

УДК 615.322: 665.337.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАСЛА СЕМЯН АРБУЗА, ВЫДЕЛЕННОГО МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

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

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,
Астрахань, e-mail: avelikorodov.chem@rambler.ru

Найден оптимальный режим извлечения масла из семян арбуза методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода и соразтворителя этилового спирта. Определен химический состав арбузного масла. Основными компонентами масла являются линолевая, пальмитиновая, транс-9-пальмитолеиновая кислоты, а так же 9,12-октадекадиен-1-ол и стерол.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), диоксид углерода, жирное масло, семена арбуза, сорт «Фотон»

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE SEED OIL OF WATERMELON, SELECTED BY THE METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

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

Astrakhan state University, Astrakhan, e-mail: avelikorodov.chem@rambler.ru

The optimum mode of extraction of plant oil from seeds of the watermelon by supercritical fluid extraction method with use of supercritical carbon dioxide and of ethanol as co-solvent is found. The chemical composition of water-melon oil seeds is determined. The basic components of seeds oil are linoleic, palmitic, trans-9-palmitoleic acid and 9,12-octadecadiene-1-ol, and sterol.

Keywords: supercritical fluid extraction (SCFE), carbon dioxide, fatty oil, watermelon seeds, sort of «Photon»

Семена арбуза содержат от 15 до 45% масла, по физико-химическим свойствам похожего на миндальное масло. Благодаря высокому содержанию витаминов В, С, РР, минералов (цинка и селена), каротина, токоферолов, полиненасыщенных жирных кислот, и других биологически активных веществ, масло обладает лечебно-профилактическими и противовоспалительными свойствами.

Это легкое масло, прекрасно подходящее всем типам кожи. Оказывает питающее, увлажняющее, защитное, регенерирующее, антивозрастное действие. Быстро впитывается, не нарушая клеточное дыхание и не препятствуя естественному выводу токсинов через кожу. Арбузное масло богато ненасыщенными жирными кислотами, прекрасно восстанавливает эластичность кожного покрова и гидролипидный барьер эпидермиса, является эффективным эмолюментом, регулирует производство кожного сала. Подходит для ухода за волосами, увлажняя их и не засаливая, оно очень хорошо подходит для детской кожи.

Арбузное масло рекомендовано для профилактики мочекаменной болезни; изменяя физико-химический состав мочи, масло устраняет причину образования кальциево-оксалатных камней в почках и способствует растворению ранее образованных камней.

Содержит большое количество селена и цинка, благодаря чему нормализует деятельность предстательной железы, препятствует ее воспалению (простатит), рез-

ко снижает вероятность перехода аденомы простаты в злокачественную опухоль, усиливает сперматогенез [5].

Цель данной работы – поиск оптимальных условий для экстракции жирных кислот диоксидом углерода в сверхкритической среде, а также изучение химического состава арбузного масла.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись семена арбуза сорта «Фотон», культивируемого в Астраханской области, сбор 2014 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 исследовали с использованием экстрактора SFE-500M1-2-FMC50, фирмы THAR (США).

Результаты исследования и их обсуждение

Растительные масла получают способом холодного или горячего прессования. Холодное прессование дает чистое масло, почти бесцветное, но с небольшим выходом.

Горячее прессование дает больший выход, но в нем содержится некоторое количество примесей. Также для прессования семян требуется предварительное шелушение [4].

Разработан метод получения масла с помощью СВЧ-экстракции, при этом сохраняются основные биологически активные вещества.

Так же жирные масла получают экстрагированием органическими растворителями, низкокипящими бензинами, после чего экстрагент отгоняют, а масло тщательно очищают. Выход при этом наибольший. В сверхкритической флюидной экстракции в качестве экстрагента используется диоксид углерода, который после экстракции улетучивается [3].

Сверхкритические флюидные технологии являются перспективным способом переработки растительного сырья. Быстрое развитие данного направления связано с исключительной эффективностью и экологической чистотой, соответствующей требованиям, сформулированным в концепции «зеленой химии».

Сверхкритические среды – это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей. Они проявляют исключительно низкую вязкость и одновременно высокую диффузионную способность. Это объясняет тот факт, что сверхкритические среды являются хорошими растворителями.

Применение углекислого газа в качестве сверхкритического растворителя имеет следующие преимущества.

