

КИСЛОТЫ ОТРАБОТАННОГО ШРОТА ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ПОСЛЕ СО₂-ЭКСТРАКЦИИ

Кузьмина А.С. (СПбГЛТУ имени С.М. Кирова)

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Миксон Д.С.
(СПбГЛТУ имени С.М. Кирова)

Введение. Томский завод SIBEX является крупнейшим в Сибири по получению биологически активных субстанций и препаратов из отходов лесозаготовки – древесной зелени. На предприятии производят продукцию, полученную путем экстракции древесной зелени пихты сибирской (*Abies sibirica* L.) жидким СО₂ (диоксид углерода). Шрот пихты сибирской после углекислотной экстракции является отходом производства и в настоящий момент не используется для дальнейшей переработки. Из ранее проведенных исследований, проведенных В.И. Рошиным [4], что СО₂-экстракция не позволяет извлечь в полной мере экстрактивные вещества, такие как, например, полипrenoлы и тритерпеновые кислоты. Ранее было установлено и доказано [2-4], что именно в древесной зелени пихты сибирской содержатся редкие тритерпеновые кислоты, которые могут служить основой для создания новых препаратов для медицины и сельского хозяйства.

Основная часть. Шрот пихты сибирской был получен с Томского завода «SIBEX». Перед проведением экстракции шрот измельчали на лабораторной мельнице «Вилитек» и измеряли влажность на автоматическом влагомере «Шимадзу». Для наработки экстрактивных веществ использовали метод экстракции в аппарате Сокслета, емкостью 1 л, экстрагент – пропан-2-ол (ИПС), гидромодуль 1:3, время экстракции 8 часов с момента закипания растворителя. Из полученного экстракта отгоняли спирт на $\frac{3}{4}$ на роторном испарителе, отбирали аликвотную пробу экстракта и рассчитывали содержание экстрактивных веществ (ЭВ) в ИПС-экстракте. Далее экстрагировали остаток ИПС-экстракта последовательно петролейным эфиром (ПЭ), диэтиловым эфиром (ДЭ) и этилацетатом (ЭА) по методике [1,4,5]. Данный прием позволяет разделить ЭВ, извлекаемые ИПС, на группы – терпеноиды (извлекаемые ПЭ), фенольные соединения и полярные терпеноиды (ДЭ) и фенольные гликозиды (ЭА).

Петролейнорастворимую часть ИП-экстракта (ПЭ-экстракт) по кислотно-щелочной схеме [1,4,5] разделили на группы веществ: нейтральные вещества и свободные кислоты. Навеску свободных кислот анализировали с помощью инструментальных методов анализа – ИК-спектроскопии, далее кислоты ПЭ-экстракта метилировали диазометаном, а ДЭ-экстракта – без метилирования, и исследовали методом газожидкостной хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) для установления состава кислот. ДЭ-экстракт показал наличие полос поглощения 1770 см^{-1} (γ -лактонное кольцо), 1695 см^{-1} (кетонная группа), 1710 см^{-1} (слабая полоса), а фракция свободных кислот из ПЭ-экстракта – 1710 см^{-1} (карбоксовая группа) с коленом 1670 см^{-1} (для кетонной группы сопряженной с двойной связью).

Влажность исходного сырья – 4,23%. Выход экстрактивных веществ, извлекаемых ПЭ из ИП-экстракта составил 82,1% от массы ИП-экстракта (7,9% от массы сух.шрота), а извлекаемых ДЭ – 13,3% (1,28%) соответственно. Групповой анализ ПЭ-экстракта показал, что в экстрактах преобладают свободные кислоты, причем в ДЭ-экстракте их содержание почти в 3 раза выше (74,5% от массы ДЭ-экстракта), чем нейтральных веществ (21,1%).

Состав соединений ДЭ-экстракта устанавливали методом ГХ-МС. По данным масс-спектров установлено, что эта фракция представлена нейтральными соединениями: борнеолом (13,8%, здесь и далее % от суммы соединений фракции ДЭ-экстракта), борнилацетатом (3,3%), эпиманоолом (1,7%), не найденном ранее в пихте оксидоспиртом лабданового типа – 8,12-эпоксилабд-14-ен-13-олом (0,3%), 11-цис, 13-транс-лабддиен-8-олом (неоабиенол, 0,3%), цис-абиенолом (1,5%), дегидроабиетинолом (1,9%). Сумма

идентифицированных нейтральных веществ составила 23,0% от ДЭ-экстракта по данным ГХ-МС, а аналитическим методом 21,1% (табл.1).

Кислоты фракции ДЭ-экстракта по данным ГХ-МС состоят из шести компонентов. Три соединения имеют массу $M+ 448$ и три соединения массу $M+ 450$. Из последних два соединения элюируются из колонки с разным временем удерживания 46,65 мин (38,95%) и 51,52мин (10,84%), имеют массовый ион 450 и базовый пик 137 (100%). По данным банка масс-спектров и различающихся соотношений величин одинаковых пиков осколочных ионов, соединение 1 с меньшим временем удерживания идентифицировано как 3-оксо-9Нбетта-ланоста-7,22,24-триен-26,23-лактон. Второе соединение с большим временем удерживания отличается от первого, вероятно, только положением двойной связи в кольце «Б» - 3-оксо-8,22,24-триен-26,23-лактон.

Кислоты ПЭ-экстракта состояли из жирных (насыщенные и ненасыщенные), смоляных и тритерпеновых кислот. В группе жирных кислот преобладали линолевая и олеиновая кислоты, которые в сумме составили 6,2% (здесь и далее % от фракции кислот ПЭ-экстракта); линолевая – 3%, пальмитиновая – 3,2%. Среди смоляных кислот преобладала дегидроабиетиновая – 19,7%, абиетиновая – 2,06%, левопимаровая – 2,02%. Тритерпеновые кислоты остались наименее изученной группой на данный момент. По данным ГХ-МС удалось как и в ДЭ-экстракте идентифицировать 3-оксо-9Нбетта-ланоста-7,22,24-триен-26,23-лактон.

Выводы. В отработанном шроте пихты сибирской после CO_2 -экстракции определено содержание экстрактивных веществ, извлекаемых ПЭ и ДЭ. Установлен состав кислотной составляющей полученных экстрактов, который показал, что в отработанном шроте остается значительная часть БАВ, которые не извлекаются путем углекислотной экстракции. Дальнейшее исследование будет направлено на изучение полного состава тритерпеновых кислот, нейтральной части экстрактов и разработки технологии переработки отработанного шрота пихты сибирской после CO_2 -экстракции с получением новых продуктов для медицины и косметической промышленности.

Список использованных источников:

1. Миксон Д.С., Роцин В.И. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. - 2019. – №4. – С.207-214.
2. Ралдугин В.А. Технологичные способы получения препаратов для растениеводства из пихты // Материалы Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2005. – С. 261-264.
3. Ралдугин В.А., Судакова О.В., Большаков В.И., Ярошенко Н.И., Шмидт Э.Н., Пентегова В.А. О природе полярных смоляных кислот в живицах пихт // Химия природных соединений. – 1986. – № 4. – С. 517-518.
4. Роцин В.И. Состав, строение и биологическая активность терпеноидов из древесной зелени хвойных растений: Автореф. дис. д-ра хим. наук. - СПб., 1995. – 35 с.
5. Роцин В.И., Баранова Р.А., Белоозерских О.А., Соловьев В.А. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской // Химия древесины. – 1983. – №4. – С. 56-61