозящее клеточное деление. При уменьшении дозы или концентрации фенольного соединения наблюдается переход мутагенного действия в антимутагенное, подобно тому, как малые дозы фенольных ингибиторов роста растений или фитонцидов, действуют стимулирующе.

Натриевая соль галловой кислоты в очень малых концентрациях (порядка 0,00001 мг/л) уменьшает частоту мутаций у конских бобов, а в концентрациях 0,01 - 100 мг/л увеличивает ее сравнительно с естественным уровнем мутирования. Аналогичное действие оказывает пропиловый эфир галловой кислоты. Позднее значительная антимутагенная активность была обнаружена у комплекса катехинов и комплекса фенольных соединений из оболочки конских бобов.

Можно думать, что в естественных условиях в растениях фенольные соединения защищают наследственный механизм клеток от мутагенных агентов. Можно предполагать также, что антирадикальная активность фенолов, их способность тормозить свободные реакции играет в антимутагенном эффекте важную роль. Ведь, мутагенные агенты действуют путем образования свободных радикалов, которые продолжают развитие сложной цепи превращений. Обезвреживая эти мутагенные радикалы фенольные соединения уменьшают опасность образования наследственных нарушений.

Возможно также, что фенольные вещества препятствуют мутагенам воздействовать на ДНК.

### **1.3. Свойства растительных дубителей и их растворов**

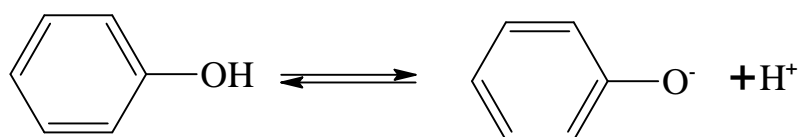
Растворы растительных дубящих веществ по своим свойствам являются промежуточными между истинными и коллоидными растворами. В зависимости от условий (изменения концентрации, температуры, рН и других факторов) танниды могут находиться либо в коллоидном, либо в истинно растворенном состоянии, т. е. водные растворы таннидов представляют собой полукolloидные системы, которые находятся в динамическом равновесии: истинный раствор – коллоидная система. Следовательно, изменяя условия, можно получить либо гомогенную систему, содержащую молекулы, либо гетерогенную систему частицы которой представляют собой объединение множеств молекул, т. е. мицеллы.

Молекулярная масса мицелл, продуктов диссоциации в растворах дубящих веществ, составляет около 20000, в то время как молекулярная масса таннидов колеблется в пределах 1000-5000. В этом случае мицелла таннидов состоит из 10-20 молекул

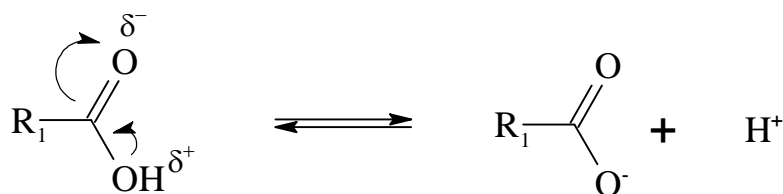
Известно, что заряд коллоидных частиц обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул вещества. В таннидах заряд коллоидных частиц обуславливается ионизацией.

Все таннины заряжены отрицательно, так как являются производными многоатомных фенолов (фенолкарбоновых кислот). Появление заряда в частицах таннидов обусловлено наличием фенольных и карбоксильных групп. Эти группы в результате ионизации приобретают отрицательный заряд.

Ионизация фенольных гидроксидов объясняется тем, что свободная пара электронов кислорода взаимодействует с электронами бензольного кольца, сдвигается в сторону кольца, что приводит к уменьшению электронной плотности атома кислорода. При этом атом кислорода, поскольку его отрицательный заряд уменьшается, а положительный несколько увеличивается, сильнее притягивает к себе электрон от атома водорода из гидроксида, вследствие чего облегчается отщепление водорода в виде протона т.е. диссоциация.



Аналогично в результате взаимного влияния атомов в карбоксильной группе происходит диссоциация с отщеплением протона от карбоксилсодержащих групп таннидов.



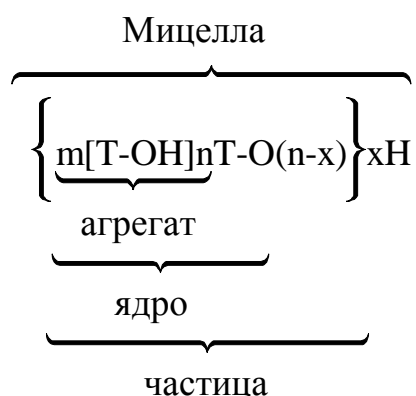
Таким образом., растительные дубильные соединения несут отрицательный заряд ( $\text{T-OH} = \text{T-O}^- + \text{H}^+$ ).

Величина этого заряда может быть установлена по скорости перемещения частиц в электрическом поле т.е. при электрофорезе.

Были исследованы электрохимические свойства ряда растительных дубителей. Полученные результаты показывают, что максимальным электрохимическим потенциалом обладают частицы при естественном, исходном рН растворов. При подкислении и подщелачивании значений электрокинетического потенциала уменьшается. Однако если в кислой среде он падает почти до нуля, то в щелочной среде частицы таннидов сохраняют некоторую подвижность, соответствующую скорости перемещения неассоциированных щелочных солей таннидов – таннатом.

Большое влияние на заряд частиц, а также на другие электрохимические свойства таннидов оказывают различные примеси, постоянно присутствующие в растворе растительных дубящих соединений. Так, чем больше нетаннидов содержится в растворе, тем ниже электрокинетический потенциал присутствующих в нем частиц таннидов.

Согласно современным представлениям коллоидной химии строение мицеллы растительных дубящих соединений может быть представлено так:



В этом формате  $m[\text{T-OH}]$  соответствует числу молекул таннидов, содержащихся в агрегате мицеллы;  $n\text{T-O}$  – числу потенциалом-

пределяющих ионов;  $(n-x)H^-$  - числу противоионов, находящихся в непосредственной близости от ядра, и  $xH^+$  - числу противоионов, находящихся в диффузионном слое.

Добавление к раствору таннидов щелочей приводит к потере коллоидных свойств системы, так как в данном случае образуются таннаты ( $T-OMe$ ), которые практически нацело диссоциированы на ионы. Нетанниды оказывают стабилизирующее влияние на частицы таннидов. Об этом свидетельствуют опыты по исследованию дубильных растворов методом диализа, при котором через полупроницаемую мембрану нетанниды проникают гораздо быстрее, чем танниды. По мере диализа исходный раствор мутнеет, что подтверждает стабилизирующее действие нетаннидов, предохранявших ранее частицы таннидов от ассоциации и их коагуляции. Однако если добавить к полученной мутной вытяжке таннидов некоторое количество уксусной кислоты, образуется совершенно прозрачный раствор, т. е. происходит пептизация коагулята

Добавление некоторых органических кислот к растворам таннидов повышает их агрегативную устойчивость, но до определенного предела, после чего введение новых порций кислот приводит к осаждению таннидов.

К соединениям, повышающим агрегативную устойчивость таннидов и пептизирующим их осадки, относятся сахара, простейшие полифенолы, сульфоароматические кислоты, их соли и ряд других гидрофильных веществ.

Однако кроме соединений повышающих агрегативную устойчивость таннидов, имеются также вещества, производящие обрат-

ное действие, например нейтральные соли. Добавление нейтральных солей к растворам таннидов приводит, как правило, к их коагуляции.

При повышении концентрации хлорида натрия в растворе таннидов количество осадка увеличивается постепенно. При этом часть таннидов не коагулирует даже при насыщении раствора хлорида натрия.

Метод высаливания обычно используется для разделения таннидов на несколько фракций с различной степенью диссоциации.

При добавлении к раствору таннидов некоторого количества хлорида натрия в осадок в первую очередь переходят наиболее низкодисперсные частицы, затем выпадают средние частицы, и, наконец, более мелкие.

Растительные дубящие соединения растворяются в воде при комнатной температуре и при повышенной температуре неограниченно. Предел насыщения раствора при повышенной концентрации растительных дубителей установить невозможно. Раствор постепенно превращается в густой сироп и, затем в пасту, которая после остывания твердеет. Неограниченная растворимость сухих дубильных экстрактов в воде является следствием того, что они состоят из сложных смесей таннидных фракций, содержащих многочисленные примеси. Неограниченная растворимость в воде характерна только для таннидов, имеющих аморфное строение. Так, выделенный кристаллический гаммамелитанин обладает плохой растворимостью в воде (1%), а почти нерастворимая в воде дигалоцеллюлоза после

отнятия кристаллизационной воды легко растворяется даже на холоде, а затем медленно выкристаллизовывается.

Тепловой эффект растворения растительных дубильных экстрактов свидетельствует о взаимодействии таннидов с водой. Такое взаимодействие, осуществляемое с помощью водородных связей, подтверждается тем, что при охлаждении растворов таннидов до температуры - 20°C часть воды (16-26%) не превращается в лед, так как является водой гидратации растительных дубильных экстрактов.

Наличие связанного таннидами растворителя наблюдается в случае применения органических растворителей, что подтверждается трудностью полного отделения их при отгонке.

Как было показано выше, танниды полидисперсны, что значительно усложняет определение их молекулярной массы и размера частиц

Определение молекулярной массы усложняется также присутствием в растворах таннидов значительного количества нетаннидов.

Все же с помощью различных методов были определены молекулярные массы многих таннидов. Так, по имеющимся данным, средняя молекулярная масса водных растворов таннидов квебрахо, мимозы, мангрове, каштана составляет 600-950. Однако эти значения не являются достаточно точными, так как определение молекулярной массы производилось в разбавленных растворах, где танниды находятся в неассоциированном состоянии. При повышении концентрации растворов таннидов в них образуются ассоциирован-

ные частицы, молекулярная масса которых превышает 10000, а в некоторых случаях достигает почти 40000.

Известно, что в случае лиофобных коллоидов с увеличением концентрации раствора вязкость изменяется линейно. Для лиофильных коллоидов, к которым относятся танниды, с увеличением концентрации дубящих веществ в растворе вязкость возрастает значительно быстрее, чем следовало ожидать, т. е. характерна структурная вязкость.

Наличие структурной вязкости – один из главных признаков того, что частицы коллоида связывают некоторое количество растворителя, т. е. что танниды гидратированы. Большая часть воды в таннидах удерживается их вторичными частицами, и лишь незначительная часть является гидратационной, прочно связанной первичными частицами.

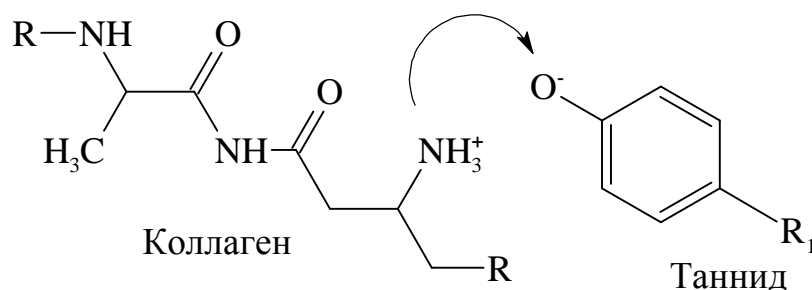
#### **1.4. Взаимодействие таннидов с коллагеном**

При дублении таннидами довольно большое количество дубильного вещества соединяется с коллагеном. Число продуба при этом составляет 70- 80. Процесс дубления голья таннидами протекает в две стадии: первая стадия - диффузия таннидов в обводненное голье: вторая - взаимодействие таннидов с коллагеном. Интенсивность дубления определяется строением молекул таннидов и характером подготовки коллагена к дублению. Однако не вся внутренняя поверхность коллагена способна к взаимодействию с таннидами. Причиной этого является многоступенчатый характер строе-

ния коллагена и большой размер частиц таннидов, которые не способны проникнуть к самым мелким структурным элементам белка.

Вторая стадия дубления таннидами складывается из двух последовательных процессов: адсорбции таннидов на сильно развитой внутренней поверхности коллагена и фиксации таннидов с коллагеном. В результате этих процессов танниды в коже после дубления находятся в разном состоянии: связанными с коллагеном необратимо и обратимо (обратимо связанные танниды являются водывываемыми, а необратимо связанные подразделяются на, удаляемые из кожи при обработке щелочными растворами и неудаляемые при этой обработке): адсорбированными на поверхности структурных элементов коллагена коагулированными свободными, к которым относятся танниды, проникшие в кожу в последней стадии дубления и не спешившие фиксироваться коллагеном. Адсорбированные и свободные танниды образуют группу легкоывываемых водой. К этой же группе относятся и нетанниды.

При химическом взаимодействии коллагена с таннидами образуются разнообразные виды связей: электровалентные, ковалентные – водородные. Частицы таннидов, имеющие в растворе отрицательный заряд, образуют электровалентные связи с положительно заряженными аминогруппами белка коллагена по схеме:



Эта связь позволяет плотнее сближаться частицам таннида с белком и обеспечивает возникновение других связей. Танниды, необратимо связанные с коллагеном электровалентной связью, удаляются из кожи щелочными растворами, но электровалентные связи устойчивы к действию воды. Танниды, необратимо связанные и не удаляемые из кожи растворами щелочей, соединены с коллагеном ковалентной связью - наиболее прочной из химических связей. Наиболее вероятным является образование ковалентной связи при конденсации соединений таннида с белком с отщеплением воды.

#### Б-НО-Т-Б-НН-Т

Часть таннидов, связанных с пептидными группами., вымывается водой, так как эта связь менее прочная, чем другие. В некоторых случаях танниды образуют прочные циклы с полипептидной группой белка.

