

УДК 630.866.1

Е.В. Исаева, Т.В. Рязанова

Сибирский государственный технологический университет

Исаева Елена Владимировна родилась в 1958 г., окончила в 1981 г. Сибирский технологический институт, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного технологического университета. Имеет более 70 работ в области химии и технологии биологически активных веществ.
E-mail: isaevaelena08@mail.ru



Рязанова Татьяна Васильевна родилась в 1942 г., окончила в 1968 г. Сибирский технологический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного технологического университета, чл.-корр. Академии проблем качества. Имеет более 250 работ в области химической переработки древесины и биотехнологии.
E-mail: tatyana-htd09@mail.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СО₂-ЭКСТРАКТА ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Установлено, что экстрагент обладает селективностью по отношению к углеводородам, сложным эфирам и спиртам и извлекает из вегетативной части тополя бальзамического *Populus balsamifera* L. до 13 % эфирных масел и 4 % спирторастворимых веществ.

Ключевые слова: тополь, СО₂-экстракт, вегетативная часть, хромато-масс-спектрометрия.

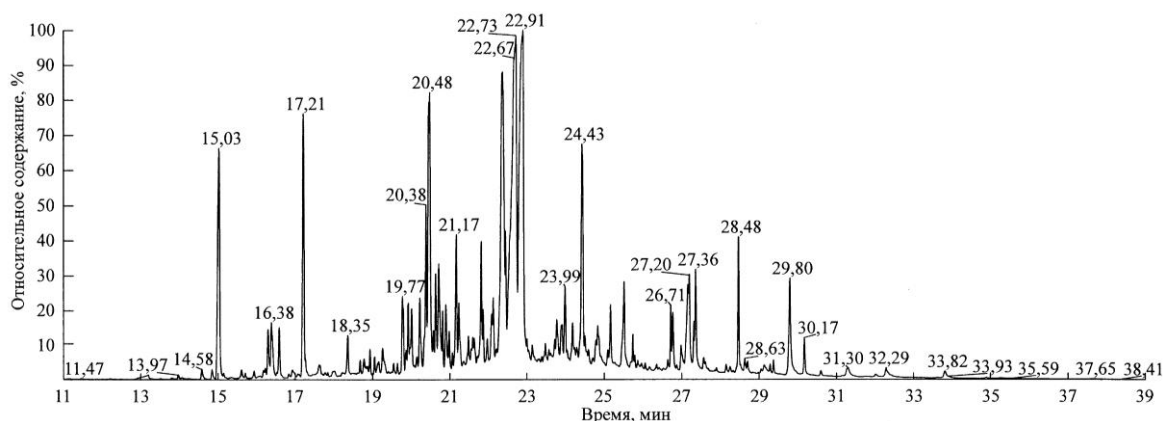
Проблема рационального использования древесного сырья, в том числе древесной зелени, является одной из самых важных в лесном хозяйстве. Перспективным направлением переработки древесной зелени может служить СО₂-экстракция, которая нашла применение при получении биологически активных веществ (БАВ) из лекарственных и других растений [3, 4, 8, 10]. Благодаря наличию в углекислотных экстрактах эфирного масла, хлорофилла, витаминов и других веществ они обладают высоким биогеностимулирующим действием. Соединения, входящие в его состав, при низких температурах процесса выделения не претерпевают никаких изменений [1].

Однако, несмотря на ряд достоинств, этот экстрагент до настоящего времени не нашел широкого применения для извлечения БАВ из древесных растений, так как после экстрагирования диоксидом углерода в остатке сохраняются почти все водо- и часть органорастворимых веществ. Поэтому, на наш взгляд, сжиженный диоксид углерода целесообразнее использовать при ступенчатой переработке растительного сырья.

Ранее авторы сообщали результаты исследования с помощью химических и хроматографических методов анализа (тонкослойная, колоночная и газожидкостная хроматография) состава СО₂-экстракта, полученного из вегетативной части тополя бальзамического [2].

В настоящей работе приведены результаты исследования СО₂-экстракта и эфирных масел послеэкстракционного остатка методом хромато-масс-спектрометрии.

