

УДК 615.322: 665.337.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАСЕЛ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ, ВЫДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Ковалев В.Б., Великородов А.В., Тирков А.Г., Носачев С.Б.,

Щепетова Е.В., Абдурахманова Н.М.

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,

Астрахань, e-mail: chemkovalevne@mail.ru

Найден оптимальный режим извлечения масла из семян бахчевых культур методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода и соразтворителя этилового спирта. Экстракция осуществляется пропусканием потока сверхкритического флюида через зернистый слой измельченного сырья при заданных параметрах процесса (давление, время экстракции, скорость потока элюента). Изучен химический состав арбузного и тыквенного масел методом хромато-масс-спектрометрии после превращения жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры при обработке диазометаном. Дана сравнительная характеристика жирнокислотного состава масел. Установлено, что химический состав растительных масел представлен широким спектром ненасыщенных и насыщенных жирных кислот высших и полициклических спиртов. Основными компонентами масла являются линолевая, пальмитиновая, транс-9-пальмитолеиновая кислоты, а также 9,12-октадикадиен-1-ол. В арбузном масле присутствует стерол в количестве 4,59%, а тыквенное масло содержит 15% сквалена. Соотношение ненасыщенных кислот к насыщенным составляет 2,32:1 и 2,85:1 для масла семян арбуза и тыквы соответственно. Шрот семян после сверхкритической флюидной экстракции практически не изменяется и может быть использован в качестве кормовой добавки.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), диоксид углерода, масло семян тыквы и арбуза, дериватизация высших жирных кислот, газожидкостная хроматография, масс-спектрометрия

CHEMICAL COMPOSITION OF SOME OIL SEEDS MELONS ASTRAKHAN REGION, THE EXTRACTED METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Kovalev V.B., Velikorodov A.V., Tyrkov A.G., Nosachev S.B.,

Schepetova E.V., Abdurakhmanova N.M.

Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: chemkovalevne@mail.ru

Found the optimal mode of extracting oil from seeds melons by supercritical fluid extraction using, as a solvent supercritical carbon dioxide and ethanol as co-solvent is founded. Extraction is carried out by passing a stream of supercritical fluid through the granular layer of crushed seeds under the given process parameters (pressure, extraction time, the flow rate of eluent). It is studied the chemical composition of watermelon and pumpkin oils by gas chromatography mass spectrometry after converting the fatty acids into the corresponding methyl esters by treatment with diazomethane. It is given the comparative characteristic of the fatty acid composition of oils. It is founded that the chemical composition of the vegetable oil contains a wide range of unsaturated and saturated fatty acids and higher polycyclic alcohols. The main components of oil are linoleic, palmitic, trans-9-palmitic acid as well as 9,12-oktadikadien-1-ol. The watermelon oil sterol is present in an amount of 4.59%, and pumpkin seed oil contains 15% of squalene. The ratio of saturated to unsaturated fatty acids is 2,32:1 and 2,85:1, respectively, for oil seeds of watermelon and pumpkin. Schroth of seeds after supercritical fluid extraction remains practically unchanged, and can be used as a feed additive.

Keywords: supercritical fluid extraction (SCFE), carbon dioxide, oils of pumpkin and watermelon, derivatization of fat acids, gas-liquid chromatography, mass-spektrometry

Химический состав семян масличных культур разнообразен. Из относительно ограниченного набора соединений, поступающих в растение, путем корневого питания в результате фотосинтеза образуются все вещества, содержащиеся в семенах.

К группе масличных растений относятся такие растения, у которых в семенах накапливаются запасные липиды.

Как правило, в растениях синтезируется ведущая группа веществ с однотипным, но не с одинаковым строением, что обусловлено комплексом изменяющихся

внешних условий и разным качеством семян. В результате запасные вещества в семенах всегда представляют собой смесь соединений, близких по химическому строению.

Наиболее важной составной частью масличных семян являются липиды.

Главным компонентом растительных масел и жиров, запасаемых клетками масличных семян, являются глицериновые эфиры жирных кислот – ацилглицеролы, составляющие основную массу неполярных свободных липидов [8].

В настоящее время известно более 1500 растительных масел. Такое многообразие масел обусловлено различными сочетаниями жирных кислот.

