

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ОБЫКНОВЕННОГО В УСЛОВИЯХ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А.Д. Ивахнов — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова, УрО РАН, Архангельск, Россия; Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0003-2822-9192. Эл. почта: ivahnov-tema@yandex.ru

Н.В. Селиванова — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова, УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-3393-06644. Эл. почта: snatalia-arh@yandex.ru

А.А. Красикова — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова, УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0001-6040-2026. Эл. почта: ann.krasikova@gmail.com (для переписки)

А.Н. Ставрианиди — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-2848-6535. Эл. почта: stavrianidi.andrey@gmail.com

М.А. Гусакова — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова, УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-2937-2604. Эл. почта: mariya_gusakova@mail.ru

К.Г. Боголицын — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова, УрО РАН, Архангельск, Россия; Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-4055-0483. Эл. почта: k.bogolitsin@narfu.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 06.07.2021 г. Прошла рецензирование 21.04.2022 г.
Принята к публикации 21.04.2022 г.

Представлены результаты изучения эффективности выделения терпеновой фракции из древесной зелени можжевельника обыкновенного (*Juniperus Communis* L.) методами суб- и сверхкритической экстракции в сопоставлении с традиционными методами. Исследовано влияние параметров проведения экстракции на качественный состав экстрактов. Идентификация компонентов полученных экстрактов проведена методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что качественные составы исследованных экстрактов имеют сходство, но заметно различаются количественным соотношением групп компонентов. Показано, что наибольшему извлечению монотерпенов способствуют экстракция бутаном в субкритических условиях и гидродистилляция.

К л ю ч е в ы е с л о в а: можжевельник обыкновенный, сверхкритическая флюидная экстракция, терпены, сжиженные газы, эфирное масло.

ВВЕДЕНИЕ

Значительно возросший в настоящее время интерес исследователей к изучению состава вторичных метаболитов хвойных растений объясняется широким спектром их биологической активности, причем особое место занимают биологически активные вещества эфиромасличных растений. Эфирные масла (ЭМ) представляют собой смесь углеводов (терпенов) и их

кислородсодержащих производных — спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров, кислот и др. Именно наличие в составе эфирных масел терпеновых соединений определяет их применение в медицине в качестве противовоспалительных, антимикробных, противовирусных и ранозаживляющих компонентов, а в сельском хозяйстве — как средства, повышающего защитные силы растений [1—3]. Также ЭМ отлично подходят для обеззараживания помещений — при ароматизации воздуха благодаря наличию в составе масел терпенов и фитонцидов, оказывающих мощный антибактериальный эффект, погибают практически все возбудители болезней [4].

Эфирные масла и экстракты, полученные традиционными способами, содержат лишь некоторую часть исходного спектра летучих соединений, поскольку подвергаются воздействию высокой температуры, воды и кислорода. Поэтому актуальным представляется поиск новых экологически чистых и эффективных методов выделения терпеновых комплексов. При разработке современных способов экстракции большой интерес представляет сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) диоксидом углерода [5—8].

Экстракция сверхкритическими и сжиженными газами позволяет комплексно перерабатывать растительное сырье, что особенно важно в целях рационального использования природных ресурсов. Как сравнительно новый метод получения эфирных масел, она может проводиться при значительно более низких температурах, без воздействия воды и кислорода. Известно преимущественное применение сверхкритических и сжиженных газов как растворителей биологически активных веществ в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности при получении высококачественных экстрактов из эфиромасличного и пряно-ароматического сырья [9]. Для экстракции природных веществ из растительного сырья в докритических и в сверхкритических состояниях в основном используются такие газы, как диоксид углерода, пропан, бутан и др. В химическом отношении они являются инертными веществами, проявляющими химическую индифферентность по отношению к извлекаемым из перерабатываемого сырья веществам и имеющими высокую селективность к целевым компонентам. Благодаря своим свойствам, диоксид углерода позволяет сохранять извлекаемые целевые компоненты в нативном состоянии с сохранением исходной фармакологической активности [9].