Сырьем служили побеги с почками, заготовленные в период вегетации (последняя декада апреля). Условия экстрагирования изложены нами в работе [2]. Эфирные масла из послеэкстракционного остатка вегетативной части тополя выделяли методом гидродистилляции на модифицированном аппарате Клевенджера, экстрактивные вещества – исчерпывающей экстракцией 96 %-м этанолом и водой [5].

Хроматограмма CO₂-экстракта вегетативной части тополя бальзамического

Для эксперимента использовали хромато-масс-спектрометр Polaris Q с газовым хроматографом TraceGC и колонкой Cp-Si8CB lowbleed/MS (кварц; длина 50 м; ширина 0,5 мм; толщина пленки 0,25 мкм; температура колонки 40 °С (изотерма 5 мин), 40...280 °С (10 °С/мин), 280 °С (изотерма 30 мин)). Температура испарителя 280 °С; температура источника ионов 150 °С; температура интерфейса между ГХ- и МС-детектором 280 °С; объем пробы – 1 мкл. Ионизация – электронный удар (70 эВ); сбор данных – 1,2 скан./с при массовой области 40...600 а.е.м. Процентный состав экстракта и эфирных масел вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времени удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley275 (275 000 масс-спектров) и каталогов [11, 12].

CO₂-экстракт из вегетативной части тополя бальзамического представляет собой маслянистую массу темно-коричневого цвета с приятным запахом, характерным для почек тополя. При CO₂-экстракции вегетативной части тополя в экстракт переходит до 13 % эфирных масел и 4 % веществ, извлекаемых этиловым спиртом. Анализ нейтральных веществ CO₂-экстракта показал, что основную его часть составляют углеводороды (38,0 %), сложные эфиры (16,5 %) и спирты (13,5 % от массы экстракта). На долю стероидов и воскообразных веществ приходится около 2 % [2].

На рисунке представлен хроматографический профиль углекислотного экстракта, а в табл. 1 приведено содержание компонентов, входящих в его состав.

Как показали результаты исследования, основную часть CO₂-экстракта составляют сесквитерпены – 57,33 %, на долю монотерпеноидов приходится 15,28 % сухих веществ экстракта. Общее количество кислородсодержащих соединений составляет 69,87 %. Несомненный интерес представляет значительное содержание эфирных масел в экстракте.

Сесквитерпеноиды, наряду с халконами, обладая высокой биологической активностью, обуславливают хорошие бактерицидные и фунгицидные свойства экстракта. Кроме того, в состав CO₂-экстракта входит витамин С и вещества, обладающие F-витаминной активностью, на долю которых приходится 2,8 % от суммы летучих компонентов экстракта.

Таблица 1

**Компонентный состав углекислотного экстракта вегетативной части
тополя бальзамического**

Время удерживания, мин	Компонент	Содержание компонента, %
15,03	Линалоол	6,9
15,61	3-Метилбутен-3-ил-2-метилбутаноат	0,20
16,28	Борнеол	0,61
16,38	Лимонен диоксид	0,87
16,58	Камфен	0,63
17,21	Линалилфенилацетат	5,45
17,76	Метилловый эфир 13,16-октадекадиеновой кислоты	0,03
18,35	Цис-лимонен-1,2-эпоксид	0,47
18,01	Ксилен,5-тетробутил	0,12
19,05	α - Муrolен	0,12
19,13	α -Аморфен	0,12
19,55	α -Цедрен	0,11
19,77	Гумулен	1,22
19,91	Кариофиллен	0,68
20,17	Триметилловый эфир бензойной кислоты	0,12
20,38	β -Куркумен	1,25
20,48	2-Фенилэтил-2-метилбутаноат	8,10
20,63	Гидрокситолуиен бутилат	0,75
20,71	Аромадендрен	1,33
21,17	6(Толил)-2-метил-2-гептанол	1,43
21,81	β -Кариофиллен эпоксид	1,49
21,86	γ -Муrolен	0,37
22,38	γ -Эвдесмол	7,01
22,73	α -Эвдесмол	13,87
22,89	α -Бизаболол	14,21
23,99	β -Эвдесмол	0,81
23,95	Метилловый эфир бензойной кислоты	0,29
24,43	Аромадендрен оксид (2)	3,48
25,00	Триметилпропиловый эфир октадекановой кислоты	0,01
25,17	4,4Триметилтрицикло[6.3.1.0[1,5]]додекан-2,9-диол	0,56
25,37	Метилпропиловый эфир стеариновой кислоты	0,01
25,51	Пальмитиновая кислота	1,64
25,74	Аскорбиновая кислота	0,31
26,72	Метилловый эфир арахидоновой кислоты	0,54
26,77	2-3-Дигидроксипропиловый эфир линоленовой кислоты	0,59
27,20	7,11-Гексадекадиенал	1,14
27,16	Линолевая кислота	1,38
27,36	Олеиновая кислота	1,25
28,48	Октакозан	1,46
29,81	Халкон,2',6'-дигидрокси-4'-метокси	1,34
29,29	Гептакозан	0,09
30,17	Пентакозан	0,49
32,29	18-Пентатриаконтанон	0,19
33,81	10,13,13-Триметил-11-тетрадеценол ацетат	0,15
Итого идентифицировано		83,19

