

Биологически активные вещества углекислотных и пропан-бутановых экстрактов древесной зелени

Л. П. Рубчевская, В. М. Ушанова, Л. Н. Журавлева

ЛЮДМИЛА ПЕТРОВНА РУБЧЕВСКАЯ — доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного технологического университета (СГТУ). Область научных интересов: химия и технология биологически активных веществ, промышленная экология.

ВАЛЕНТИНА МИХАЙЛОВНА УШАНОВА — кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов промышленных производств и промышленной экологии СГТУ. Область научных интересов: аппаратурное обеспечение промышленных производств, промышленная экология.

ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА ЖУРАВЛЕВА — ассистент кафедры технологии производства в лесном комплексе Лесосибирского филиала СГТК, аспирант кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СГТУ. Область научных интересов: химия и технология биологически активных веществ, промышленная экология.

660049 Красноярск, просп. Мира, 82, СГТУ, кафедра химической технологии древесины и биотехнологии, тел. (3912)27-36-54, факс (3912)66-03-90, E-mail pavlov@sibstu.kts.ru

Процесс экстракции является основным технологическим приемом используемым при выделении биологически активных веществ из хвойного сырья. В технологии экстрагирования древесной зелени хвойных применяются в основном традиционные растворители — бензин, петролейный эфир, трихлорэтилен, изопропанол и другие [1]. Их главным недостатком является проведение экстрагирования в достаточно жестких температурных условиях, что приводит к изменению химического состава полученных продуктов. В последние годы предпринимается поиск более перспективных экстрагентов, позволяющих максимально сохранить в полученных экстрактах биологически активные вещества.

Растворители для экстракции растительного сырья должны обладать определенными свойствами:

- быть селективными по отношению к извлекаемым целевым компонентам;
- легко отгоняться из мисцеллы (раствора экстрагируемых веществ в экстрагенте);
- температура, при которой отгоняется растворитель, не должна быть выше 40 °С;
- упругость паров существенно превышать упругость пара самого низкокипящего целевого компонента;
- следы растворителя в экстракте не должны оказывать вредного воздействия на качество экстракта;
- быть нетоксичным, химически инертным веществом.

Растворители должны обладать физическими свойствами, обеспечивающими интенсивный массообмен, а при регенерации растворителя энергетические затраты должны быть минимальными.

В последние годы предложено в качестве экстрагентов использовать растворители с низкой температурой кипения — сжиженные газы. Удаление сжиженных газов из мисцеллы осуществляется при температуре 18–30 °С, что позволяет максимально сохранять экстрактивные вещества и устраняется стадия регенерации экстрагента.

Процесс экстракции сжиженными газами проводится при большом статическом давлении, что должно

обязательно соблюдаться в технологии, так как при снятии давления экстрагент легко улетучивается из полученного экстракта. Каждый из сжиженных газов характеризуется индивидуальными физическими свойствами, что позволяет вводить в технологический процесс стадии селективной экстракции.

В последнее время для извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья в качестве экстрагента стал применяться сжиженный диоксид углерода. Этот растворитель недорог, нетоксичен. Для экстракции растительного сырья сжиженный CO₂ используют в докритическом жидком состоянии ($p \leq 7,9$ МПа, $t \leq 31,1$ °С) и сверхкритическом псевдоотечуемом ($p > 7,9$ МПа, $t > 31,1$ °С).

Для экстракции термолabileльных веществ из пряно-ароматического сырья в настоящее время используют сжиженный CO₂ в докритическом состоянии. Оформилась целая отрасль промышленности, занятая производством CO₂-экстрактов пряностей. Полученные углекислотные экстракты по качеству не только не уступают экстрактам, полученным обычными методами, но порой и превосходят их [2–16]. Так было установлено, что некоторая примесь сжиженного CO₂ в готовых экстрактах оказывает консервирующее действие на лабильные вещества, препятствует прогорканию жиров. Это увеличивает сроки хранения CO₂-экстрактов до 4–5 лет.