В Архангельской области в качестве перспективного источника ЭМ выступает можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis* L.) — единственный распространенный представитель рода *Juniperus*. Можжевельник характеризуется рядом разнообразных целебных свойств, а по сравнению с другими хвойными древесными породами — высоким выходом ЭМ [10, 11]. Изучению химического состава древесной зелени можжевельника посвящено большое количество работ [6—8, 10—12]. Одни классы соединений изучены достаточно широко, другие — меньше, а наличие некоторых компонентов только предполагается. В литературе имеется ряд работ по сравнительному анализу выхода и состава экстрактов различных частей растения *Juniperus communis*, полученных разными методами [7, 13—15]. Для более полной оценки возможностей комплексного использования древесной зелени необходимы углубленные исследования ее химического состава. Сопоставление режимов извлечения экстрактивных веществ позволяет определить оптимальные условия проведения процесса экстракции для максимально полного и селективного выделения терпеновых комплексов из древесной зелени можжевельника.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование качественного состава и относительного содержания соединений терпенового ряда в древесной зелени можжевельника обыкновенного в зависимости от условий суб- и сверхкритической флюидной экстракции для обоснования фармакологического и сельскохозяйственного потенциала полученных экстрактов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. Исходное сырье (древесная зелень можжевельника обыкновенного) заготавливали в поздне-осенний период (ноябрь) в естественных биоценозах, находящихся вне зоны техногенного воздействия: в субарктических территориях Европейского севера РФ (Приморский район Архангельской области, 64°41' с.ш., 40°45' в.д.). Отбор и усреднение проб древесной зелени проводили согласно ГОСТ 21769-84 [16]. Для анализов использовали свежезаготовленную древесную зелень 1 сорта [16]. Образцы до проведения анализов хранили в холодильнике в герметичных условиях. Перед проведением анализов древесную зелень измельчали на лабораторной мельнице ЛМ 201 с водяным охлаждением. Влажность древесной зелени, определенная согласно [17], составила 66 %.

Сверхкритическую флюидную экстракцию (СКФЭ) древесной зелени можжевельника сверхкритическим (СК) диоксидом углерода проводили в установке SFE-5000 (Thar Process, USA). Навеску сырья помещали в автоклав объемом 250 мл и обрабатывали диоксидом углерода при заданных температуре, давлении и скорости потока 10 г/мин (температура расходомера и головок насоса 2 °С). Расход CO₂ — 25 кг/кг сырья. В качестве реперных точек выбраны два режима экстракции. Масса исходного сырья естественной влажности для каждой обработки — 90 г. Экстракцию проводили в динамическом режиме. Параметры обработки были выбраны на основании проведенного анализа литературы [6, 7, 9, 18] и имели следующие значения: 1-й режим — температура 40 °С, давление 10 МПа, продолжительность обработки 4 ч; 2-й режим — температура 80 °С, давление 35 МПа, продолжительность обработки 4 ч. С целью полного улавливания летучих компонентов из отходящего потока CO₂ был применен оригинальный узел сбора экстракта, приведенный в работе [15].

Настаивание в жидком бутане. Экстракцию жидким бутаном проводили трехкратно в герметичном стеклянном автоклаве объемом 80 мл, в который помещали навеску, после чего поршневым насосом закачивали жидкий бутан (ХЧ, «Компонент реактив»). Автоклав термостатировали при 20 °С в течение 3 ч. После окончания выдержки проводили декомпрессию в коническую колбу объемом 500 мл. При сбросе давления бутан испаряется со значительным понижением температуры, что предупреждает испарение эфирного масла. Две последующих процедуры настаивания выполняли аналогично, с объединением всех трех экстрактов в общий сосуд.

Получение эфирного масла методом гидродистилляции. Выделение эфирного масла из древесной зелени можжевельника проводили по методу Клевенджера, который основан на гидродистилляции эфирного масла из сырья в градуированный приемник; при этом сырье контактирует с водой в перегонной колбе. Приемная часть насадки Клевенджера вынесена за пределы перегонной колбы; получаемый при такой перегонке водный дистиллят непрерывно

возвращается в перегонную колбу, а эфирное масло декантируется в градуированной части насадки. При гидродистилляции источником водяного пара является вода, которую вводят в аппарат вместе с перерабатываемым сырьем. Эфирное масло отгоняется с парами кипящей воды. После окончания перегонки (6–8 ч) и охлаждения колбы до комнатной температуры замеряли объем выделившегося эфирного масла [19]. Содержание эфирного масла в объемно-весовых процентах (X) в пересчете на абсолютно сухое сырье вычисляли по формуле (1):

$$X = \frac{V \cdot 0,95}{a \cdot (100 - W)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V — объем эфирного масла, мл; 0,95 — плотность масла, г/см³; a — навеска древесной зелени, г; W — влажность древесной зелени, %.

