

УДК 543.64+54.062

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ХВОЙНОГО КЕДРОВОГО ЭКСТРАКТА

© Т.В. Хуришкainen^{*1}, В.И. Терентьев², Н.Н. Скрипова¹, А.А. Королева¹, А.В. Кучин¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

²ООО «Эковит», ул. Советская, 155б, п. Емельяново, Красноярский край, 663020 (Россия), e-mail: ecovit@bk.ru

Представлены результаты исследования химического состава хвойного кедрового экстракта и флорентинной воды, которые используются в пищевой промышленности. Установлено, что хвойный кедровый экстракт и флорентинная вода имеют в своем составе значительное количество биологически активных компонентов. В частности, хвойный кедровый экстракт содержит 30% флавоноидов, обладающих антиоксидантной активностью, флорентинная вода – α -терпенол, который имеет фунгицидные свойства.

Ключевые слова: кедровый экстракт, флорентинная вода, химический состав, биологическая активность.

Введение

Основные кедровые массивы России расположены в Западной и Восточной Сибири, в горах Саян и Алтая [1]. Это хвойное дерево имеет высокое лечебное и хозяйственное значение, оно может подвергаться полной переработке. Помимо получения пиломатериалов из древесины, с незапамятных времен кедровые орехи используются человеком в пищу, являясь источником ценных биологически активных соединений. Хвоя дерева используется для приготовления экстрактов для ванн, пищевых концентратов каротина (провитамина А) и хлорофилл-каротиновой пасты.

Исследования химического состава хвои, коры, побегов, живицы кедрового сибирского *Pinus sibirica* R. Maug. проводятся сибирскими учеными с середины прошлого века. Достаточно подробно исследованы составы экстрактов, выделенных диэтиловым эфиром [2–7], петролейным эфиром [8] и гексаном [9].

Древесная зелень кедрового сибирского дерева богата биологически активными веществами. Помимо эфирных масел – традиционного продукта переработки хвойного сырья, древесная зелень содержит полипrenoлы, проявляющие антистрессорные и адаптогенные свойства [2]. Дитерпеноиды хвои кедрового сибирского дерева обладают противовирусной активностью. В отличие от других хвойных пород, в экстрактах кедрового сибирского дерева обнаружены производные ламбертиановой кислоты, проявляющие нейротропную активность [9–10]. В ходе изучения бактерицидных свойств живицы

кедрового сибирского дерева установлено, что ярко выраженная антимикробная активность определяется присутствием в ней ламбертиановой кислоты [11]. Хвоя кедрового сибирского дерева также содержит широкий набор макро- и микроэлементов – жизненно важных компонентов пищи человека.

Цель настоящих исследований – изучение химического состава экстракта кедрового сибирского дерева и флорентинной воды – продуктов переработки древесной зелени *Pinus sibirica* R. Maug., растущего в экологически чистых районах Сибири. Данная продукция производится компанией «Эковит» и предназначена для использования в пищевой промышленности.

Хуришкainen Татьяна Владимировна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (8212) 24-04-34, факс (8212) 21-84-77, e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

Терентьев Владимир Иванович – кандидат сельскохозяйственных наук, тел.: (391) 293-24-29, (391-33) 3-52-56, e-mail: ecovit@bk.ru

Скрипова Наталья Николаевна – технолог, тел.: (8212) 24-04-34, факс (8212) 21-84-77, e-mail: info@chemi.komisc.ru

Королева Алла Альбертовна – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (8212) 24-04-34, факс: (8212) 21-84-77, e-mail: kor.al@inbox.ru

Кучин Александр Васильевич – директор, чл.-корр. РАН, тел./факс (8212) 21-84-77, e-mail: kutchin-av@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе IR Prestig 21, спектры ЯМР – на приборе BRUKER-300, УФ-спектры – на приборе UF-1700 Series. Анализ ГЖХ проводили на хроматографе Shimadzu GC-2010AF, микро- и макроэлементов – на рентгенофлуоресцентном анализаторе MESA 500W фирмы Horiba. Хромато-масс-спектрометрию выполняли на масс-спектрометре Thermo DSQ (Direct Probe System) при ионизации электронным ударом, энергия электронов 70 эВ. Интерпретация масс-спектров проведена с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (ver. 1.4) и библиотеки масс-спектров NIST 05 (ver. 2.0, 220000 соединений).

Образцы для исследований представлены водными растворами – кедровым экстрактом (кубовым остатком после перегонки эфирных масел) и флорентинной водой.