Циклические образования не разрушаются даже при длительной промывке. Танниды, имеющие большое количество реакционных групп, при дублении сшивают молекулы коллагена, что сопровождается повышением температуры сваривания и термостойкости полуфабриката. После удаления из полуфабриката легковымываемых веществ таннидов, температура сваривания выдубленной кожи повышается. Это объясняется удалением из кожи простейших фенолов и кислот, а также балластных веществ, при этом структурные элементы кожи сближаются и между ними образуются дополнительные связи.

Температура сваривания повышается также после пролежки и сушки выдубленной кожи в результате образования дополнитель-

ных прочных связей, увеличивающих количество необратимо связанных дубящих. Кроме химически связанных таннидов в коже остаются коагулированные танниды.

### **1.5. Факторы, влияющие на дубление**

Танниды относятся к дубящим веществам с широким диапазоном свойств и могут применяться для дубления различных видов кож от очень тонких и мягких до очень толстых кож с высоким модулем упругости, например кож для обуви гвоздевых методов крепления. В зависимости от вида кожи к дублению таннидами предъявляются различные требования. При выработке кож для низа обуви необходимо равномерное распределение таннидов по толщине кожи и в значительном количестве для придания коже требуемой термостойкости, толщины и жесткости. Большая часть таннидов должна быть необратимо связана с коллагеном и не должна вымываться водой. Для юфти, которая должна быть гибкой и пластичной, большого насыщения таннидами не требуется.

При додубливании кож хромового дубления можно использовать незначительные количества таннидов, в основном для наполнения кожи, выравнивая ее толщины по топографическим участкам. Дубление таннидами также целесообразно применять в том случае, когда коже необходимо придать устойчивость к сохранению размеров при изменении влажности.

Во всех случаях проникание таннидов в голье должно быть равномерным, быстрым, непрерывным; новые количества таннидов должны проникать в дерму и в ней диффундировать к более мелким и удаленным элементам структуры. Необходимость такого

проникновения таннидов в дерму обуславливается тем, практически диффузия таннидов и связывание их с коллагеном протекают одновременно.

Равномерное и быстрое проникновение таннидов в голье зависит от вида сырья, подготовки голья к дублению, степени разделения структуры дермы, степени набухания голья, рН голья, природы дубильного раствора, концентрации дубящих рН раствора, температуры, продолжительности дубления и механических воздействий. Диффузия таннидов в голье вызывает изменение его окраски, которое начинается с поверхности и постепенно достигает внутренних слоев. Изменение окраски голья называют прокрасом голья, а глубину проникания таннидов, выраженную в процентах ко всей толщине дермы, – степенью прокраса.

Выбор сырья определяется требованиями, предъявляемым к готовой коже. Шкуры с рыхлым строением структуры, например верблюжьей, непригодны для выработки кож для низа обуви винтового метода крепления. В различные топографические участки в зависимости от их плотности и толщины танниды проникают с разной быстротой и равномерностью. Более рыхлые полы и вороток крупного рогатого скота прокрашиваются быстрее, чем чепрак и огузок. В конской шкуре хаз и особенно шпигель медленнее прокрашиваются, чем передина.

Подготовка голья к дублению проводится в соответствии с видом сырья, назначением кожи и режимом дубления. В зависимости от этого стремятся достичь определенной степени разделения структурных элементов коллагена, чем больше разделены волокна,

тем быстрее протекает диффузия таннидов и происходит их связывание в большем количестве. Высокая степень разделения волокон голья приводит к мягкости, а иногда и к дряблости кожи, что недопустимо в производстве кож для низа обуви. На скорость диффузии таннидов в голье значительное влияние оказывает степень его обводнения. В набухшем состоянии голье медленно прокрашивается, границы раздела между волокнами и фибриллами исчезают, срез голья становится стекловидным. Такое состояние голья возникает после сильного кислотного или щелочного набухания. Повышение проницаемости голья достигается пикелеванием или обработкой голья концентрированными растворами обезвоживающих солей.

Природа дубящего раствора (свойства самого дубящего вещества, степень его дисперсности), а также агрегативная и сорбционная устойчивость, степень обработанности раствора при дублении предыдущих партий влияют на диффузию таннидов в голье. В процессе дубления поверхность голья может рассматриваться как полупроницаемая мембрана через которую, прежде всего, проникают нетанниды как частицы с наименьшей молекулярной массой, а затем высокодисперсные танниды; крупнодисперсные танниды частично адсорбируются на поверхности голья, а в процессе дубления дезагрегируются и проникают в голье только в виде высокодисперсных частиц. При наличии в дубильном растворе большого числа крупнодисперсных таннидов возможно закупоривание путей диффузии дезагрегации крупнодисперсных таннидов происходит медленно и процесс прокрашивания голья замедляется.

Отработанные дубильные растворы характеризуются более низкими концентрацией, доброкачественностью и дисперсностью таннидов, более низкой их агрегативной и кинетической устойчивостью, поэтому, чем больше растворы отработаны, тем менее интенсивно протекают процессы диффузии и связывания таннидов. Отработанные растворы таннидов используются в начальных стадиях дубления производстве кож для низа обуви и шорно-седельных.

Высокодисперсные танниды достигшие реакционных групп коллагена могут вновь агрегироваться при наличии достаточного места в межструктурном пространстве. К моменту достижения сквозного прокраса танниды распределяются в коже неравномерно, большая их часть находится в поверхностных слоях, и для более равномерного их распределения необходимо определенное время. Это обуславливается наличием твердого каркаса в структуре белка, поэтому диффузия таннидов затруднена. Танниды различных дубильных материалов проникают в голье с разной скоростью. Диффузионную способность таннидов можно повысить сульфитированием растворов дубильных экстрактов.

Концентрация и температура зольного раствора влияют на его вязкость. В процессе дубления особенно в первой его стадии вязкость дубильного раствора резко падает вследствие поглощения таннидов гольем. Повышение концентрация таннидов в растворе и температуры в пределах, предусмотренных нормами технологического процесса, приводит к ускорению диффузии дубящих веществ в голье.

Кислотность дубильного раствора и голья оказывает значительное влияние на диффузию таннидов. При низких рН танниды проникают в голье крайне медленно. Ускорение диффузии с повышением рН раствора объясняется снижением связывания таннидов с коллагеном и возрастающей их дисперсностью. Максимальной величины диффузия достигает при значениях рН 7-8.

Механические воздействия на дубильный раствор и голье в процессе дубления являются существенным фактором ускорения прокраса голья таннидами. По действующим технологическим методикам дубление выполняется в подвижной аппаратуре - барабанах различной конструкции и шнековых аппаратах. При использовании подвижной аппаратуры диффузия таннидов в голье резко ускоряется вследствие нагнетания дубильного раствора в капилляры голья и дополнительного механического разделения его волокнистой структуры, выравнивая концентрации дубящих в слое раствора, соприкасающегося с поверхностью полуфабриката. Часть полуфабриката при дублении в барабане захватывается при вращении кулаками, укрепленного на внутренней поверхности барабана, и, падая с них, подвергается деформациям сжатия, растяжения и изгиба. При этом капилляры кожи периодически закрываются и открываются, вследствие чего кожа работает как губка - при выжимании отдает раствор с пониженной концентрацией таннидов, а после снятия нагрузки всасывает раствор с повышенной концентрацией. В результате механических воздействий испытываемых гольем в процессе дубления, поглощение таннидов дермой протекает очень быстро, однако распределение их по слоям кожи и в тонкой струк-

туре требует длительного времени, поэтому дубление продолжается, несмотря на то, что дубильный раствор уже отработан до предела.

Степень разделения структуры коллагена, т.е. доступность ее для таннидов, обуславливает количество таннидов в коже (связанных водовымываемых и необратимо связанных) после дубления. Чем выше степень разделения структуры коллагена, тем больше связанных таннидов в коже. Объясняется это тем, что в промежутки между элементами хорошо разрыхленного голя могут проникать более крупные частицы таннидов и в большем количестве, увеличивается доступность тонкой структуры коллагена для таннидов.

В настоящее время чисто таннидное дубление не применяется. Танниды используются только в комбинации с другими дубильными материалами.

## **2. ПРИМЕНЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**

### **2.1. Дубильные вещества в выработке кож**

Благодаря высокой прочности и эластичности шкуры убитых животных получили широкое применение для изготовления одежды, обуви и других изделий. В естественном виде, без какой-либо обработки, шкуры во влажном состоянии быстро загнивают и разрушаются, а при высушивании становятся жесткими и ломкими. Устранение этих недостатков достигается дублением шкур так называемыми дубильными веществами.

Шкура может быть выделена с волосяным покровом и без него. В первом случае оно называется мехом, во втором - кожей.

Выдубленная кожа обладает многими ценными свойствами. Она имеет большую прочность на разрыв и истирание, является одним из наиболее гибких материалов, долговечна, водостойка, воздухопроницаема и может быть выработана очень твердой и очень мягкой. Поэтому кожа нашла широкое применение не только в изделиях народного потребления, но и в технике.

В природе существует много веществ как органического, так и минерального происхождения, обладающих дубящими свойствами. Наиболее распространенными из них являются растительные дубильные вещества, или танниды, содержащихся в коре, древесине, корнях, листьях, плодах и болезненных наростах многих растений. Эти части растений называют дубильными материалами, а сами растения — дубильными растениями, или танидоносами. Часто дубильные вещества и дубильные материалы объединяются под общим названием дубитель.

Растительные дубильные вещества известны человеку с незапамятных времен, и до настоящего времени они являются наиболее распространенными.

Первоначально растительные дубильные материалы использовались на кожевенных заводах непосредственно при дублении по так называемому сыпчному способу. При этом лишённые волоса шкуры закладывались в чаны, пересыпались измельченным дубильным материалом, главным образом корьем корой еловых деревьев и ивовых кустарников, и заливались водой. Танниды диф-

фундируют в воду, образуя дубильный сок, из которого затем проникают в кожу, постепенно продубливая ее.

Такой способ дубления характеризуется большой длительностью, которая для крупных кож составляла от 6 до 18 месяцев. Позднее в практику кожевенного производства начал внедряться соковый способ дубления, значительно сокращающий время дубления. Дубильные соки в этом случае стали получаться на кожевенных заводах самостоятельно в так называемых соковарках. Извлечение таннидов представилось возможным вести при более высоких температурах, что значительно повысило выход и позволило более рационально использовать дубильные материалы.

Дальнейшее усовершенствование процесса дубления пошло по пути еще больше сократившему продолжительность дубления. Ускоренные методы дубления вызвали необходимость сгущения соков. В настоящее время подавляющая масса растительных дубильных материалов потребляется кожевенной промышленностью в виде экстрактов, вырабатываемых на экстрактовых заводах.

Технологический процесс производства экстрактов заключается в следующем: Измельченный дубильный материал загружают в закрытые цилиндрические сосуды, называемые диффузорами, в которых обрабатываются горячей водой, иногда с прибавлением некоторых химических веществ. При этом танниды переходят в раствор, образуя диффузионный сок. Процесс извлечения таннидов из дубильных материалов называется экстрагированием или выщелачиванием. Диффузионный сок поступает в выпарные аппараты, где с помощью пара нагревается до кипения. При кипении значи-

тельная часть воды, содержащейся в соке, испаряется, в результате чего получается либо жидкий экстракт, либо при дальнейшем выпаривании и высушивании — твердый или порошкообразный экстракт.

Дубильный материал после извлечения из него таннидов является отходом производства и называется одубиной, которая на экстрактовых заводах частично или полностью используется как топливо или как сырье для производства картона, фурфурола, спирта, кормовых дрожжей, древесных плит и других материалов.

### **2.1.1. Условия промышленного использования растительных дубительных материалов**

Существуют много таннидоносных растений, но далеко не все они могут быть использованы в промышленности. Для промышленного использования, прежде всего, необходимо, чтобы растения содержали более или менее значительное количество таннидов и при дублении давали кожу высокого качества. Кроме этого, необходимо чтобы таннидоносные растения имели достаточно широкое распространение при концентрированности насаждений в местах, доступных для их заготовки. Отсутствие хотя бы одного из этих условий делает использование таких растений невозможным или экономически невыгодным. Например, на лугах, лесных опушках и полянах, почти по всей территории России, произрастает многолетнее травянистое растение – дубровка, корни которой в воздушно-сухом состоянии содержат до 20% таннидов, но ввиду разбросан-

ности в природе это растение как дубильный материал для промышленного использования ценности не представляет. Весьма распространено в нашей стране, особенно в сосновых лесах Кировской и Ивановской областей и на Кавказе, кустарниковое растение толокнянка, листья которой содержат около 20% таннидов и обладают хорошими дубящими свойствами. Однако из-за рассеянности насаждений сбор листьев в значительных размерах для промышленного использования весьма затруднителен. Таких примеров можно привести очень много.

Низший предел таннидности дубильных материалов установлен для древесины 4-6 % для коры 7-8%, для листьев 8-10 в воздушно-сухом состоянии.

Большие перспективы имеет культивирование на плантациях некоторых таннидоносов дает возможность иметь устойчивую сырьевую базу для экстрактовых заводов, что повышает экономичность эксплуатации насаждений.

Объектами культивирования могут быть таннидоносные растения травянистые, кустарниковые и даже древовидные.

У некоторых растений танниды содержатся почти во всех частях, в большинстве же случаях сосредотачиваются в какой либо одной части, другие же части или лишены их совершенно, или содержат небольшое количество. Поэтому как сырье для производства дубильных экстрактов в одних случаях используется кора в других древесина, в – третьих корневище, в – четвертых листья и сравнительно редко может быть использовано одновременно несколько частей одного и того же растения.

Таннидность в растениях колеблется в значительных пределах и зависит от вида растения, его возраста, условий произрастания, времени и способов заготовки, условий хранения заготовленного материала и ряда других факторов.

В табл. 1 приведены важнейшие растительные дубильные материалы и среднее содержание в них таннидов.

