

УДК 547.9:633.521/522

Органические вещества лубяных культур

А. В. Артёмов, А. О. Ружицкий

АРСЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ АРТЕМОВ — доктор химических наук, член-корреспондент РИА, заместитель директора ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации легкой промышленности» (ФГУП «ЦНИИЛКА»), профессор Московского государственного университета дизайна и технологий. Область научных интересов: химия текстильной промышленности, промышленная экология, кинетика и катализ химических процессов.

АЛЕКСАНДР ОЛЕГОВИЧ РУЖИЦКИЙ — заведующий лабораторией ФГУП «ЦНИИЛКА». Область научных интересов: хроматографический анализ неорганических и органических соединений.

117049 Москва, ул. Шаболовка, д. 26, ЦНИИЛКА, тел./факс (095)237-01-01.

Лубяные текстильные культуры — лен и конопля содержат в своем составе ценные биологически активные вещества (БАВ), извлечение которых из природного растительного сырья до или после стадии выделения из них волокнистого материала представляет одну из прикладных задач текстильной промышленности [1—3]. Выделять БАВ из растительного материала можно различными методами, например, экстракцией органическими (метиленхлорид, хлороформ, гексан) и неорганическими (жидкая углекислота) экстрагентами или перегонкой с водяным паром измельченных частей растений. В последнем случае из растительного сырья выделяют эфирные масла — летучие жидкости сложного состава, накапливаемые растениями в процессе фотосинтеза и имеющие характерный запах. Главным компонентом эфирных масел обычно являются относительно легколетучие терпеновые углеводороды и их производные. Выделенные таким образом эфирные масла находят различное применение: в парфюмерии (например, розовое и жасминовое), в пищевой промышленности (например, анисовое и укропное), в медицине (мятное и эвкалиптовое эфирные масла и др.) Особенно ценны масла семян льна, конопли, подсолнечника, кукурузы, сибирского кедра. В медицине их используют в качестве основы для мазей, а также для приготовления ряда лечебных препаратов в смеси с витаминами. Комплекс ненасыщенных жирных кислот, которые содержатся в растительных маслах, способствует усвоению жиров, влияет на процессы размножения и выделения молока (лактацию), обладает антисклеротическим действием.

Эфирные масла конопли находят широкое применение в косметических составах. Увеличение посевных площадей под коноплю для получения высококачественной целлюлозы ставит также задачу более глубокой переработки этой сельскохозяйственной культуры с целью извлечения широкой гаммы ценных органических веществ растительного происхождения.

В настоящей работе приведены сравнительные результаты хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа различных экстрактов лубяных культур (льна и конопли).

Органические вещества в льне на стадиях его первичной переработки и отделки

Определение содержания низкомолекулярных органических веществ проводили следующим образом. Образец массой 0,5 г помещали в конический пласти-

ковый наконечник и промывали медленно по каплям, самотеком 0,5 мл метиленхлорида марки ОСЧ. Полученные растворы анализировали методом ХМС анализа. Определение проводили на газовом хроматографе модели 6890 с масс-селективным детектором модели 5973 фирмы «Hewlett Packard». Разделение выполняли на колонке HP-5ms фирмы «Hewlett Packard», длина колонки — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы — 0,25 мкм. Газ-носитель — гелий, расход — 40 см/с. Температурная программа: 35 °С изотерма в течение 3 мин, далее программируемый нагрев 10 °С/мин до 320 °С, изотерма в течение 5 мин. Инжектор без деления потока. Объем пробы 1 мкл. Регистрацию спектров компонентов пробы проводили в положительных ионах в диапазоне масс от 29 до 600 при ионизации электронным ударом. Идентификацию разделенных компонентов проводили с использованием спектральных библиотек Wiley 275 и NIST 98. Параллельно проводили анализ проб в режиме химической ионизации метаном при регистрации в отрицательных ионах в идентичных температурных условиях. Результаты анализа регистрировали в виде хроматограмм. Данный метод обеспечивал удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа.

Содержание органических веществ, присутствующих в чесаном льне до стадии его эмульсирования, приведено в табл. 1. В льне содержится большое число органических веществ — всего идентифицировано 45 соединений, некоторые из которых присутствуют в значительных количествах, например, кампестерин (760 ppb) и β -ситостерин (860 ppb). Обращает на себя внимание присутствие среди биологически активных соединений льна стероидов: кроме двух, перечисленных выше, найдены таракастерин, эргостерин, холестерин (по-видимому, антропогенное загрязнение при работе со льном), стигмастерин и др.

