

УДК 674.032.14:668.411:547.917

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРАКТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЯДРОВОЙ ДРЕВЕСИНЕ *LARIX CAJANDERI* MAYR.

© *Н.А. Неверова**, *А.А. Левчук*, *Е.Н. Медведева*, *Л.А. Остроухова*, *Н.А. Онучина*, *Г.М. Голобокова*,
В.А. Бабкин

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

Исследованы экстрактивные вещества древесины лиственницы Каяндера (*Larix cajanderi* Mayr.), произрастающей на территории Магаданской области в районах с различными климатическими условиями. Установлено, что в исследованной древесине содержится до 4,5% флавоноидов и до 15,5% водорастворимого полисахарида арабиногалактана, что обуславливает перспективность ее использования для промышленного получения этих ценных биологически активных веществ.

Ключевые слова: лиственница Каяндера, экстрактивные вещества, флавоноиды, дигидрокверцетин, арабиногалактан, моносахаридный состав, молекулярно-массовое распределение, ВЭЖХ.

Введение

Ареал произрастания лиственницы (род *Larix*) занимает в России самую большую площадь среди древесных пород – 263,2 млн га, составляя 36,6% лесопокрытой площади страны (рис. 1) [1].

Несмотря на широкое географическое распространение, большую хозяйственную значимость, лиственничные леса Сибири изучены неравномерно и для значительных территорий Северо-Востока – крайне недостаточно [2].

Для лиственницы Гмелина (синоним – лиственница даурская) видовая самостоятельность никогда не подвергалась сомнению. Более того, исследования В.Н. Сукачева и Б.П. Колесникова показали, что виды лиственницы сибирской и Гмелина очень далеки друг от друга в системе рода *Larix* и принадлежат к

Неверова Надежда Анатольевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: nadya_neverova@iriioch.irk.ru

Левчук Алексей Александрович – научный сотрудник, кандидат технических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@iriioch.irk.ru

Медведева Елена Николаевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: woodemed@iriioch.irk.ru

Остроухова Людмила Андреевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@iriioch.irk.ru

Онучина Нина Аркадьевна – ведущий технолог, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: nina_onuchina@iriioch.irk.ru

Бабкин Василий Анатольевич – заведующий лабораторией химии древесины, доктор химических наук, профессор, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@iriioch.irk.ru

разным видовым сериям этого рода. Вид лиственницы Гмелина отделился от общего ствола развития рода значительно позже вида лиственницы сибирской, которая имеет большее генетическое родство с лиственницей европейской (*L. decidua* Mill.). Лиственница Гмелина ближе стоит к лиственнице японской (*L. kaempferi*). Кроме того, многие видовые исследования показали, что лиственницы сибирская и Гмелина очень специфичны по климатическим районам произрастания. Юго-западная граница ареала лиственницы Гмелина в значительной степени совпадает с границей многолетней мерзлоты. Внутривидовая дифференциация лиственницы Гмелина включает западный (*L. dahurica* ssp. *dahurica*) и восточный (*L. cajanderi* Mayr.) подвиды [3, 4].

* Автор, с которым следует вести переписку.

