

УДК 665.34:541.67:543.544

## **ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА МАСЕЛ СЕМЯН ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ**

Скаковский Е.Д.<sup>1</sup>, Тычинская Л.Ю.<sup>1</sup>, Гайдукевич О.А.<sup>1</sup>, Кулакова А.Н.<sup>1</sup>, Петлицкая Н.М.<sup>1</sup>, Клюев А.Ю.<sup>2</sup>, Рыков С.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт физико-органической химии НАН Б, Минск*

<sup>2</sup> *Институт химии новых материалов НАН Б, Минск*

<sup>3</sup> *Государственный университет управления, Москва*

Масло семян хвойных растений имеет уникальный жирнокислотный состав и композицию жирорастворимых биологически активных веществ. Наиболее известно масло кедровых орехов (*Pinus sibirica*) (МКО), которое широко применяется в медицине при лечении ожогов, фурункулов, экземы, псориаза, язвы желудка и других заболеваний [1].

Обычно жирнокислотный состав масел устанавливается методом газовой хроматографии (ГХ), который и применялся для анализа МКО [2], а также семян некоторых хвойных растений [3]. Однако, ГХ требует дополнительной пробоподготовки и наличия стандартных образцов. Спектроскопия ЯМР лишена этих недостатков.

Цель настоящей работы – сравнительный анализ глицеридов масел семян хвойных растений, проведенный методами ГХ и <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР.

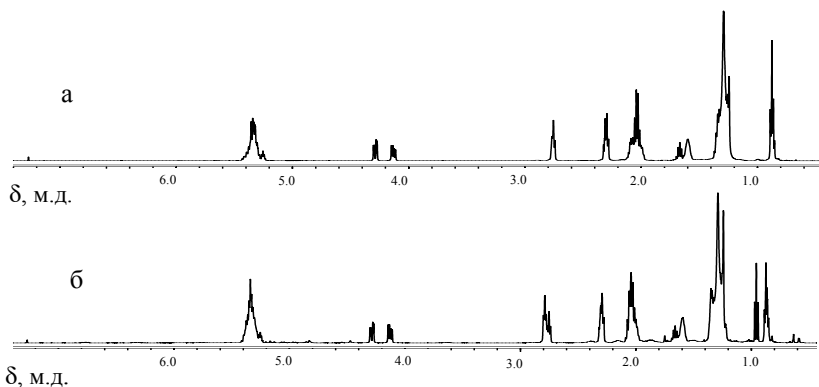
Для анализа было взято МКО, произведенное ООО ТПК «Ароматы жизни» (г. Москва). Все остальные масла были выделены, экстракцией кипящим гексаном (100 мл) марки «хч» (в аппарате Сокслета) в течение 10 часов из измельченных семян (5 г) следующих хвойных растений: ель колючая (*Picea pungens*) (МЕК), ель обыкновенная (*Picea abies*) (МЕО), лиственница европейская (*Larix decidua*) (МЛЕ), можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*) (ММО), пихта красивая (*Abies bracteata*) (МПК), пихта одноцветная (*Abies concolor*) (МПО), псевдотсуга Мензиса (*Pseudotsuga menziesii*) (МПМ), сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.) (МСО) и туя западная (*Thuja occidentalis*) (МТЗ). Семена были предоставлены Республиканским лесным селекционно-семеноводческим центром. Выход выделенных таким способом масел соответственно составил: МЕК – 33 %, МЕО – 19 %, МЛЕ – 10 %, ММО – 9 %, МПК – 30 %, МПО – 29 %, МПМ – 27 %, МСО – 27 % и МТЗ – 23 % от веса воздушно-сухих семян.

Для анализа использовали газовый хроматограф HP 4890D (США) с капиллярной колонкой с внутренним диаметром 0.32 мм и длиной 30 м, неподвижной жидкой фазой Innowax и снабженный пламенно-ионизационным детектором.

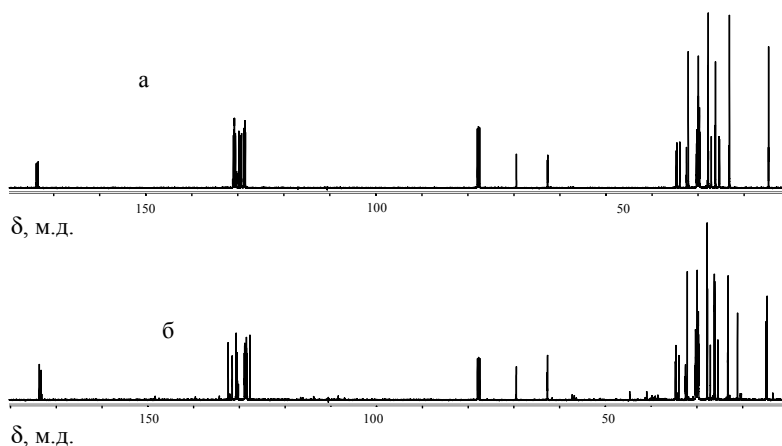
Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре AVANCE-500 (Германия) (500 МГц для  $^1\text{H}$  и 126 МГц – для  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги  $^1\text{H}$  соединений определяли по сигналу хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta=7.27$  м.д., примесь). Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР записывались в «количественном» режиме, а химические сдвиги определялись от сигнала растворителя ( $\delta=77.7$  м.д.).