Для анализа на содержание микро- и макроэлементов экстракт кедрового масла упаривали на водяной бане, затем досушивали в сушильном шкафу и озоляли в муфельной печи.

Для исследования на содержание биологически активных компонентов экстракт кедрового масла и флорентинная вода были последовательно проэкстрагированы петролейным эфиром, диэтиловым эфиром, этилацетатом.

Разделение фракций экстракта кедрового масла проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Alfa Aesar 70-230 mesh. Фракция петролейного эфира разделена системой растворителей петролейный эфир-диэтиловый эфир с возрастающим содержанием последнего. Фракция диэтилового эфира разделена системой растворителей хлороформ-этилацетат с возрастающим содержанием этилацетата. Этилацетатная фракция разделена системой растворителей хлороформ-метанол с возрастающим содержанием метанола. Контроль за разделением веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках силуфол, элюент – петролейный эфир-диэтиловый эфир, хлороформ-метанол. В качестве реагентов для проявления использовали спиртовой раствор ванилина и водный раствор $KMnO_4$.

Содержание флавоноидов в пересчете на рутин (Alfa Aesar) проводили по стандартной методике [12].

Результаты и обсуждение

Экстрактивные вещества древесной зелени кедрового масла представляют собой сложную смесь липофильных соединений (жирорастворимых витаминов, терпеноидов, жирных и смоляных кислот и т.д.) и гидрофильных компонентов (фенольные соединения, водорастворимые витамины и т.д.).

Анализ экстракта кедрового масла на содержание экстрактивных веществ. При фракционировании кедрового масла выходы фракций составили: из петролейного эфира – 2,1 г/л, из диэтилового эфира – 12,1 г/л, из этилацетата – 9,9 г/л. Общее содержание экстрактивных веществ в экстракте кедрового масла составляет 24,1 г/л.

Полученные данные показали присутствие во фракции петролейного эфира монотерпеноидов, борнилацетата, борнеола, дитерпеноидов абиетанового и ламбертианового типа (табл. 1). В следовых количествах (0,1% от веса экстрактивных веществ) во фракции идентифицирован полярный каротиноид виолаксантин.

Таблица 1. Состав экстрактивных веществ экстракта кедрового масла

Компоненты	Выход (%) от веса фракции	Выход (%) от веса экстрактивных веществ
Фракция петролейного эфира		
Монотерпеноиды (пинены)	12,6	1,1
Борнилацетат	8,1	0,7
Борнеол	2,3	0,2
Каротиноиды (виолаксантин)	1,2	0,1
Дитерпеноиды	32,1	2,8
Фракция диэтилового эфира		
Глицериды жирных кислот	6,2	3,1
Фенолокислоты	50,6	25,4
Флавоноиды	10,0	5,0
Этилацетатная фракция		
Фенолокислоты	7,8	3,9
Производные флавоноидов	48,0	13,5
Стильбены	5,4	2,7
Производные лигнанов	25,5	12,8

Основными компонентами фракции диэтилового эфира являются фенольные кислоты. Содержание флавоноидов в диэтиловой фракции составляют 5% от веса экстрактивных веществ. Основными компонентами этилацетатной фракции являются производные флавоноидов и лигнанов.

Идентификацию компонентов проводили по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии в сравнении со спектрами стандартных образцов и с литературными данными.

Количественное содержание флавоноидов во фракциях экстракта кедрового дерева проведено также в пересчете на рутин по стандартной методике [11]. Полученные данные представлены в таблице 2.

Анализ экстракта кедрового дерева на содержание микро- и макроэлементов проведен после озоления, масса золы составила 2% от веса экстракта. Результаты химического анализа золы приведены в таблице 3.

Таблица 2. Содержание флавоноидов в экстракте кедрового дерева в пересчете на рутин

Образец	Содержание флавоноидов, процент от веса экстрактивных веществ
Петролейная фракция	0
Диэтиловая фракция	2,8
Этилацетатная фракция	26,8
Сумма флавоноидов в экстракте кедрового дерева	29,6

2. Анализ флорентинной воды на содержание экстрактивных веществ. При фракционировании флорентинной воды выходы составили: из петролейного эфира – 0,32 г/л, из диэтилового эфира – 0,22 г/л, этилацетатной – 0,18 г/л. Общий выход экстрактивных веществ из флорентинной воды составил 0,72 г/л.

По данным ГЖХ во фракции петролейного эфира основным компонентом (64%) является α -терпенеол. По результатам хромато-масс-спектрометрии установлено, что, помимо α -терпенеола, флорентинная вода содержит *n*-ментан-1,8-диол, борнеол. В этилацетатной фракции отмечено высокое содержание *n*-ментан-1,8-диола (табл. 4), что можно объяснить вторичными реакциями в процессе гидродистилляции сырья.