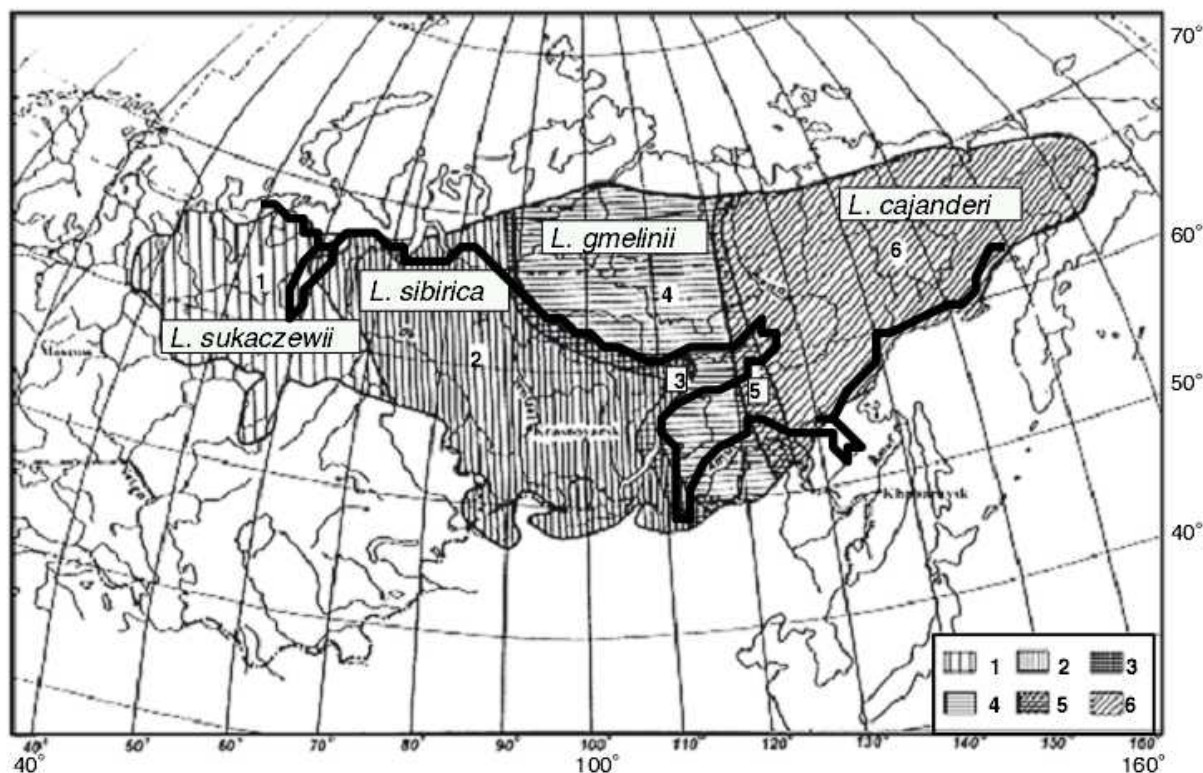


Рис. 1. Границы ареалов наиболее распространенных видов лиственницы в РФ [1]: 1 – лиственница (л.) Сукачева (*Larix sukaczewii* Dyl.), 2 – л. сибирская (*L. sibirica* Ledeb.), 3 – л. Чекановского (*L. czekanowskii* Szaf.), 4 – л. Гмелина (*L. gmelinii* (Rupr.) Rupr.), 5 – л. Гмелина × л. Каяндера (*L. gmelinii* × *L. cajanderi*), 6 – л. Каяндера (*L. cajanderi* Mayr.)

На территории Магаданской области произрастает лиственница Каяндера, приспособленная к суровому климату и почвам с близким залеганием многолетней мерзлоты [5]. Самые производительные леса из лиственницы Каяндера растут в поймах рек – здесь складывается благоприятный гидротермический режим, и почвы во время паводков регулярно пополняются элементами питания.

Лиственница Каяндера достаточно хорошо изучена с биологической точки зрения [3, 6–10], однако в литературе очень мало сведений о качественном и количественном химическом составе экстрактивных веществ ее древесины, по сравнению с видами лиственниц, произрастающих в Восточной Сибири: лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), древесина которых характеризуется значительным содержанием ценных биологически активных соединений с уникальными свойствами – полисахарида арабиногалактана (АГ) – до 10–15% и флавоноида дигидрокверцетина (ДКВ) – до 3,5–4,0% [11]. Технология получения этих соединений разработана в промышленном масштабе [12].

Настоящее исследование выполнено с целью оценки перспективности использования древесины лиственницы Каяндера в качестве сырья для промышленного получения флавоноидов и арабиногалактана.

Следует заметить, что изучение экстрактивных веществ древесины лиственницы Каяндера важно как с практической, так и хемотаксономической точки зрения.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали образцы древесины лиственницы Каяндера, произрастающей в разных районах Магаданской области, в виде дисков диаметром 165–400 мм. Географическое положение районов отбора образцов представлено на рисунке 2.

Время заготовки сырья – январь 2012 г. Характеристика исследованных образцов представлена в таблице 1. Для работы использовали опилки, полученные при измельчении ядровой древесины.



Рис. 2. Карта Магаданской области

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

№ образца	Район произрастания	Диаметр ядерной части образца, мм	Влажность исходной древесины, %
1	Среднеканский	230	19,77
2	Солнечный	210	30,05
3	Ягоднинский	270	16,77
4	пос. Синегорье	245	8,53
5	Сусуманский	240	24,01
6	Северо-Эвенский	220	13,32
7	Тенькинский	200	6,56
8	Омсукчанский	380	16,34
9	Ольский	165	35,94
10	Талон-1	180	31,58
11	Талон-2	200	40,35
12	Армань-1	200	15,87
13	Армань-2	205	14,49
14	Балаганное-1	225	33,18
15	Балаганное-2	205	38,75

Извлечение флавоноидов проводили экстракцией опилок этилацетатом с последующим выделением их из экстракта по способу [13]. Исчерпывающую экстракцию этилацетатом осуществляли при соотношении сырье : растворитель (гидро модуль) 1 : 10 при температуре кипения растворителя (76–78 °С) в течение 3 ч. Экстракт отфильтровывали, упаривали досуха и определяли в нем содержание флавоноидов в пересчете на дигидрокверцетин.

Для разделения и идентификации флавоноидов использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ), колоночную хроматографию и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ).

ТСХ выполняли с использованием пластинок Silica gel 60 UF₂₅₄. Хроматограммы развивали в системе хлороформ – метанол (4 : 1). Обнаружение веществ на хроматограммах проводили реагентами, дающими с анализируемыми веществами окрашенные соединения либо флуоресценцию в УФ-свете: а) диазотированная сульфаниловая кислота (0,1 г в 20 мл 10%-го раствора NaHCO₃), б) 5%-й раствор AlCl₃ в 50%-м этиловом спирте.