Сверхкритический сжиженный CO₂ имеет преимущество перед сжиженным докритическим, так как скорость экстракции в первом случае в 2,5 раза выше и при экстракции возможен более широкий диапазон рабочих температур. В настоящее время сверхкритический сжиженный CO₂ в основном используется для обработки маслосодержащего растительного сырья, а также ценных компонентов из отдельных видов сырья.

Применяемые в промышленности способы и установки для получения CO₂-экстрактов из растительного сырья чрезвычайно разнообразны. Они различаются периодичностью работы, направлением движения сырья и растворителя, производительностью и т.д. Существуют различные мнения о достоинствах и не-

достатках способов экстрагирования, схем и конструктивных особенностей установок, которые высказаны в ряде работ [7–10, 12].

В Российской Федерации исследования технологии CO_2 -экстрактов из пряно-ароматического сырья были начаты в 1958 г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ. С 1964 г. эти исследования продолжены в Краснодарском научно-исследовательском институте пищевой промышленности. Сотрудниками этого института осуществлены экспериментальные, конструкторские и опытно-промышленные работы, которые доказали технологическую и экономическую целесообразность получения CO_2 -экстрактов из растительного сырья. За сравнительно небольшой период времени CO_2 -экстракты получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Применение сжиженного CO_2 в лесохимической промышленности при выделении компонентов древесных растений позволяет получить качественно новые продукты с широким спектром применения.

Имеется опыт применения углекислотного способа для экстракции хвои и почек сосны, а также пихтовой, сосновой, кедровой древесной зелени [17–22]. В CO_2 -экстрактах определяли высшие жирные и смоляные кислоты, фенолоксилоны и монотерпеновые углеводороды. Выход экстрактов составлял около 4% от массы сухого сырья.

Количество и состав веществ, извлекаемых при экстракции, зависит от факторов, влияющих на процесс массопередачи внутри частиц сырья и в свободном экстрагенте. Вид, способ и степень измельчения сырья оказывает существенное влияние на скорость процесса экстракции и коэффициент извлечения экстрактивных веществ. Хорошее измельчение сокращает продолжительность экстракции и способствует лучшему извлечению экстрактивных веществ [23–32]. Экстрагирование измельченной древесной зелени пихты сибирской, имеющей размер частиц с эквивалентным диаметром от 0,5 до 2,2 мм, показало, что наибольший выход экстракта наблюдается при размере частиц 0,8–0,9 мм. При большем измельчении древесной зелени происходит уплотнение слоя измельченного сырья, образования застойных зон и уменьшение общей поверхности контакта с экстрагентом. Выход экстрактивных веществ снижается и с увеличением размера частиц вследствие затруднения молекулярной диффузии через клеточную стенку. Указанные недостатки в значительной степени исключаются при обработке измельченной древесной зелени на вальцах, при этом имеют место смятие и сдвиг структуры клеток. Такая подготовка сырья позволяет повысить выход экстрактивных веществ на 10–13%. Наибольший выход экстракта достигается при удельной поверхности древесной зелени 1200 м²/кг.

Влияние температуры на процесс экстракции — важный фактор, но при экстрагировании сырья сжиженными газами этот параметр застabilизирован и определяется физико-химическими характеристиками используемых газов.

В работах [33–41] описано выделение CO_2 -экстрактов из древесной зелени (ДЗ), коры пихты сибирской и ДЗ ели сибирской. Наиболее высокий выход CO_2 -экстракта получен при влажности сырья 20% и величине частиц сырья 0,8 мм. Основное количество

экстрактивных веществ извлекается в первые 90 мин процесса экстракции и составляет 85% от общего количества экстрагируемых веществ. Исчерпывающее экстрагирование достигается через 5 ч экстракции. Углекислотные экстракты из ДЗ обладают приятным, ярко выраженным запахом хвои, а из коры — имеют древесно-смолистый запах. Он обусловлен высоким содержанием летучих соединений. Полученные экстракты имеют малую влажность (0,3%), что положительно влияет на их качество и сроки хранения. Число омыления углекислотных экстрактов из древесной зелени ели сибирской (126,3) значительно выше, чем у древесной зелени пихты сибирской (88,3) и у экстракта из коры пихты (66,4). Такие различия авторы объясняют большим содержанием борнилацетата в экстрактах из древесной зелени по сравнению с корой.