Именно эти биологически активные соединения, вместе с витамином Е и некоторыми другими органическими соединениями, присутствующими в льне, вероятно и обуславливают известные полезные и лечебные свойства льняных тканей [4—5].

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по суммарному содержанию и общему числу идентифицированных органических соединений, обнаруженных в образцах льняной текстильной продукции на различных стадиях переработки. Видна тенденция к снижению как суммарного количества, так и общего

Содержание органических веществ в чесаном льне до стадии эмульсирования

Соединение	Время удерживания, мин	Содержание, мкг/г	Соединение	Время удерживания, мин	Содержание, мкг/г
Додекановая кислота	16,02	0,03	Гексадецилоксиран	28,81	0,23
Тетрадекановая кислота	18,26	0,06	1-Трикозен	29,21	0,46
6,10,14-Триметилпентадекан-2-он	19,13	0,06	3-Гексадеканоол	29,33	0,06
16-Метил-оксациклогексадекан-2-он	20,09	0,06	Холестерин	29,40	0,13
Дибутилфталат	20,33	0,43	α-Токоферол	29,47	0,21
Фитол	21,72	0,18	Эргостерин	29,99	0,12
(Е)-9-Октадеценная кислота	22,02	1,06	Кампестерин	30,11	0,76
Октадекановая кислота	22,18	0,13	Эргостанол	30,16	0,11
4,8,12,16-Тетраметилгептадекан-4-ол	23,81	0,14	Стигмаст-5,22-диен-3-ол	30,31	0,48
Эйкозановая кислота	23,87	0,05	Урса-9(11),12-диен-3-ол	30,37	0,09
6,10,14-Триметил-5,9,13-пентадекатриен-2-он	24,06	0,03	Циклооктакозан	30,47	0,33
Триаконтан	24,95	0,13	Эргост-25-ен-3,5,6,12-тетрол	30,57	0,08
Бис(2-этилгексил)фталат	25,36	0,03	β-Ситостерин	30,68	0,86
Докозановая кислота	25,47	0,05	Стигмастан-3-ол	30,74	0,12
1,19-Эйкозодиен	25,97	0,03	Метилловый эфир ретиноевой кислоты	30,76	0,17
Гептакозан	26,46	0,26	β-Амирин	30,90	0,34
Октакозан	27,16	0,10	13,27-Циклоурсан	31,03	0,13
Сквален	27,40	0,16	9,19-Циклоланост-24-ен-3-ол	31,12	0,28
Октадеканаль	27,44	0,18	Таракастерол	31,17	0,27
Ацетат тетраметилгексадекатетраен-1-ола	27,56	0,03	24-Метиленициклоартан-3-он	31,38	0,10
Нонакозан	27,92	1,23	24-Метил-9,19-циклоланостан-3-ол	31,47	0,22
5-[4-(этоксифенил)оксазолидин-2,4-дион	28,14	0,04	3,12-Диазатетрабензо[a,cd,j,lm]перилен	32,48	0,14
			11,18-Эпоксиланостан	32,60	0,06

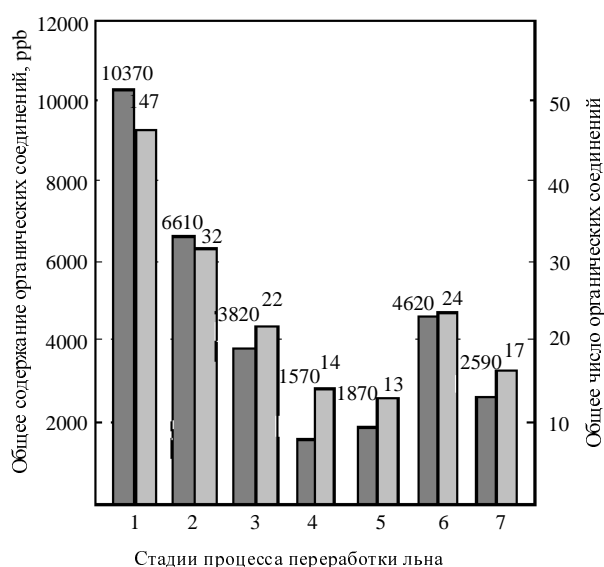


Рис. 1. Суммарное содержание (■) и общее число (□) идентифицированных органических соединений на стадиях переработки льна:

1 — лен; 2 — эмульсированный лен; 3 — суровая ровница; 4 — отбеленная ровница; 5 — пряжа; 6 — ошлихтованная пряжа; 7 — суровая ткань

числа идентифицированных органических соединений в анализируемых образцах при переработке льна по схеме: чесаный лен → эмульсированный лен → суровая ровница → отбеленная ровница → пряжа → ошлихтованная пряжа → суровая ткань.