Обращенно-фазная ТСХ выполнялась на пластинках «Сорбтон-2» в системе ацетонитрил – 2%-й водный раствор уксусной кислоты (2 : 3), проявитель – 5%-й раствор AlCl₃ в 50%-м этаноле.

Анализ методом ВЭЖХ проводили в следующих условиях:

Хроматографическая система: Agilent 1260 с УФ-детектором и обращенно-фазной колонкой. Аналитические длины волн 270, 290 нм (флавоноиды). Идентификацию отдельных пиков на хроматограммах проводили по временам удерживания, УФ спектрам и ко-хроматографией с аутентичными образцами. Колонка – Zorbax SB C₁₈ 5 мкм, 250 × 4,6 мм. В качестве внешнего стандарта использовали Государственный стандартный образец дигидрокверцетина (ФС 42-3853-99).

Древесный остаток после экстракции этилацетатом высушивали до постоянной массы при 105 °С, затем извлекали из него вещества, растворимые в горячей воде, экстракцией дистиллированной водой при 90 °С в течение 4 ч при гидромодуле 1 : 10. Полученные экстракты отделяли от твердой фазы фильтрованием при пониженном давлении. Пробу экстракта (20 мл) высушивали до постоянной массы для определения содержания сухих веществ, остальную часть экстракта выливали в пятикратный объем этанола. Выпавший в осадок АГ отфильтровывали, промывали последовательно этанолом, ацетоном и диэтиловым эфиром и сушили при 105 °С. Выход АГ определяли весовым методом.

Состав углеводной фракции водорастворимых веществ и средние молекулярные массы (ММ) арабиногалактана определяли методом ВЭЖХ с помощью хроматографической системы Agilent 1260 на колонке PL aquagel-ОН-40 8 мкм, 300 × 7,5 мм, с предколонкой PL aquagel-ОН Guard 8 мкм, 50 × 7,5 мм, откалиброванной по растворам стандартов – декстранов с молекулярной массой 25, 12 и 5 кДа и D-галактозы. Термостатирование колонки при 25 °С. Спектры регистрировали на рефрактометрическом детекторе, термостатирование ячейки при 30 °С. Элюент – 0,1 М раствор LiNO₃, скорость подачи 1,0 мл/мин, объем петлдозатора 20 мкл. Степень полидисперсности макромолекул полисахарида определяли как соотношение среднemasсовой и среднечисловой молекулярной массы (M_w/M_n).

Спектры ЯМР ¹³C образцов АГ регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D₂O. Соотношение звеньев арабинозы и галактозы в составе макромолекул АГ (Ara /Gal) рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей сигналов аномерных атомов углерода арабинозы и галактозы [14].

ИК спектры регистрировали в таблетках с KBr на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале 500–4000 см⁻¹.

Остаточное содержание флавоноидов в образцах АГ определяли по интенсивности поглощения их комплексов с хлоридом алюминия при 400 нм на спектрофотометре Юнико S2100, содержание танинов – по интенсивности поглощения водных растворов образцов при 440 нм [15].

Обсуждение результатов

Исследование флавоноидной фракции экстрактивных веществ

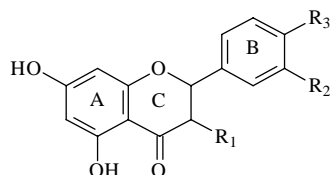
В таблице 2 представлены результаты определения содержания флавоноидов в древесине лиственницы Каяндера.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее обогащена флавоноидами древесина лиственницы, произрастающей в южных районах Магаданской области (Балаганное, Талон, юг Северо-Эвенского района), а наименьшее их содержание обнаружено в древесине лиственницы из северных районов (Среднеканский, Ягоднинский, Сусуманский).

Таблица 2. Содержание флавоноидной фракции в образцах древесины лиственницы Каяндера (в пересчете на ДКВ)

Район произрастания	Выход сухого экстракта, процент от а.с.д.	Содержание ДКВ, процент от веса экстракта	Содержание ДКВ, процент от веса а.с.д.
Среднеканский	1,40	74,54	0,06
Солнечный	3,66	74,45	0,78
Ягоднинский	2,95	85,03	0,44
пос. Синегорье	1,92	76,28	0,34
Сусуманский	2,23	75,5	0,24
Северо-Эвенский	3,45	78,29	1,04
Омсукчанский	3,67	74,18	0,74
Ольский	2,65	82,9	0,34
Талон-1	3,86	91,13	1,19
Талон-2	1,89	82,25	0,11
Армань-1	1,66	71,39	0,07
Армань-2	1,53	80,03	0,07
Балаганное-1	2,39	86,12	0,43
Балаганное-2	4,52	93,91	1,45