Таким образом, полученные результаты говорят о целесообразности использования CO₂-экстракции для выделения БАВ из вегетативной части тополя. Условия экстрагирования и полное отсутствие растворителя позволяют веществам находиться в экстракте в максимально концентрированном нативном виде.

Общий выход экстрактивных веществ при CO₂-экстракции вегетативной части тополя составил 2 % от абс. сухого сырья. Например, в аналогичных условиях из древесной зелени и коры пихты извлекалось соответственно до 5,0 и 6,5 % веществ, из древесной зелени черемухи – 0,8 % от абс. сухого сырья [6, 7].

Последующая обработка различными растворителями проэкстрагированного диоксидом углерода сырья, благодаря изменению диапазона концентраций, позволит дополнительно извлечь комплекс соединений.

При исследовании твердого остатка вегетативной части тополя после экстракции диоксидом углерода установлено, что на долю экстрактивных веществ приходится 49,5 %, из которых 10,5 % – летучие с паром, 5,9 % – водорастворимые соединения, остальное – растворимые в этаноле.

В табл. 2 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа легколетучих компонентов, выделенных методом гидродистилляции из послеэкстракционного остатка вегетативной части тополя.

Таблица 2

Состав (в процентах от суммарного масла) эфирных масел твердого остатка

Компонент	Количество	Компонент	Количество
Салициловый альдегид	0,10	Ар-куркумен	3,71
Линалоол	0,32	2-Фенилэтил 2-метилбутаноат	7,45
Пренил 2-метилбутаноат	0,29	10,11-Эпоксикаламенен	0,70
Пренил 3-метилбутаноат	0,10	γ-Аморфен	0,64
α-Иланген	0,45	Изоаромодендрен эпоксид	0,51
Бензил 2-метилбутаноат	0,10	β-Бизаболен	0,49
Эпи-сесквитуйен	0,15	Сесквицинеол	1,08
Фенилэтил изобутаноат	0,25	Транс-каламенен + β-сесквифелландрен	0,86
α-Цедрен	0,11	Дигидроаромадендрен	1,96
Цис-α-бергамотен	0,34	Селина-3, 7(11)-диен + α-калакорен	0,69
Кариофиллен	0,63	2-Фенилэтил тиглат	0,74
Транс-α-бергамотен	1,39	Гумулен-6, 7-эпоксид	0,80
2-Фенилэтил <i>n</i> -уаноат	0,11	Эремолигенол	3,01
6,9-Гвайадиен	0,18	γ-Эвдесмол	11,49
Гумулен	0,84	Хинезол	1,23
Е-β-фарнезен	0,79	β-Эвдесмол	14,81
Аромандендрен	0,27	α-Эвдесмол	13,11
γ-Муrolен	0,15	α-Бизаболол	17,80
γ-Куркумен	2,13	Трикозан	0,60

При сопоставлении результатов анализа эфирных масел углекислотного экстракта (см. табл. 1) и твердого остатка (табл. 2) установлено, что диоксид углерода обладает разной экстрагирующей способностью по отношению к индивидуальным летучим компонентам вегетативной части тополя.