Таблица 3. Химический состав золы экстракта кедрового дерева

Компонент	Содержание, процент от массы золы
Mg	19,80
Al	2,91
Si	2,75
P	9,76
S	5,06
K	41,76
Ca	12,83
Ti	0,07
Mn	2,23
Fe	2,12
Zn	0,13
Rb	0,04
Sr	0,36
Ba	0,20

Таблица 4. Состав экстрактивных веществ флорентинной воды

Компоненты	Выход, процент от веса экстрактивных веществ	Выход, процент от веса фракции
1	2	3
Петролейная фракция		
камфен	0,02	0,05
6-метил-2-гептанол	0,01	0,013
цинеол	0,08	0,18
фенхол	0,28	0,63
камфора	0,05	0,11
пинокарвеол	0,05	0,105
борнеол	0,01	0,015
α -терпинеол	28,55	64,30
2-гидроксилимонен	0,05	0,11
1-ен-ментон	0,11	0,24
борнилацетат	0,19	0,425
кадинол	0,10	0,23
бисаболол	0,06	0,13
Диэтиловая фракция		
валериановая кислота	0,76	2,50
3-гексеновая кислота	0,12	0,40
2-гидроксибензол	0,65	2,09
4-этил-5-метилнонан	0,65	2,09
борнеол	1,52	4,89
α -терпинеол	6,06	19,56
2-гидроксицинеол	0,87	2,79

Окончание таблицы 4

1	2	3
1-ен-ментон	0,26	0,84
борнилацетат	1,33	4,30
<i>n</i> -ментан-1,8-диол	3,21	10,35
Этилацетатная фракция		
α -терпинеол	0,65	2,60
6-гидрокси-1-8-цинеол	0,30	1,20
3,4,5-триметил-2-циклопентен-1-он	0,30	1,20
<i>n</i> -ментан-1,8-диол	16,2	64,70
2,6-диметил-2,8-октандиол	0,56	2,24
2-ол- β -карен	1,06	4,23
8-гидрокси- <i>n</i> -мент-6-ен-2-он	0,35	1,40
6-ацетокси-1-8-цинеол	1,40	5,59

Заключение

Проведенные исследования показали, что экстракт кедр и флорентинная вода содержат значительное количество биологически-активных компонентов. В частности, флавоноиды, составляющие 30% от веса экстрактивных веществ кубового остатка, обладают антиоксидантной активностью, а α -терпенеол – основной компонент флорентинной воды – проявляет фунгицидные свойства [13]. Эти данные указывают на высокую биологическую активность исследованных продуктов компании «Эковит» и обуславливают их применение в качестве пищевых добавок.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физико-химических методов исследования Института химии Коми НЦ УрО РАН за проведение спектральных исследований, старшему научному сотруднику Института биологии Коми НЦ УрО РАН И.В. Груздеву за хромато-масс-спектрометрические исследования.

Список литературы

1. Ларин В.Б., Филиппов С.Н. Кедр сибирский. Сыктывкар, 1980. 81 с.
2. Гришко В.В., Ралдугин В.А., Деменкова Л.И. Полипренолы и долихолы в хвое, обесхвоенных побегах и коре *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1994. №6. С. 729–733.
3. Ралдугин В.А., Пентегова В.А. Изокумпрессовая кислота и ее новые эфиры из хвои *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1984. №1. С. 125–126.
4. Гришко В.В., Шевцов С.А., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Ляндрес Г.В. Групповой химический состав и основные компоненты экстракта обесхвоенных побегов кедр сибирского // Сибирский химический журнал. 1991. Вып. 2. С. 94–97.
5. Тюкавкина Н.А., Громова А.С., Луцкий В.И., Воронов В.К. Оксистерильбены из коры *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1972. №5. С. 600–603.
6. Громова А.С., Тюкавкина Н.А., Луцкий В.И., Калабин Г.А. Оксистерильбены внутренней коры *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1975. №6. С. 677–682.
7. Ралдугин В.А., Деменкова Л.И., Пентегова В.А. Групповой состав живицы кедр сибирского // Химия природных соединений. 1984. №5. С. 677–678.
8. Ралдугин В.А., Зубцова Н.В., Шамакова Л.М., Деменкова Л.И., Ивашин С.А., Пентегова В.А. Некоторые терпеноидные компоненты хвои кедр сибирского // Химия природных соединений. 1983. №1. С. 112–113.
9. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Калачева Г.С., Кузнецов Б.Н. Хромато-масс-спектрометрическое изучение химического состава гексанового экстракта коры кедр // Сибирский химический журнал. 2008. Вып. 1. С. 293–300.
10. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. С. 57–62.
11. Дубровинская Г.А., Яковлева З.М., Лисина А.И., Пентегова В.А. Антимикробные свойства живиц, экстрактов древесины и химически индивидуальных веществ хвойных растений. Микрофлора растений и почв. Новосибирск, 1973. С. 125–130.
12. Музычкина Р.А., Коруткин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. Алматы, 2004. С. 242–243.
13. Смирнов В.Ф., Кузьмин Д.А., Смирнова О.Н., Трофимов А.Н. Действие терпеноидов на физиолого-биохимическую активность грибов-деструкторов промышленных материалов // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 29–33.