Установлено, что количественное соотношение основных флавоноидов, характерных для древесины лиственницы, – дигидрокверцетина, дигидрокемпферола (ДКМ), эриодиктиола, нарингенина значительно отличается от такового в лиственнице сибирской и лиственнице Гмелина. Так, в двух последних видах соотношение ДКВ : сопутствующие флавоноиды составляет 9 : 1, в то время как в лиственнице Каяндера оно ~ 4,5 : 1, то есть содержание сопутствующих флавоноидов достигает 18 и более процентов. Кроме того, при исследовании флавоноидной фракции методом ВЭЖХ (рис. 3) обнаружено, что количественное содержание дигидрокемпферола и эриодиктиола также существенно отличается от такового в лиственнице сибирской и лиственнице Гмелина (табл. 3). Из данных таблицы видно, что в лиственнице Каяндера среди сопутствующих флавоноидов значительное количество представлено не дигидрокемпферолом, как в сибирской и даурской лиственнице, а эриодиктиолом.



$R_1=R_2=R_3=OH$ – дигидрокверцетин
 $R_1=R_3=OH, R_2=H$ – дигидрокемпферол
 $R_1=R_2=H, R_3=OH$ – нарингенин
 $R_1=H, R_3=R_2=OH$ – эриодиктиол

Такое распределение флавоноидов отчасти может служить подтверждением близости лиственницы Каяндера к западной лиственнице (*L. occidentalis* Nutt.) [16].

Что касается количественного содержания флавоноидов в суммарной фракции, то в литературе показано, что их соотношение различно в зависимости от вида. Так, из ядровой древесины лиственницы европейской (*L. decidua* Mill.) суммарный выход дигидрокверцетина и дигидрокемпферола составляет 0,7% от массы древесины, при этом содержание дигидрокверцетина в ней в 4 раза меньше, чем дигидрокемпферола. В этом же виде лиственницы, произрастающей в Новой Зеландии, соотношение этих двух флавоноидов почти одинаковое – 5 : 6. В ядровой древесине всех видов лиственницы, произрастающих в Сибири и на Дальнем Востоке, доминирует дигидрокверцетин, а количество дигидрокемпферола в 7–10 раз меньше по сравнению с ДКВ [17, 18].

Все обнаруженные в древесине лиственницы флавоноиды являются биогенетическими предшественниками ДКВ и обладают аналогичной, выраженной в разной степени, биологической активностью. Их присутствие не должно повлиять на фармакологические свойства конечного продукта, состоящего более чем на 80% из ДКВ, так как известно, что в природных препаратах, содержащих небольшие примеси нескольких экстрактивных веществ с комплементарными характеристиками, может проявляться синергический эффект.

Таблица 3. Сравнительное содержание флавоноидов в различных видах древесины лиственницы

Вид лиственницы	Содержание флавоноидов, % от веса фракции			
	ДКВ	ДКМ	Эриодиктиол	Нарингенин
Сибирская	90,0–92,0	5,0–6,0	> 1,0	> 1,0
Даурская	92,0–94,0	4,0–5,0	> 1,0	> 1,0
Каяндера	81,0–82,0	3,0–4,0	13,0–14,0	1,1–2,0

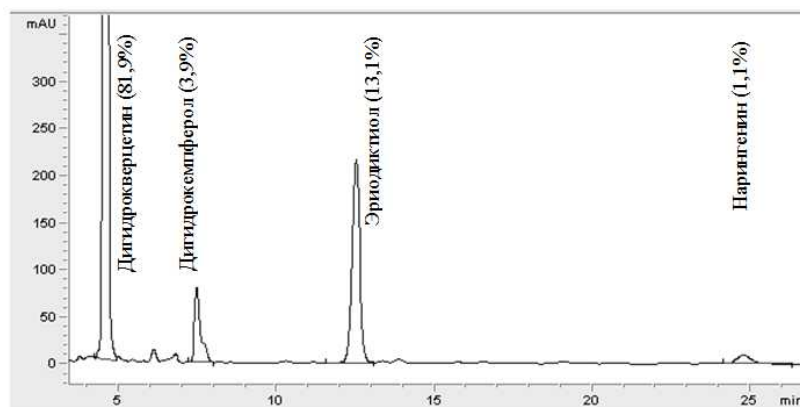


Рис. 3. ВЭЖ-хроматограмма фракции флавоноидов ядровой древесины лиственницы Каяндера

Исследование водорастворимых экстрактивных веществ

Экстракция горячей водой (90 °С) позволяет извлечь из древесины лиственницы водорастворимые полисахариды, танины, а также остаточные количества флавоноидов, недоизвлеченные этилацетатом. Кроме того, водные экстракты содержат неорганические соединения (соли кальция, магния, калия, железа и др.).

