

УДК 547.587

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КОРНЕЙ *PICEA OBOVATA* LEDEB.

© **Т.Е. Федорова***, **В.А. Бабкин**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: fte@irioch.irk.ru

Представлены результаты исследования экстрактивных веществ корней ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Пробы корней ели были отобраны в районе о. Байкал. Экстрактивные вещества извлекали из измельченных корней (размер частиц 10–15 мм, влажность 6,1%) экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч, гидромодуль 1 : 10. Смолистые вещества извлекали из полученных этилацетатных экстрактов гексаном методом настаивания в течение 3 суток, гидромодуль 1 : 100. Пробы корней после экстракции этилацетатом высушивали до постоянной массы при 105 °С, затем извлекали водорастворимые вещества экстракцией дистиллированной водой при 90 °С в течение 4 ч при гидромодуле 1 : 10.

Выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой, из корней и древесины ели близки и составили 1,9–2,1% (этилацетат) и 2,0–2,5% (вода) от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Количество фенольных веществ в этилацетатном экстракте корней значительно выше (более чем в 2 раза), чем в экстракте древесины.

Проведен сравнительный анализ качественного и количественного химического состава корней и древесины ели. Установлено, что лигнаны являются доминирующей группой фенольных экстрактивных веществ корней ели сибирской, так же как и для древесины. Состав фенольных соединений корней и древесины очень близок. Отличия наблюдаются только по относительному содержанию соединений в экстрактах. Количество доминирующего лигнана – оксиматаирезинола значительно выше в древесине ели (в 1,7 раза). Доля мономерных лигнанов в обессмоленных этилацетатных экстрактах корней и древесины составляет около 50% отн., а на долю суммы олигомерных и полимерных лигнановых соединений приходится 35–40% отн.

Ключевые слова: ель сибирская, корни, древесина, лигнаны.

Основные результаты исследования получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Введение

Биомасса хвойных растений привлекает внимание исследователей как доступное растительное сырье, являющееся богатым источником различных биологически активных соединений – терпеноидов, фенольных соединений, полисахаридов [1–5]. Для эффективного комплексного использования древесных ресурсов необходима глубокая оценка химического состава различных частей дерева, которая позволит расширить спектр ценных продуктов, получаемых при их промышленной переработке, и снизить количество обременительных древесных отходов.

Цель настоящей работы – исследование группового и химического состава экстрактивных веществ корней ели сибирской.

Экспериментальная часть

В работе использованы корни и древесина ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.), пробы которых были отобраны в районе о. Байкал (Иркутская область, Шелеховский район, с. Подкаменная) в сентябре 2015 г. Образцы были взяты из растущего дерева методом высверливания: корни – боковых ответвлений

Федорова Татьяна Евгеньевна – химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины, e-mail: fte@irioch.irk.ru

Бабкин Василий Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии древесины, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

корневой системы ели, $d=5-10$ см, на расстоянии от ствола $\sim 70-100$ см, древесина – ствола ели на высоте 1 м от шейки корня. Перед взятием пробы откапывались корни, залегающие на глубине не более 10 см. Диаметр ствола деревьев, из которых брались

* Автор, с которым следует вести переписку.

пробы, составил 27, 30 и 34 см (для отбора были выбраны три дерева). Диаметр ствола измерялся на высоте 1 м от шейки корня.

Экстрактивные вещества извлекали из измельченных корней и древесины (размер частиц 10–15 мм, влажность: щепа корней – 6,1%, щепа древесины – 7,1%) экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч, гидромодуль 1 : 10. Проводили два параллельных опыта. Экстракты концентрировали на ротаторном испарителе ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили в вакуум-эксикаторе.

Смолистые вещества извлекали из полученных этилацетатных экстрактов неполярным растворителем – гексаном. Экстракцию проводили методом настаивания в течение 3 суток, гидромодуль 1 : 100.

Этилацетатные экстракты корня и древесины, предварительно обработанные гексаном, фракционировались на колонках силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ – ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). Было определено содержание мономерных (0–50% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CHCl_3), олигомерных (50% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CHCl_3) и полимерных лигнановых соединений (100% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и MeOH) в экстракте. Анализ полученных индивидуальных соединений и фракций проводили методом ТСХ на пластинках Silufol в системе хлороформ – этилацетат (2 : 3), проявитель – диазотированная сульфаниловая кислота. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с аутентичными образцами, выделенными и охарактеризованными ранее из древесины ели сибирской [6].

Пробы корней и древесины после экстракции этилацетатом высушивали до постоянной массы при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем извлекали из них вещества, растворимые в горячей воде, экстракцией дистиллированной водой при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч при гидромодуле 1 : 10. Полученные экстракты отделяли от твердой фазы фильтрованием при пониженном давлении. Пробу экстракта (25 мл) высушивали до постоянной массы для определения содержания сухих веществ.