Диоксид углерода физиологически не вызывает опасений. Он находится в содержащих углекислоту напитках и в ряде случаев является конечным продуктом обмена веществ организма человека; он стерилен и бактериостатичен; не горюч и не является взрывчатым веществом, следовательно в технологическом цикле нет необходимо-

сти в специальных устройствах против возгорания и взрыва. Кроме того, углекислый газ безопасен для окружающей среды, его использование не приводит к образованию сточных вод и отработанных растворителей, тем самым исключаются дополнительные расходы; он может быть получен в больших объемах для производственных целей [2].

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

Экстракция проводилась в 500 мл колонке (200 г. измельченного сырья) при 40 °С, потоке флюида 35 г/мин., соразработчик этанол 5 г/мин. и варьировании давления и времени. Результаты представлены в сводной табл. 1.

Таблица 1

Влияние давления и времени на выход масла, в пересчете на очищенное сырье

Продолжительность экстракции, мин.	Давление, атм.	Выход, %
30	200	14,2
30	350	19,8
60	200	17,5
60	350	20,4
70	350	20,5

Таким образом, оптимальными условиями СКФ-экстракции являются применение давления 350 атмосфер и продолжительности процесса 60 минут.

СКФ-СО₂-экстракт представляет 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-СО₂-экстракции практически не изменился.

Хроматограмма арбузного масла представлена на рис. 1. Химический состав арбузного масла приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав арбузного масла

№ п/п	Название кислот	Время удерживания компонентов, мин*	содержание, %	Лит. данные, % [5]
1	2	3	4	5
1	Тетрадекановая (миристиновая) (C14:0)	5,749	0,21	0,2-0,9
2	Пентадекановая (пентадециловая) (C15:0)	6,606	0,14	-
3	Гексадеценная (пальмитолеиновая) (C16:1Δ9)	7,287	0,13	-
4	Гексадекановая (пальмитиновая) (C16:0)	7,524	15,31	7,6-28,12
5	9,12-октадекадиеновая (линолевая) (C18:2Δ9,12)	9,438	43,01	45-68,4
6	9-оксадеценная (транс-9-пальмитолеиновая) (C16:1Δ9)	9,553	8,23	-
7	6-оксадеценная (петроселиновая) (C18:1Δ6)	9,627	0,69	-
8	Октадекановая (стеариновая) (C18:0)	10,010	6,14	-
9	9,12-октадикадиен-1-ол	10,474	15,01	-

Окончание табл. 2				
1	2	3	4	5
10	9 – октадеценовая (олеиновая) (C18:1Δ9)	10,625	3,16	9-35,3
11	Этиловый эфир октадекановой (стеариновой) (C18:0)	11,189	2,07	-
12	Сквален	16,283	1,3	-
13	Стерол	18,907	4,59	-