Данные, представленные в таблице 4, свидетельствуют о том, что образцы древесины, отобранные в различных районах, значительно различаются по содержанию водорастворимых веществ, в том числе и АГ. Наибольшее их количество содержится в древесине лиственницы, произрастающей в районе Балаганное-2, затем следуют образцы, представляющие Синегорье и Балаганное-1, Сусуманский, Северо-Эвенский, Ольский и Талон-1. Образцы, представляющие Среднеканский район и Армань-1, содержат значительно меньше водорастворимых экстрактивных веществ, при этом доля арабиногалактана в них существенно меньше, а количество танинов и неорганических примесей максимально.

В отличие от флавоноидов, зависимости содержания АГ от географического положения места отбора проб древесины лиственницы не прослеживается.

По данным ВЭЖХ, полисахаридные фракции всех исследованных водных экстрактов на 98,7–100% состоят из арабиногалактана (рис. 4, табл. 5). На ВЭЖ-хроматограммах всех исследованных полисахаридных фракций водных экстрактов наблюдается один достаточно узкий пик АГ. Кроме того, на хроматограммах некоторых образцов присутствуют малоинтенсивные пики, относящиеся к олиго- и моносахаридам (рис. 4, хроматограмма а), которые удаляются при высаживании экстракта в этанол (рис. 4, хроматограмма б). Содержание флавоноидов и танинов в исследованных водных экстрактах также невелико.

Таблица 4. Характеристика водных экстрактов образцов лиственницы Каяндера из различных районов Магаданской области

Район произрастания	Сухой остаток экстракта, процент к а.с.д.	Содержание АГ в а.с.д., %	Содержание в сухом остатке экстракта, %			Зольность сухого остатка экстракта, %
			АГ	флавоноиды	танины	
Среднеканский	3,36	2,25	66,96	0,26	3,01	3,71
Солнечный	9,06	7,09	78,26	0,29	1,01	2,72
Ягоднинский	5,83	4,55	78,04	0,22	1,97	–
пос. Синегорье	14,86	12,1	81,43	0,14	0,51	–
Сусуманский	9,04	7,8	86,28	0,08	0,96	–
Северо-Эвенский	10,42	9,00	86,37	0,4	0,73	3,37
Тенькинский	7,35	6,51	88,57	0,002	0,38	–
Омсукчанский	7,73	6,02	77,88	0,28	1,53	–
Ольский	10,74	8,85	82,40	0,11	0,78	–
Талон-1	10,63	9,02	84,85	0,23	0,25	–
Талон-2	6,2	3,57	57,58	0,08	1,04	–
Армань-1	3,66	3,02	82,51	0,14	1,88	3,89
Армань-2	7,6	6,49	85,39	0,10	0,20	–
Балаганное-1	11,70	11,10	94,87	0,14	0,42	–
Балаганное-2	18,64	15,58	83,58	0,19	0,33	–

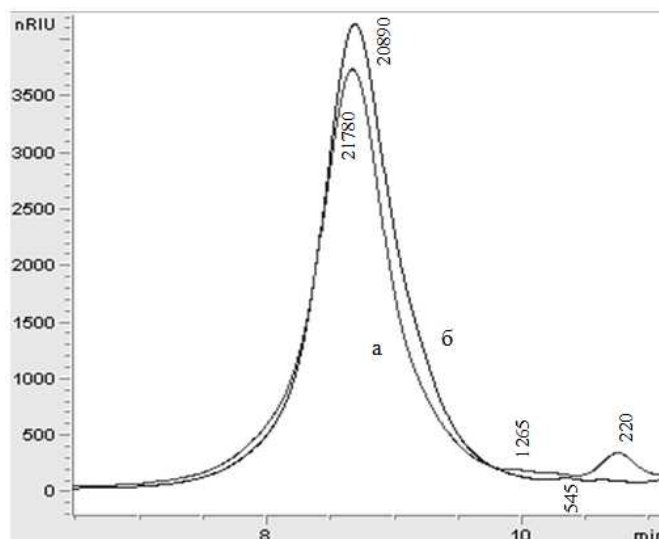


Рис. 4. ВЭЖ-хроматограммы АГ: неочищенного (а) и переосажденного в этиловый спирт (б)

ИК спектры всех исследованных образцов арабиногалактана аналогичны спектрам АГ из лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина [19, 20].

Моносахаридный состав (Ara/Gal) макромолекул исследованных образцов арабиногалактана, рассчитанный по соотношению площадей сигналов аномерных атомов углерода арабинозы (109,3 м.д.) и галактозы (103,5 м.д.) в спектрах ЯМР ^{13}C , значительно зависит от места произрастания лиственницы (табл. 5). Подобный разброс значений моносахаридного состава наблюдался для АГ из лиственницы сибирской и Гмелина, а также лиственницы западной [14].

