

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ТРУТОВИКА КОСОГО (*Inonotus obliquus*)

А.Л. Верещагин, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, О.Б. Кудряшова

Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова", Бийск

Представлены результаты изучения свойств порошков из трутовика косо́го, измельченного молотковой мельницей. Среднемассовый диаметр образцов изменяется в диапазоне 3,15 – 4,46 мкм, а площадь удельной поверхности – в диапазоне 1,87 – 2,37 м²/см³. Гранулометрический состав образцов характеризуется бимодальным распределением: наряду с относительно крупными частицами размером 30–50 мкм, присутствуют нитевидные частицы микронного размера. Влажность образцов составляла от 10,2 до 13,6 %, а экстрактивность – от 16,6 до 22,7%. Методом синхронного термического анализа установлено наличие четырехстадийного процесса при нагревании образцов на воздухе. Первая стадия связана с процессом дегидратации, а три последующих – с окислением образцов. Образцы начинают окисляться при температуре 231–235 °С.

Ключевые слова: трутовик косо́й (*Inonotus obliquus*), механическая активация, оптическая микроскопия, электронная микроскопия, синхронный термический анализ, размер частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время интерес к различному растительному дикорастущему сырью, в том числе трутовика косо́му (березовый гриб, чага), постоянно возрастает. Чага – это паразитический гриб, который растет преимущественно на березах (*Betula spp.*). Он вырабатывает темный склероций, который используется в народной медицине в России и других странах Северной Европы, а также в КНР, Японии и Южной Корее в виде отваров («чай») для лечения заболеваний желудка, кишечных глистов, заболеваний печени и сердца, а также различных видов онкологических заболеваний. Эффективность применения чаги научно обоснована выявленными в ее составе различными биологически активными веществами широкого спектра действия [1-3].

Сообщается также, что экстракт из березового гриба чаги подавляет многие известные вирусы: «Установлены наиболее перспективные штаммы грибов, активные в отношении ВИЧ-1, вирусов простого герпеса, Западного Нила, гриппа разных субтипов и ортопоксвирусов (натуральной оспы и др.)» [4].

Состав ряда биологически активных веществ трутовика косо́го представлен в таблице 1.

Табл. 1. Биологически активные вещества чаги [5]

Наименование	Массовая доля, %
Хромогенный комплекс	до 20,0
Чаговые кислоты	до 60,0
Полисахариды	6,0
Органические кислоты	0,5
Зольность	12,3
Не идентифицированные компоненты	1,2

Считается, что именно хромогенный полифенолкарбонный комплекс чаги, не обнаруженный в других трутовиках, является мощнейшим биогенным стимулятором, обладает антиоксидантной активностью [6].

В состав полифенолкарбонного комплекса входит полимер, синтезируемый грибом на основе лигнина, содержащий эфиры синапового и кониферилового альдегидов, ванилин, сиреневый альдегид, сиреневую, ванилиновую, п-оксибензойную, галловую и протокатеховую кислоты и их производные. Присутствуют свободные и связанные фенолы и углеводы, флавоноиды, карбоновые кислоты. Окраску полифенолам придают алломеланины [6].

Для чаги характерна высокая зольность, в составе золы преобладают оксиды следующих металлов – К, Na и Mn, так же обнаружены Cu, Zn, Fe, Si, Al, Ca, Mg [7].

Фармакопейная статья ФС.2.5.0103.18 предполагает использование чаги в качестве растительных лекарственных препаратов расфасованных в пачки, а также в виде жидких препаратов «Бефунгин» и «Чаги настойка» [8]. Кроме того на рынке существует множество различных БАД, включающих в состав сухой или жидкий экстракт чаги или сухое измельченное растительное сырье [3]. Вопрос о том, какому продукту переработки чаги следует отдать предпочтение при создании лекарственных препаратов - нативной измельченной форме [4], или сухому экстракту (полученному методом электролиза [9] или вакуумно-импульсной обработки [10]), пока окончательно не решен. Казалось бы, сухой экстракт представляет собой более чистую субстанцию – концентрат БАВ. Однако в соответствии с эффектом Хедвала, известным из

химии твердого тела, наибольшей реакционной способностью обладает фаза в момент образования или фазового перехода [11-12]. Тогда возможно высокодисперсный препарат чаги может обладать более высокой биологической активностью по сравнению с сухим экстрактом. Известно также, что входящие в состав белка аминокислоты усваиваются лучше, чем свободные аминокислоты, добавляемые в корм для сельскохозяйственных животных [13].