Обсуждение результатов

Целью настоящего исследования явился первичный скрининг химического состава и содержания экстрактивных веществ, присутствующих в корнях ели, и сравнительный анализ с соответствующими характеристиками древесины. Использование для экстракции растворителей различной полярности позволяет выделить из растительного сырья группы соединений, близких по химической природе. Для извлечения смолистых веществ использовали неполярный растворитель гексан, группу фенольных соединений выделяли экстракцией этилацетатом, полисахариды – водной экстракцией.

В таблице 1 представлены данные по содержанию выделенных групп соединений в древесине и корнях ели сибирской.

Анализ результатов, представленных в таблице 1, показывает, что выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой из корней и древесины ели сибирской, близки. При этом доля смолистых веществ, экстрагируемых гексаном из этилацетатного экстракта корней, значительно меньше (более чем в 3 раза), чем в экстракте древесины. То есть основное количество веществ, экстрагируемых этилацетатом, в корнях ели приходится на фенольные соединения, а в древесине – на смолистые вещества. Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте корней ели более чем в 2 раза превосходит таковое для древесины (76,8 и 27,6% отн. соответственно).

Эти данные согласуются с исследованиями по динамике содержания экстрактивных веществ в ядровой древесине и корнях лиственницы [7]. Авторами было установлено, что по абсолютному содержанию экстрактивных веществ всегда больше в корнях, чем в стволовой части дерева. Количество фенольных соединений (дигидрокверцетина) в корнях лиственницы превышает таковое для ядровой древесины в 2–6 раз.

Ранее нами было показано, что экстрактивные вещества древесины ели сибирской, извлекаемые полярными растворителями, представлены главным образом фенольными соединениями – мономерными, олиго- и полимерными лигнанами [6]. Среди мономерных лигнанов доминирующими являются α -конидендрин и оксиматаирезинол. В состав олигомерной и полимерной фракций входят мономерные лигнанные единицы с бутиролактонным циклом, преимущественно фрагменты со строением оксиматаирезинола. Также в их составе присутствуют модули со структурой пинорезинола и ларицирезинола. Для всех мономерных блоков олигомеров лигнанов характерен гваяцильный тип замещения ароматических колец.

Для установления химического состава фенольного комплекса корней ели была проведена колоночная хроматография обессмоленных этилацетатных экстрактов корней и древесины ели сибирской. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ корня и древесины ели сибирской

Часть дерева	Содержание экстрактивных веществ, % а.с.с.			
	Выход этилацетатного экстракта	Выход гексанового экстракта	Выход фенольных соединений	Выход водного экстракта
Корень	1,85	0,42	1,43	2,58
Древесина	2,10	1,52	0,58	2,03

Таблица 2. Содержание фенольных соединений и фракций в этилацетатных экстрактах корня и древесины ели сибирской

Соединение/фракция	Содержание в экстракте, % отн.	
	Корень	Древесина
α -конидендрин	14,3	7,0
Оксиматаирезинол	23,1	39,7
Лиовил	6,3	3,5
Ларицирезинол	5,8	6,2
Олигомерные лигнаны	19,1	27,5
Полимерные лигнаны	17,4	10,9

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что химический состав фенольных экстрактивных веществ корней и древесины ели сибирской очень близок. Отличия наблюдаются лишь по относительному содержанию соединений в экстрактах. Для корней ели характерно более высокое содержание α -конидендрина и полимерных лигнанов, меньшее – олигомерных лигнанов. Количество доминирующего лигнана – оксиматаирезинола значительно выше в древесине ели (в 1,7 раза). В целом в обессмоленных этилацетатных экстрактах корней и древесины доля мономерных лигнанов составляет около 50%, а на долю суммы олигомерных и полимерных лигнановых соединений приходится 35–40%.

На основании проведенных исследований можно заключить, что корни ели сибирской более богаты фенольными экстрактивными веществами и содержат меньше смолистых веществ по сравнению с древесиной. Доминирующей группой фенольных соединений корней ели, так же как и древесины, являются лигнаны.

Выводы

Исследован групповой и химический состав соединений, экстрагируемых растворителями различной полярности из корней ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой из корней и древесины, близки и составили 1,9–2,1% (этилацетат) и 2,0–2,5% (вода) от массы абсолютно сухого сырья. Количество фенольных веществ в этилацетатном экстракте корней значительно выше (более чем в 2 раза), чем в экстракте древесины. Определено количественное содержание фенольных соединений, содержащихся в этилацетатном экстракте корней. Проведен сравнительный анализ качественного и количественного химического состава корней и древесины ели. Исследования показали, что лигнаны являются доминирующей группой фенольных экстрактивных веществ корней ели сибирской, так же как и для древесины. Состав фенольных соединений корней и древесины очень близок. Отличия наблюдаются только по относительному содержанию соединений в экстрактах. Количество доминирующего лигнана – оксиматаирезинола значительно выше в древесине ели (в 1,7 раза). Доля мономерных лигнанов в обессмоленных этилацетатных экстрактах корней и древесины составляет около 50% отн., а на долю суммы олигомерных и полимерных лигнановых соединений приходится 35–40% отн.