Таблица 1

Растения, содержащие танниды

Растение	Часть растения, из которой добывается танниды	Содержание таннидов, % от безводного материала	Место произрастания
Дуб	Древесина	5 – 6,5	Центральные и южные районы России
Каштан	Древесина	7 – 10	Кавказ
Ель обыкновенная	Кора	8 – 13,5	Северные районы России, Сибирь, Урал
Лиственница	Кора	9 – 17	Сибирь
Ива	Кора	6 – 17	Россия
Бадан	Корни, листья	23 – 26 20 – 24	Сибирь
Таран	Корни	18 – 23	Средняя Азия

Растение	Часть растения, из которой добывается танниды	Содержание таннидов, % от безводного материала	Место произрастания
Щавель (различные виды)	Корни	14 – 17	Средняя Азия
Кермек	Корни	15 – 18	Нижнее Поволжье, Кавказ, Крым, Сахалин
Сахалинская гречиха	Листья	9 – 11	Кавказ, Крым
Скумпия	Листья	14 – 16	Южная Америка
Квебрахо	Древесина	22 – 29	Турция
Валонья	Чашечки	27 – 32	Тропики
Акация (различные виды)	Кора	22 – 55	Тропики
Мангрове	Кора	25 – 45	Индия
Миробаланы	Орехи	40 – 46	Южная Америка
Канега	Корни	28 – 33	Африка, Китай

Растение	Часть растения, из которой добывается танниды	Содержание таннидов, % от безводного материала	Место произрастания
Сумах	Листья, наросты	19 – 37 50 – 77	Азия

### 2.3. Дубильные вещества в пищевой промышленности

Наиболее широкое и всемирно известное применение танниды нашли в производстве алкогольных напитков, таких как "коньяк", "арманьяк", "бренди", "метакса". Несмотря на разные названия, технология их производства основывается на экстракции виноградным спиртом танинов и лигнинов при длительном выдерживании в дубовых бочках. Все спиртные напитки, полученные этим способом, специалисты называют одинаково: "виноградный бренди". "Коньяк" и "арманьяк" - названия скорее топонимические, чем винодельческие, и относятся к "наименованиям, контролируемым по происхождению" (*appellations d'origine controlles*).

Строго говоря, коньяком можно называть только продукцию французских виноделов, только из винограда с юго-запада Франции, из Шаранты, и только изготовленную по специальной технологии дистилляции и выдержки, сложившейся здесь еще в XVII веке. Арманьяк - это коньяк, сделанный на родине Д' Артаньяна, в Гаскони. Все остальные напитки, строго говоря, - бренди, однако в России и в странах СНГ виноградные бренди традиционно называют коньяками.

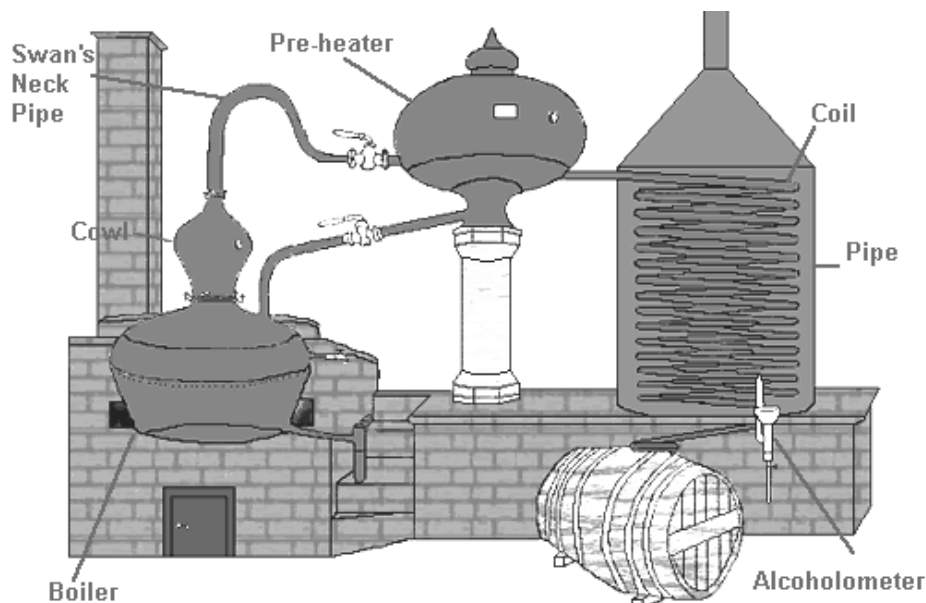
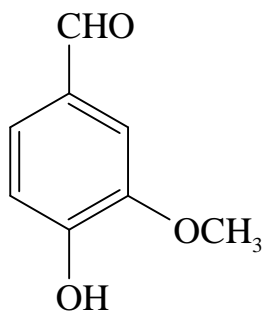


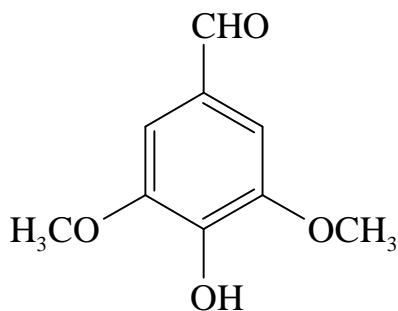
Рис. 1. Шарантский куб

Французские коньяки традиционно выдерживают в бочках из светлого лимузинского дуба (рис. 4), тогда как для арманьяков используют породы

дуба, более богатые дубильными веществами. Однако бочки могут быть разного возраста, и это может приводить к изменению содержания в их древесине таннидов и лигнинов, которые, в свою очередь, окисляются до ароматических кислот. Концентрация, определяющих вкус и качество коньяков, ванилина и сиреневого альдегида в коньяке или арманьяке одной и той же марки и категории, но разлитого из разных бочек, может существенно различаться.



Ванилин



Сиреневый альдегид

Виноградное сусло перегоняют из медного самогонного аппарата (шарантского куба, рис. 1). Традиционно он изготавливается из меди, поскольку этот металл стоек к воздействию винных ки-

слот. Перегонка 9 литров вина из винограда сортов Уни Блан, Коломбар, Фоль-Бланш, Сент-Эмильон даёт примерно 1 литр коньячного спирта. Первая дистилляция даёт спирт сырец крепостью 25-35 градусов, который перегоняют повторно. Во второй раз берут только так называемый средний погон крепостью 60-70 градусов; головную и хвостовую фракции отсекают и возвращают в медный куб. Полученный таким способом виноградный спирт выдерживают в дубовых бочках от 2 до 60 лет. Древесина отдаёт спирту часть своих природных фенольных соединений - таннидов и лигнинов. Фактически коньяк (арманьяк, бренди) – это смесь (купаж) коньячных спиртов разного возраста из разных бочек. Рецепт смешивания - основной секрет и каждый производитель хранит его, как семейную реликвию.

Таблица 2

Характерные соединения виноградных бренди по данным хромато-масс-спектрометрии

N	Наименование соединений	M/Z	Относительная интенсивность
1	3-Бензофуранкарбоновая кислота, 2,3-дигидро-	119	2,316
2	Амил-2-этилгексаноат	145	0,019
3	Бензол, 1,2,4,5-тетраэтил- (внутренний стандарт)	134	1,000
4	Октановая кислота, этиловый эфир	173	0,051
5	Фенилэтиловый спирт	122	1,618
6	Бутандионовая кислота, диэтиловый эфир	129	1,230

N	Наименование соединений	M/Z	Относительная интенсивность
7	Октановая кислота	115	0,047
8	Фенол,3-этил-	122	0,031
9	Фенол,4-этил-2-метокси-	152	0,064
10	Декановая кислота, этиловый эфир	157	0,557
11	Декановая кислота	129	0,163
12	Ванилин	152	0,775
13	Додекановая кислота, этиловый эфир	157	0,117
14	3-Бутен-2-он, 1-(2,3,6-триметилфенил)-	173	0,028
15	3-Фурануксусная кислота, 4-гексил-2,5-дигидро-	126	0,034
16	Додекановая кислота	129	0,020
17	Этилцитрат	203	0,021
18	Сиреневый альдегид	182	3,516
19	Пентадекановая кислота, этиловый эфир	157	0,008
20	Гексадеценовая кислота, этиловый эфир	236	0,006
21	Гексадекановая кислота, этиловый эфир	157	0,154
22	Октадеценовая кислота, этиловый эфир	310	0,007
23	Октадекадиеновая кислота, этиловый эфир	308	0,014
24	Октадекановая кислота, этиловый эфир	157	0,012
25	Октадекатриеновая кислота, этиловый эфир	306	0,001
Индекс возраста (содержание сиреневого альдегида)			3,516
Соотношение сиреневый альдегид / ванилин			3,539
Содержание эфиров высших кислот			0,926

Существенные различия в содержании и соотношении ванилина и сиреневого альдегида в напитках различного возраста и места происхождения (смотри таблицу 3), позволяют использовать эти

вещества в качестве маркеров при установлении доброкачественности и подлинности коньяков.

Таблица 3

Индексы содержания характерных соединений для виноградных бренди

N	Наименование алкогольного напитка и страна-производитель	Возраст (лет) или категория	Индекс возраста	Сиреневый альдегид/ванилин	Эфиры высших кислот
	США				
1	Бренди "Paul Masson"	3	0,93	0,31**	2,37
	ФРАНЦИЯ				
2	Арманьяк "Cles des Ducs"	V.S.	0,73	2,73	1,21
3	Арманьяк "Chateau de Laubade"	V.S.O.P.	2,70	3,17	1,75
4	Коньяк "Bowen"	V.S.O.P.	0,92	2,68	3,60***
5	Коньяк "Chabasse"	V.S.O.P.	0,23	2,44	6,00***
6	Бренди "L.Dorvill Napoleon"	-	0,18	3,99	1,08
7	Коньяк "Hennessy"	X.O.	2,91	3,25	4,86***
8	Коньяк "Remy Martin"	X.O.special	4,73	3,72	4,58***
	МОЛДОВА				
9	Коньяк 3*	3	0,30	4,13	0,93
10	Коньяк "Белый аист" (Тирасполь)	4,5	0,76	4,33	1,50
11	Коньяк "Белый аист" (Бельск)	4,5	1,13	2,75	0,48
12	Коньяк "Бесарабия" (Кишинев)	15	2,27	2,74	2,52
13	Коньяк "Солнечный" (Тирасполь)	20	3,54	3,49	1,33

N	Наименование алкогольного напитка и страна-производитель	Возраст (лет) или категория	Индекс возраста	Сиреневый альдегид/ванилин	Эфиры высших кислот
14	Коньяк "Виктория" (Тирасполь)	25	5,28	3,20	1,97
15	Коньяк "Юбилейный" (Тирасполь)	30	5,56	3,35	1,17
16	Коньяк "Суворов" (Тирасполь)	40	8,23	2,83	1,96
	АРМЕНИЯ				
17	Коньяк "Арагат" (Ереван)	3	0,70	3,95	1,65
18	Коньяк "Арагат" (Ереван)	5	0,94	3,48	1,72
19	Коньяк "Арагат" (Ереван)	6	0,87	3,00	1,26
20	Коньяк "Ани" (Ереван)	6	0,42*	3,27	0,73
21	Коньяк "Отборный" (Ереван)	7	2,25	3,96	1,19
22	Коньяк "Юбилейный" (Ереван)	10	3,61	4,29	0,87
23	Коньяк "Васпуракан" (Ереван)	18	0,56*	2,65	0,62
24	Коньяк "Наири"	20	0,63*	2,18	1,14
	АЗЕРБАЙДЖАН				
25	Коньяк "Гек-Гель"	5	0,87	3,04	1,05
26	Коньяк "Баку"	8-10	3,74	3,47	0,93
27	Коньяк "Москва"	12	3,52	3,54	0,93
28	Коньяк "Ширван"	15	3,15	3,65	0,93
	ГРУЗИЯ				
29	Бренди "Сараджишвили"	5	0,31	2,44	1,08
30	Бренди "Греми"	8-10	1,78	3,50	1,98
31	Бренди "Ос"	10-12	1,39	3,36	1,44
32	Бренди "Энисели"	12-14	1,29	3,28	1,33

N	Наименование алкогольного напитка и страна-производитель	Возраст (лет) или категория	Индекс возраста	Сиреневый альдегид/ванилин	Эфиры высших кислот
33	Бренди "Тбилиси"	15-20	1,59	3,25	1,44
	РОССИЯ				
34	Бренди "Солнечный берег" (Санкт-Петербург)	3	0,06*	2,07	0,36
35	Коньяк 3* (Дагестан, Кизляр)	3	0,33	3,24	0,67
36	Коньяк "Дагестанский" (Москва)	3	0,73	2,60	2,11
37	Коньяк "Московский" (Москва)	3	0,45	0,46**	0,84
38	Коньяк "Дагестанский" (Мин.Воды)	3-4	0,28	3,84	0,97
39	Коньяк "Старая крепость" (Дагестан, Дербент)	3-5	0,26	4,18	0,67
40	Коньяк 5* (Дагестан, Кизляр)	5	0,74	3,02	1,48
	БОЛГАРИЯ				
41	Бренди "Slantschew briag"	3	0,22	2,24	0,56
	Молодой коньячный спирт (Грузия)	1	0,14	2,95	0,96
	Подделки виноградных бренди				
	Коньяк "Юбилейный" (Армения)	10	0,036	0,002	0,047
	Коньяк "Ахтамар" (Армения)	10	0,040	0,002	0,091

\* Случай явного несоответствия индекса возраста указанному на этикетке.

\*\* Не характерное для натуральных коньяков и бренди соотношение "сиреневый альдегид/ванилин".

\*\*\*Высокое содержание эфиров высших кислот характеризует французские коньяки.

Другое применение в пищевой промышленности находят дубильные вещества, содержащиеся в шишках хмеля и используемые для производства пива. Первое письменное упоминание о пиве относится к временам шумеров (Шумер - страна на территории нынешнего Ирака, существовавшая в IV-II тысячелетиях до н.э.). Их пиво называлось "сикару" и, уже в тот период в основе его производства был соложенный ячмень. Позже вавилоняне продолжили эти традиции и оставили множество письменных упоминаний о социальной значимости пива [48].