В связи с изложенным выше, целью настоящей работы является изучение влияния условий механического измельчения на дисперсность образцов чаги, реакционную способность ее компонентов и последующую эффективность извлечения БАВ.

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования был взят образец *Inonotus obliquus* (Pers.) Pil. *Forma sterilis* (Van.) Nikol., сем. Гименохетовых *Hymenochaetaceae*, собранный в окрестностях деревни Березовая Роща Зонального района Алтайского края известный под названием «чага» или «березовый гриб». Географические координаты места сбора: 52°40'34" с.ш.; 84°47'50" в.д.; высота над уровнем моря: 218 м.

МЕТОДЫ

Измельчение. Для помола образцов чаги использовали электрическую молотковую мельницу Akita jr 6sm-150 (Япония).

Воздушно-сухой образец чаги измельчались на молотковой мельнице 40 и 60 минут (первый и второй образцы соответственно), далее первый образец вакуумировали 20 (третий образец), и 40 минут (четвертый образец соответственно) при остаточном давлении 530 Па.

Оптическая микроскопия. Определение гранулометрического состава полученных образцов проводилось в виде водных суспензий с помощью микроскопа OLYMPUS OMEC DC130. Суспензию наносили на предметное стекло и фиксировали покровным стеклом. Изображения были получены с разрешением до 0,7 мкм. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0).

Диапазон измерения – 0,5 – 3000 мкм.

Электронная микроскопия. Исследование морфологии частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы наносились на медную решетку и покрывались тонким слоем золота в вакуумном испарителе и анализировались на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

Синхронный термический анализ ДТА/ТГА осуществлялся (Shimadzu-60) в диапазоне температур

от 25°C до 500 °C со скоростью нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха со скоростью – 70 см³/мин. Прибор был прокалиброван по индию (температура плавления 156,6 °C, теплота плавления 28,45 Дж/г). Для обработки получаемых данных использовалось стандартное программное обеспечение прибора.

Определение влажности проводилось в соответствие с методикой фармакопейной статьи ОФС.1.5.3.0007.15 [14], **экстрактивности** по методу 1 ОФС.1.5.3.0006.15 [15] как рекомендовано в действующей в настоящее время фармакопейной статье на чагу ФС.2.5.0103.18 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия Результаты измерений гранулометрического состава образцов представлены в таблице 2.

Табл. 2. Гранулометрический состав образцов

Показатель	Образец			
	1	2	3	4
Диаметр среднемассовый $D(4,3)$, мкм	4,46	3,52	3,15	4,12
Средний счетный (среднеарифметический) диаметр $D(1,0)$; мкм	2,82	2,15	2,00	2,27
Средний медианный диаметр D_{50} ; мкм	2,90	2,06	2,17	2,22
Нижний предельный диаметр D_{10} ; мкм	4,51	3,55	3,25	3,75
Верхний предельный диаметр D_{90} ; мкм	6,40	4,92	4,20	6,25
Удельная поверхность частиц в пробе S.S.A [м ² /см ³].	1,87	2,32	2,37	2,29

Сравнивая представленные данные, можно отметить, что менее дисперсным по комплексу изученных показателей является первый образец, подвергшийся наименьшей механической обработке, а наиболее дисперсным – третий образец, остальные два образца имеют достаточно близкие к нему показатели, принимая во внимание погрешность метода определения. Примечательно, что четвертый образец, подвергшийся наиболее длительному вакуумированию не дает более дисперсных частиц, то есть с этой точки зрения вакуумирование в течение 40 минут не целесообразно.

Электронная микроскопия. Электронные микрофотографии образцов измельченной чаги представлены на рисунках 1-4.

Как можно видеть из снимков, представленных на рис. 1-4, образцы характеризуются бимодальным распределением – наряду с относительно крупными частицами размером 30-50 мкм, присутствуют

нитевидные частицы микронного размера. Логично предположить, что экстрактивность и гигроскопичность образцов будет определяться долей мелкодисперсных частиц.