Список литературы

1. Бабкин В.А. Теоретические основы и практические разработки новых препаратов для медицины на основе экстрактивных веществ биомассы лиственницы // Химия растительного сырья. 2014. №3. С. 111–119.
2. Kebbi-Benkeder Z., Colin F., Dumarcay S., Gerardin P. Quantification and characterization of knotwood extractives of 12 European softwood and hardwood species // Annals of Forest Science. 2015. Vol. 72. Pp. 277–284.
3. Гранчук Н.В., Рошин В.И. Групповой состав экстрактов из кроны лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 63–70.

4. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Экстрактивная переработка коры ели сибирской в ценные химические продукты // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 93–99.
5. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. Knotwood and bark extracts: strong antioxidants from waste materials // J. Wood Sci. 2006. Vol. 52. Pp. 436–444.
6. Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Олиголигнаны древесины *Picea obovata* Ledeb. // Химия растительного сырья. 2015. №3. С. 49–53.
7. Неверова Н.А., Левчук А.А., Остроухова Л.А., Медведева Е.Н., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 91–100.

Поступило в редакцию 7 июля 2016 г.

После переработки 5 октября 2016 г.

*Fedorova T.E.**, *Babkin V.A.* EXTRACTIVES OF *PICEA OBOVATA* LEDEB.

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: fie@irioch.irk.ru

The group and chemical composition of compounds extracted by solvents of various polarity from roots of Siberian Spruce (*Picea obovata* Ledeb.) have been investigated.

The Siberian Spruce roots were selected close to Irkutsk city in September 2015. The extractives were isolated from grinded roots (particle sizes are of 10–15 mm, humidity is 6,1%) by extraction with ethyl acetate at boiling temperature of solvent for an 4 hours, the hydromodule 1 : 10. Resinous substances were extracted by hexane from the ethyl acetate extracts a method of infusion for an 3 day, the hydromodule 1 : 100. The samples of roots after extraction by ethyl acetate dried at 105 °C until mass stabilization, then were obtained water-soluble matters extraction by distilled water at 90 °C within 4 h at the hydromodule 1 : 10.

The yields of the compounds extracted by ethyl acetate and water from roots and wood were close and were 1,9–2,1% (ethyl acetate) and 2,0–2,5% (water) of absolutely dry weight (in a.d.w.). The content of phenolic substances in ethyl acetate extract of roots was considerably more (more than in 2 times) than in an extract of wood.

The ethyl acetate extract of spruce root preliminarily treated with hexane, was separated by silica gel column using chloroform-acetone mixture as the eluent (with the increase of the latter content in mixture from 0 to 100%). The contents monomeric (0–50% (CH₃)₂CO in CHCl₃), oligomeric (50% (CH₃)₂CO in CHCl₃) and polymeric lignans (100% (CH₃)₂CO and MeOH) in an extract have been evaluated.

The comparative analysis of qualitative and quantitative chemical composition of roots and wood of Spruce was carried out. Researches have shown, that composition of phenolic extractives of roots and wood is very close. Differences are observed only on the relative content of compounds presented in extracts. The amount of dominant lignan – oxymatairesinol considerably above in wood of Spruce (in 1,7 times). The part of monomeric lignans in non-resinous ethyl acetate extracts of roots and wood was about 50% rel. and the part of the sum oligomeric and polymeric lignans was 35–40% rel.

Keywords: *Picea obovata* Ledeb., wood, lignans.

References

1. Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2014, no. 3, pp. 111–119. (in Russ.).
2. Kebbi-Benkeder Z., Colin F., Dumarçay S., Gerardin P. *Annals of Forest Science*, 2015, vol. 72, pp. 277–284.
3. Tranchuk N.V., Roshchin V.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 4, pp. 63–70. (in Russ.).
4. Levdanski V.A., Butylkina A.I., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 1, pp. 93–99. (in Russ.).
5. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. *J. Wood Sci.*, 2006, vol. 52, pp. 436–444.
6. Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 3, pp. 49–53. (in Russ.).
7. Neverova N.A., Levchuk A.A., Ostroukhova L.A., Medvedeva E.N., Onuchina N.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 4, pp. 91–100. (in Russ.).

Received July 7, 2016

Revised October 5, 2016

* Corresponding author.