

УГЛЕВОДОРОДЫ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ШРОТА ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ПОСЛЕ CO₂-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», специализирующийся на переработке древесной зелени (ДЗ), в том числе ДЗ пихты сибирской (*Abies Sibirica* L.), является одним из крупнейших предприятий лесохимии на территории Российской Федерации. На заводе применяется технология экстракции жидким диоксидом углерода, позволяющая получать следующие продукты: «клеточный сок» - водорастворимая фракция, содержащая витамины группы В и С, минеральные вещества и мальтол; масляная фракция, состоящая в основном из терпеноидов.

Ввиду особенностей жидкого углекислого газа как растворителя и особенностей состава экстрактивных веществ (ЭВ), значительная часть ЭВ остается после экстракции в ДЗ [1]. Таким образом, шрот – неизученный остаток древесной зелени после CO₂-экстракции, является отходом производства. Для наиболее полной переработки биомассы дерева необходимо изучить химический состав ЭВ шрота и предложить варианты их использования.

Основная часть. Объектом исследования является шрот пихты сибирской после углекислотной экстракции, полученный с предприятия «SIBEX». В качестве подготовительной операции шрот измельчали на лабораторной мельнице «Vilitek». Влажность образца определяли на автоматическом анализаторе «SHIMADZU». Нарработку ЭВ производили экстракцией в аппарате Сокслета ёмкостью 1л, в качестве экстрагента применяли растворитель пропан-2-ол (ИПС), гидромодуль процесса 1:3, время процесса 8 часов с момента закипания растворителя. По прошествии этого времени в полученном экстракте определяли в аликвотной пробе содержание ЭВ, отгоняли на ¾ ИПС на вакуумно-ротаторном испарителе. Далее методом последовательной экстракции из ИПС-экстракта выделяли петролейнорастворимые вещества (ПЭ), вещества растворимые в диэтиловом эфире (ДЭ), вещества растворимые в этилацетате (ЭА) [2].

Влажность исходного образца шрота – 4,23%. Выход ПЭ-экстракта от ИПС-экстракта – 82,1%, а ДЭ-экстракта – 13,3%.

Состав компонентов ДЭ-экстракта устанавливали методом газо-жидкостной хроматомасс-спектрометрии (ГЖХ-МС), результаты анализа представлены в статье [2].

По кислотно-щелочной схеме [1,3] полученные ДЭ- и ПЭ-экстракты разделяли на группы веществ: свободные кислоты и нейтральные соединения. Свободные кислоты ПЭ-экстракта анализировали методами ИК-спектроскопии и ГЖХ-МС с предварительным метилированием диазометаном, результаты анализа представлены в статье [2].

Для разделения компонентов нейтральной части ДЭ-экстракта использовали метод колоночной хроматографии. В качестве неподвижной фазы применяли силикагель. Первая фракция была элюирована чистым ПЭ и включала углеводороды. Контроль за выделением веществ осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагелевых пластинах «SILUFOL UF-254». Были отобраны соединения, элюируемые до значения R_f пятна сквалена фирмы «MERCK». Выход фракции составил 3,5% от массы ДЭ-экстракта. Состав полученной фракции по данным ГЖХ-МС следующий: алифатические предельные (72,01%, здесь и далее, от массы фракции) и непредельные соединения (4,62%) с количеством атомов углерода в цепи молекул от C16 до C31.

Следующие две фракции элюировались из колонки градиентной смесью растворителей – от 4 до 10% ДЭ в ПЭ. Отбор соединений осуществляли до значения R_f на ТСХ уровня подъема эталонных триглицеридов. Выход каждой фракции от ДЭ-экстракта составил 2,6%.

Данные фракции содержали сложные эфиры, которые мы подвергли щелочному гидролизу с образованием следующих групп соединений: связанные кислоты и неомыляемые соединения. Связанные кислоты метилировали, состав определяли методом ГЖХ-МС. По полученным данным, первая фракция связанных кислот содержит в основном жирные кислоты, среди которых преобладают пальмитиновая (14,3%, здесь и далее, от фракции кислот) и олеиновая (14,5%) кислоты. Вторая фракция связанных кислот содержит: жирные кислоты (66,2%), смоляные кислоты (8,7%), малиновый кетон (3,6%), склареолд (1,9%), галловая кислота и гомовератриевая кислота в следовых количествах.

Состав неомыляемых соединений фракций по данным ГЖХ-МС: спирты, с преобладанием дегидроабиетинола (11,4%, здесь и далее, от фракции неомыляемых веществ) и ситостерола (4,7%). Присутствуют пять неидентифицированных соединений с массовым ионом M^+446 , временем удерживания от 36,319 мин до 43,295 мин. Данные соединения предположительно являются тритерпеноидами с лактонной группой и составляют 33,0% от массы фракции.

Нейтральные соединения ПЭ-экстракта разделяли на отдельные компоненты теми же методами, что и нейтральные соединения ДЭ-экстракта. Выход первой фракции составил 0,5% от массы ПЭ-экстракта и по данным ГЖХ-МС фракция содержала: терпеновые соединения, а также алифатические углеводороды с нечетным количеством атомов углерода в цепи молекул от C17 до C31. Монотерпены составили 23,5% от фракции; сесквитерпены – 49,0%, дитерпены – 15,3%; алифатические соединения – 11,7%.

Выводы. В отработанном шроте пихты сибирской обнаружено наличие экстрактивных веществ, растворимых в ПЭ, ДЭ и ЭА. Установлен состав соединений углеводов и сложных эфиров ПЭ- и ДЭ-экстрактов, проведено хроматографическое разделение нейтральных веществ экстрактов на отдельные классы соединений. Углеводороды представлены терпенами и алифатическими соединениями с количеством атомов углерода в цепи молекул от C16 до C31. Сложные эфиры состоят из обычного состава высших жирных кислот и нейтральных соединений. В нейтральных соединениях определены обычные для сложных эфиров стеринные тритерпеновые компоненты, а также соединения, которые ранее не находили в ДЭ пихты сибирской: малиновый кетон, склареолд, галловая кислота, гомовератриевая кислота. Дальнейшее исследование будет направлено на продолжение установления полного состава ЭВ шрота. Вещества, обладающие биологической активностью, будут рассмотрены с точки зрения получения новой продукции для медицины, сельского хозяйства и/или фармацевтики.

Список использованных источников:

1. Рошин В.И. Состав, строение и биологическая активность терпеноидов из древесной зелени хвойных растений: Автореф. дис. д-ра хим. наук. - СПб., 1995. – 35 с.
2. Кузьмина А.С., Миксон Д.С., Рошин В.И. Исследование состава кислот шрота пихты сибирской после CO₂-экстракции // Материалы VII международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы лесного хозяйства». – Санкт-Петербург, 2023. – С. 28-30.
3. Миксон Д.С., Рошин В.И. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. - 2019. – №4. – С.207-214.