Гидродистилляция — стандартный метод, гарантирующий полное извлечение терпенов из растительного сырья. Согласно литературным данным [20], преимуществом этого метода является возможность получения эфирного масла в чистом виде. Полноту выделения эфирного масла оценивали по степени извлечения, которую определяли как долю извлеченных в ходе экстракции эфирных масел от содержания их в сырье. Степень извлечения терпенов R считали по остаточному содержанию эфирного масла в кубовом остатке после экстракции по формуле (2):

$$R = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ω_1 — содержание эфирного масла в исходной древесной зелени, %; ω_2 — содержание эфирного масла в кубовом остатке после экстракции, %.

В условиях каждого метода проведено три параллельных экстракции, расхождение не превышало 5 % (отн).

Анализ кубового остатка после обработок. В кубовых остатках после проведения экстракций СК-СО₂ и бутаном методом гидродистилляции определяли остаточное содержание эфирного масла.

Анализ экстрактов древесной зелени после обработок. Выходы экстрактов находили гравиметрическим методом в пересчете на абсолютно сухое сырье. Содержание нелетучих компонентов в экстрактах определяли гравиметрически при высушивании экстракта при 105 °С.

Массовую долю нелетучих веществ (x) в процентах вычисляли по формуле (3):

$$x = \frac{M \cdot 100\%}{m}, \quad (3)$$

где M — масса экстракта после выпаривания, г; m — масса навески экстракта, взятого для выпаривания, г.

Идентификацию индивидуальных летучих соединений в полученных экстрактах проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хромато-масс-спектрометра Agilent GC(7890B)-MS(5977A) system. Для проведения анализа образцы растворяли в 1 мл метанола. Объем вводимой пробы — 1 мкл. Анализ проводили на колонке HP-5 MS (длина колонки 30 м,

внутренний диаметр 0,25 мм). Условия хроматографического анализа: изотермический режим при 50 °С в течение 3 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 7 °С/мин до 300 °С с выдержкой при конечной температуре 20 мин. Температура испарителя 270 °С, температура ионизационной камеры — 230 °С, энергия ионизации — 70 эВ. Газ-носитель — гелий. Идентификацию соединений осуществляли по библиотекам масс-спектров NIST 2011 и Wiley 2010 со степенью достоверности выше 85 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение биологически активных компонентов из древесной зелени можжевельника проводили следующими методами: 1 — СК-обработка (два режима), 2 — настаивание в жидком бутане, 3 — гидродистилляция.

Для выявления оптимальных условий выделения биологически активных соединений из древесной зелени можжевельника в СК-условиях была исследована зависимость их выхода от давления и температуры в двух режимах. Согласно полученным данным (табл. 1), более высокая температура СК-обработки способствует повышению выхода сухих веществ. Увеличение растворяющей способности CO₂ с повышением давления и температуры приводит к повышению выхода экстракта в 2 раза (с 3 до 6,5 %). Ввиду неполярной природы СК-CO₂ экстракты обогащены неполярными веществами. Однако с другой стороны, неполярная природа экстрагента усложняет процесс извлечения полярных экстрагируемых веществ.

Таблица 1

Результаты экстракции древесной зелени, полученной методом СКФЭ с CO₂, гидродистилляции и настаивания с бутаном

Позиции	Способы выделения			
	СКФЭ		гидродистилляция	настаивание с бутаном
	режим № 1	режим № 2		
Продукт	Экстракт №1	Экстракт №2	Эфирное масло	Экстракт №3
Условия экстракции	<i>T</i> = 40 °С, <i>P</i> = 10 МПа, гидромодуль (ГМ) 25	<i>T</i> = 80 °С, <i>P</i> = 35 МПа, ГМ 25	<i>T</i> = 100 °С, <i>P</i> = 0,1 МПа, ГМ 10	1-я обработка: <i>T</i> = 20 °С; ГМ 4 2-я обработка: <i>T</i> = 20 °С; ГМ 4 3-я обработка: <i>T</i> = 40 °С; ГМ 4
Выход экстракта, %	3,16	6,58	2,1	6,35
Содержание нелетучих компонентов в экстракте, %	33,5	68,1	1,79	66,9
Остаточное содержание эфирного масла в кубовом остатке, %	0,41	0,01	—	0,02
Степень извлечения терпенов, %	80,0	99,0	100,0*	99,0

* Стандартный метод, обеспечивающий полное извлечение терпенов.

**Извлечение терпенов древесной зелени
можжевельника обыкновенного в условиях суб- и сверхкритических воздействий**

Как видно из табл. 1, изменение условий СК-обработки оказывает влияние на степень извлечения терпенов (летучих компонентов) экстракта. Отмечено, что с повышением параметров СК-обработки степень извлечения увеличивается с 80,0 до 99,0 %. Это обусловлено тем, что с ростом давления увеличивается плотность флюидного растворителя и, как следствие, возрастает его растворяющая способность и ускоряется заполнение пространства пор экстрагируемого материала СК-СО₂. Основной вклад в увеличение выхода экстракта вносят нелетучие компоненты, так как их содержание составляет 33,5— 68,1 %.