Количество каротиноидов составляет в экстрактах из древесной зелени и коры пихты соответственно 0,814 мг% и 0,083 мг%. Сжиженный CO_2 извлекает небольшое количество хлорофиллов. Их содержание в углекислотных экстрактах древесной зелени и коры пихты равно соответственно 0,084 и 0,014 мг/г сырого материала, для древесной зелени ели сибирской этот показатель выше и достигает 0,226 мг/г. Что касается витамина Е, то исследователями было установлено, что его количество в экстрактах древесной зелени пихты в среднем равно 25,3 мг% , а в экстрактах из коры пихты — 11,5 мг%. В экстрактах из древесной зелени ели сибирской витамин Е обнаружен в небольшом количестве — 2 мг%.

Летучие компоненты из углекислотных экстрактов были получены методом отгонки с паром. Содержание их в экстракте из древесной зелени пихты сибирской (53,6%) значительно превышает содержание в экстракте из коры пихты (35,0%) и ДЗ ели сибирской (31,2%). Основной частью летучих компонентов являются монотерпеновые соединения: 63,4%, 43,64% и 77,30% (от массы летучих компонентов) для древесной зелени пихты, ели и коры пихты, соответственно. В этой фракции количественно преобладает камфен (21,3% в экстракте из древесной зелени и 24,6% в экстракте из коры пихты). α -Пинен обнаружен в составе монотерпенов экстракта из ДЗ пихты и ели в количестве 9,70% и 9,95%, а в экстракте из коры пихты 11,30%. В летучих компонентах экстрактов из древесной зелени пихты велико содержание Δ^3 -карена (13,0%), присутствуют лимонен (7,5%), β -пинен (5,8%), β -фелландрен (3,5%), а в экстрактах из ее коры — Δ^3 -карен (9,2%), лимонен (11,6%), β -пинен (11,8%), β -фелландрен (5,4%). Доля кислородсодержащих соединений в составе летучих веществ углекислотных экстрактов равна 27,1%, 43,59% для древесной зелени пихты и ели, соответственно, и 13,0% для коры пихты. Основную массу кислородсодержащих соединений составляет борнилацетат: 18,4% и 33,37% в экстрактах из древесной зелени пихты и ели, и 5,7% в экстрактах из коры пихты. В составе сесквитерпеновых углеводородов в значительных количествах обнаружен кариофиллен (3,6% и 3,8%), β -гумулен (19,0% и 18,6%) и β -бизаболон (16,8% и 16,5%) для древесной зелени и коры пихты соответственно.

В CO_2 -экстрактах присутствуют нейтральные липиды. Их количество в углекислотном экстракте из древесной зелени пихты составляет 44,20%, из коры

пихты — 52,10%, а в экстрактах из древесной зелени ели сибирской — 48,46%. Основной группой нейтральных липидов являются стеринны: 39,2% для древесной зелени пихты и 33,8% для коры пихты. В экстрактах из коры пихты преобладают полярные вещества (11,7%) и углеводороды (9,5%), а в экстракте из древесной зелени — спирты (22,1%) и сложные эфиры (5,2%). Омыляемые и неомыляемые компоненты содержатся в экстрактах из коры и древесной зелени пихты почти в равных количествах, соответственно для коры 51,0% и 46,2% и для древесной зелени 45,7% и 47,2%.