Очевидно, что некоторое возрастание количества и числа органических соединений на стадии шлихтования пряжи связано с органическими веществами, присутствующими в самом шлихтовальном составе [6–8].

Что касается суммарного количества и общего числа органических соединений, идентифицированных в образцах отбеленных тканей, то эти параметры в значительной степени зависят от химической природы белящего раствора. С использованием более «жесткого» отбеливающего препарата NaClO суммарное содержание и общее число соединений меньше, чем при использовании в качестве отбеливателя пероксида водорода. По-видимому, применение NaClO приводит к большей деструкции органических соединений, содержащихся в ткани, и вымыванию продуктов деструкции в ходе последующих обработок.

При анализе изменения содержания органических веществ наибольший интерес вызывают те соединения, которые присутствуют в льняных об-

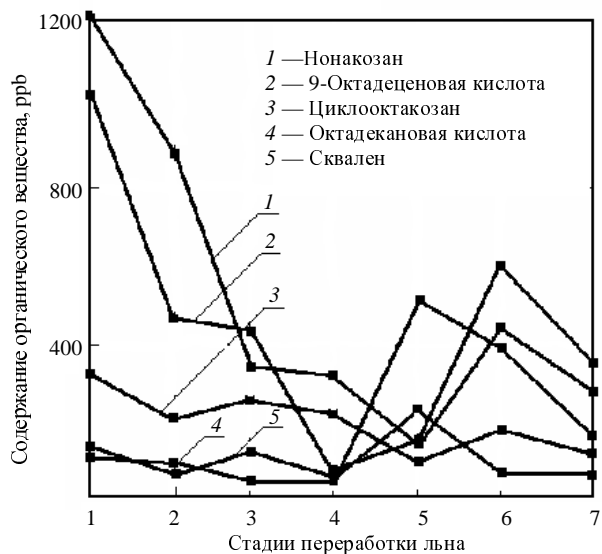


Рис. 2. Содержание основных органических соединений в льняной продукции на стадиях переработки льна:

1 — лен; 2 — эмульсированный лен; 3 — суровая ровница; 4 — отбеленная ровница; 5 — пряжа; 6 — ошлихтованная пряжа; 7 — суровая ткань

разцах на всех стадиях переработки льна, вплоть до стадии получения суровой ткани: это 9-октадеценвая кислота, октадекановая кислота, сквален, нонакозан и циклооктакозан. Динамика изменения содержания этих основных компонентов на стадиях процесса приведена на рис. 2. Наличие (или отсутствие) этих органических веществ может быть использовано для идентификации льняного материала (например, в криминалистике).

Полученные данные показывают, что большинство природных биологически активных веществ вымываются с поверхности льняных волокон в ходе его переработки ради получения мягкой отбеленной льняной ткани, которая практически уже не содержит полезных веществ. В этой связи уместен вопрос, а нужны ли такие обработки? Может быть гораздо важнее использовать «серый» (полубеленный) лен?

Другим решением этой проблемы может быть извлечение ценных органических БАВ из льна на ранних стадиях переработки [9—11] и введение их обратно в льняную текстильную продукцию уже на стадиях заключительной отделки текстильного материала. Проблеме выделения органических веществ из льна и продуктов его переработки посвящен следующий раздел работы.

Разработка технологии получения биологически активных веществ из льна с использованием CO_2 -экстракции

Обнаружение во льне в достаточно большом количестве ценных биологически активных веществ, таких как стеролы, сквалены, витамин Е и ненасыщенные жирные кислоты, послужило основанием для разработки метода их экстракции из льняного сырья [12—16]. При этом необходимо было решить две основные задачи: разработать такую технологию экстракции, которая позволила бы осуществлять процесс при максимально низкой температуре с целью сохранения

ценных свойств экстрагируемых соединений; использовать наиболее приемлемые с экологической точки зрения экстрагенты (даже в ущерб полноте экстракции).