Экстракция сжиженным бутаном приводит к результатам, схожим с результатами экстракции СК-СО₂ по второму режиму. Выход экстракта, полученный по этому методу, также как и степень извлечения терпенов, сопоставимы с данными, полученными для обработки в более жестких СК-условиях. Жидкий бутан, как и СК-СО₂, является неполярным растворителем и склонен к извлечению из растительного сырья малополярных веществ.

Гидродистилляция древесной зелени можжевельника приводит к получению чистого эфирного масла, содержащего нелетучие компоненты в небольшом количестве (1,79 %). Эфирное масло можжевельника представляет собой летучую маслянистую жидкость светло-желтого цвета — смесь летучих с паром веществ различных классов органических соединений, среди которых присутствуют моно- и сесквитерпены, терпеноиды (табл. 2). Методом ГХ-МС

Таблица 2

Индивидуальный состав исследуемых экстрактов (относительная доля в экстракте, %)

Представители терпенов	Экстракт № 1	Экстракт № 2	Экстракт № 3	Эфирное масло
Монотерпены				
Трициклен	5,47	5,11	6,78	—
α-Пинен	0,36	0,73	1,23	30,43
β-Пинен	2,56	0,25	2,83	1,60
β-Мирцен	0,27	—	—	2,84
β-Фелландрен	1,06	1,03	1,67	6,96
3-Карен	4,76	3,58	7,56	13,06
α-Фелландрен	1,9	4,38	1,55	0,51
β-Терпинен	5,62	—	5,53	—
(+)-Сабинен	1,98	1,8	1,88	3,44
γ-Терпинен	0,42	—	2,51	0,78
α-Терпинолен	0,47	0,57	0,5	1,33
Борнилен	0,38	0,34	0,44	—
О-Цимен	0,54	0,53	0,83	—
Камфен	0,67	0,58	0,62	—
Вербенен	0,54	0,08	0,98	—
<i>Сумма</i>	27,1	18,98	34,91	60,95

Продолжение таблицы 2

Представители терпенов	Экстракт № 1	Экстракт № 2	Экстракт № 3	Эфирное масло
Сесквитерпены				
γ-Элемен	0,66	0,41	0,52	—
Δ-Элемен	0,19	0,41	0,46	—
β-Элемен	4,13	3,33	3,27	2,41
β-Копаен	2,4	2,19	1,93	—
β-Кубебен	1,29	1,04	0,9	—
β-Кариофиллен	0,31	0,21	0,4	1,50
α-Гумулен	1,93	1,8	1,57	1,61
γ-Муурелен	0,27	0,48	0,41	—
Гермакрен D	8,72	8,14	9,63	8,68
β-Селинен	0,4	0,46	0,32	0,43
Пачулен	—	0,4	—	—
Чамигрен	1,72	1,37	0,69	—
γ-Аморфен	0,14	0,22	—	—
Δ-Аморфен	0,67	2,0	0,18	—
δ-Кадинен	—	0,13	—	1,92
α-Кадинен	0,56	0,58	0,77	0,42
Гермакрен B	—	—	—	2,23
α-Цедрен	0,33	0,45	0,34	-
β-Фарнезен	0,41	0,34	0,39	—
β-Бисаболен	0,4	0,3	0,68	—
<i>Сумма</i>	24,53	24,64	22,46	19,26
Кислородсодержащие терпены				
Линалоол	0,75	—	—	—
Камфора	0,12	0,16	0,39	—
Борнеол	—	0,27	—	—
Терпинен-4-ол	0,18	0,12	0,14	2,69
α-Терпинолен	0,35	0,4	0,31	0,31
Борнилацетат	0,35	0,28	0,31	0,25
Миртенилацетат	1,12	2,36	2,87	0,53
α-Терпенилацетат	0,61	0,31	0,3	1,58

*Извлечение терпенов древесной зелени
можжевельника обыкновенного в условиях суб- и сверхкритических воздействий*