В составе кислот омыляемой фракции углекислотного экстракта из коры пихты линоленовая кислота присутствует в количестве 12,9% (от суммы кислот), она же преобладает и в составе кислот углекислотного экстракта из древесной зелени пихты — 28,2% (от суммы кислот). Сведения о наличии в CO_2 -экстрактах из хвойного сырья полярных липидов противоречивы. Одни исследователи указывают на отсутствие в исследуемых экстрактах этой группы соединений [30, 33], данные другого автора, напротив, свидетельствуют об их присутствии в определяемых количествах [41].

Использование сжиженного CO_2 для экстрагирования древесной зелени хвойных позволяет получить новые продукты, имеющие применение в пищевой промышленности, медицине, производстве композиций для изделий парфюмерно-косметической и бытовой химии. Особенностью сжиженного CO_2 является способность извлекать одновременно с липофильными соединениями и гидрофильные вещества. Поэтому в настоящее время исследователями проводятся поиски новых экстрагентов, селективно извлекающих липофильные вещества. Этими свойствами обладают сжиженные углеводороды и их производные. С их помощью удастся выделить, как и при использовании бензина, липофильные компоненты. Мягкие температурные условия экстрагирования позволяют максимально сохранить в полученных экстрактах термолабильные вещества [42—47].

Исследователи [42, 43] проводили экстрагирование древесной зелени пихты сибирской сжиженными пропаном, бутаном, и их смесью. Высокая степень извлечения липидов достигается при величине частиц древесной зелени 5—7 мм и жидкостном модуле равном 7, дальнейшее увеличение жидкостного модуля мало сказывается на выходе экстрактивных веществ. Лучшей экстрагирующей способностью по отношению к легколетучим веществам обладает пропан. При экстракции бутаном удастся выделить большее количество полярных липидов, чем при экстракции пропаном, но при этом продолжительность процесса экстракции увеличивается. Основная масса вещества (70%) извлекается пропаном за 2,5 ч, бутаном за 3,5 ч, пропан-бутановой смесью за 3 ч, а за 8 ч всеми экстрагентами выделяется максимальное количество экстрактивных веществ. Исследования пропан-бутановых экстрактов из древесной зелени пихты сибирской и сосны обыкновенной показали, что они содержат 28,83% и 23,0% эфирных масел, 57,84% и 58,6% нейтральных липидов, 9,65% и 12,00% гликолипидов, 3,68% и 6,40% фосфолипидов, соответственно. Воска в этих условиях не извлекаются.

Основная масса летучих компонентов представлена монотерпеновыми соединениями, для древесной зеле-

ни пихты это 63,4% (от общей массы летучих компонентов). В их составе количественно преобладают соединения: камфен (21,3%), Δ^3 -карен (13,0%), α -пинен (9,7%), β -пинен (5,8%), лимонен (7,5%), фелландрен (3,5%). Кислородсодержащие соединения составляют 27,1% от массы летучих компонентов. Среди них количественно преобладают борнилацетат (18,4%), камфара (5,2%), β -терпинеол (2,6%). В пропан-бутановых экстрактах древесной зелени пихты сибирской содержание сесквитерпенов составило 9,5%. Следует отметить присутствие в значительных количествах кареофиллена (3,6%), β -бизаболена (1,6%), β -гумулена (1,8%).

Анализ жирных кислот суммарных липидов показал, что в пропан-бутановых экстрактах присутствуют жирные кислоты ряда C_{10} — C_{24} . Непредельные кислоты составляют более 50% от суммы кислот. Содержание олеиновой кислоты (36,0%) почти в два раза превосходит количество линолевой (19,1%), а содержание линолевой превосходит количество линоленовой (10,3%). Среди предельных кислот количественно преобладают пальмитиновая (14,4%), стеариновая (7,7%), лигноцерина (4,8%).