Для решения указанных выше задач использовали экстракцию сжиженным диоксидом углерода. Применение CO_2 для извлечения ценных компонентов имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, в частности:

- возможность селективной экстракции целевых компонентов;
- комплексное использование сырья;
- получение минимальных количеств балластных веществ в экстрактах, что не требует дополнительной очистки последних;
- мягкие условия удаления растворителя, что позволяет сохранить лабильные и легколетучие компоненты.

Диоксид углерода как сжиженный газ безвреден для здоровья людей, обладает бактерицидными свойствами, определяющими его широкое применение в пищевой промышленности, поскольку с его помощью получают экологически чистую продукцию. Диоксид углерода имеет низкую стоимость, запасы его неограничены. Являясь отходом многих технологических производств, в том числе и сжигания топлива, он может быть получен непосредственно на месте потребления.

Под действием давления газообразный CO_2 легко сжижается. CO_2 не имеет вкуса и запаха, не горит и не поддерживает горение обычных горючих газов. Жидкий диоксид углерода — хороший избирательный растворитель большинства ароматических и терпеновых соединений; вместе с тем он не растворяет соли, сахара, аминокислоты. Некоторая сложность аппаратного оформления процесса экстракции сжиженным CO_2 отступает на второй план перед высоким качеством получаемых продуктов и другими технологическими преимуществами его использования (в том числе безвредность CO_2 , отсутствие загрязнения окружающей среды и пожарная безопасность процесса).

Производство экстрактов с использованием CO_2 -технологии включает стадии высушивания исходного растительного сырья, измельчения сухого растительного материала, извлечения эфирных масел и БАВ сжиженной углекислотой при давлении 6—7 МПа и последующее удаление CO_2 из мисцеллы (18—30 °С).

В настоящей работе экстракцию диоксидом углерода проводили путем непрерывной перколяции растворителя сквозь слой неподвижного сырья с последующим отводом мисцеллы и отгонкой растворителя. Время экстракции 3 ч. Выход экстракта составил: из соломы льна — 0,28%; из семян льна — 4,76%. Величина выхода экстракта из семян льна (4,76%) является обычной для CO_2 -технологии.

Низкий выход экстракта из льносолемы объясняется малым исходным содержанием низкомолекулярных органических веществ и трудностью переработки этого вида сырья. При экстракции льносолемы интерес представляет не столько выход экстракта, сколько его качественный состав. Как показали результаты анализа, органические компоненты льносолемы представляют собой ценные биологически активные вещества.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ
СО₂-экстрактов, выделенных из соломы льна
и льняного семени**

ХМС-анализ СО₂-экстрактов, выделенных из соломы льна. Подготовку проб образцов экстрактов льносоломы проводили следующим образом: растворенную в бензоле точную навеску пробы метилировали смесью метанол:2% соляная кислота в течение 1 ч при 100 °С, после чего образцы упаривали и растворяли в бензоле до концентрации 10 мг/мл. Все процедуры подготовки проб проводили в токе азота. Часть метилированных образцов отбирали и подвергали силилированию N,O-бис-(триметилсилил)ацетамидом при 70 °С в течение 40 мин. Хроматографирование проводили на хроматографе «Shimadzu GC-17A» с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP 5050. Объем вводимой пробы 0,5 мкл. Использовали капиллярную колонку с неполярной связанной жидкой фазой MDN-1, длина колонки — 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм. В качестве газа-носителя был использован гелий при скорости потока 25 мл/мин, делитель потока 1:20. Режим хроматографирования — 150 °С в течение 3 мин, затем 5 °С/мин до 250 °С и 250 °С в течение 5 мин. Температура: инжектора — 180 °С, детектора — 280 °С.

Для расшифровки полученных хромато-масс-спектров использовали компьютерную базу данных органических соединений NIST 107. Результаты опре-

деления органических соединений, содержащихся в СО₂-экстракте соломы льна, приведены в табл. 2.

Этот экстракт содержит в основном углеводороды [7,12% (масс.)] и карбоновые кислоты [89,02% (масс.)]. В экстракте обнаружен дибутилфталат (2,5%). Пока еще не ясны пути его попадания в экстракт. По-видимому, это следы либо «большой химии», либо продуктов превращения пестицидов, используемых при выращивании льна.

Содержание неидентифицированных соединений составляет 0,93%. Суммарное количество идентифицированных органических соединений, содержащихся в СО₂-экстракте соломы льна, составляет 99,57%, т.е. данный экстракт проанализирован практически полностью.