Окончание таблицы 2

Представители терпенов	Экстракт № 1	Экстракт № 2	Экстракт № 3	Эфирное масло
Гермакрадиен-4-ол	4,35	5,89	4,76	—
НерOLIDол	—	—	—	0,56
Спатуленол	2,57	2,8	1,9	1,15
Элемол	1,36	0,45	5,65	—
τ -Мууролол	1,31	2,02	0,79	—
α -Бисаболол	0,24	3,33	5,28	—
β -Эпи-шиобунол	1,19	1,93	1,34	—
α -Акоренол	2,42	3,86	2,0	—
Кариофиллен оксид	0,82	1,22	0,7	0,76
τ -Кадинол	2,27	1,91	2,42	1,21
α -Кадинол	2,45	3,21	1,31	2,09
Циклопента[a,d] циклооктен-5-он, 1, 2,3,3а,4,5,6,8,9,9а, 10,10а-додекагидро- 7-(1-метилэтил)- 1,9а-диметил-4- метилен	1,05	1,43	0,45	—
13-Эпиманоол	0,32	1,07	—	0,34
Фитол	0,85	0,3	0,9	—
Фарнезол	2,33	2,4	1,54	—
<i>Сумма</i>	27,61	35,72	33,36	11,47
Урсодезоксихолевая кислота	—	2,23	0,52	—
Пальмитиновая кислота	0,27	0,15	—	—
<i>Итого</i>	79,51	81,72	91,25	91,68

в эфирном масле всего обнаружено 38 компонентов, из которых со степенью достоверности выше 85 % идентифицировано 28 соединений терпенового ряда с содержанием более 0,1 % (рисунок). Значительную часть компонентов, выделяемых методом гидродистилляции, составляют монотерпены, такие как α -пинен (30,43 %), 3-карен (13,06 %), β -фелландрен (6,96 %) (табл. 2). Следует отметить, что по литературным данным количественные показатели различных компонентов в составе эфирного масла можжевельника обыкновенного отличаются в зависимости от региона произрастания. Доминирующей группой являются бициклические монотерпены, а именно α - и β -пинены и камфен со значительным превалированием первого. Содержание α -пинена в

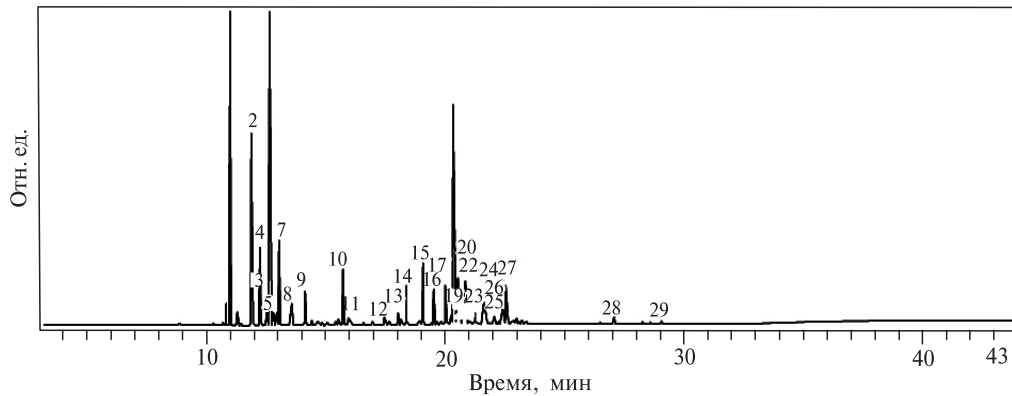


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла, выделенного из древесной зелени можжевельника обыкновенного:

1 — α -пинен, 2 — β -пинен, 3 — β -мирцен, 4 — β -фелландрен, 5 — 3-карен, 6 — α -фелландрен, 7 — (+)-сабинен, 8 — γ -терпинен, 9 — α -терпинолен, 10 — терпинен-4-ол, 11 — α -терпинеол, 12 — борнилацетат, 13 — миртенилацетат, 14 — α -терпенилацетат, 15 — β -элемен, 16 — β -кариофиллен, 17 — α -гумулен, 18 — гермакрен D, 19 — α -селинен, 20 — δ -кадинен, 21 — α -кадинен, 22 — гермакрен B, 23 — неролидол, 24 — спатуленол, 25 — β -кариофиллен оксид, 26 — τ -кадинол, 27 — α -кадинол, 28 — 13-эпиманоол

эфирном масле в зависимости от региона варьирует от 30,0 до 60,0 %. Концентрация β -пинена колеблется в диапазоне 8,0—15,0 % [13, 21, 22].

Хроматограммы полученных СК-экстрактов имеют схожий набор характеристических пиков, результаты анализа которых представлены в табл. 2 и табл. 3. В экстрактах, полученных по технологии СК-экстракции, наиболее широко и разнообразно представлены терпеновые соединения и их производные. Обнаруженные в составе экстрактов терпены являются типичными представителями эфирных масел и экстрактов древесной зелени хвойных [11, 12].