Химические физические и биологические свойства растительных масел и жиров в основном определяются видом растительного сырья, а также влиянием следующих факторов:

- направлением селекции масличных растений с целью создания сортов и гибридов с комплексом заданных свойств, в том числе наличием или отсутствием специфических жирных кислот;
- агротехническими мероприятиями при возделывании растений; так, например, обработка гербицидами ведет к появлению токсичных примесей в масле;
- климатическими условиями района возделывания, влияющими на жирнокислотный состав масла;
- локализацией масла и жиров в тканях исходного сырья: масла из мякоти плодов, семян и покровных тканей различаются по составу и свойствам;
- технологией извлечения масел и жиров, которая определяет полноту извлечения не только масла, но и сопутствующих веществ, а также глубину гидролиза, окисления и полимеризации масел и жиров.

Целью данной работы является поиск оптимальных условий для экстракции жирных кислот диоксидом углерода в сверхкритической среде, а также изучение химического состава масел бахчевых культур [7].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись семена тыквы (сорт «Крошка») и арбуза (сорт «Фотон») сбора 2015 года.

Химический состав полученных образцов масел исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, количественное определение компонентов масла проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu Q12010 с масс-селективным детектором после превращения жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры при обработке диазометаном. Эфирный раствор диазометана получали из N-нитрозо-N-метилмочевины по известной методике [1]. Для идентификации использовали библиотеку масс-спектров NIST02. Хроматографирование осуществляли на колонке MIDN-1 (метилсиликон, твердосвязанный).

Режимы экстракции масла из семян арбуза и тыквы исследовали с использованием экстрактора SFE-500M1-2-FMC50, фирмы THAR (США) [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) являются перспективным способом переработки растительного сырья.

Быстрое развитие данного направления связано с исключительной эффективностью и экологической чистотой, соответствующей требованиям, сформулированным в концепции «зеленой химии».

Особенности физико-химических свойств веществ проявляются в области сверхкритических температур и давления. При приближении к критической точке изотермическая сжимаемость вещества стремится к бесконечности. Таким образом, его молярный объем или плотность изменяются очень заметно [4].

Современные представления трактуют сверхкритическое состояние как наличие свободных молекул и многочисленных слабо связанных кластеров молекул.

Расстояния между присутствующими в сверхкритической фазе частицами (молекулами и кластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Внутри кластеров молекулы располагаются хаотическим образом. Энергия взаимодействия молекул в кластерах очень невелика. В то же время скорости, с которыми отдельные молекулы входят в кластеры и покидают их, очень высоки. Отсюда вытекает исключительно низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической среды (СКС). Сверхкритические среды – это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей. Этим объясняется тот факт, что СКС являются хорошими растворителями. Вещество, представляющее собой при нормальных условиях газ, в критической области характеризуется возрастающим химическим сродством к растворяемому веществу. Обе характеристики исключительно важны и лежат в основе практического использования вещества в сверхкритическом состоянии [2].

Применение углекислого газа в качестве растворителя имеет следующие преимущества: CO_2 безопасен для человека и окружающей среды, стерилен и бактериостатичен, не горюч, не является взрывчатым веществом, является дешевым и доступным экстрагентом [9].

В настоящее время сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) находит широкое применение для извлечения масел и других веществ из растительного сырья. Перед проведением СФЭ семян масличных культур сырье подвергается измельчению и загружается в колонку экстрактора. Экстракция осуществляется пропусканием потока сверхкритического флюида (диоксид углерода) через зернистый слой при заданных параметрах процесса (давление, температура, расход флюида). При этом

содержащееся в клетках масло растворяется во флюиде, диффундирует к поверхности частиц и транспортируется к выходному сечению аппарата по каналам зернистого слоя [5].

Непосредственно перед обработкой семена измельчались до размера частиц 1–3 мм.

Экстракция проводилась в 500 мл колонке (200 г измельченного сырья) при 40°C, потоке флюида 40г/мин и варьирования давления и времени. Результаты представлены в табл. 1.

СКФ-CO₂-экстракты представляют собой желтоватую прозрачную маслянистую жидкость с приятным запахом, нерастворимую в воде, малорастворимую в 95% этиловом спирте и растворимую в эфире и хлороформе. Шрот семян после СКФ-CO₂-экстракции практически не изменился.