Такие компоненты, как β -куркумен, 3-метилбутен-3-ил-2-метилбутаноат и пренилтиглат, экстрагируются полностью. Пренилметилбутаноат более чем на 70 %, гумулен, кариофиллен и 2-фенилэтил-2-метилбутаноат на 60 % переходят в CO_2 -экстракт. Такие основные компоненты эфирных масел, как эвдесмол и бизаболол, экстрагируются диоксидом углерода только на 10...20 % от общего их содержания в вегетативной части тополя [9].

Анализ нейтральных компонентов CO_2 -экстракта и твердого остатка показал, что среди нейтральных веществ твердого остатка отсутствуют такие компоненты, как эфиры стеринов и стерины, а также эфиры жирных кислот, которые перешли в углекислотный экстракт [2].

Таким образом, исследования углекислотного экстракта вегетативной части тополя показали, что выход экстрактивных веществ невелик. Диоксид углерода обладает селективностью и извлекает преимущественно углеводороды, сложные эфиры и спирты. Высокое содержание эфирных масел, в частности сесквитерпеноидов, указывает на перспективность возможного использования CO_2 -экстракта вегетативной части тополя в качестве ростостимулирующего и фунгицидного препаратов в растениеводстве, антимикробного и противогрибкового препаратов в животноводстве. В состав экстрактивных веществ твердого остатка входят многие биологически активные соединения, что позволяет использовать послеэкстракционный остаток для дальнейшей переработки с получением липидного концентрата, эфирного масла, защитных биопрепаратов и других продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицко С.Л., Репях С.М. Сжиженные углеводородные газы-экстрагенты для растительного сырья // Раст. ресурсы. 1981. Т. 17, № 1. С. 102–105.
2. Исаева Е.В., Ложкина Г.А., Рязанова Т.В. CO_2 -экстракция вегетативной части тополя бальзамического // Вестник КрасГАУ. 2006. № 13. С. 173–178.
3. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Таран А.А. Натуральные пищевые ароматизаторы – CO_2 -экстракты. М., 1978. 234 с.
4. Кипоренко С.Ф. Об экстракции растительного сырья сжиженными газами // Масложировая пром-сть. 1965. № 7. С. 40–41.
5. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск: Изд-во КГТА, 1996. 358 с.
6. Ушанова В.М. Комплексная переработка древесных отходов пихты с использованием сжиженной углекислоты: автореф. дисс... канд. техн. наук. Красноярск, 1995. 25 с.
7. Ушанова В.М., Степень Р.А., Репях С.М. Переработка древесных отходов хвойных деревьев // Химия раст. сырья. 1998. № 2. С. 17–23.
8. Фадеева Н.В. Технология экстрактов из биомассы *Padus avium mill*: автореф. дисс...канд. техн. наук. Красноярск, 2000. 25 с.
9. Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих компонентов вегетативной части тополя бальзамического / Е.В. Исаева [и др.] // Химия раст. сырья. 2008. № 1. С. 63–66.
10. Шанина Е.В., Рубчевская Л.П. Углекислотный экстракт плодов *Rosa acicularis hindl* // Вестник СибГТУ. 2003. № 1. С. 60–61.
11. Eight Peak Index of Mass Spectra // Royal Society of Chemistry. University of Notinham, England, Third Edition, 1983. Vol. 1–2.

12. *McLafferty F.W., Stauffer D.B.* The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience, 1989. Vol. 1–7.

E.V. Isayeva, T.V. Ryasanova
Siberian State Technological University

Research on the Carbon Dioxide Extract Composition of Balsam Poplar (*Populus Balzamifera* L.) Vegetative Part Using the Method of Chromato-Mass-Spectrometry

It has been established that CO₂ extract is selective towards hydrocarbons, ester and alcohol. It extracts up to 13 % of volatile oil and 4 % of alcohol-soluble substance.

Keywords: CO₂ extract, vegetative part, chromato-mass-spectrometry.