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

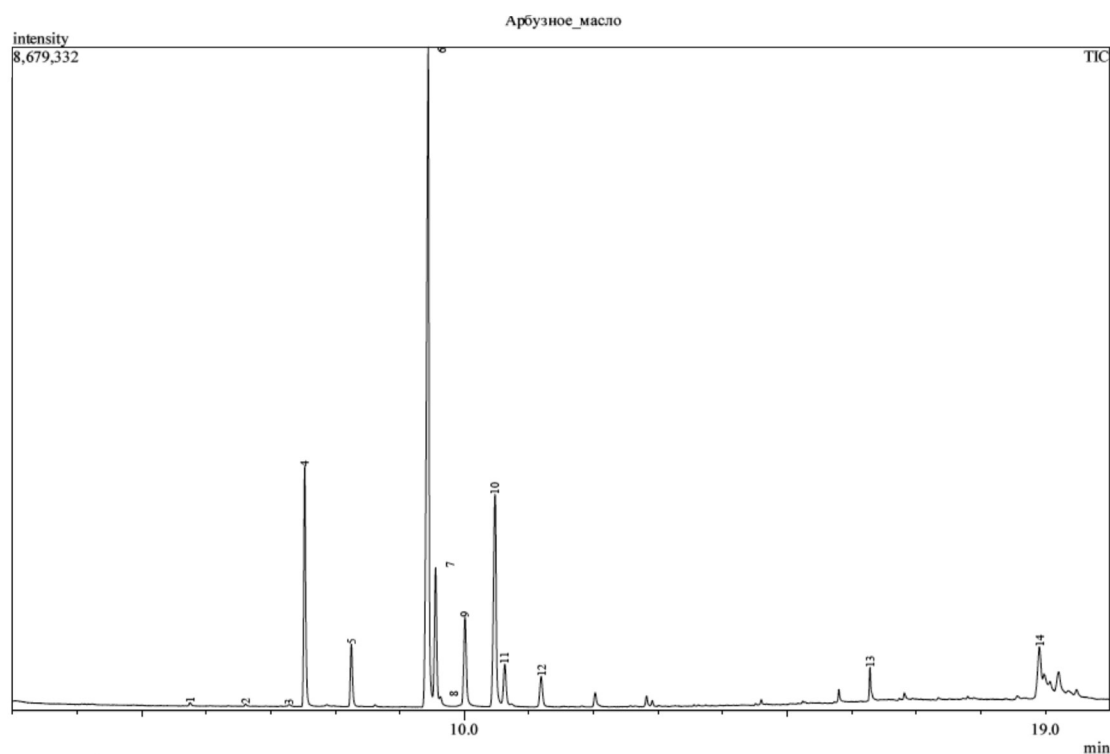


Рис. 1. Хроматограмма эфиров жирных кислот арбузного масла, полученного методом СКФЭ-СО₂

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

Таблица 3

Соотношение ненасыщенных и насыщенных кислот масла арбузных семян

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

Установлено, что химический состав растительных масел представлен широким спектром ненасыщенных и насыщенных жирных кислот (соотношение 2,32:1), высшими и полициклическими спиртами (табл. 2, 3).

Отличительной особенностью масла семян арбуза является наличие в нем сквалена (1,3%). Это ценный компонент, который содержится также в печени акулы и амарантовом масле и некоторых других маслах. Он необходим организму человека, т.к. проявляет антиканцерогенное, антимикробное и фунгицидное действие. Доказано, что дефицит кислорода и окислительные повреждения клеток являются главными причинами старения организма, а также возникновения и развития опухолей. Сквален, попадая в организм человека, насыщает клетки кислородом и тем

самым защищает клетки от кислородного голодания.

Сквален – это природный ненасыщенный углеводород тритерпенового ряда, принадлежащий к группе каротиноидов [6-9].

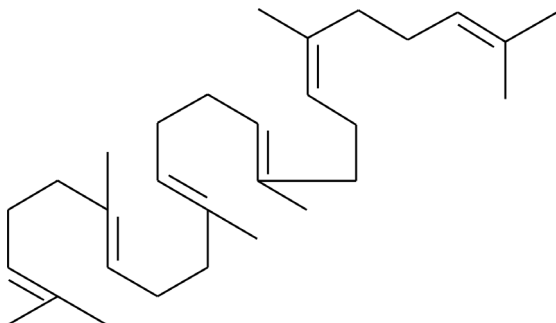


Рис. 2. Структурная формула сквалена

Выводы

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

2. Определен химический состав арбузного масла. Основными компонентами

масла являются линолевая, пальмитиновая, *транс*-9-пальмитолеиновая кислоты, а так же 9,12-октадикадиен-1-ол и стерол.

Список литературы

1. Беккер Г., Домшке Г., Фангхенель Э. // Органикум: в 2 т. – М.: Мир. – 1979. – Т.2. – С. 248.
2. Боголицын 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., Тырков А.Г., Ковалев В.Б., Носачев С.Б., Пучков М.Ю. Изучение химического состава растительных масел, полученных методом сверхкритической флюидной экстракции из семян культурных растений Астраханской области // Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации: сб. ст. VII Научно-практической конференции с международным участием (16-21 сент. 2013 г.). – Зеленоградск Калининградская обл. 2013. – С. 136-136.
4. 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.
5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3647396/>
6. Kelly G.S. Alternative Med. // Rev. – 1999. – Vol. 4. № 1. – P. 29-36.
7. Kohno Y, Egawa Y, Itoh S, Nagaoka S, Takahashi M, Mukai K. Biochim. Biophys. // Acta. 1995. Vol. 1256, No. 1. P. 52-56.
8. Matyas G.R., Rao M., Pittman Ph. R., Burge R., Robbins I.E., Wassef N.M., Thivierge B., Alving C.R. // J. Immunol. Methods. – 2004. – Vol. 286. № 1-2. – P. 47-67.
9. Spanova M., Daum G. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. – 2011. Vol. 113. – P. 1299-1320.