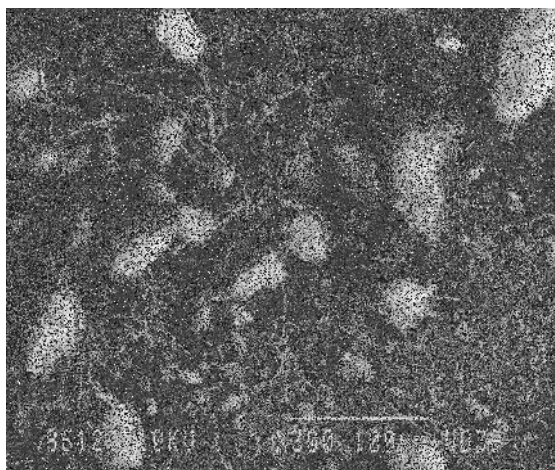


Рис. 1. Микрофотография первого образца, х300

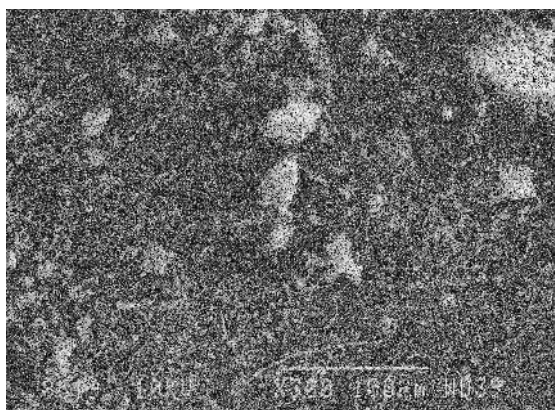


Рис. 2. Микрофотография второго образца, х300

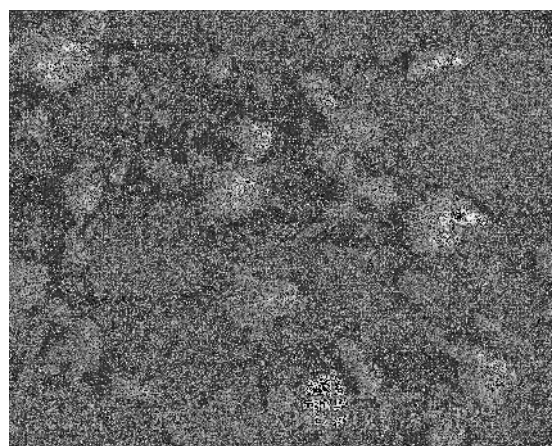


Рис. 3. Микрофотография третьего образца, х300

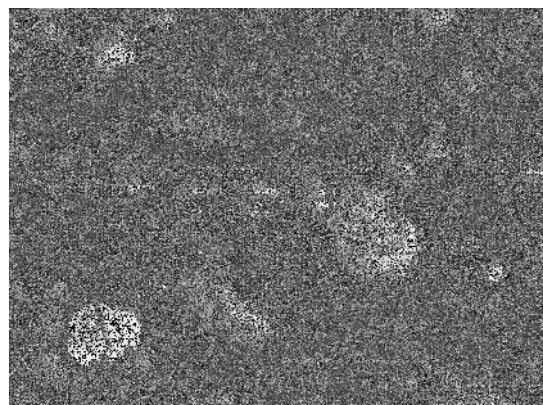


Рис. 4. Микрофотография четвертого образца, х300

Влажность и экстрактивность образцов представлена в таблице 3.

Табл. 3. Влажность и экстрактивность образцов чаги

Образец	Влажность, %	Экстрактивность, %
1	12,1	18,8
2	10,2	16,6
3	12,5	22,7
4	13,6	22,3

Из сравнения представленных данных следует, что вакуумирование повышает экстрактивность примерно на 20 %, повышение гигроскопичности незначительно (12 %) и наблюдается только при вакуумировании в течение 40 минут. Сравнивая эти данные с данными таблицы 2 нельзя сказать, что это обусловлено увеличением удельной поверхности.