В средние века ячмень был одной из самых распространенных зерновых культур, и каждая семья варила свое "домашнее" пиво. Постепенно семейное производство уступило место производству профессиональному.

В конце XI века в пиво стали добавлять хмель, во многом придав ему тот вкус, который мы знаем сегодня. Впоследствии, до начала индустриальной революции, процесс производства пива оставался неизменным. Однако затем благодаря техническим и научным открытиям, развитие технологии пивоварения пошло семимильными шагами, особо следует отметить работы Луи Пастера (1822-1895 гг.) о брожении и пивных дрожжах.

В мире насчитывается более 100 сортов культурного хмеля. С учетом оценки его качества для пивоварения хмель подразделяют на 2 группы: тонкие сорта, с содержанием горьких веществ около 15% и  $\alpha$ -кислот от 3 до 5%. и грубые сорта, с содержанием горьких веществ более 20% и  $\alpha$ -кислот 8-12%. Тонкие сорта используют непосредственно в пивоварении для охмеления сусла, а грубые -

для приготовления экстрактов, концентратов, лупулиновых порошков и гранул.

Некоторые сорта хмеля накапливают преимущественно горькие, а другие - ароматические вещества. Урожайность ароматного хмеля, как правило, ниже горького.

Пивоваренное качество хмеля оценивают по содержанию в нем кислот - обычно их 4-7%, но может быть 10% и выше. В ароматных сортах содержание  $\alpha$ -кислот ниже, но такие сорта ценят за аромат.

Наиболее распространен сорт Клон 18 (горькие вещества около 15%;  $\alpha$ -кислоты 1,4-4,9%; эфирные масла 0,3-0,9%: полифенольные вещества 2,9-4,1%), меньше распространены сорта Житомирский 5 (аналогичные показатели: 14,9-22; 3,4-5,9; 0,2-0,7; 1,9-3,0), Житомирский 8 (11,8-21,9; 2,5-6,2; 0,4-1,0; 1,5-4,0). Перспективными являются: сорт Полесский с содержанием горьких веществ 19,5-23,6 и  $\alpha$ -кислот 6,7-10,1% и два сорта Сильный и Урожайный, относящихся к типу зеленостеблевого хмеля, с содержанием горьких веществ 20-25% и  $\alpha$ -кислот 8-9,6%. В настоящее время проводятся работы над выведением высокоурожайных сортов с содержанием горьких веществ более 20%,  $\alpha$ -кислот 8-10% [48].

Шишка хмеля (рис. 2) состоит из 40-80 цветков, расположенных на изогнутом стерженьке, покрытом волосками, с цвето-



Рис. 2. Шишка хмеля

ножкой. Мелкие цветки (на стерженьке) имеют сверху кроющие листики зеленые лепестки-чешуйки 4 в форме шишки, у основания цветков расположены золотисто-желтые зернышки лупулина 5 размером 0,15-0,25 мм, содержащие смолистые (горькие и ароматические) вещества, которые придают аромат готовому пиву. Лупулиновые зерна легко отделяются от ножки, к которой крепятся. В хмелевой шишке лупулин составляет 19,8%; чешуйки - 66,8%; стержень - 7,4%; цветоножка - 6,0%. Если хмель оплодотворен, то у стерженька расположены семена.

*Химический состав.* Состав хмелевых шишек различен и зависит от сорта хмеля, почвенно-климатических условий произрастания, после уборочной обработки. Но главные составляющие, благодаря которым хмель используют в пивоварении, - горькие и полифенольные вещества, а также эфирное масло.

Средний химический состав сухих хмелевых шишек в (%) следующий: вода 10-14, целлюлоза 12-16, азотистые вещества 15-24, безазотистые экстрактивные вещества 25-30, зола 6-9, хмелевые смолы 10-20 ( $\alpha$ -кислоты 2-9,  $\beta$ -фракция 6-8,  $\gamma$ -твердые смолы 2-3), полифенольные вещества 2-5, эфирные масла 0,2-1,7. В небольшом количестве в хмеле могут содержаться жир, красящие вещества, сахар (глюкоза, фруктоза), пентозаны и органические кислоты (яблочная, лимонная, янтарная) и воски.

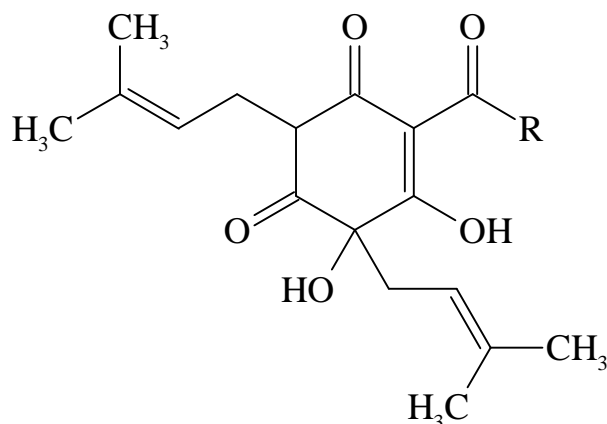
Наибольший интерес и исключительную ценность для пивоварения составляют специфические составные части хмеля: горькие вещества, хмелевое масло и полифенольные вещества [50].

Горькие вещества, содержащиеся в хмеле, до настоящего времени в других растениях не найдены, но некоторые из них получены синтетическим путём.

Горькие вещества придают горечь, обладают антисептическими свойствами, участвуют в пенообразовании. Они объединяют хмельные смолы и горькие хмелевые кислоты. Классификация горьких веществ производится с учётом их отношения к разным растворителям и влияния на качество охмеления суслу.

Горькие вещества хмеля, называемые общими смолами, состоят из мягких и твердых смол. Около 90 % горечи пиву придают  $\alpha$ -кислоты - кристаллические вещества горького вкуса, без запаха, с температурой плавления 65 °С и низкой растворимостью в воде (420 мг/дм<sup>3</sup>), которая зависит от рН. Содержание  $\alpha$ -кислот в ароматных сортах 3-4%, в горьких до 13-14%. Когумулон превращается в изомер легче других компонентов  $\alpha$ -кислот.

Поэтому сорта хмеля с большим содержанием когумулону имеют и большую горечь. Некоторые исследователи считают, что высокое содержание когумулону в  $\alpha$ -кислоте придает горечи резкий оттенок, поэтому предпочтительны сорта с небольшим содержанием этого компонента. В  $\alpha$ -кислотах 95-98% приходится на гумулону, когумулону и адгумулону. Один из сортовых признаков хмеля – количественное отношение гумулону и когумулону. Большая часть ароматного хмеля и хмеля «тонких» сортов имеет меньшую часть когумулону. Как правило, выбирают хмель с высоким содержанием когумулону, так как он придает благородный оттенок горьковатому вкусу пива.



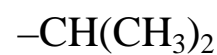
Гумулоны ( $\alpha$ -горькие кислоты)

R

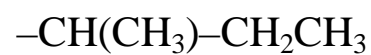
Гумулон



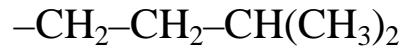
Когумулон



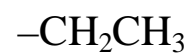
Адгумулон



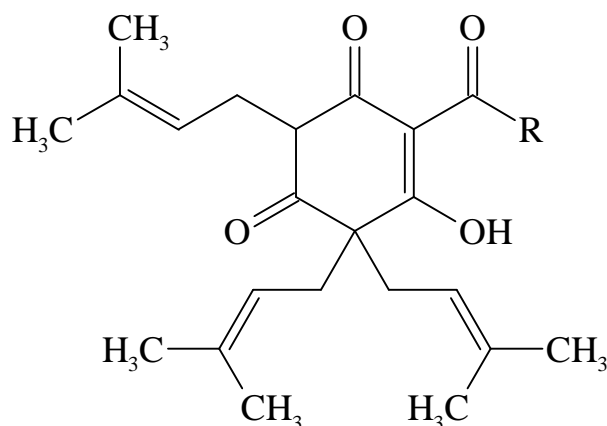
Прегумулон



Постгумулон



$\beta$ -Кислоты - это кристаллы с температурой плавления около  $91^\circ\text{C}$ . Они не имеют горечи, но, окисляясь, образуют вещества с приятной горечью. Растворимость  $\beta$ -кислот ниже, чем  $\alpha$ -кислот, и зависит от pH и температуры.



Лупулоны ( $\beta$ -горькие кислоты)	R
Лупулон	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Колупулон	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Адлупулон	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Прелупулон	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Постлупулон	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$

$\alpha$ -,  $\beta$ -Мягкие смолы – это продукты окисления  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот. Мягкая  $\beta$ -смола имеет более горький вкус, чем мягкая  $\alpha$ -смола. Растворимость мягких смол выше, чем исходных горьких кислот.

Твердые смолы – это продукты окисления мягких смол и состоят из  $\alpha$ - и  $\beta$ -смол. У  $\gamma$ -смол нет горечи, у  $\delta$ -смолы горечь в 8 раз меньше, чем у  $\alpha$ -кислот. В старом и неправильно хранившемся хмеле содержание твердых смол повышенное [48].

В свежесобранном хмеле содержится 30-42%  $\alpha$ -кислот, 46 -58%  $\beta$ -фракции и около 12% твердых смол (от общего содержания горьких веществ).

Горькие вещества распределены в хмеле неравномерно: в лупулиновых зернах 77, в листьях 21, стержнях 1, стеблях 0,7%.

При кипячении сусла с хмелем горькие вещества переходят в сусло, а затем и в пиво. Процент перехода горьких веществ в сусло (процесс охмеления) следующий:  $\alpha$ -кислоты (изо- $\alpha$ -кислоты) – 100;  $\beta$ -кислоты – 33-66;  $\alpha$ -мягкая смола – 36;  $\beta$ -мягкая смола – 29;  $\delta$ -твердая смола – 12.  $\alpha$ - и  $\beta$ -Кислоты подавляют действие бактерий, но не влияют на развитие дрожжей. Антисептическое действие горьких веществ очень высокое. Например, для подавления развития *Vac. bulgaricus* требуется гумулон примерно в 2300 раз меньше, чем фенола (обладающего сильными антисептическими свойствами) [48].

Горькие вещества хмеля и особенно  $\beta$ -кислота подавляют развитие грамположительных, а при большой концентрации и грамотрицательных бактерий. Но на дрожжи они не оказывают антибиотического действия. Основная масса горьких веществ находится в лупулиновых зернах. Полифенольные (дубильные) вещества хмеля лучше растворяются в воде, легче вступают в реакцию, чем полифенолы солода. Полифенольные вещества хмеля предохраняют горькие вещества от окисления и образования комплексных соединений, обладают антибиотическими свойствами, имеют вяжущий вкус. В ходе технологического процесса они осаждают белки сусла, что способствует лучшему его осветлению. Но могут быть и причиной помутнения пива, так как с солями железа и при окислении образуют темноокрашенные соединения. Вместе с белково-

полифенольными комплексами они являются причиной образования мути в пиве.

Из полифенолов, то есть веществ, имеющих несколько фенольных колец в формуле, в хмеле содержатся антоцианогены, кумарины, флавонолгликозиды, катехины, лейкоантоцианы, фенолкарбоновые кислоты и вещества типа хлорогеновой кислоты. Антоцианогены составляют около 80% полифенольных веществ хмеля.

По сравнению с полифенольными веществами солода полифенольные вещества хмеля менее стабильны, так как легче окисляются и обладают большей восстановительной способностью. При кипячении сусла с хмелем они в виде отрицательно заряженных коллоидных частиц активно реагируют с азотистыми веществами, имеющими положительный заряд, в результате образуются белково-полифенольные комплексы, которые осаждаются, осветляя сусло.

Окисляясь, полифенольные вещества предохраняют горькие вещества и другие соединения от окисления, то есть являются антиоксидантами. Они положительно влияют на создание характерного вкуса пива.

При окислении и конденсации полифенолы образуют с белками нерастворимые красно-коричневые соединения, которые вызывают помутнение сусла, а с солями железа - темно-серые вещества.

Раньше считали, что наличие в пиве полифенольных веществ хмеля нежелательно, но потом было установлено, что неблагоприятное воздействие на качество готового пива (появление осадка и

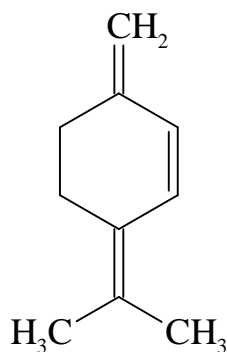
грубый вкус) обусловлено дубильными веществами ячменя, а действие полифенолов хмеля благоприятно. При кипячении сусла образуются белково-дубильные комплексы, которые при его охлаждении выпадают в осадок, что способствует лучшему осветлению сусла.

Для приготовления качественного пива нужен хмель с содержанием полифенолов не менее 4,5 %, но при большом содержании их в пиве появляется неприятная горечь. Поэтому хмель с высоким содержанием полифенольных веществ рекомендуется обрабатывать кипящей водой в течение 2 мин.

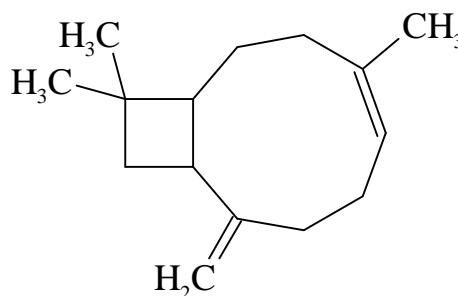
Хмелевое эфирное масло придает хмелю присущий ему специфический аромат. Хмелевое масло - это смесь летучих маслообразных веществ с приятным ароматом. Они содержатся в основном в лупулине.