Углеводороды, присутствующие в экстракте в количестве 7,12% (масс.) распределились следующим образом:

- только 0,15% углеводородов с нормальной цепью, остальные имеют разветвленное строение;
- единственный углеводород — 10-метилоктадецен-1 (содержание в экстракте 0,26%) — непредельный, остальные углеводороды предельные;
- по числу атомов углерода все идентифицированные углеводороды распределились следующим образом (см. табл. 3).

Распределение углеводородов по числу присутствующих в них атомов углерода носит «бимодальный» характер — существует некоторый «провал» в области

Таблица 2

Результаты хромато-масс-спектрометрического определения органических соединений в СО₂-экстракте соломы льна.

Подготовка проб — метилирование

Название соединения	Молекулярная формула	Время удерживания, мин	Содержание, % (масс.)	Вероятность идентификации, %
2,2,3,4-Тетраметилпентан	C ₉ H ₂₀	3,98	0,16	89
2,2,4-Триметилгексан	C ₉ H ₂₀	4,75	0,24	92
2,2,4,6,6-Пентаметилгептан	C ₁₂ H ₂₆	4,86	0,26	91
3-Этил-2,7-диметилгектан	C ₁₂ H ₂₆	4,93	0,48	92
2,5-Диметил-2,5-гександиол	C ₈ H ₁₈ O ₂	5,13	0,25	84
5-Этил-2,2,3-триметилгептан	C ₁₂ H ₂₆	5,18	0,89	91
2-Метилдекан	C ₁₁ H ₂₄	5,46	0,52	90
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	5,46	0,15	89
2,3,7-Триметилгектан	C ₁₁ H ₂₄	6,76	0,18	88
2,2,6,6-Тетраметилгептан	C ₁₁ H ₂₄	6,8	0,21	86
3-Метил-5-пропилнонан	C ₁₃ H ₂₈	9,26	0,24	89
10-Метилоктадецен-1	C ₁₉ H ₃₈	9,41	0,26	65
Миристиновая кислота	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	13,91	0,38	91
Пальмитолеиновая кислота	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	15,91	0,22	88
Пальмитиновая кислота	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16,17	25,5	97
Дибутилфталат	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,3	2,5	96
14-Метил-пальмитиновая кислота	C ₁₇ H ₃₅ O ₂	16,92	0,25	80
Линолевая кислота	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	17,87	32,52	96
Олеиновая кислота	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	17,95	26	96
Стеариновая кислота	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18,21	3,1	95
9,12-Октадекадиен-1-ол	C ₁₈ H ₃₄ O	18,51	0,43	88
Этил-9-октадецеионат	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	18,59	0,25	84
Эйкозановая кислота	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	20,07	0,66	90
Углеводороды с числом атомов углерода > 20		20,85—23,79	3,53	—
Тетракозановая кислота	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	23,96	0,39	72

Таблица 3

Содержание углеводов в CO₂-экстракте соломы льна в зависимости от числа атомов углерода в молекуле

Число атомов углерода	Содержание, % (масс.)
9	0,4
11	1,06
12	1,63
13	0,24
19	0,26
> 20	3,53

C₁₄—C₁₈. В экстракте не обнаружено углеводов с таким числом атомов углерода.

В CO₂-экстракте соломы льна содержится 89,02% карбоновых кислот. Из всех кислот подавляющее число — с нормальной цепью, исключение составляет лишь 14-метилпальмитиновая кислота (0,25%). Содержание предельных и непредельных кислот приведено в табл. 4.

Содержание обнаруженных карбоновых кислот в порядке увеличения числа атомов углерода в них приведено в табл. 5. Распределение карбоновых кислот по числу присутствующих в них атомов углерода, в отличие от углеводов, носит характер, близкий к мономодальному, причем здесь мономодальный пик приходится именно на «провальную» область в бимодальной кривой распределения для углеводов.