Синхронный термический анализ. Сравнение кривых ДТА-ТГА изученных образцов представлено на рисунке 5.

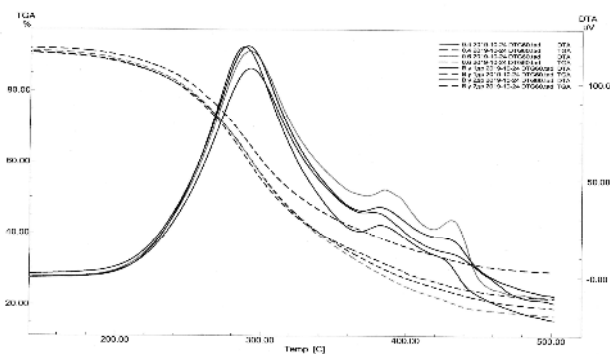


Рис. 5. ДТА-ТГА анализ образцов чаги

При рассмотрении этих кривых можно выделить четыре стадии.

Первая эндотермическая стадия происходит при температуре до 120 °С и связана с потерей влаги, максимум процесса наблюдался в диапазоне 52-57 °С и связан, по-видимому, с десорбцией адсорбированной влаги. Параметры стадии дегидратации приведены в таблице 4.

Табл. 4. Параметры стадии дегидратации

Образец	Потеря массы, %	Тепловой эффект, кДж/г
1	9,2	1,34
2	8,6	1,54
3	8,2	1,81
4	9,1	1,48

При этом можно отметить, что полученные этим методом значения влажности меньше, чем у классического метода (таблица 2). Это можно связать с тем, что в образце чаги имеется несколько видов связанной воды и в условиях динамического нагрева синхронного термического анализа часть более прочно связанных (хемосорбированных) молекул воды не успевает испариться.

При этом можно отметить, что полученные этим методом значения влажности меньше, чем у классического статического метода (таблица 2). Это можно связать с тем, что в образце чаги имеется несколько видов связанной воды и в условиях динамического нагрева синхронного термического анализа часть более прочно связанных (хемосорбированных) молекул воды не успевает испариться.

Температура начала окисления образцов составляет – для первого и второго – 231 °С, для третьего – 233 °С, а для четвертого – 235°С.

Три последующих экзотермических эффекта связаны с окислением компонентов образцов чаги кислородом воздуха. Общая потеря массы за счет процессов окисления составляет около 80%.

Параметры этих стадий окисления приведены в таблице 5.

Табл. 5. Параметры стадий окисления

Образец	Температура максимума, °С	Тепловой эффект кДж/г	Потеря массы, %
Стадия II			
1	292	75,8	57,6
2	292	86,2	60,3
3	291	79,3	51,2
4	288	80,5	56,2
Стадия III			
1	382	-	8,5
2	391	-	8,6
3	385	-	6,7
4	384	-	7,0
Стадия IV			
1	436	-	5,5
2	433	-	5,5
3	433	-	5,2
4	429	-	5,7

Сравнивая величину потери массы образцов и состав чаги (табл. 1) можно отметить, что на второй

стадии происходит окисление нескольких органических соединений, возможно, в том числе и хромогенного комплекса. В третьей и четвертой стадиях происходит окисление более термостабильных минорных компонентов. Зольность образцов по данным ТГА находится на уровне 20%.