На рис. 1 приведены спектры  $^1\text{H}$  ЯМР наиболее сильно отличающихся спектрально масел: а – МЕК, б – ММО. Качественно спектры похожи на спектры растительных масел [4]. Однако, в спектре МЕК присутствуют глицириды  $\gamma$ -линоленовой и пиноленовой кислот ( $\delta_{\text{CH}_2}=1.62$  м.д.), что подтверждает и ГХ, а в спектре ММО присутствуют сигналы глицирида  $\alpha$ -линоленовой кислоты ( $\delta_{\text{CH}_2}=2.79$  м.д.,  $\delta_{\text{CH}_3}=0.95$  м.д.). Кроме того, в экстракте присутствуют и различные терпеноиды.

Более информативным является спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (рис. 2): а – МЕК, б – ММО. Здесь наряду с сигналами триглицеридов жирных кислот в случае ММО в спектре присутствуют сигналы терпеноидов.



**Рис. 1.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры растворов в  $\text{CDCl}_3$  масла семян: а – МЕК, б – ММО



**Рис. 2.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры растворов в  $\text{CDCl}_3$  масла семян: а – МЕК, б – ММО

В таблице на основании данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ГХ (в скобках) приведен жирнокислотный состав изученных масел.

**Таблица.** Жирнокислотный состав масел семян хвойных растений, определенный методом ЯМР (ГХ) (%)

№ п/п	Кислота	МКО	МЕК	МЕО	МЛЕ	ММО
1	Пальмитиновая	4 (4.2)	3 (2.7)	3 (2.6)	3 (2.6)	4 (3.5)
2	Стеариновая	3 (2.6)	1 (1.4)	2 (1.6)	1 (1.3)	2 (2.1)
3	Олеиновая	22 (22.6)	14 (13.8)	14 (14.2)	18 (18.5)	10 (9.5)
4	Линолевая	47 (45.8)	48 (48.7)	48 (48.9)	44 (43.4)	32 (33.3)
5	$\gamma$ -линоленовая	18 (18.9)	24 (25.1)	22 (23.7)	26 (26.8)	--
6	Пиноленовая	2 (1.7)	3 (3.6)	3 (3.7)	2 (2.8)	--
7	$\alpha$ -линоленовая	– (0.3)	– (0.3)	– (0.3)	– (0.4)	19 (18.3)
8	Эйкозановая	– (0.4)	– (0.3)	– (0.3)	– (0.2)	– (0.4)
9	Эйкозеновая	1 (1.2)	– (1.1)	– (1.0)	– (0.6)	8 (7.7)

Продолжение таблицы.

№ п/п	Кислота	МПК	МПО	МПИМ	МСО	МТЗ
1	Пальмитиновая	4 (4.2)	4 (3.7)	2 (2.9)	2 (3.1)	5 (4.5)
2	Стеариновая	2 (2.0)	2 (1.7)	1 (1.3)	2 (1.8)	2 (2.4)
3	Олеиновая	37 (37.7)	30 (30.2)	18 (17.9)	16 (14.5)	10 (10.1)
4	Линолевая	35 (35.8)	37 (37.1)	45 (45.8)	48 (45.2)	27 (26.0)
5	γ-линоленовая	8 (8.6)	10 (9.7)	20 (19.7)	23 (21.6)	--
6	Пиноленовая	4 (3.9)	6 (6.0)	5 (3.6)	4 (2.6)	--
7	α-линоленовая	– (0.5)	– (0.8)	– (0.5)	– (0.3)	30 (29.2)
8	Эйкозановая	– (0.4)	– (0.4)	– (0.4)	– (0.4)	– (0.2)
9	Эйкозеновая	– (1.0)	– (1.3)	2 (1.9)	2 (1.2)	5 (5.4)

Из таблицы видно, что по составу все изученные масла можно разбить на две группы. В первую входят 8 масел по своему составу похожие на МКО и содержащие кислоты (1 – 6). Вторую группу образуют ММО и МТЗ, в состав которых вместо (5) и (6) входят (7) и (9). Кроме указанных, по данным ГХ в последнюю группу входят кислоты, имеющие в своем составе 20 и более углеродных атомов.

Метод ЯМР показал, что в состав масел входят практически полностью только триглицериды жирных кислот.

Таким образом, совместное применение методов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ГХ позволило достаточно подробно исследовать состав масел семян хвойных растений.

### Литература

1. Иванова А. Лечение кедрами и другими хвойными. Минск, изд-во «Аверсэб», 1997. – с. 207
2. Жукова Е.Е., Будаева В.В., Егорова Е.Ю., Ерохина Г.В., Бизюкова А.В.// Масла и жиры. 2005. – № 2. – С. 9
3. Lisa M., Holcapek M., Rezanek T., Kabatova N.//J. Chromatography A. 2007. – V. 1146. – № 1, Mar. – P. 67 – 77
4. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Ламоткин С.А., Кулакова А.Н., Шпак С.И. //XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», сборник статей, ч.2, Яльчик, 2006. – С. 228 – 231.