ХМС-анализ CO₂-экстрактов, выделенных из семени льна. Подготовку проб образцов CO₂-экстрактов, выделенных из семени льна, проводили аналогичным

Таблица 4

Содержание предельных и непредельных карбоновых кислот в CO₂-экстракте соломы льна

Кислоты	Содержание в экстракте	
	% (масс.)	% (относит.)
Предельные	30,28	34,01
Непредельные кислоты, всего	58,74	65,99
в том числе:		
с одной С=C-связью	26,22	29,45
с двумя С=C-связями	32,52	36,54
Всего		100,0

Таблица 5

Содержание карбоновых кислот в CO₂-экстракте соломы льна в зависимости от числа атомов углерода в молекуле

Число атомов углерода	Содержание, % (масс.)
14	0,38
16	25,72
17	0,25
18	61,62
20	0,66
24	0,39

образом. Хромато-масс-спектрографию проб проводили в тех же условиях, что и для образцов соломы льна.

Результаты определения органических соединений, содержащихся в CO₂-экстракте семени льна, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты хромато-масс-спектрометрического определения органических соединений в CO₂-экстракте льняного семени.

Подготовка проб — метилирование

Название соединения	Молекулярная формула	Время удерживания, мин	Содержание, % (масс.)	Вероятность идентификации, %
1,1-Диметоксидекакан	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	12,24	0,04	76
Миристиновая кислота	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	13,92	0,12	91
Пентадекановая кислота	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	15,07	0,05	84
Пальмитолеиновая кислота	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	15,92	0,12	88
Пальмитиновая кислота	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16,2	11,9	90
Дибутилфталат	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,31	0,06	89
Циклопентанмонодекановая кислота	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16,95	0,05	80
Гексадека-4,6-диен	C ₁₆ H ₃₀	17,13	0,04	80
Циклопентантридекановая кислота	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	17,22	0,13	76
Олеиновая кислота	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18,07	13,6	94
Линолевая кислота	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18,07	15,45	94
Линоленовая кислота	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18,07	41,8	94
Стеариновая кислота	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18,26	7,32	88
1,1-Диметокси-9-октадецен	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	19,19	0,1	72
11,14,17-Эйкозотриеновая кислота	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	19,52	0,17	81
11,14-Эйкозодиеновая кислота	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	19,6	0,41	79
11-Эйкозеновая кислота	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	19,84	0,35	80
Эйкозановая кислота	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	20,09	0,29	92
2,3-Дигидроксипропиловый эфир 9,12,15-октадекатриеновой кислоты	C ₂₁ H ₃₅ O ₄	23,26	0,6	85
Тетракозановая кислота	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	23,96	0,07	68

Как видно из приведенных в табл. 6 данных органические компоненты CO_2 -экстракта семени льна представлены в основном карбоновыми кислотами. Суммарное содержание карбоновых кислот в экстракте составляет 91,84%. В отличие от CO_2 -экстракта соломы льна, экстракт льняного семени практически не содержит углеводов (обнаружен только один углеводород гексадека-4,6-диен в весьма незначительном количестве — 0,04%). По сравнению с CO_2 -экстрактом соломы льна в CO_2 -экстракте льняного семени значительно снижено содержание дибutilфталата (0,06% против 2,5%). Такое понижение содержания дибutilфталата в льняном семени связано, по видимому, с поступлением дибutilфталата в растение в основном с почвенной влагой и фиксацией его в транспирационных процессах растительным материалом.

Помимо карбоновых кислот, указанного углевода и дибutilфталата суммарное количество других идентифицированных органических соединений CO_2 -экстракта льняного семени составляет 0,74%. Суммарное количество идентифицированных органических соединений в CO_2 -экстракте семени льна составляет 92,68%, что меньше, чем для CO_2 -экстракта соломы льна.

Содержание в CO_2 -экстракте семени льна предельных и непредельных карбоновых кислот приведено в табл. 7.

Таблица 7

Содержание предельных и непредельных карбоновых кислот в CO_2 -экстракте семени льна

Кислоты	Содержание в экстракте	
	% (масс.)	% (относит.)
Предельные	19,93	21,7
Непредельные, всего	71,91	78,3)
в том числе		
с одной С=C-связью	14,17	15,4
с двумя С=C-связями	15,90	17,3
с тремя С=C-связями	41,84	45,6
Всего		100,0

Также, как и для CO_2 -экстракта соломы льна, распределение карбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле имеет мономодальный характер.