Известно, что увеличение дисперсности частиц приводит к повышению их реакционной способности и снижению температуры начала реакции [16]. С учетом этого допущения можно предположить, что наиболее реакционноспособными, то есть в наибольшей степени подвергающимися окислению, будут компоненты третьего образца, как наиболее дисперсного, однако, различие между ними по дисперсности составляет примерно 25%, что оказалось недостаточным для влияния на реакционную способность компонентов, оцениваемую в данном исследовании по результатам ДТА-ТГА анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механоактивация образцов чаги позволила получить высокодисперсный продукт, устойчивый к окислению до температуры 200 °С, что предполагает его продолжительный период хранения. Вакуумная обработка образцов чаги позволила повысить выход экстрактивных веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баландайкин, М.Э. Химическая структура и лечебные свойства чаги [Текст] // Фармация. – 2013. – №5. – С 52–55.
2. Артёмюкова, Н.А. Использование препаратов чаги в современной терапии [Электронный ресурс] / Н.А. Артёмюкова // Поликлиника. – 2014. – № 4. – С. 67-70. – Режим доступа: [http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404\(2\)/67-70.pdf](http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404(2)/67-70.pdf).
3. Кузнецова, О.Ю. Обзор современных препаратов с биологически активными композициями березового гриба чага [Электронный ресурс] / О.Ю. Кузнецова // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – № 1. – С. 128-141. – Режим доступа: <https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/231/228>
4. Теплякова, Т.В. Природная фармакология: грибы против вирусов [Электронный ресурс] // Наука из первых рук. – Режим доступа: <https://scfh.ru/news/prirodnaya-farmakologiya-griby-protiv-virusov/>.
5. Кукулянская, Т.А. Физико-химические свойства меланинов, образуемых чагой в природных условиях и при культивировании [Текст] / Т.А. Кукулянская [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т.38. – №1. – С. 68–72.
6. Сысоева, М.А. Высокодисперсные коллоидные системы и меланины чаги: монография [Текст] / М.А. Сысоева. – Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – 228 с.
7. Шашкина, М.Я. Химические и медико-биологические свойства чаги (обзор) [Текст] / М.Я. Шашкина, П.Н. Шашкин, А. В. Сергеев // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т 40. – № 10. – С. 37–44.
8. ФС.2.5.0103.18 Чага *Inonotus obliquus* [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 4. – Москва, 2018. – С. 6567-6575.
9. Пат. 2406515 Российская Федерация, МПК⁶ А61К 36/06, А61Р 35/00 Способ получения сухого экстракта чаги [Электронный ресурс] / Грачева Н.В. (RU), Голованчиков А.Б. (RU), Дикарева Н.Н. (RU), Ефимов М.В. (RU); заявитель ГОУ ВПО ВолгГТУ. – №2009142677/15; заявл. 18.11.2009; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 35. – Режим доступа: <https://new.fips.ru/registers-doc->

view/fips_servlet?DB=RUPAT&m=2678&DocNumber=2406515&TypeFile=pdf.

10. Гуськов, А.А. Технологическая линия по производству экстрактов из растительного сырья [Текст] / А.А. Гуськов [и др.] // Аграрный научный журнал. – 2019. – № 2. – С. 82–85.

11. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции [Текст] / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

12. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения [Текст] / А. Вест. – Т. 1. – М.: Мир, 1988. – 556 с.

13. Промышленная микробиология: учеб. пособие для вузов [Текст] / З.А. Аркадьева [и др.]; под общ. ред. Н. С. Егорова. – М.: Высш. шк., 1989. – 686 с.

14. ОФС.1.5.3.0007.15 Определение влажности лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 2. – Москва, 2018. – С. 2361–2364.

15. ОФС.1.5.3.0006.15 Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 2. – Москва, 2018. – С. 2356–2360.

16. Верещагин, А.Л. Свойства детонационных наноалмазов: монография [Текст] / А.Л. Верещагин. Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. – Бийск: Из-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.

Верещагин Александр Леонидович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Морозова Елена Александровна, к.б.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Бычин Николай Валерьевич, ведущий инженер ФНПЦ Алтай, тел. +79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Кудряшова Ольга Борисовна д.ф.-м.н., профессор, старший научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии ВВ ИПХЭТ СО РАН. тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF CHAGA (*INONOTUS OBLIQUUS*)

A.L. Vereshchagin, E.A. Morozova, N.V. Bychin, O.B. Kudryashova

Biysk Technological Institute (branch) of Altai Technical University, Biysk

The results of studying the properties of powders from an oblique tinder fungus, ground by a hammer mill, are presented. The mass-average diameter of the samples varies in the range of 3.15 - 4.46 μm , and the specific surface area - in the range of 1.87 - 2.37 m^2/cm^3 . The particle size distribution of the samples is characterized by a bimodal distribution - along with relatively large particles of 30-50 μm in size, there are micron-sized filamentary particles. The moisture content of the samples ranged from 10.2 to 13.6%, and the extractiveness from 16.6 to 22.7%. Using the method of synchronous thermal analysis, the four-stage process was established when samples were heated in air. The first stage is associated with the dehydration process, and the next three - with the oxidation of the samples. Samples begin to oxidize at a temperature of 231-235 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: *oblique tinder (Inonotus Obliquus), mechanical activation, optical microscopy, electron microscopy, synchronous thermal analysis, particle size.*