Таблица 5. Моносахаридный состав и молекулярно-массовые характеристики АГ лиственницы Каяндера из разных районов Магаданской области

Район произрастания	Площадь пиков с различной ММ, %	ММ	M_w / M_n	Ara /Gal
Среднеканский Солнечный	100	27700	1,39	1:6,4
	99,5	20890	1,33	1:9,1
	0,3	545		
	0,2	290		
Ягоднинский пос. Синегорье	100	16890	1,33	1:9,5
	100	17340	1,32	1:10,2
	100	16990	1,38	1:8,2
	98,7	18965	1,26	1:10,7
Северо-Эвенский	1,3	775		
	100	11430	1,39	1:6,9
	100	16370	1,35	1:12,9
	99,5	22700	1,32	1:9,7
Тальон-1	0,3	545		
	0,2	285		
	99,6	22030	1,32	1:8,1
	0,3	560		
Тальон-2	0,1	285		
	99,4	22805	1,28	1:9,2
	0,4	550		
	0,2	290		
Армань-1	99,6	18535	1,44	1:13,9
	0,3	565		
	0,1	290		
	100	20510	1,49	1:5,5
Балаганное-1	99,5	17990	1,31	1:9,0
	0,3	550		
	0,2	290		
	99,4	18880	1,29	1:9,5
Балаганное-2	0,4	543		
	0,2	290		
	0,2	290		

Средние молекулярные массы, определенные по данным ВЭЖХ, как и моносахаридный состав макромолекул АГ в древесине, полученной из разных районов, значительно различаются. Изученные образцы (за исключением образца из Тенькинского района) характеризуются более высокой средней молекулярной массой и меньшей степенью полидисперсности по сравнению с АГ из лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина; по этим показателям они близки к АГ из лиственницы западной [21].

Известно, что фенольные примеси достаточно хорошо удаляются при высаживании арабиногалактана в этанол. АГ, выделенный осаждением в этиловый спирт из водных экстрактов образцов (очищенный АГ), содержит незначительные количества примесей (табл. 6), т.е. древесина лиственницы Каяндера отличается от древесины лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина, произрастающих в Иркутской и Читинской областях, однородностью полисахаридного состава водных экстрактов и низким содержанием в них фенольных примесей [15, 19].

Суммарные выходы экстрактивных веществ, извлеченных этилацетатом и горячей водой из образцов древесины лиственницы Магаданской области, представленные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что древесина лиственницы из района Балаганное-2 наиболее обогащена как АГ, так и ДКВ.

Таблица 6. Характеристика очищенных образцов АГ лиственницы Каяндера из различных районов Магаданской области

Район произрастания	Содержание, %		Зольность очищенного АГ, %
	флавоноидов	таннинов	
Среднеканский	0	2,01	2,80
Солнечный	0,07	0,91	1,83
Ягоднинский	0	0,69	0,56
пос. Синегорье	0	0,07	отс.
Сусуманский	0	0,25	отс.
Северо-Эвенский	0,04	0,25	2,64
Тенькинский	0	0	отс.
Омсукчанский	0,01	1,22	отс.
Ольский	0,03	0,69	отс.
Талон-1	0,02	0,20	0,86
Талон-2	0,02	0,96	1,09
Армань-1	0	1,01	1,00
Армань-2	0,02	0,12	отс.
Балаганное-1	0,05	0,42	0,90
Балаганное-2	0,06	0,20	1,05

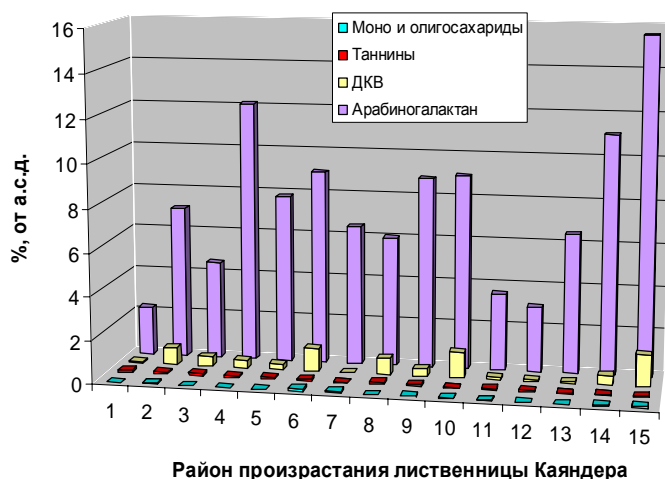


Рис. 5. Суммарный выход экстрактивных веществ, выделенных этилацетатом и горячей водой. номера образцов на оси абсцисс соответствуют приведенным в таблице 1

Выводы

Показано, что максимальное содержание флавоноидов в древесине лиственницы Каяндера (*L. sibirica* Muug.) составляет 4,5%. Наибольшее их содержание наблюдается в образцах древесины лиственницы из южных районов Магаданской области. Количественное соотношение основных флавоноидов

лиственницы – дигидрокверцетина и его биогенетических предшественников составляет ~ 4,5 : 1, что значительно отличается от такового в лиственнице сибирской и лиственнице Гмелина (9 : 1).

Исследованные образцы древесины лиственницы Каяндера, в зависимости от района произрастания, содержат 2,3–15,6% арабиногалактана.