Содержание полярных липидов в пропан-бутановых экстрактах ДЗ пихты может достигать 13,3%. Исследование группового состава фосфолипидов показало наличие фосфатидилхолинов, фосфатидилэтаноламинов, фосфатидилинозитов, фосфатидилсеринов, причем фосфатидилхолины составляют более 50% от их суммы. Последние представлены соединениями молекулярных типов U/U (48,75%), S/U (26,25%), U/S (16,25%), S/S (8,75%). Основными молекулярными формами фосфатидилхолинов пропан-бутановых экстрактов являются $\text{C}_{18:1}/\text{C}_{18:1}$; $\text{C}_{18:2}/\text{C}_{18:1}$; $\text{C}_{18:1}/\text{C}_{18:2}$; $\text{C}_{16:0}/\text{C}_{18:1}$. В групповом составе гликолипидов обнаружены: моногалактозилдиацилглицерины (64,5%), дигалактозилдиацилглицерины (21,5%), гликозиды стериннов (7,3%), сульфохиновозилдиацилглицерины (1,1%), керамидолигогексозиды (8,6%). Жирные кислоты гликолипидов содержат 38,13% линоленовой, 19,36% линолевой, 13,85% стеариновой, 10,78% олеиновой, 9,17% пальмитоолеиновой кислот.

Таким образом, экстрагирование древесной зелени хвойных сжиженными углеводородами позволяет получить липидный концентрат, который характеризуется высокой сохранностью составляющих его биологически активных веществ. Использование сжиженных газов в качестве экстрагентов в лесохимических производствах открывает широкие перспективы в области переработки древесного сырья и создания новых видов продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Релях С.М., Рубчевская Л.П. Химия и технология переработки древесной зелени. Красноярск: изд-во КГТА, 1994, 320 с.
2. Кострома Е.Ю., Ладинская С.И. Лесохимия и подсоска: Обзор информ. ВНИИПИЭИлеспрот, 1975, вып. 10, с. 3—4.
3. Колодынская Л.А., Разина Н.Ю., Рошин В.И. Химия древесины, 1984, № 5, с. 74.
4. Кошевой Е.П., Обрезкова И.К., Попова С.А. Хладоны в экстракционной технологии. М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1977, 132 с.
5. Кошевой Е.П., Попова С.А., Бычкова С.Ф. В кн.: Совершенствование теории и техники экстракции твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 101—102.

6. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1978, 270 с.
7. Белобородов В.В. Основные процессы производства растительных масел. М.: Пищевая пром-сть, 1966, 478 с.
8. Гамерман А.Ф., Гром И.И. Дикорастущие лекарственные растения СССР. М.: Медицина, 1976, 288 с.
9. Ключкин В.В. Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Краснодарский политехнический институт, 1966, 27 с.
10. Пехов А.В., Дюбанькова Н.Ф., Мизуренкова Р.С. Тр. КНИИППа, 1969, вып. 5, с. 244—247.
11. Касьянов Г.И., Квасенков О.И. Пищевая пром-сть, 1992, № 1, с. 11—13.
12. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976, 203 с.
13. Белобородов В.В. Основные процессы производства растительных масел. М.: Пищепромиздат, 1966, 478 с.
14. Никандрова В.Н., Мамакова З.А., Сафатинова С.А. В кн.: НИР Молдавского НИИ пищевой промышленности. Кишинев: 1971, вып. 11, с. 100—105.
15. Пехов А.В., Касьянов Г.И., Сенич В.Я. и др. Рыбное хозяйство, 1972, № 2, с. 69—70.
16. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Таран А.А. Натуральные пищевые ароматизаторы — CO₂-экстракты. М.: Пищевая пром-сть, 1978, 175 с.
17. Калугина С.В. Исследование химического состава углекислотного экстракта сосны. Деп. ВИНТИ, 1978, № 1805, 18 с.
18. Ляндрес Г.В., Максимчук П.Л., Морозова С.С., Пехов А.В. Тез. докл. Всес. конф. «Экстрактивные вещества древесных растений». Новосибирск, 1986, с. 190—191.
19. Калистратова Т.П., Пехов А.В., Шишков Г.З. и др. Парфюмерно-косметич. пром-сть, 1975, № 3, с. 15—18.
20. Морозова С.С., Криулина Н.И., Пехов А.В., Калистратова Т.П. Лесохимия и подсочка, 1981, вып. 1, с. 1—16.
21. Морозова С.С., Пехов А.В. Тез. докл. Всес. конф. «Экстрактивные вещества древесных растений». Новосибирск, 1986, с. 186—188.
22. Пехов А.В., Морозова С.С. Там же. Новосибирск, 1986, с. 188—190.
23. Белобородов В.В. Масло-жир. пром-сть, 1957, № 2, с. 13—17.
24. Голдовский А.Н., Нассонов В.А. Маслбойно-жировое дело, 1938, № 1, с. 8—10.
25. Люкшенков А.Г. Аптечное дело, 1956, № 1, с. 6—9.
26. Меженников М.О., Красухин М.И., Егоров Е.А. Производство растительных дубильных экстрактов. М.: Ростехиздат, 1962, 292 с.
27. Нецадим А.Г. Масло-жир. пром-сть, 1962, № 4, с. 17—19.
28. Пономарев В.Д., Самойлов Т.Н. Тез. докл. Симп. по изучению и использованию солодки в народном хозяйстве СССР. Ашхабад, 1969, с. 79.
29. Розенцвейг П.Э., Сандер Ю.К. Технология лекарств и галеновых препаратов. Л.: Медицина, 1967, 772 с.
30. Репях С.М., Воронин В.М., Ушанова В.М. Тез. докл. Всес. научн.-техн. конф. «Химия и использование экстрактивных веществ дерева». Горький, 1990, с. 90—91.
31. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М., Фафенрот Е.И. Всес. научн.-практ. конф. «Использование и восстановление ресурсов Ангаро-Енисейского региона». Красноярск-Лесосибирск, 1991, с. 202—203.
32. Ушанова В.М., Ушанов С.В., Репях С.М. Лесной журнал, 1998, № 1, с. 101—105.
33. Ушанова В.М., Лебедева О.И. В кн.: Межвуз. сб. «Переработка растительного сырья и утилизация отходов». Красноярск, 1994, с. 230—232.
34. Ушанова В.М., Репях С.М. Там же. Красноярск, 1994, с. 144—150.
35. Ушанова В.М., Лобадина М.Н., Репях С.М. Там же. Красноярск, 1996, с. 216—220.
36. Ушанова В.М., Репях С.М. Химия природ. соедин., 1996, № 1, с. 42—45.
37. Ушанова В.М., Репях С.М., Степень Р.А. Растительные ресурсы, 1997, № 2, с. 79—86.
38. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. Лесной журнал, 1997, № 6, с. 88—92.
39. Ушанова В.М., Репях С.М. Сб. тр. 4-го междунар. симп. «Каталитические преобразования натуральных органических полимеров». Красноярск, 2000, с. 224—225.
40. Ушанова В.М., Зиганин А.В., Репях С.М. Патент РФ № 2067977.
41. Панковская Л.К. Сб. статей по мат. Всерос. науч.-практ. конф. «Лесной и химический комплексы — проблемы и решения». Красноярск, 2003, с. 321—324.
42. Журавлева Л.Н., Рубчевская Л.П. Вестник СибГТУ. Красноярск, 2002, № 2, с. 41—42.
43. Журавлева Л.Н., Рубчевская Л.П. Там же. Красноярск, 2003, № 1, с. 73—76.
44. Журавлева Л.Н., Репях С.М. Сб. статей по мат. Всерос. науч.-практ. конф. «Химико-лесной комплекс — проблемы и решения». Красноярск, 2003, с. 300—303.
45. Журавлева Л.Н., Рубчевская Л.П. Там же. Красноярск, 2003, с. 298—299.
46. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. Патент РФ № 2041646.
47. Репях С.М., Рубчевская Л.П. Патент РФ № 2045196.