Эфирное масло образуется в период созревания хмеля, имеет сложный химический состав. В настоящее время в нем обнаружено около 100 соединений, в том числе 51 углеводород, 62 эфира, 37 спиртов, 31 кетон, 10 альдегидов, 7 органических кислот, 6 сернистых соединения и 20 неидентифицированных веществ. Компоненты эфирного масла состоят из двух фракций: углеводородной (40-80%) и кислородосодержащей. Большую часть (60-80%) углеводородной фракции составляют 4 соединения - мирцен, карофиллен, гумулен и фарнезен. Мирцен придаст аромату остроту и может быть причиной резкого аромата. В «тонком» хмеле его не более 50%. Содержание же гумулена положительно сказывается на аромате, поэтому в «тонких» сортах его больше. Иногда для характеристики аромата

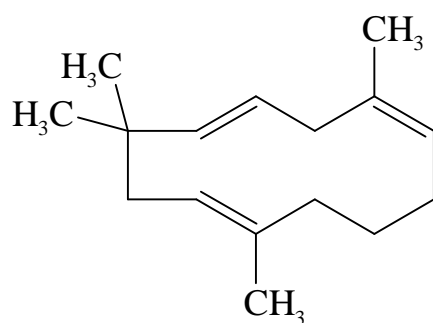
хмеля используют отношение гумулен/кариофиллен, которое должно быть не менее 3. Предпочтительно 3,2 и выше.



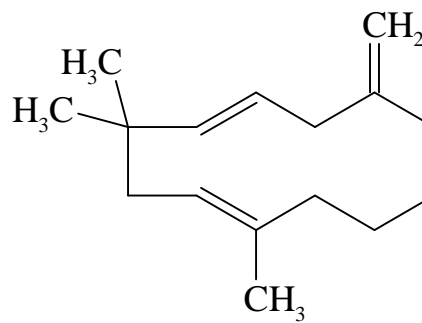
Мирцен



Кариофиллен



*альфа*-Гумулен



*бета*-Гумулен

По некоторым данным [48], при содержании углеводородной части 86% ее участие в аромате составляет 69%. При содержании кислородсодержащей фракции 14% участие ее в аромате 31%

В американских сортах хмеля мирцена больше (25–50%), чем в европейских (16–30%). В европейских выше содержание гумулена (22–33%), чем в американских (14–25%).

Хмелевое масло легко подвергается окислению, причем запах окисленных веществ резко изменяется, частично они приобретают чесночный оттенок, который передается пиву и значительно снижает его органолептические свойства.

При образовании семян в хмеле содержание эфирного масла снижается. Во время хранения хмеля его составные части подвержены процессам окисления, чему способствует присутствие кислорода, что является существенной причиной фасования хмеля и хмелепродуктов в плотную упаковку, препятствующую воздействию окислителя.

При длительном хранении компоненты эфирного масла окисляются, поэтому изменяется и аромат шишек хмеля. Хмелевое масло не имеет антисептического действия.

Другие вещества, содержащиеся в хмеле. К ним можно отнести азотистые вещества, углеводы, липиды, кислоты, витамины, фитогормоны, минеральные и красящие вещества.

К азотистым веществам хмеля относятся низкомолекулярные белковые фракции: альбумозы, пептоны, полипептиды и аминокислоты. Найденный в хмеле амид аспарагиновой кислоты (аспарагин) является одним из источников питания пивных дрожжей. В сухом веществе хмеля содержится 15-24% белковых веществ, от трети до половины их количества переходят в пиво. Кроме того, в сухом хмеле более 40% углеводов: целлюлоза, гемицеллюлоза, пентозаны, пектиновые вещества и сахара (глюкоза, фруктоза, сахароза, раффиноза, стахиоза).

На качество пива положительно влияют пектиновые вещества (12-14%), улучшающие ценообразование и пеностойкость, создающие полноту вкуса.

Основным липидом (жиром) хмеля является воск мирицин (до 1,5%), придающий блеск хмелевым шишкам и предохраняю-

щий их от смачивания водой, высыхания и действия микроорганизмов. Жира много в семенах (до 30-32% к массе сухих веществ).

В хмеле содержатся щавелевая, яблочная, янтарная, лимонная, кремниевая, серная, фосфорная и борная кислоты. Из витаминов обнаружены тиамин, пиридоксин, биотин, никотиновая кислота, токоферолы; из минеральных веществ – калий, кальций, фосфор, кремний и др. Красящие вещества: хлорофилл, ксантофилл, антоцианогены. При окислении титанов образуются окрашенные флавофены, придающие красно-коричневый цвет. Минеральные вещества: K, Ca, P, Si, Mg, S, Cl, Na.

*Обработка и хранение шишкового хмеля.* Хмель собирают в период технической спелости, когда шишки закрыты и лупулин имеет светло-желтый цвет. При полной спелости шишки раскрываются, и лупулин может высыпаться, что и меняет состав горьких веществ и приводит к снижению технологических качеств хмеля.

Свежеубранный хмель содержит 75-80% влаги, поэтому перед хранением его сушат до влажности 11-12%. Температура при сушке в сушилках непрерывного действия повышается от 25-30 до 65-70°C, а в одноярусных сушилках периодического действия – до 55-65°C. После сушки хмель подвергают кондиционированию для повышения влажности до 12-13% для равномерного распределения влаги в хмеле и повышения прочности шишек. Для подавления жизнедеятельности микроорганизмов и лучшей сохранности  $\alpha$ -кислот, мягких смол, цветности одновременно с сушкой хмель окуривают серой.

Высушенный хмель плотно прессуют и упаковывают в тканевые мешки диаметром 60-70 см. высотой 120-130 см, массой не более 170 кг. Такие упаковки называют балотами.

На каждый мешок черной не пахнувшей краской наносят маркировку: наименование продукции и предприятия-изготовителя, номер партии и упаковки, год урожая, массу брутто и нетто и массу при влажности 13%.

В соответствии с требованиями действующего ГОСТа 21947 к прессованному сульфитированному хмелю, предназначенному для использования в пищевой промышленности, предъявляются следующие требования: шишки должны быть одинаковые по размеру закрытые; цвет – от светло-желто-зеленого до золотисто-зеленого, шишки могут быть с покрасневшими кончиками лепестков: содержание  $\alpha$ -кислоты в пересчете на абсолютно сухое вещество – 3,5%; влажность до 13%.

Ограничительные нормы хмеля следующие: цвет зеленый, желтовато-зеленый, зеленовато-желтый, желтый с коричневыми пятнами, бурый; содержание  $\alpha$ -кислоты в пересчете на абсолютно сухое вещество – не менее 2.5 %; содержание хмелевых примесей для хмеля машинного сбора – не более 10%, для хмеля ручного сбора – не более 5 %: содержание золы в пересчете на абсолютно сухое вещество – не более 14%; влажность – не выше 13% и не ниже 11%; содержание семян – не более 4%; содержание сернистого ангидрида на абсолютно сухое вещество - не более 0,5%.

Для использования в пивоваренном производстве не допускается хмель с прелым, затхлым, сырым, дымным и другими посто-

ронными запахами, не свойственными хмелю, а также хмель, пораженный плесенью, сельскохозяйственными вредителями и болезнями, содержащий посторонние (нехмелевые) примеси.

Механическим исследованием определяют количество семян и примесей (листьев, стеблей), а химическим - содержание влаги, горьких веществ, зольность. С технологической точки зрения наиболее значимой частью хмеля являются горькие вещества.

С учетом разной способности отдельных фракций в образовании горечи предложена формула расчета величины горечи хмеля ( $\alpha + \beta/9$ ): 100, где  $\alpha$  – содержание  $\alpha$ -кислот; %;  $\beta$  – содержание  $\beta$ -фракции, % к массе сухих веществ. Для отечественных сортов хмеля, у которых содержание горечи  $\beta$ -фракции 0,92-1,15, ее принимают равной единице.

Содержание горечи ( $G_x$ ) в 1 г сухих веществ хмеля:

$$G_x = \frac{\alpha + 1}{100}$$

Хмель принимают партиями. Партией считают любое количество хмеля одинакового качества, одного района произрастания, оформленное одним документом о качестве.

Хмель хранят в чистых продезинфицированных темных и сухих складских помещениях при температуре 0-2°C. на поддонах без соприкосновения со стенами хранилищ. Проходы между рядами балотов должны быть не менее 0.5 м, а воздушное пространство под поддоном не менее 20 см для циркуляции воздуха. Иногда для лучшей сохранности мешки с хмелем помещают в герметически за-

крывающиеся металлические сосуды для ограничения доступа воздуха и влаги.

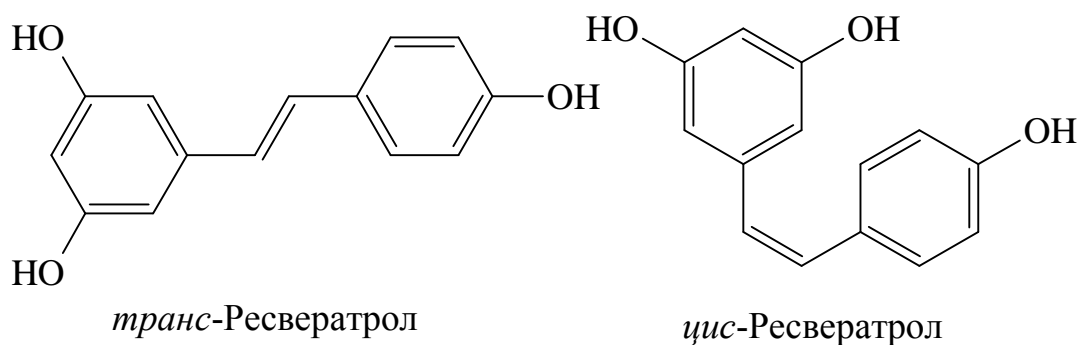
При хранении под влиянием кислорода воздуха, а также в результате активности ферментов и жизнедеятельности микроорганизмов происходят окислительные и биохимические процессы. При этом уменьшается содержание  $\alpha$ -кислот, мягких смол и накапливаются твердые смолы, полифенольные вещества исчезают, вследствие превращения части эфирного масла в валериановую кислоту ослабевает и меняется аромат. Длительное хранение при неблагоприятных условиях вызывает изменение внешнего вида: листочки становятся бурыми, покрываются пятнами, лупулин – оранжевым или красно-бурым. Неблагоприятными факторами при хранении являются высокая температура, влажность, доступ воздуха к хмелю и свет.

В характеристике зарубежного хмеля есть показатель (способность к хранению), который характеризуется потерей  $\alpha$ -кислоты во время хранения при комнатной температуре (20 °С) в течение 6 месяцев, выраженной в процентах. Обычно «тонкие» сорта имеют низкую способность к хранению – не выше 50%.

С тех пор, когда в кожице красного винограда был найден новый антиоксидант – ресвератрол, были начаты многочисленные исследования влияния этого вещества на здоровье людей. Ресвератрол (3,5,4-тригидростилбен) - это фитоалексин, который синтезируется в некоторых растениях (сосна, виноград, арахис) под воздействием стресса, ранений, атаки насекомых и УФ-излучения и также

относится к полифенолам и обладает мягким дубящим действием [49].

Самым лучшим источником ресвератрола является красное вино, в то время как в виноградном соке его почти в 2 раза меньше.



Белый виноград и белые вина содержат незначительно количество ресвератрола. В 1 литре красного вина в среднем содержится до 4,4 мг стильбенов, а в белом только 0,7 мг. Больше всего ресвератрола найдено в красных винах, произведенных из винограда сорта Пино и Мерло. Подобно всем полифенолам, ресвератрол – мощный антиоксидант, активность которого превосходит витамин Е. Помимо этого, ресвератрол проявляет эстрогенную активность, связываясь с теми же самыми рецепторами, что и эстрадиол, один из главных эстрогенов человека. Несмотря на то, что гормональная активность ресвератрола значительно меньше, чем у эстрадиола (3-10 мкМ ресвератрола соответствует 0,1 нМ эстрадиола), в организме его может быть столько, что он будет действовать даже сильнее, чем эстрадиол в физиологических концентрациях.

В отличие от эстрадиола и диэтилстилбэстрола, которые ускоряют развитие ряда гормонозависимых опухолей и избыток которых связан с повышенным риском развития рака молочных желез,

ресвератрол проявляет разностороннее противоопухолевое действие. Эксперименты показывают, что он ингибирует рибонуклеотид-редуктазу и подавляет синтез ДНК млекопитающих, напрямую блокируя размножение опухолевых клеток.

Другой механизм противоопухолевого действия ресвератрола заключается в конкуренции ресвератрола с эстрадиолом за место связывания на рецепторе, что снижает стимулирующее влияние эстрадиола на клетки гормонозависимых опухолей. Как все фитоэстрогены, ресвератрол может уменьшать риск остеопороза, который часто бывает вызван снижением уровня эстрогенов у женщин в период менопаузы. Так же благотворно ресвератрол влияет на кожу, стимулируя синтез коллагена и предотвращая его сшивки. Такой эффект объясняется сочетанным антиоксидантным и эстрогенным воздействием ресвератрола. Экспериментальное обоснование получили и кардиопротективные свойства красного вина. Оказалось, что виноградный сок и красное вино делают липопротеины низкой плотности исключительно устойчивыми к окислению в условиях *in vitro*. Так как окисление липопротеинов низкой плотности в крови является основной причиной развития атеросклероза, полифенолы винограда, предотвращающие такое окисление, должны существенно понижать риск сердечно-сосудистых заболеваний. Окисление липопротеинов предотвращают многие антиоксиданты, не только ресвератрол и прочие полифенолы. Проблема заключается в том, что не все антиоксиданты, поступающие с пищей, будут хорошо работать в нашем организме, и далеко не все они могут быть усвоены в процессе пищеварения. В экспериментах *in vivo* показа-

но, что антиоксидантная активность плазмы крови человека и устойчивость липопротеинов к окислению существенно повышаются после потребления красного вина, что служит доказательством эффективной абсорбции полифенолов в кишечнике. Красный виноградный сок подобного действия не оказывает, из чего исследователи делают вывод, что полифенолы виноградного сока хуже усваиваются организмом человека, чем полифенолы красного вина.