Химический состав арбузного и тыквенного масел приведен в табл. 2.

Таблица 1

Влияние давления и времени экстракции на выход масла

	Время, мин	Давление, атм.	Выход, %
Арбузное масло	30	200	14,2
	30	350	19,8
	60	200	17,5
	60	350	20,4
	70	350	20,5
Тыквенное масло	20	300	18,1
	20	400	19,2
	45	300	22,5
	45	400	22,8

Таблица 2

Химический состав масел

№ п/п	Название кислот	Арбуз			Тыква		
		Время удерживания компонентов, мин*	Содержание, %	Лит. данные, % [6]	Время удерживания компонентов, мин*	Содержание, %	Лит. данные, % [6]
1	Тетрадекановая (миристиновая) (C14:0)	5,749	0,21	0,2–0,9	5,784	0,42	< 0,2
2	Пентадекановая (пентадециловая) (C15:0)	6,606	0,14	–	6,647	0,23	–
3	Гексадеценная (пальмитолеиновая) (C16:1D9)	7,287	0,13	–	7,349	0,36	< 0,5
4	Гексадекановая (пальмитиновая) (C16:0)	7,524	15,32	7,6–28,12	7,575	22,39	7,6–28,12
5	15 – метилгексадекановая кислота	–	–	–	8,668	0,24	–
6	9,12-октадекадиеновая (линолевая) (C18:2D9,12)	9,438	43,01	45–68,4	9,496	29,28	45–68,4
7	9-оксадеценная (транс-9-пальмитолеиновая) (C16:1D9)	9,553	8,23	–	9,620	10,91	–
8	6-оксадеценная (петроселиновая) (C18:1D6)	9,627	0,69	–	9,690	1,49	–
9	Октадекановая (стеариновая) (C18:0)	10,010	6,14	–	10,071	7,12	5,61–9,7
10	9,12-октадикадиен-1-ол	10,474	15,01	–	10,532	5,48	–
11	9-оксадеценная (олеиновая) (C18:1D9)	10,625	3,16	9–35,3	10,694	4,52	18–47
12	Этиловый эфир октадекановой (стеариновой) (C18:0)	11,189	2,07	–	11,254	0,69	–
13	Арахидоновая кислота C ₂₀ H ₄₀ O ₂	–	–	–	12,947	0,33	–
14	Циклопентан тридекановая кислота C ₁₇ H ₃₂ O ₂	–	–	–	15,266	0,41	–
15	Генейкозановая кислота C ₂₁ H ₄₂ O ₂	–	–	–	15,825	1,11	–
16	Сквален	16,283	1,3	–	16,311	15,02	–
17	Стерол	18,907	4,59	–	–	–	–

Примечание. * Время удерживания приведено для метиловых эфиров соответствующих кислот.

Выделение этилового эфира стеариновой кислоты, а также 9,12-октадиакдиен-1-ола и стерола связано, вероятно, с использованием этилового спирта в качестве соразтворителя.

Установлено, что химический состав растительных масел представлен широким спектром ненасыщенных и насыщенных жирных кислот высших и полициклических спиртов (табл. 3). Соотношение ненасыщенных кислот к насыщенным составляет 2,32:1 и 2,85:1 соответственно для масла семян арбуза и тыквы.

Таблица 3

Соотношение ненасыщенных и насыщенных кислот масел арбузных и тыквенных семян

Ненасыщенные кислоты	Насыщенные кислоты
Линолевая кислота	Пальмитиновая кислота
Олеиновая кислота	Стеариновая кислота
цис-6-октадеценовая кислота	Миристиновая кислота
Пальмитолеиновая кислота	Пентадециловая кислота
2,32/2,85	1

Жирнокислотный состав масел семян арбуза и тыквы в целом одинаков. Исключение составляет стерол, содержащийся в арбузном масле. Содержание сквалена в тыквенном масле почти в 12 раз больше по сравнению с арбузным, а линолевой кислоты в 2 раза меньше. Однако общее содержание ненасыщенных жирных кислот несколько больше, чем в арбузном.

Выводы

1. Найден оптимальный режим извлечения масла из семян бахчевых культур методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода и соразтворителя этилового спирта.