Исследование состава СК-СО₂-экстрактов показало, что изменение параметров экстракции сопровождается изменением доли как групп, так и отдельных компонентов экстрактов (табл. 2, 3). Отмечено, что более «мягкие» условия СК-экстракции, в основном, влияют на обогащение экстрактов монотерпенами (27,1 % от суммы идентифицированных соединений). С повышением давления и температуры увеличивается не только доля нелетучих компонентов в экстракте, но и доля кислородсодержащих терпенов (35,72 %) при одновременном снижении содержания монотерпенов, что можно объяснить протеканием некоторых окислительных процессов при повышенных параметрах процесса. Так, отличительной особенностью экстракта № 2 является относительно низкое содержание монотерпенов (18,98 % от суммы идентифицированных соединений).

В бутановом экстракте наиболее представительны монотерпены, доля которых составила 34,91 %. Несмотря на относительно высокий выход бутанрастворимых терпенов и терпеноидов, бутановый экстракт уступает выделенному из древесной зелени можжевельника эфирному маслу по содержанию монотерпенов, а эфирное масло в свою очередь, содержит наименьшее количество кислородсодержащих терпенов (11,47 %).

Согласно результатам, представленным в табл. 2 и 3, состав терпенов и терпеноидов, выделенного из древесной зелени можжевельника эфирного масла и СО₂-экстрактов, различается как в количественном, так и в качественном

Таблица 3

Групповой состав исследуемых экстрактов

Классы соединений	Экстракт № 1	Экстракт № 2	Экстракт № 3	Эфирное масло
	количество компонентов / содержание, % (отн.) от суммы всех компонентов			
Монотерпены	15 / 27,1	12 / 18,98	14 / 34,91	9 / 60,95
Сесквитерпены	17 / 24,53	20 / 24,64	16 / 22,46	8 / 19,26
Кислородсодержащие терпены	21 / 27,61	21 / 35,72	19 / 33,36	11 / 11,47

отношении, что можно объяснить различными параметрами воздействий. Так, наибольшему извлечению монотерпенов способствуют метод гидродистилляции и настаивания с бутаном при пониженной температуре (60,95 % и 34,91 % от суммы всех компонентов соответственно). Значительную долю монотерпенов в эфирном масле составляют: α -пинен (30,43 %), 3-карен (13,06 %); в бутановом экстракте — трициклен (6,78 %), β -терпинен (5,53 %), 3-карен (7,56 %). В случае СК-экстракции наблюдается повышенное содержание кислородсодержащих терпенов (до 35,72 % от суммы всех компонентов). Из минорных компонентов в полученных экстрактах и эфирном масле присутствуют кислородсодержащие терпены: α -терпинеол и борнилацетат — сложный эфир борнеола и уксусной кислоты, придающий хвойно-камфарный запах экстракту.

Таким образом, результаты проведенных исследований демонстрируют наличие в составе полученных экстрактов широкого спектра соединений терпенового ряда, находящих применение в медицине [23–26] и сельском хозяйстве [27], что позволяет рассматривать их в качестве перспективных фитопрепаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный сравнительный анализ составов эфирного масла, суб- и сверхкритических экстрактов показал эффективность применения метода сверхкритической флюидной экстракции с точки зрения повышения селективности выделения фракции моно- и кислородсодержащих терпенов из древесной зелени и сокращения времени обработки сырья, увеличения выхода. Отмечено, что для получения экстракта как фармсубстанции, обогащенной монотерпенами и обладающей фармакологическим и сельскохозяйственным потенциалом, предпочтительнее применять методы настаивания с бутаном и гидродистилляции, а для получения экстракта с максимальным содержанием кислородсодержащих терпенов — сверхкритическую флюидную экстракцию при повышенных температуре и давлении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова УрО РАН ФНИ 2022-2024 г. «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применения биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» (№122011700252-1)