### 3. ТАННИДОНОСНЫЕ РАСТЕНИЯ

#### 3.1. ДУБ ОБЫКНОВЕННЫЙ

Дуб обыкновенный (*Quercus*) - крупное дерево высотой до 40-50 м и толщиной ствола до 1-1,5 м с густой кроной и мощной корневой системой. Молодые побеги голые, оливково-бурые, кора взрослых деревьев темно-серая, глубокотрещиноватая. Листья продолговатые, обратнояйцевидные, перисто-лопастные, с 4-7 закругленными лопастями на каждой половине листа, с ушками при основании, длиной 7-15 см и шириной 3-7 см, сверху блестяще-зеленые, снизу матовые, более бледные, голые (сначала слабо опушенные), черешки короткие длиной 0,5-1 см. Прилистники опадающие. Цветки однополые. Тычиночные цветки собраны в редкие, длинные свисающие прерванные тонкие сережки длиной 2-4 см, околоцветник их мелкий, зеленовато-желтый, шестираздельный, с таким же количеством тычинок. Пестичные цветки - красноватые, по одному или несколько на коротких цветоножках.

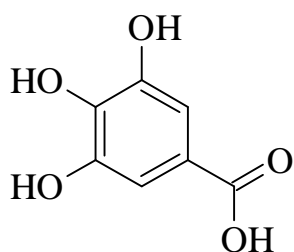
Плоды - желуди длиной 1,5-3,5 см, голые, буровато-коричневые с продольными полосами, на ножке. Плюска блюдцевидная или чашевидная, длиной 0,5-1 см, окружает желудь обычно на 1/3 его длины. Цветет одновременно с распусканием листьев в апреле-мае. Плоды



Рис. 3. Дуб обыкновенный

созревают в сентябре. Плодоношение начинается с 30- 40 лет в диком состоянии и с 50-60 лет - в насаждении. Встречаются две формы - летний и зимний дуб. У первого листья распускаются в апреле и на зиму опадают, у второго распускаются на 2-3 недели позже (в мае) и у молодых экземпляров остаются на зиму.

Распространен в широколиственных смешанных лесах в европейской части России (в средней и южной полосе), в Крыму, на Кавказе. Растет в лесостепной области, встречается вдоль рек, балок и оврагов. Культивируется в Средней Азии.



Галловая кислота

С лечебной целью используют кору и плоды. Заготавливают кору с молодых веток и молодых деревьев диаметром 10-20 см без трещин и лишайников во время движения соков (апрель - май) на лесосеках или при рубках ухода. Для

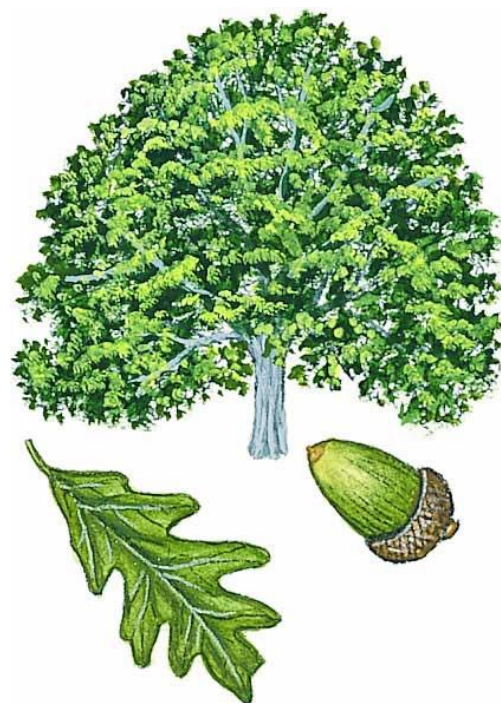
снятия коры ножом делают кольцевые надрезы на расстоянии 30 см один от другого, которые соединяют продольным разрезом. После этого кора легко снимается. Сушат ее под навесом с хорошей вентиляцией, а также на солнце. Срок хранения до 5 лет.

В коре содержится 10-20% дубильных веществ пирогалловой группы, галловая и эллаговая кислоты, флавоноид кверцетин и его гликозид кверцитрин, большое количество пентозанов (до 13-14%), пектиновые вещества (до 6%); помимо этого - сахара, жиры. В желудях находится до 40% крахмала, 5-8% дубильных веществ, сахара, жирное масло - до 5%. В



Кверцетин

листьях найдены дубильные вещества, кверцетин и кверцитрин, а также пентозаны. Из коры дуба выделены танины, растворы которых используют при воспалительных процессах в полости рта, носа и гортани, для лечения язв и ожогов. Кору применяют как сильное вяжущее и укрепляющее кровеносные сосуды, а также как противоглистное средство. Кора дуба эффективна в качестве противовоспалитель-



Wendy Smith

ного средства при заболеваниях полости рта (гингивиты, стоматиты, амфодентоз), зева, гортани, глотки. Кроме того, ее применяют для лечения ожогов, кожных заболеваний, ран, обморожений. Еще в Древней Греции отвар дубовой коры употреблялся при кровохаркании и коликах. Он является также противоядием при отравлении солями свинца, меди и других тяжелых металлов, а также при отравлении грибами и используется для лечения поносов. Применяют для полоскания рта, компрессов, для чего 10-20 г коры заливают 200 мл воды и кипятят 15-20 мин. Настой коры дуба назначают при воспалениях желудочно-кишечного тракта, поносах, дизентерии. Для этого чайную ложку измельченной коры заливают 400 мл холодной кипяченой воды, настаивают 8 ч и процеживают. Выпивают глотками в течение дня. Кора дуба в больших количествах вызывает рвоту. Желуди с плюской используют в гомеопатии. Из желудей

Рис. 4. Лимузинский дуб

готовят кофе, который очень полезен при заболеваниях сердца. Дуб широко используется в народной косметике. При сильном потении ног делают ванночки с отваром дубовой коры (50-100 г на 1 л воды). Отваром коры моют голову при перхоти.

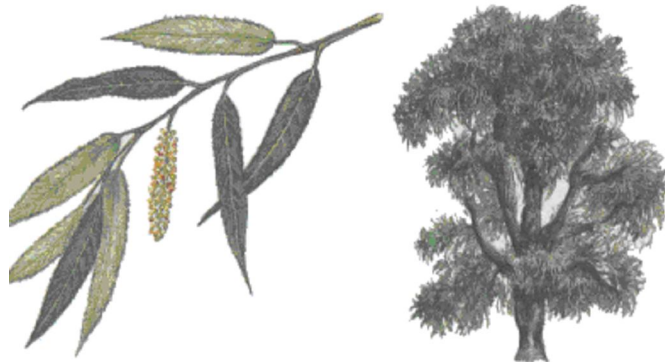


Рис. 5. Ива белая

Особый интерес представляет разновидность дуба – лимузинский дуб *Quercus alba* (рис. 4), в бочках из которого настаивают знаменитые французские коньки.

### 3.2. ИВА БЕЛАЯ

Ива белая (*Salix L.*) издавна культивировалась для получения ивовых прутьев. Впоследствии популяции ивы спонтанно распространились на районы, прилегающие к искусственным посадкам. Ива белая в диком виде растет по всей территории России, исключая лишь Крайний Север. Дерево хорошо переносит длительные затопления.

Высота до 15 м. Форма дерева, характеристика кроны: устремленная ввысь крона округло-пирамидальной формы. Кора серовато-бурая, покрытая трещинами. Листья размером 8x4 см, яйцевидно-эллиптические, сверху темно-зеленые, слабоморщинистые, серовойлочные. Цветки в крупных сережках с листочками в основании. Плоды – продолговатые коробочки (рис. 3). Естественная

среда, местообитание: ива козья - типичное «растение-пионер» (т.е. первым поселяющееся на неосвоенной, пустой территории), распространённое на высотах от уровня моря до субальпийских лугов. Может приспособиться к любому грунту. Ареал: от 71° северной широты и ниже, от Европы - до Японии.

Дерево часто используется в работах по искусственному лесоразведению. В отличие от других представителей семейства ивовых, ива козья хорошо переносит летний зной, легко акклиматизируется и адаптируется к жизни на открытых местах, по краям рощ или на полянах, нередко «колонируя» территории, освобожденные после вырубки.

Высота: до 15 м. Крона: пышная, широкая. Кора: светло-серого тона, в раннем возрасте гладкая, с годами - иссеченная редкими продольными трещинами. Листья: 10 см в длину, листопадного типа, смешанной яйцевидно-ланцетной формы, с зазубренными краями, поверхность листовой пластинки неопушенная, темно-зеленая и блестящая сверху, сизая снизу. Цветки: собраны в рыхлые сережки. Плоды: гладкие грушевидные коробочки. Другое название: шелюга желтая. Естественная среда, местообитание: вдоль русел рек на влажном грунте, в зонах, расположенных на высоте от 1000 до 1800 м над уровнем моря. Ареал: от Франции - до Скандинавии и России. Ива волиниковая в культуре широко распространена от Белоруссии и Северо-Западной Украины до Поволжья и Северного Кавказа. Дерево является хорошим медоносом. В коре много салицила; таннидов 6-12%. Давно используется в лесной зо-

не в защитных полосах, особенно для закрепления движущихся песков. Высота: до 10 м. Форма дерева, характеристика кроны:

крона пышная, ассиметричная. Кора: сероватая, матового оттенка, в полосах. Листья: листопадного типа, от яйцевидно-эллиптической до ланцетной формы, с зазубренными краями, верх листовой пластинки темно-зеленый полуглянцевый; низ - матовый и более светлый. Цветки: раздельнополые, собраны в сережки. Плоды: продолговатые коробочки. Естественная среда, местообитание: на высотах от 500 до 2000 метров над уровнем моря. Предпочитает хорошо увлажненные почвы. Ареал: от Британских островов и Альп до Скандинавии и Центральной Сибири.

Листья ивы пятитычинковой (чернолоза) снабжены железами, выделяющими желтую ароматную смолу. Благодаря этому свойству дерево называют также ивой ароматной. Данная разновидность ивы распространена по всей России и СНГ за исключением Арктики, Крыма и Средней Азии.

Высота: до 10 м. Крона: крона пышная, ассиметричная, кустистая. Кора: бледно-бурая. Листья: до 15 см в длину, листопадного типа, линейно-ланцетной формы, со свернутыми краями, верх листовой пластинки неопушенный, темно-зеленый, полуглянцевый, низ - белесый и шелковистый, с густым пушком. Цветки: раздельнополые, собранные в рыхлых сережках. Плоды: гладкие, грушевидные коробочки. Естественная среда, местообитание: от 0 до 500 м над уровнем моря вдоль русел рек, на аллювиальных почвах. Ареал: родина ивы прутовидной - Евразийский континент, от Центральной и Северной Европы до Сибири.

Ива прутовидная распространена почти по всему СНГ. Растет исключительно по берегам рек, на периодически затопляемых островах образует обширные заросли. Из однолетнего прута этой ивы плетут корзины и другие изделия. Кора, содержащая 6-14% таннидов, используется также на волокно.

### 3.3. РЯБИНА

Род рябина (*Sorbus*) включает более 50 видов, 34 вида произрастают в РФ. Представители рода – деревья с белыми цветками, собранными в многоцветковые щитковидные соцветия. Тычинок обычно 20 (15-25). Плодолистиков 2-5, сращены с урновидным цветоложем. Плод – яблочко, большей частью шаровидной формы, красно-оранжевого цвет, с продолговатыми заостренными семенами.



Рис. 6. Рябина обыкновенная

Различают два подрода рябины: с перистосложными и простыми листьями. К первому подроду относится рябина обыкновенная, во втором подроду – берескл, рябина круглолистная и др.

Рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia*). Произрастает естественно в лесах на значительной территории европейской части РФ. Достигает высоты 4-5 (20) м. Отличается округлой кроной и

прямым стволом, покрытым серой гладкой корой. Зимние почки и молодые побеги покрыты войлочным пушком. На них развиваются также волосистые и непарноперистосложные листья с 4-7 парами продолговатых листочков, края которых пильчатые почти от основания. Позднее листья становятся гладкими. На укороченных побегах вместе с листьями появляются в щиткообразных соцветиях белые с резким своеобразным запахом. В средней полосе рябина цветет в конце мая, период цветения 5-11 дней. Все части соцветия у цветков опушены, затем волоски опадают. Плоды ярко-оранжево-красные, около 1 см поперечники, созревают в сентябре но остаются на дереве зимой и большей частью склевываются птицами. В плоде обычно содержится по 2-4 узких, заостренных на конце семени. 1000 семян весят 5 г. Плоды имеют сверху углубления с отклоненными внутрь мясистыми чашелистками. Семена с жизнеспособностью 90% относят к 1 классу по ГОСТ.

Рябина обыкновенная заходит далеко на север. Зимостойка. В раннем возрасте переносит заметное затенение, затем становится более светолюбивая. Плодоносит обычно на более открытых местах.

К почвам рябина обыкновенная не требовательна, но предпочитает более плодородные супесчаные или суглинистые, на которых растет в виде подлеска в хвойных и хвойно-лиственных лесах. Лучше всего растет на серых пылеватых почвах, подстилаемых лессовидной породой. Обнаружена и на выходах мергелей.

Размножается рябина семенами. Семена требуют стратификации в течение трех месяцев. Образует пневую поросль и корневые отпрыски. Растет довольно быстро. Доживает до 80-100 лет.

В пределах РФ рябина обыкновенная образует географические разновидности, как рябину сибирскую, амурскую, камчатскую, анадырскую и другие, различающиеся мелкими признаками.

Древесина рябины красноватая, мелкослойная, с ядром. Используется в токарном деле – для изготовления зубьев, блоков и других деталей, требующих большой прочности, сырости не выносит. Кора содержит более 7 % дубильных веществ.