Поступило в редакцию 10 апреля 2013 г.

Hurshkainen T.V.^{1*}, Terentyev V.I.², Skripova N.N.¹, Korolyova A.A.¹, Kutchin A.V.¹ THE STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PINE CEDAR EXTRACT

¹Institute of Chemistry of Komi Science Center of UB RAS, 48 Pervomaiskaya Str., Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

²The company «Ekovit», 155b Sovetskaja Str., Emeljanovo, Krasnoyarskiy krai, 663020 (Russia), e-mail: ecovit@bk.ru

The results of research of a chemical compound of extractive substances of cedar needles and florence water which are used in the food-processing industry are presented. Studies have shown that an extract of cedar needles and florence water contain a significant amount of biologically active components. In particular, cedar needles extract contains a 30% of flavonoids which possess the antioxidant activity; florence water contains a significant amount of α -terpeniol which shows fungicidal properties.

Keywords: needles cedar extract, chemical composition, florence water, biological activity.

References

1. Larin V.B., Filippov S.N. *Kedr sibirskii*. [Siberian cedar.]. Syktyvkar, 1980, 81 p. (in Russ.).
2. Grishko V.V., Raldugin V.A., Demenkova L.I. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1994, no. 6, pp. 729–733. (in Russ.).
3. Raldugin V.A., Pentegova V.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1984, no. 1, pp. 125–126. (in Russ.).
4. Grishko V.V., Shevtsov S.A., Demenkova L.I., Raldugin V.A., Liandres G.V. *Sibirskii khimicheskii zhurnal*, 1991, no. 2, pp. 94–97. (in Russ.).
5. Tiukavkina N.A., Gromova A.S., Lutsii V.I., Voronov V.K. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1972, no. 5, pp. 600–603. (in Russ.).
6. Gromova A.S., Tiukavkina N.A., Lutsii V.I., Kalabin G.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1975, no. 6, pp. 677–682. (in Russ.).
7. Raldugin V.A., Demenkova L.I., Pentegova V.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1984, no. 5, pp. 677–678. (in Russ.).
8. Raldugin V.A., Zubtsova N.V., Shmakova L.M., Demenkova L.I., Ivashin S.A., Pentegova V.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1983, no. 1, pp. 112–113. (in Russ.).
9. Butylkina A.I., Levdanskii V.A., Kalacheva G.S., Kuznetsov B.N. *Sibirskii khimicheskii zhurnal*, 2008, no. 1, pp. 293–300. (in Russ.).
10. Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin V.A., Shmidt E.N. *Terpenoidy khvoinykh rastenii*. [Terpenoids conifers.]. Novosibirsk, 1987, pp. 57–62. (in Russ.).
11. Dubrovinskaiia G.A., Iakovleva Z.M., Lisina A.I., Pentegova V.A. *Antimikrobnnye svoistva zhivits, ekstraktov drevesiny i khimicheski individual'nykh veshchestv khvoinykh rastenii. Mikroflora rastenii i pochv*. [The antimicrobial properties of turpentine, wood extracts and chemically distinct substances conifers. Plants and soil microflora.]. Novosibirsk, 1973, pp. 125–130. (in Russ.).
12. Muzychkina R.A., Korul'kin D.Iu., Abilov Zh.A. *Kachestvennyi i kolichestvennyi analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i fitopreparatakh*. [Qualitative and quantitative analysis of the major groups of biologically active substances in herbal drugs and herbal remedies]. Almaty, 2004, pp. 242–243. (in Russ.).
13. Smirnov V.F., Kuz'min D.A., Smirnova O.N., Trofimov A.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2002, no. 4, pp. 29–33.

Received April 10, 2013

* Corresponding author.