2. Изучен химический состав масел семян арбуза и тыквы. Основными компонентами являются линолевая, пальмитиновая, транс-9-пальмитолеиновая кислоты, а также 9,12-октадиакдиен-1-ол. В арбузном масле присутствует стерол, а тыквенное содержит в 12 раз большее количество сквалена, чем арбузное.

Список литературы

1. Беккер Г., Домшке Г., Фангхенель Э. // Органикум: в 2 т. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 248 с.
2. Боголицин К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2007. – Т. 2 – № 1. – С. 16–27.
3. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Тырков А.Г., Носачев С.Б. Химический состав масла семян арбуза, выделенного методом сверхкритической флюидной экстракции // Международный жур-

нал прикладных и фундаментальных исследований. – М.: Академия естествознания, 2014. – № 12 (часть 1). – С. 125–128.

4. Великородов А.В., Тырков А.Г. Зеленая химия. Методы, реагенты и инновационные технологии: монография – Астрахань: Астраханский государственный университет. Издательский дом «Астраханский университет», 2010. – 258 с.

5. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2008. – Т. 3 – № 2. – С. 20–32.

6. Сверхкритическая флюидная экстракция: сайт Группы компаний «ГОРО». – 2001–2015. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.extract.ru/> (дата обращения: 03.10.2015).

7. Химический состав масличных семян: сайт Знайтовар. Ру – товароведение и экспертиза товаров. 2015. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.znaytovar.ru/s/Ximicheskij-sostav-maslichnyx-se.html> (дата обращения: 06.10.2015).

8. Шиков А.Е., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. – М.: Изд. дом «Русский врач», 2004. – 264 с.

9. Duduyemi, Oladejo, Adebajo S.A., Oluoti Kehinde. Extraction and determination of physico-chemical properties of watermelon seed oil (Citrullus Lanatus L.) for relevant uses // International journal of scientific & technology research. – Vol 2, № 8. – P. 66–68.

References

1. Bekker G., Domshke G., Fangxenel E. // Organikum: v 2 t. M.:Mir. 1979. T. 2. pp. 248 p.
2. Bogolicyn K.G. Perspektivy primeneniya sverxkriticheskix flyuidnyx texnologij v ximii rastitelnogo syrya // Sverxkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. T. 2 no. 1. 2007. pp. 16–27.
3. Velikorodov A.V., Kovalev V.B., Tyrkov A.G., Nosachev S.B. Ximicheskij sostav masla semyan arbuza, vydelennogo metodom sverxkriticheskoy flyuidnoj ekstrakcii // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyx i fundamentalnyx issledovanij M.: «Akademija estestvoznaniya» 2014 no. 12 (chast 1) pp. 125–128
4. Velikorodov A.V., Tyrkov A.G. Zelenaya ximiya. Metody, reagenty i innovacionnye texnologii: Monografiya Astraxan: Astraxanskij gosudarstvennyj universitet. Izdatelskij dom «Astraxanskij universitet», 2010. 258 p.
5. Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B., Alyaev V.A., Abdullin I.Sh. Matematicheskaya model ekstragirovaniya semyan maslichnyx kultur sverxkriticheskim dioksidom ugleroda // Sverxkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. T.3 no. 2. 2008. pp. 20–32.
6. Sverxkriticheskaya flyuidnaya ekstrakciya: sajт Gruppy kompanij «GORO». 2001–2015. [Elektronnyj resurs]. URL: <http://www.extract.ru/> (data obrashheniya: 03.10.2015).
7. Ximicheskij sostav maslichnyx semyan: sajт Znaytovar.Ru tovarovedenie i ekspertiza tovarov.- 2015. [Elektronnyj resurs]. URL: <http://www.znaytovar.ru/s/Ximicheskij-sostav-maslichnyx-se.html> (data obrashheniya: 06.10.2015).
8. Shikov A.E., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. Rastitelnye masla i maslyanye ekstrakty: texnologiya, standartizaciya, svoystva. M.: Izd. dom «Russkij vrach» 2004. 264 p.
9. Duduyemi, Oladejo, Adebajo S.A., Oluoti Kehinde. Extraction and determination of physico-chemical properties of watermelon seed oil (Citrullus Lanatus L.) for relevant uses / International journal of scientific & technology research., Vol 2, no 8, pp. 66–68.

Рецензенты:

Лихтер А.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», г. Астрахань;

Алыков Н.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», г. Астрахань.