Плоды рябины съедобны, содержат до 4-8 % сахара, каротин, яблочную и лимонную кислоту, дубильные вещества и др. Употребляются в пищевой промышленности.

Рябина используется в зеленом строительстве в групповых посадках с другими породами, так как очень декоративна осенью благодаря ярко-красной или оранжевой окраске листьев и оранжево-красным плодам. Особенно ценится плакучая форма рябины. Известна невежинская (или нежинская) сладко-ягодная рябина, плоды которой используются для приготовления наливок. Рябину заново открыл И. В. Мичурин, привлекая внимание к разведению ее сладко-ягодных сортов. Им выведены ценнейшие сорта рябины со съедобными плодами. Среди них выделяются по вкусовым качествам мичуринская десертная рябина, полученная от скрещивания рябины ликерной с мушмулой, и рябина гранатная, полученная от скрещивания рябины обыкновенной с боярышником сибирским.

### 3.4. ХМЕЛЬ

Хмель (*Humulus lupulus* L.) – вьющееся многолетнее растение, относящееся к семейству Коноплевых (*Cannabaceae*). Он является двудольным растением: мужские и женские соцветия находятся на разных растениях.



Рис. 7. Хмель

В пивоваренном производстве от хмеля используют шишки - женские неоплодотворенные соцветия. При возделывании хмеля мужские хмелевые растения с плантаций удаляют. Хмель, как источник специфических горьких и ароматических веществ, впервые стали применять за несколько столетий до нашей эры. Документально зафиксировано использование хмеля в 736 г. на юге Европы. В Америку хмель завезли в 1629 г. Впервые охмеленный напиток стали изготавливать в Сибири и юго-восточной части России. Затем специально для этих целей стали выращивать хмель, и в настоящее время он возделывается в 32 странах мира [50].

В Российской Федерации товарное производство хмеля сосредоточено в 11 районах. Общая площадь хмельников составляет 4,8 тыс. га, в том числе плодоносящих - 3,9 тыс. га. Заложены также хмельники в Башкирии, Нижегородской, Ульяновской, Омской областях и Хабаровском крае.

Около 80% хмеля, производимого в России, выращивает Республика Чувашия, которая занимает восьмое место в мире (среди 53 стран - производителей хмеля) по объему производства после США, Германии, Украины, Чехии, Англии, Китая и Югославии. По своим показателям в мировой квалификации пивоваренных качеств чувашский хмель занимает 4-5 места. В Чувашии районировано 6 сортов ароматического и среднесмолистого хмеля.

С точки зрения культивирования хмель трудоемкая культура: для его возделывания необходима высокоурожайная, богатая кальцием и железом почва. Урожайность хмеля 600-2000 кг (в пересчете на сухое вещество) с 1 га. Хмель может расти несколько десятков лет, но через 20-30 лет его продуктивность снижается. Растение хмель – это лиана с отмирающим на зиму стеблем и многолетним корневищем, называемым маткой. Стебель полый, покрыт волосками, имеет в сечении шестигранную форму, вьющийся, правого вращения. На каждом колене стебля появляются по два трех- и пятипальчатых встречных листа. В пазухах листьев вырастают боковые ветви, которые в верхней части образуют соцветия. В дальнейшем из соцветий образуются шишки. Окраска стебля считается сортовым признаком, бывает зеленой и красной, переходный тип – полукрасный. Почти все культурные сорта относятся к группе красных. Хмель красных сортов быстрее растет и раньше созревает. Его шишки хорошо закрыты, у него более крупные зерна лупулина красноватого цвета (полукрасные возделываются в незначительном количестве).

Собирают хмель в период технической спелости, когда шишки приобретают золотисто-зеленый цвет и наибольшее количество горьких веществ. В последующую фазу физиологической спелости цвет становится буроватым, и хмель теряет пивоваренные свойства.

### 3.6. ЧЕРЕМУХА

Черемуха (*Padus*) – дерево или кустарник с крупными листьями овальной или эллиптической формы. Цветет ранней весной, образуя кисти белых ароматных цветков. Плоды – черные ягоды вяжущего вкуса, с крупной косточкой. Растет по лесам, кустарникам, в поймах рек по всей Сибири (рис. 8).

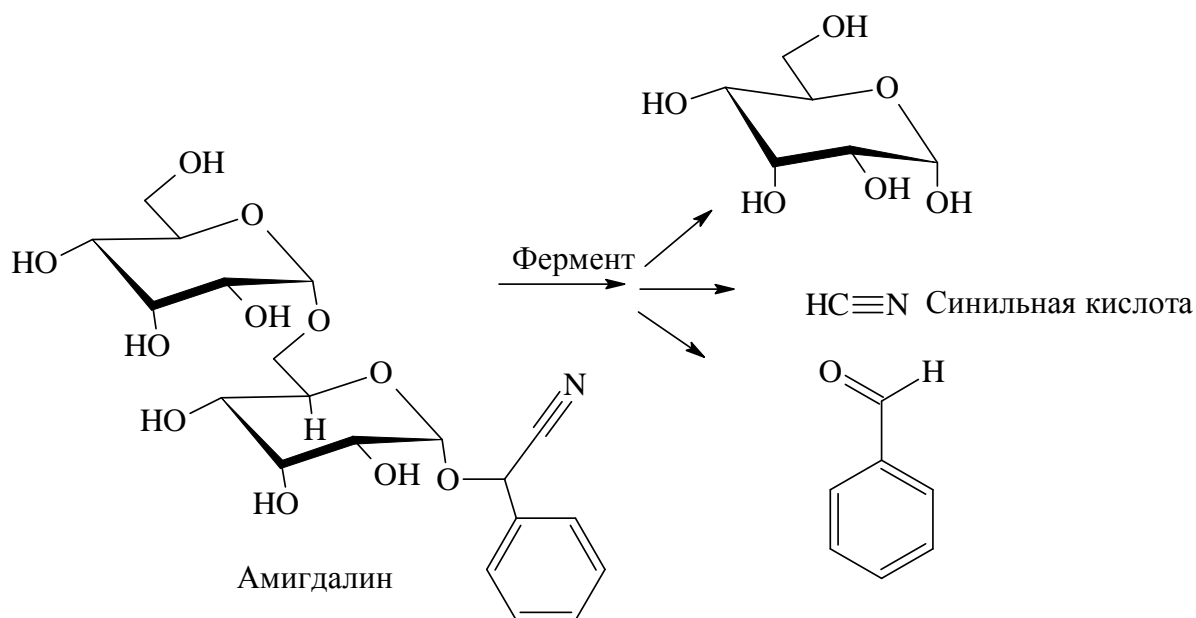
В медицине употребляются плоды, в которых найдены до 15%



дубильных веществ, антоцианы и флавоновые вещества, яблочная и лимонная кислоты, жирное масло, сахара, фитонциды, амигдалин (в косточках), витамин С и каротин [51].

Амигдалин содержит сильнодействующий яд – синильную кислоту, высвобождающуюся при ферментативном гидролизе. Употребление около 1 г амигдалина смертельно [52].

Рис. 8. Черемуха



Поэтому, при использовании плодов черемухи для приготовления различных напитков с применением спиртового процессов брожения следует исключить возможность разрушения целостности оболочек ядрышек.

Используют плоды черемухи как хорошее вяжущее, противовоспалительное и антимикробное средство при поносах различного происхождения. Обычно принимают отвар (столовая ложка цельных плодов на стакан воды, по полстакана 2-3 раза в день). При инфекционных колитах, дизентерии он служит вспомогательным средством. Экспериментально установлено, что свежие ягоды черемухи можно применять при лечении трихомонадного кольпита и грибковых заболеваний кожи. Из цветков черемухи получают путем перегонки «черемуховую воду», употребляемую в качестве глазной примочки при глазных болезнях. Плоды входят в состав желудочного чая.

В народной медицине плоды используют при лечении поносов, кору – как мочегонное и потогонное средство, а также как вя-

жущее и от бессонницы. Настои листьев применяют при поносах и бронхитах, соцветия – при нарушении обмена веществ, как контрацептивное, а все части растения – при анемии, воспалении слизистой оболочки рта, пневмонии и как потогонное.

Собирать ягоды черемухи нужно созревшими, сушить в тени на воздухе, в охлажденной русской печи или в сушилках при 40-50 °С. Хранить упакованными в ящики с бумажной прокладкой или в бумажные мешки.



Рис. 9. Зверобой

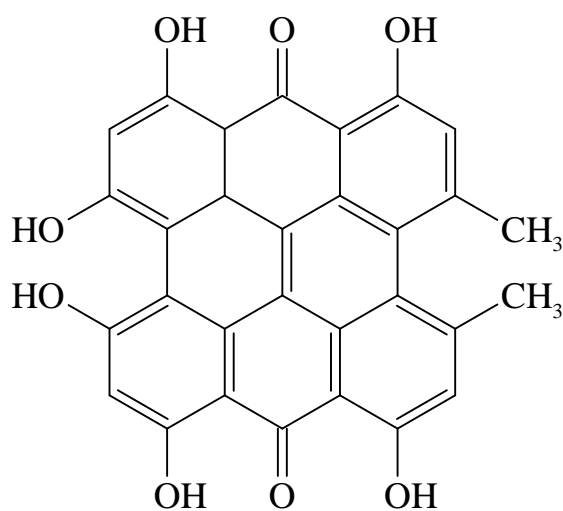
Необходимо отметить быстрое сокращение запасов черемухи в лесах, поэтому рекомендуется ее местная охрана, наблюдение за правильностью сбора плодов, борьба с использованием ее на весенние букеты.

### 3.5. ЗВЕРБОЙ

Зверобой (*Hypericum perforatum* L.) – многолетнее травянистое растение с прямостоячим двугранным стеблем, достигающим 60 см высоты, с супротивными мелкими листьями и золотисто-желтыми цветками, собранными в щитковидные соцветия (рис. 9).

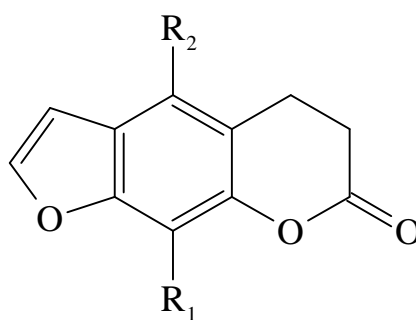
Цветет с июня до августа. Произрастает на всей территории Урала и Сибири на лугах, по опушкам лесов и в зарослях кустарников, в сосновых борах, на насыпях железных дорог.

Основными действующими веществами считают конденсированные антраценовые производные – гиперидин и псевдогиперидин, протогиперидин и протопсевдогиперидин [51].



Гиперидин

Своим названием зверобой растение обязано необычным свойствам, проявляющихся у полициклического хинона гиперидина и фурукумаринов: псоралена, ксантотоксина и бергаптена [52].

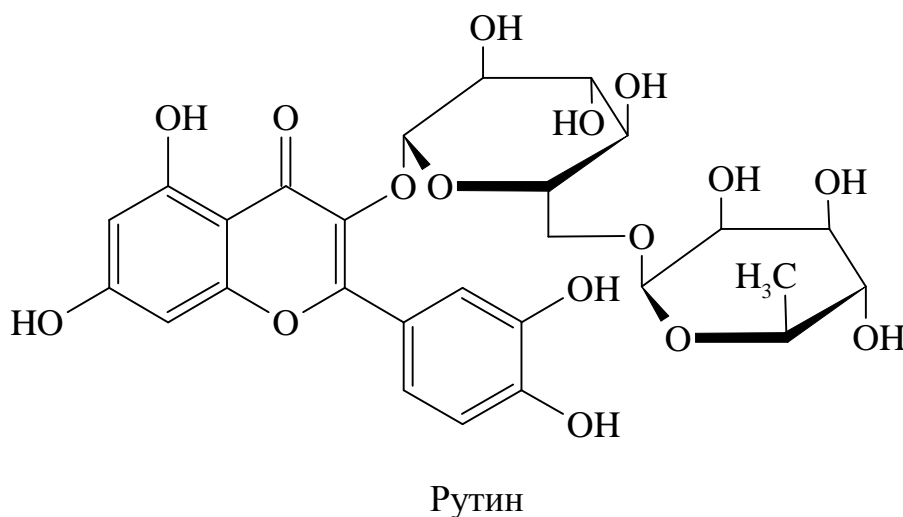


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Псорален	H	H
Ксантотоксин	OCH <sub>3</sub>	H
Бергаптен	H	OCH <sub>3</sub>

Эти токсичные вещества, откладываясь в наружных покровах животных, делают их чувствительными не только к ультрафиоле-

товому излучению, но и более длинноволновому излучению, приводя к ожогам и дерматитам животных, питающихся сеном с травой зверобоя.

Кроме конденсированных к этой группе относятся и мономерные антраценпроизводные – франгулоэмодин и франгулоэмодинантранол. В зверобое присутствует комплекс фенольных соединений: флавонолы (кверцетин, кемпферол, мирицетин, рутин, кверцитрин и изокверцитрин), антоцианы и лейкоантоцианы, фенолкарбоновые кислоты.



Помимо этого в растении содержатся: эфирное масло, алкалоиды, дубильные вещества, сапонины, витамины С, РР, каротин, микроэлементы (марганец и цинк). В зверобое найдены бифлавоно-

вые соединения, главное из которых – аментофлавон – обладает противовоспалительной и противоязвенной активностью.

Медицине препараты из травы зверобоя известны как вяжущие, кровоостанавливающие, противовоспалительные и дезинфицирующие средства и применяются часто при острых и хронических колитах. Принимают отвар (10 г на стакан воды, по 1/3 стакана 3 раза в день за полчаса до еды). Хорошо действует зверобой и при хронических гастритах. Настойку принимают по 40-50 капель 3-4 раза в день и используют в виде полосканий и смазываний при гингивитах, стоматитах, фарингитах,

В качестве наружного средства применяют полученный из зверобоя препарат новоиманин. Он обладает противовоспалительным и противомикробным (в том числе противостафилококковым) действием. 1%-м раствором новоиманина на спирте лечат свежие и инфицированные раны, ожоги, абсцессы, маститы, трещины сосков, риниты, гаймориты, фарингиты. Разведенный в 10 раз 1%-ный раствор новоиманина используют для аэрозольных ингаляций при лечении абсцедирующих пневмоний, бронхитов и т. д.