с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием (ЦКП НО) «Арктика» Северного Арктического Федерального Университета и ЦКП НО «Критические технологии» РФ-Арктика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2007. 320 с.
2. Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф. // *Rus. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90. No 4. P. 488.
3. Ламоткин С.А., Попина О.А., Хоменчук А.В. // *Растительные ресурсы.* 2012. Т. 48. № 4. С. 531.
4. Рогов В.А., Степень Р.А., Саулова Т.А. // *Лесной журнал.* 2001. № 2. С. 76.
5. Shi J., Kassama L.S., Kakuda Y. // *Functional food ingredients and nutraceuticals: Processing technologies.* 2007. Vol. 13. P. 3.
6. Aliev A.M., Radjabov G.K., Musaev A.M. // *J. Supercrit. fluids.* 2015. Vol. 102. P. 66.
7. Orav A., Koel M., Kailas T., Muuisepp M. // *Procedia Chemistry.* 2010. Vol. 2. P. 161.
8. Maroungi B., Porcedda S., Piras A., Sanna G., Murreddu M., Loddo R. // *Flavour and Fragrance J.* 2006. Vol. 21. P. 148.
9. Зилфикаров И.Н., Челомбитко В.А., Алиев А.М. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. Пятигорск: Пятигорская гос. фармацевтическая академия. 2007.
10. Самсонова Н.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Селиванова Н.В. // *Сиб. лесн. журнал.* 2020. № 2. С. 31.
11. Герлинг Н.В., Пунегов В.В., Груздев И.В. // *Химия раст. сырья.* 2016. № 2. С. 89.
12. Adams R.P., Tashev A.N. // *Phytologia.* 2013. Vol. 95. No 4. P. 302.
13. Orav A., Kailas T., Muuisepp M. // *Natural Product Research.* 2010. Vol. 24. No 19–20. P. 1789.
14. Damjanovic B.M., Skala D., Petrovic-Djakov D., Baras J. // *J. Essential Oil Res.* 2003. Vol. 15. No 2. P. 90.
15. Emami S.A., Javadi B., Hassanzadeh M.K. // *Pharmaceutical Biology.* 2007. Vol. 45. No 10. P. 769.
16. ГОСТ 21769-84. Зелень древесная.
17. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Учебное пособие. М.: Экология, 1991. 320 с.
18. Sovova H., Stateva R.P. // *Reviews in Chemical Engineering.* 2011. Vol. 27. No 3–4. P. 79.
19. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. М.: Медицина. 1987. 334 с.
20. Писарев Д.И., Новиков О.О. // *Актуальные проблемы медицины.* 2012. Т. 18–2. № 10 (129). С. 22.
21. Корниенко И.В., Новиков О.О., Писарев Д.И., Малютин А.Ю. // *Научный результат. Серия «Медицина и фармация».* 2015. № 3. С. 80
22. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Офсет, 2008.
23. Knez Z., Varjaktarović B., Sovilj M. // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53. No 7. P. 2630.
24. Харитонов Ю.В. Дисс. ... д-р хим. наук. Новосибирск: Новосиб. ин-т орган. химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 2017.
25. Lorenzetti B.B., Souza G.E., Sarti S.J., Filho D.S., Ferreira S.H. // *J. Ethnopharm.* 1991. Vol. 34. No 1. P. 43.
26. Legault J., Pichette A. // *J. Pharm. Pharmacol.* 2007. Vol. 59. No 12. P. 1643.
27. Langenheim J.H. // *J. Chemical Ecology.* 1994. Vol. 20. No 6. P. 1223.

EXTRACTION OF TERPENES OF JUNIPERUS COMMUNIS TREE GREENERY UNDER SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

A.D. Ivakhnov — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia; Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0003-2822-9192. E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

N.V. Selivanova — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-3393-06644. E-mail: snatalia-arh@yandex.ru

A.A. Krasikova — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0001-6040-2026. E-mail: ann.krasikova@gmail.com (*for reference*)

A.N. Stavriani — Moscow State University named after Lomonosov, faculty of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-2848-6535. E-mail: stavriani.andrey@gmail.com

M.A. Gusakova — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-2937-2604. E-mail: mariya_gusakova@mail.ru

K.G. Bogolitsyn — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia; Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-4055-0483. E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

The paper presents the results of studying the efficiency of the extraction of the terpene fraction from the tree greenery of common juniper (*Juniperus Communis* L.) by sub- and supercritical extraction methods in comparison with traditional methods. The influence of extraction parameters on the qualitative composition of extracts is studied. Identification of the components of the obtained extracts was carried out by chromatography mass spectrometry. It was found that the qualitative compositions of the studied extracts are similar, but they differ significantly in the ratio of the groups of components. It is shown that the greatest extraction of monoterpenes is facilitated by butane extraction under subcritical conditions and hydrodistillation.

Key words: common juniper, supercritical fluid extraction, terpenes, pigments, liquefied gases, essential oil.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded from the state assignment of the N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences «Physico-chemical bases of selective methods of extraction, characteristics and application of biologically active complexes of plant objects of high latitudes for solving problems of environmental control and healthcare» (No. 122011700252-1). Instrumentation of the Shared Use of Equipment Center «Arktika» of Northern (Arctic) Federal University and «Critical technologies of the Russian Federation in the field of environmental safety of the Arctic» (N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) was used in this work.