Полученные результаты свидетельствуют, что по химическому составу экстрактивных веществ лиственница Каяндера близка к западной лиственнице (*L. occidentalis* Nutt.), произрастающей на севере Американского континента.

Проведенные исследования позволяют заключить, что древесина лиственницы Каяндера, произрастающей в Магаданской области, может служить перспективным сырьем для получения биофлавоноидного комплекса и полисахарида арабиногалактана.

Список литературы:

1. Бенькова В.Е., Швейнгрубер Ф.Х. Анатомия древесины растений России. Атлас для идентификации древесины деревьев, кустарников, полукустарников и деревянистых лиан России. Берн; Штутгарт; Вена. 2004. 456 с.
2. Щепаченко Д.Г., Швиденко А.З., Шалаев В.С. Биологическая продуктивность и бюджет углерода лиственных лесов Северо-Востока России: монография. М., 2008. 296 с.
3. Милютин Л.И. Биоразнообразие лиственниц России // Хвойные бореальной зоны. 2003. Вып. 1. С. 6–9.
4. Дылис Н.В. Лиственница Восточной Сибири и Дальнего Востока. М., 1961. 206 с.
5. Доклад об экологической ситуации в Магаданской области в 2011 г. Магадан, 2011. 29 с.
6. Коропачинский И.Ю., Милютин Л.И. Ботанико-географические и лесоводственные аспекты интрогрессивной гибридизации лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) и лиственницы Каяндера (*L. cajanderi* Maug.) // Сибирский экологический журнал. 2011. Т. 18, №2. С. 225–238.
7. Abaimov A.P. Geographical Distribution and Genetics of Siberian Larch Species // Permafrost Ecosystems: Siberian Larch Forests. Ecological studies: A. Osawa et al. (eds.). Stuttgart, 2010. Vol. 209. Pp. 41–58.
8. Ильченко Т.П., Супруненко Ж.А. Кариологические исследования лиственницы Каяндера // Лесохимические исследования на Дальнем Востоке. Уссурийск. 1988. С. 70–76.
9. Барченков А. П., Милютин Л. И. Изменчивость генеративных органов лиственниц Гмелина и Каяндера в Восточной Сибири // Хвойные бореальной зоны. 2008. Т. 25, №1/2. С. 37–43.
10. Николаев А.Н., Федоров П.П., Десяткин А.Р. Влияние гидродинамического режима мерзлотных почв на радиальный прирост лиственницы и сосны в Центральной Якутии // Сибирский экологический журнал. 2011. Т. 18, №2. С. 189–201.
11. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Водорастворимые вещества лиственницы и возможности их использования // Химия древесины. 1983. №2. С. 89–96.
12. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Иванова Н.В., Медведева Е.Н., Трофимова Н.Н., Фёдорова Т.Е. Ресурсосберегающая и экологически безопасная переработка древесины и коры лиственницы // Наука – производству. 2004. №1. С. 52–58.
13. Патент 2158598 (РФ). Способ получения дигидрокверцетина / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Д.В. Бабкин, Ю.А. Малков // 2000. БИ. № 31.
14. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 25–32.
15. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 45–48.
16. Giwa S.A.O. Extractives of western larch (*L. occidentalis* Nutt.): University of British Columbia. 1973, 59 p.
17. Brewerton H.V. Extractives of *L. decidua* u *L. leptolepis* // New Zeland Journal of Sci. and Technol. 1956. B. 37. P. 626.
18. Тюкавкина Н.А., Лаптева К.И., Медведева С.А. Фенольные экстрактивные вещества рода *Larix* // Химия древесины. 1973. №13. С. 3–17.
19. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Макаренко О.А., Николаев С.М., Хобракова В.Б., Шулунова А.М., Федорова Т.Е., Еськова Л.А. Получение высокоочищенного арабиногалактана лиственницы и исследование его иммуномодулирующих свойств // Химия растительного сырья. 2004. №4. С. 17–23.
20. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Получение высокоочищенного арабиногалактана из древесины лиственницы // Химия древесины. 1976. №4. С. 60–62.
21. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.

Поступило в редакцию 7 февраля 2013 г.

Neverova N.A.*, Levchuk A.A., Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Onuchina N.A., Golobokova G.M., Babkin V.A.
 THE BASIC PRACTICAL VALUE EXTRACTIVE SUBSTANCES RESEARCH IN HEARTWOOD OF *LARIX CAJANDERI* MAYR.

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

The chemical composition of heartwood extractive substances of *L. cajanderi* Mayr., growing in the Magadan area is investigated.

It is shown that the flavonoides maximum content in the investigated wood makes 4,5%, and their greatest content is observed in samples from southern regions of the Magadan area. The quantitative proportion of the basic larch flavonoides - dihydroquercetin and accompanying related substances (dihydrokaempferol, eriodictiol, naringenin) makes ~ 4,5 : 1 that considerably differs from that in the wood of *Larix sibirica* and *Larix gmelinii* (*L. dahurica*) (9: 1).