На инфицированные раны хорошо действует и настойка травы зверобоя, 20%-м отваром травы на подсолнечном масле лечат долго не заживающие раны и трофические язвы.

В опытах на животных выявлены и другие виды активности растения. Так, доказано возбуждающее действие зверобоя на сердечную деятельность, способность кратковременно повышать артериальное давление и уменьшать перистальтику кишок. Отмечено противоатеросклеротическое действие и положительное влияние

препаратов растения на состав крови при раке. Установлено, что водный экстракт травы может оказывать отрезвляющее действие в случаях острого алкогольного опьянения.

В народной медицине зверобой издавна славится как лечебное средство, его называют травой «от девяноста девяти болезней». Трава растения применяется как вяжущее при желудочно-кишечных заболеваниях, уменьшающее отделение обильной мокроты при болезнях дыхательных путей, в качестве тонизирующего средства при сердечно-сосудистых заболеваниях, кровоостанавливающего при маточных кровотечениях и как противовоспалительного при ангине. Зверобой также входит в смеси трав, употребляемых при болезнях печени и желчных камнях, при воспалении почек, при подагре, при цистите, бронхите, фурункулезе, угрях, при женских болезнях и др. Из настойки травы делают примочки при уплотнении молочных желез и других опухолей. Трава известна как глистогонное и закрепляющее средство. Употребляется она и при расстройстве нервной системы. Корни же растения находят применение при дизентерии и туберкулезе костей.

Маслом, полученным из травы зверобоя, успешно пользуются для заживления ран и ожогов. Масло из его цветков принимают при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Целебные свойства зверобойного масла, по-видимому, связаны с наличием в нем каротина красящих, восстанавливающих и других полезных веществ. В ветеринарии готовят из 20%-го настоя травы эмульсию на вазелиновом масле и ею лечат раны у животных.

Траву зверобоя собирают во время цветения, срезая только верхушечные части длиной 25-30 см. При сборе в природе необходимо оставлять до 30 % хорошо развитых экземпляров для размножения и повторные заготовки в одном месте проводить с перерывом в 1-2 года.

Сушат собранные растения на открытом воздухе (под навесом), на чердаке или в сушилках при температуре 40-60 °С. Затем листья и цветки отделяют от стеблей и последние отбрасывают. Хранят сырье в ящиках с бумажной прокладкой в темном сухом помещении не более 3 лет.

Для промышленных целей зверобой в нашей стране выращивается на больших площадях.

Зверобой можно с успехом выращивать на приусадебных и садовых участках. Он хорошо размножается семенами, его можно использовать со второго года жизни.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Hemingway R.W., Karchesy J.J. Chemistry and significance of condensed tannins. Plenum Press: New York. - 1989.
2. Chesselet P., Wolfson M.M., Ellis R.P. A comparative histochemical study of plant polyphenols in southern African grasses // J. Grasslands Soc. South Afr. - 1992. – V. 9. – P. 119–125.
3. Haslam E. *Plant polyphenols*. Vegetable tannins revisited. Cambridge University Press. – 1989.
4. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир.- 1977. – 240 с.
5. Aerts R.J., McNabb W.C., Molan A., Brand A., Barry T.N., Peters J.S. Condensed tannins from *L. corniculatus* and *L. pedunculatus* exert different effects on the in vitro rumen degradation of ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (*Rubisco*) protein // Journal of the Science of Food and Agriculture. - 1999. – V.79. – P. 79–85.
6. Barry T.N., McNabb W.C. The implications of condensed tannins on the nutritive value of temperate forages fed to ruminants // British Journal of Nutrition. - 1999. - V. 81. – P. 263–272.
7. Foo L.Y., Porter L.J. The structure of tannins in some edible fruits // J. Sci. Food Agric. – 1981. - V. 32 . – P. 711–716.
8. Morris P., Robbins M.P. Manipulating condensed tannins in forage legumes. In: McKersie B.D. and Brown D.C.W. ed. Biotechnology and The Improvement of Forage Legumes. Wallingford. CAB International. - 1997. - P. 147–173.
9. Britsch L., Grisebach H. Purification and characterisation of (2S)-flavanone 3-hydroxylase from *Petunia hybrida* // European J. Biochem. – 1986. - V. 156. – P. 569–577.
10. Carron T.R., Robbins M.P., Morris P. Genetic modification of condensed tannin biosynthesis in *Lotus corniculatus*. 1. Heterologous antisense dihydroflavonol reductase down-regulates tannin accumulation in ‘hairy root’ cultures // Theor. Appl. Genet. -1994. – V. 84. – P. 1006–1015.
11. Jende-Strid J. Genetic control of flavonoid biosynthesis in barley // Hereditas. - 1993. – V. 119. – P. 187–204.
12. McMurrough I., McDowell J. Chromatographic separation and automated analysis of flavanols // Anal. Biochem. - 1978. – V. 91. – P. 92–100.

- 
13. *Kristiansen K.N.* Conversion of (+)-dihydroquercetin to (+)-2,3-*trans*-3,4-*cis*-leucocyanidin and (+)-catechin with an enzyme extract from maturing grains of barley // *Carlsberg Res. Commun.* - 1986. – V. 51. – P. 51–60.
  14. *Lees G.L., Gruber M.Y., Suttill N.H.* Condensed tannins in sainfoin. II. Occurrence and changes during leaf development // *Can. J. Bot.* - 1995. – V. 73. - P. 1540–1547.
  15. *Lowether W.L., Manley T.R., Barry, T.N.* Condensed tannin concentrations in *Lotus corniculatus* and *L. pedunculatus* cultivars grown under low soil fertility conditions // *New Zealand J. Ag. Research.* - 1987. – V. 30. – P. 23–25.
  16. *Meldgard M.* Expression of chalcone synthase, dihydroflavanol reductase and flavanone-3-hydroxylase in mutants of barley deficient in anthocyanin and proanthocyanidin biosynthesis // *Theor. Appl. Genet.* - 1992. – V. 83. – P. 695–706.
  17. *Porter L.J.* Flavans and proanthocyanidins. In: Harbourne J.B. ed. *The Flavonoids: Advances in Research Since*. London, Chapman and Hall. - 1986. – P. 23–56.
  18. *Singh S., McCallum J., Gruber M.Y., Towers G.H.N., Muir A., Bohm B.A., Koupai-Abyazani M.R., Glass A.D.M.* Biosynthesis of flavan-3-ols by leaf extracts of *Onobrychis vicifolia* // *Phytochem.* – 1997. – V.44. – P. 425–432.
  19. *Foo L.Y., Karchesy J.J.* Chemical nature of phlobaphenes. In: Hemingway R., Karchesy W. ed. *Chemistry and significance of condensed tannins*. New York, Plenum. - 1989. – P. 109–118.
  20. *Grotewold E., Drummond B.J., Bowen B., Peterson T.* The *myb*-homologous *P* gene controls phlobaphene pigmentation in maize floral organs by directly activating a flavonoid biosynthetic gene subset // *Cell.* - 1994. – V. 76. – P. 543–553.
  21. *Heller W., Forkman G.* Biosynthesis of flavonoids. In: Harbourne, J.B. ed. *The Flavonoids: Advances in Research Since* London. Chapman and Hall.- 1986. – P. 499–536.
  22. *Salunke D.A., Chavan J.K., Kadam S.S.* *Dietary Tannins: Consequences and Remedies*. Boca Raton Fl., CRC Press. - 1990. -200 p.
  23. *Forkman G.* Genetics of flavonoids. In: Harbourne J.B. ed. *The Flavonoids: Advances in Research Since 1986*. London, Chapman and Hall. - 1993. – P. 537–564.

- 
24. *Stafford H.A.* Flavonoid Metabolism. Boca Raton, Fl., CRC Press. - 1990. - 298 p.
25. *Крукианк М.А., Перунн Д.П.* Биохимия фенольных соединений. М.: Мир.- 1968. – 415 с.
26. *Tanner G.J., Kristiansen K.N., Jende-Strid B.* Biosynthesis of proanthocyanidins (condensed tannins) in barley // Proceedings of Groupe Polyphenols. - 1992. V. 16. – P. 170–173.
27. *Tanner G.J., Kristiansen K.N.* Synthesis of 3,4-cis-[3H]-leucocyanidin and enzymatic reduction to catechin // Analytical Biochemistry. - 1993. – V. 209. – P. 274–277.
28. *Hergert H.L.* Biogenesis of condensed tannins: An overview. In: Hemingway R. and Karchesy W. ed. Chemistry and Significance of Condensed Tannins. New York, Plenum. - 1989. – P. 71–82.
29. *Holten T.A., Cornish E.C.* Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis // Plant Cell. - 1995. – V. 7. – P. 1071–1083.
30. *Кретович В.Л.* Биохимия растений. М.: Высшая школа.- 1980. – 445 с.
31. *Sparvoli F., Martin C., Scienza A., Gavazi G., Tonelli C.* Cloning and molecular analysis of structural genes involved in flavonoid and stilbene biosynthesis in grapes (*Vitis vinifera*) // Plant Mol. Biol. - 1994. – V. 24. – P. 743–755.
32. *Saito K., Kobayashi M., Gong Z., Tanaka Y. Yamazaki M.* Direct evidence for anthocyanidin synthase as a 2-oxoglutarate-dependent oxygenase: molecular cloning and functional expression of cDNA from a red forma of *Perilla frutescens* // The Plant Journal. – 1999. - V. 17. – P. 181–189.
33. *Niemetz R., Gross G.* Gallotannin biosynthesis:  $\beta$ -glucogallin: hexagalloyl 3-O-galloyltransferase from *Rhus typhina* leaves // Phytochemistry. – 2001. – P. 58
34. *Hagenah S., Gross G.G.* Biosynthesis of 1,2,3,6-Tetra-O-Galloyl- $\beta$ -D-Glucose // Phytochemistry. – 1993. – V. 32. – P. 637–641.
35. *Михайлов А.Н.* Химия дубящих соединений. М.: Легкая промышленность. - 1953. - 450 с.
36. *Барабой В.А.* Растительные фенолы и здоровье человека. М.: Наука. – 1984. – 160 с.
37. *Terrill T.H., Rowan A.M., Douglas G.B., Barry, T.N.* Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in for-

---

age plants, protein concentrate meals and cereal grains // J. Food Sci. Agric. - 1992. – V. 58. – P. 321–329.

38. Reddy V.S., Dash S., Reddy A.R. Anthocyanin pathway in rice (*Oryza sativa* L): Identification of a mutant showing dominant inhibition of anthocyanins in leaf and accumulation of proanthocyanidins in pericarp // TAG. - 1995. – V. 91. – P. 301–321.

39. Mol J., Grotwold E., Koes R. How genes paint flowers and seeds // Trends in Plant Science. - 1998. – P. 3. – P. 212–217.

40. Waghorn G.C., Shelton I.D., McNabb W.C., McCutcheon S.N. Effects of condensed tannins in *L. pedunculatus* on its nutritive value for sheep. 2. Nitrogenous aspects // Journal of Agricultural Science. – Cambridge. - 1994. – V. 123. – P. 109–119.

41. Waghorn G.C., Ulyatt M.J., John A., Fisher M.T. The effect of condensed tannins on the site of digestion of amino acids and other nutrients in sheep fed on *L. corniculatus* // British Journal of Nutrition. - 1987. – V. 57. – P. 115–126.

42. McCallum J.A., Walker J.R.L. Proanthocyanidins in wheat bran // Cereal Chemistry. - 1990. – V. 67. – P. 282–285.

43. Kristiansen K.N., Rohde W. Structure of the *Hordeum vulgare* gene encoding dihydroflavanol-4-reductase and molecular analysis of *Ant* 18 mutants blocked in flavanoid synthesis // Mol. Gen. Genet. - 1991. – V. 230. – P. 49–59.

44. Wang Y., Douglas G.B., Waghorn G.C., Barry T.N., Foote A.G. Effect of condensed tannins in *L. corniculatus* upon lactation performance in ewes // Journal of Agricultural Science. Cambridge. - 1996. - V. 126. – P. 353–362.

45. Рубин Б.А., Арциховская Е.В. Биохимия и физиология иммунитета растений. М.: Высшая школа. – 1968. – 414 с.

46. Waghorn G.C., Shelton, I.D. Effect of condensed tannins in *L. pedunculatus* on the nutritive value of ryegrass (*Lolium perenne*) fed to sheep // Journal of Agricultural Science. Cambridge. - 1995. – V. 125. – P. 291–297.

47. Butler L.G. Relative degree of polymerisation of sorghum tannin during seed development and maturation // J. Agric. Food Chem. - 1982. – V. 30. – P. 1090–1094.

48. Ермолаева Г.А., Колчева Р.А. Технология и оборудование производства пива и безалкогольных напитков. М.: Академия. – 2000. – 416 с.

- 
49. *Aggarwal B.B., Bhardwaj A., Aggarwal R.S., Seeram N.P., Shiho-  
dia S., Takada Y.* Role of resveratrol in prevention and therapy of  
cancer: preclinical and clinical studies // *Anticancer Res.* – 2004. – V.  
24. - № 5A. – P. 2783 – 2840.
50. *Хорунжина С.И.* Биохимические и физико-химические осно-  
вы технологии солода и пива. М.: Колос. 312 с.
51. *Минаева В.Г.* Лекарственные растения Сибири. Новосибирск:  
Наука. – 1991. – 431 с.
52. *Овчинников Ю.А.* Биоорганическая химия. М.: Просвещение.  
– 1987. – 815 с.