REFERENCES

1. Plemenkov V.V. Himia izoprenoidov. Barnaul: Izdatelskii dom Altaiskogo universiteta, 2007. 322 p. (*in Rus.*).
2. Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. // Rus. Chem. Rev. 2021. Vol. 90. No 4. P. 488.
3. Lamotkin S.A., Popina O.A., Khomenchuk A.V. // Rastitelnie resursi. 2012. Vol. 48. No 4. P. 531 (*in Rus.*).
4. Rogov V.A., Stepen' R.A., Saulova T.A. // Lesnoi Zhurnal. 2001. No 2. P. 76 (*in Rus.*).
5. Shi J., Kassama L.S., Kakuda Y. // Functional food ingredients and nutraceuticals: Processing technologies. 2007. Vol. 13. P. 3.

6. Aliev A.M., Radjabov G.K., Musaev A.M. // J. Supercrit. fluids. 2015. Vol. 102. P. 66.
 7. Orav A., Koel M., Kailas T., Muusepp M. // Procedia Chemistry. 2010. Vol. 2. P. 161.
 8. Maroungi B., Porcedda S., Piras A., Sanna G., Murreddu M., Loddo R. // Flavour and Fragrance J. 2006. Vol. 21. P. 148.
 9. Zilfikarov I.N., Chelombitko V.A., Aliev A.M. Obrabotka lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya szhizhennymi gazami i sverhkriticheskimi flyuidami. Pyatigorsk: Pyatigorskaya gos. farmaceuticheskaya akademiya. 2007. 244 p. (in Russ.).
 10. Samsonova N.A., Gusakova M.A., Bogolitsyn K.G., Selivanova N.V. // Sib. Lesnoi Zhurnal. 2020. No 2. P. 31 (in Russ.).
 11. Gerling N.V., Punegov V.V., Gruzdev I.V. // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2016. No 2. P. 89 (in Russ.).
 12. Adams R.P., Tashev A.N. // Phytologia. 2013. Vol. 95. No 4. P. 302.
 13. Orav A., Kailas T., Muusepp M. // Natural Product Research. 2010. Vol. 24. No 19–20. P. 1789.
 14. Damjanovic B.M., Skala D., Petrovic-Djakov D., Baras J. // J. Essential Oil Res. 2003. Vol. 15. No 2. P. 90.
 15. Emami S.A., Javadi B., Hassanzadeh M.K. // Pharmaceutical Biology. 2007. Vol. 45. No 10. P. 769.
 16. GOST 21769-84. Zelen' drevesnaya (in Russ.).
 17. Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornie raboti po himii drevesini i zellulosi. Moscwa: Ekologiya, 1991. 319 p. (in Russ.).
 18. Sovova H., Stateva R.P. // Reviews in Chemical Engineering. 2011. Vol. 27. No 3–4. P. 79.
 19. Gosudarstvennaya farmakopeya SSSR: Vyp. 1. M.: Medicina. 1987. 334 p. (in Russ.).
 20. Pisarev D.I., Novikov O.O. // Aktual'nye problemy mediciny. 2012. Vol. 18–2. No 10 (129). P. 22 (in Russ.).
 21. Kornienko I.V., Novikov O.O., Pisarev D.I., Malyutina A.Yu. // Nauchnyj rezul'tat. Ceriya «Medicina i farmaciya». 2015. No 3. P. 80 (in Russ.).
 22. Tkachev A.V. Issledovanie letuchih veshchestv rastenij. Novosibirsk: Ofset, 2008 (in Russ.).
 23. Knez Z., Barjaktarovic B., Sovilj M. // J. Agric. Food Chem. 2005. Vol. 53. No 7. P. 2630.
 24. Kharitonov Yu.V. PhD thesis in chemistry. Novosibirsk: Novosib. In-t organ. himii im. N.N. Vorozhzcova SO RAN, 2017.
 25. Lorenzetti B.B., Souza G.E., Sarti S.J., Filho D.S., Ferreira S.H. // J. Ethnopharm. 1991. Vol. 34. No 1. P. 43.
 26. Legault J., Pichette A. // J. Pharm. Pharmacol. 2007. Vol. 59. No 12. P. 1643.
 27. Langenheim J. H. // J. Chemical Ecology. 1994. Vol. 20. No 6. P. 1223.
-
-