The investigated samples of *L. cajanderi* wood, depending on growth area, contain 2,3–15,6% of polysaccharide arabinogalactan (AG). According to IR and a NMR ¹³C spectroscopy data the received samples of arabinogalactan are similar to AG from a *L. sibirica* and *L. gmelinii*. The average molecular weights of AG macromolecules defined by HPLC method, and monosaccharide composition (Ara/Gal), calculated on NMR ¹³C spectra, considerably depend on larch place of growth. The studied samples are characterised by higher average molecular weight and smaller degree of polydispersity in comparison with AG from *L. sibirica* and *L. gmelinii*; on these parameters they are close to AG from Western larch (*L. occidentalis* Nutt.).

The received results testify that on extractive substances chemical composition *L. cajanderi* is close to the Western larch (*L. occidentalis* Nutt.), growing in the north of the American continent.

The conducted researches allow concluding that larch wood from various regions of the Magadan area territory can serve as perspective raw material for bioflavonoid complex and of polysaccharide arabinogalactan production.

Keywords: *Larix cajanderi* Mayr., extractive substances, flavonoides, dihydroquercetin, arabinogalactan, monosaccharide composition, molecular-mass distribution, HPLC.

References

1. Ben'kova V.E., Shveingruber F.Kh. *Anatomiia drevesiny rastenii Rossii. Atlas dlia identifikatsii drevesiny derev'ev, kustarnikov, polukustarnikov i derevianistykh lian Rossii.* [Anatomy of Russian timber plants. Atlas to identify the wood of trees, shrubs, dwarf shrubs and woody vines Russia]. Bern, Stuttgart, Vienna. 2004, 456 p. (in Russ.).
2. Shchepashchenko D.G., Shvidenko A.Z., Shalaev V.S. *Biologicheskaiia produktivnost' i biudzh et ugleroda listvennichnykh lesov Severo-Vostoka Rossii.* [Biological productivity and carbon budget larch forests of the North-East of Russia.]. Moscow, 2008, 296 p. (in Russ.).
3. Miliutin L.I. *Khvoinye boreal'noi zony*, 2003, no. 1, pp. 6–9. (in Russ.).
4. Dylis N.V. *Listvennitsa Vostochnoi Sibiri i Dal'nego Vostoka.* [Larch Eastern Siberia and the Far East.]. Moscow, 1961, 206 p. (in Russ.).
5. *Doklad ob ekologicheskoi situatsii v Magadanskoii oblasti v 2011 g.* [Report on the environmental situation in the Magadan region in 2011.]. Magadan, 2011, 29 p. (in Russ.).
6. Koropachinskii I.Iu., Miliutin L.I. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 225–238. (in Russ.).
7. Abaimov A.P. *Permafrost Ecosystems: Siberian Larch Forests. Ecological studies:* A. Osawa et al. (eds.). Stuttgart, 2010, vol. 209, pp. 41–58.
8. Il'chenko T.P., Suprunenko Zh.A. *Lesokhimicheskie issledovaniia na Dal'nem Vostoke.* [Wood chemical research in the Far East.]. Ussurijsk, 1988, pp. 70–76. (in Russ.).
9. Barchenkov A.P., Miliutin L.I. *Khvoinye boreal'noi zony*, 2008, vol. 25, no. 1/2, pp. 37–43. (in Russ.).
10. Nikolaev A.N., Fedorov P.P., Desiatkin A.R. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 189–201. (in Russ.).
11. Antonova G.F., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1983, no. 2, pp. 89–96. (in Russ.).
12. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Malkov Iu.A., Ivanova S.Z., Ivanova N.V., Medvedeva E.N., Trofimova N.N., Fedorova T.E. *Nauka – proizvodstvu*, 2004, no. 1, pp. 52–58. (in Russ.).
13. Patent 2158598 (RU). 2000. (in Russ.).
14. Medvedeva E.N., Fedorova T.E., Vanina A.S., Rokhin A.V., Es'kova L.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2006, no. 1, pp. 25–32. (in Russ.).
15. Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Neverova N.A., Onuchina N.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 1, pp. 45–48. (in Russ.).
16. Giwa S.A.O. Extractives of western larch (*L. occidentalis* Nutt.): University of British Columbia. 1973, 59 p.
17. Brewerton H.V. *New Zeland Journal of Sci. and Technol.*, 1956, B. 37, pp. 626.
18. Tiukavkina N.A., Lapteva K.I., Medvedeva S.A. *Khimiia drevesiny*, 1973, no. 13, pp. 3–17. (in Russ.).
19. Medvedeva E.N., Babkin V.A., Makarenko O.A., Nikolaev S.M., Khobrakova V.B., Shulunova A.M., Fedorova T.E., Es'kova L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2004, no. 4, pp. 17–23. (in Russ.).
20. Antonova G.F., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1976, no. 4, pp. 60–62. (in Russ.).
21. Medvedeva E.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 1, pp. 27–37. (in Russ.).

Received February 7, 2013

* Corresponding author.