REFERENCES

1. Balandaykin, M.E. The chemical structure and medicinal properties of chaga [Text] // Pharmacy. – 2013. – No 5. – P 52-55.
2. Artyomenkova, N.A. The use of chaga preparations in modern therapy [Electronic resource] / N.A. Artyomenkova // Clinic. - 2014. - No. 4. - P. 67-70. - Access mode: [http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404\(2\)/67-70.pdf](http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404(2)/67-70.pdf)
3. Kuznetsova O.Yu. A review of modern drugs with biologically active compositions of birch fungus chaga. [Electronic resource] // Development and registration of medicines. 2016; (1): 128-141. The access mode: <https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/231/228>
4. Teplyakova, T.V. Natural pharmacology: fungi against viruses [Electronic resource] // Science first hand. – The access mode: <https://scfh.ru/news/prirodnaya-farmakologiya-griby-protiv-virusov/>.
5. Kukulyanskaya, T.A. Kurchenko N.V., Kurchenko V.P., Babitskaya V.G. Physicochemical properties of melanins formed by chaga under natural conditions and during cultivation [Text] // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2006. – T.38. – No. 1. – P. 68–72.
6. Sysoeva, M.A. Highly dispersed colloidal systems and chaga melanins [Text] – Kazan: Publishing house, KNITU, 2013. – 228 p.
7. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. Chemical and biomedical properties of chaga (review) [Text] // Chemical and Pharmaceutical Journal. – 2006. – T 40. – No. 10. – P. 37–44.
8. PA.2.5.0103.18 Chaga *Inonotus obliquus* / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. - Volume 4. - Moscow, 2018. – P. 6567–6575.
9. Pat. 2406515 Russian Federation, IPC6 A61K 36/06, A61P 35/00 Method for producing dry extract of chaga [Electronic resource] / Gracheva N.V. (RU), Golovanchikov A.B. (RU), Dikareva N.N. (RU), Efimov M.V. (RU); applicant GOU VPO VolgSTU. - No. 2009142677/15; declared 11/18/2009; publ. 12/20/2010, Bull. Number 35. - https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&m=2678&DocNumber=2406515&TypeFile=pdf
10. Guskov, A.A. [et al.] Technological line for the production of ex-tracts from plant materials [Text] // Agrarian Scientific Journal. - 2019. - No. 2. - P. 82–85.
11. Tretyakov, Yu.D. Solid phase reactions [Text] – M.: Chemistry, 1978. – 360 p.
12. West, A. Solid State Chemistry: Theory and Applications [Text]. – V1. – M.: Mir, 1988. – 556 p.
13. Industrial Microbiology: Textbook. manual for universities [Text] / Z.A. Arkadyev [et al.]; under the general. ed. N. S. Egorova. - M.: Higher. school., 1989.- 552 p.
14. GPA.1.5.3.0007.15 Determination of humidity of medicinal plant materials and herbal medicines [Text] / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. – Volume 2. – Moscow, 2018. – P. 2361-2364.
15. GPA.1.5.3.0006.15 Determination of the content of extractive substances in medicinal plant materials and herbal medicines [Text] / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. – Volume 2. – Moscow, 2018. – P. 2356-2360.
16. Vereshchagin, A.L. Properties of detonation nanodiamonds: monography [Text]. Altai State Technical University, BTI. – Biysk: Pub. Altai State Technical University, 2005, – 134p.

Vereshchagin Alexander Leonidovich, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (Branch), FSBEI HE AltSTU, tel. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Morozova Elena Aleksandrovna, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (branch) of FSBEI HE AltSTU, tel. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Bychin Nikolay Valerievich, Leading Engineer of the Federal Scientific and Practical Center Altai, tel. + 79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Kudryashova Olga Borisovna, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Senior Researcher Laboratory of Physics of Energy Conversion, VV IPHET SB RAS. tel. + 79059245444, e-mail: olgakudr @inbox.ru.