Выше было показано, что CO_2 -экстракты соломы льна и льняного семени содержат большое число карбоновых кислот, как насыщенных, так и ненасыщенных. В связи с этим представляло определенный интерес более подробно изучить состав экстрагируемых кислот, основное внимание обращая на карбоновые кислоты с положением двойной связи между $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}$ углеродными атомами, считая с конца углеродной части цепи. Эти кислоты получили название «Омега-3» (ω -3). Они обладают целым комплексом полезных для человека свойств:

— действуют как гормоноподобный препарат, способствующий осуществлению важных биологических функций в организме человека;

— являются незаменимыми в рационе питания человека и поступают в его организм исключительно извне;

— необходимы для построения и структурирования клеточных мембран;

— служат в качестве соединений-предшественников для построения в клетках эйкозаноидов, которые представляют собой группу метаболически активных соединений, включающую простагландины, лейкотриены, тромбоксаны и их производные;

— способствуют сохранению непроницаемости кожи и помогают разложению и выведению из организма холестерина;

— действуют совместно с фосфолипидами плазмы и могут влиять на процесс перераспределения незаменимых жирных кислот из плазмы и липидов эритроцитов в другие внутренние органы;

— необходимы для роста и развития сетчатки глаза и мозгового вещества у детей;

— обладают антитромботической активностью;

— способствуют развитию плода в период беременности.

В настоящее время полиненасыщенные жирные кислоты ω -3 получают в основном из гидробионтов. За рубежом выпускаются медицинские препараты, содержащие ω -3 полиненасыщенные кислоты, например:

1) препарат «ОМЕГА-3» (Египет, фирма «Sedico») на основе рыбьего жира, получаемый по специальной технологии и содержащий не менее 30% кислот ω -3;

2) препарат «ЕРАМАХ» (Германия, фирма «Merck») в капсулах, содержащий в каждой капсуле по 300 мг ω -3 кислот, полученных из рыбьего жира;

3) препарат «ОМЕГА-3» (США, фирма «Healthyway production») — концентрат рыбьего жира, содержащий не менее 30% ω -3 кислот.

Следует отметить, что рыбий жир как источник получения ω -3 кислот в последнее время становится весьма небезопасным из-за глобального распространения в биосфере таких суперэкоотоксикантов как диоксины и фиксации их в жировых тканях живых организмов. В связи с этим весьма актуальной стала задача замены существующего основного сырьевого источника получения ω -3 кислот растительным источником, прежде всего — льняным семенем. Именно поэтому представляло определенный интерес сравнить содержание ω -3 полиненасыщенных жирных кислот в CO_2 -экстракте льняного семени и в перечисленных выше трех препаратах на основе рыбьего жира. Наряду с CO_2 -экстрактом проанализирован также и хлороформенный экстракт жирных кислот льняного семени. Полученные результаты сравнивали с CO_2 -экстрактом соломы льна (см. табл. 8).

Из приведенных в табл. 8 данных следует, что растительное (лен) и животное (рыбий жир) сырье значительно отличаются по составу жирных кислот, а именно: для растительного сырья более характерны кислоты с числом углеродных атомов 16 и 18, для животного сырья — 16, 18, 20. При этом в животном сырье присутствуют редкие ω -3 жирные кислоты — эйкозопентаеновая (20:5 ω -3) и додекогексаеновая (22:6 ω -3).

Что касается общего содержания полиненасыщенных жирных кислот, то экстракты льняного семени, как углекислотный, так и хлороформенный, содержат более 70% ненасыщенных кислот, в том числе, более 45% α -линоленовой кислоты (18:3 ω -3). По общему содержанию ненасыщенных ω -3 жирных кислот экс-

Таблица 8

Результаты определения ненасыщенных жирных кислот методом ХМС в образцах экстрактов льна и в препаратах на основе рыбьего жира

I — CO₂-экстракт соломы льна; II — CO₂-экстракт семян льна; III — CHCl₃-экстракт семян льна; IV — «Омега-3», фирма Sedico; V — «EPA MAX», фирма Merck, VI — «Омега-3», фирма Healthyway Production.

$n_C : n_{C=C}^*$	Положение двойной связи		Содержание жирных кислот в образцах, %масс					
	у атомов	концевая	I	II	III	IV	V	VI
6:0	—	—	—	—	—	1	—	—
10:0	—	—	—	—	—	0,7	0,7	—
14:0	—	—	0,5	0,3	0,2	10,6	0,3	10,3
15:0	—	—	—	—	—	—	—	0,6
16:3	9,12,15	ω 1	—	—	—	1,9	0,2	1,9
16:1	9	—	0,3	—	0,2	12,6	0,8	13,5
16:1	7	—	—	—	—	—	—	0,3
16:0	—	—	28	14	13	19,6	1	20,5
18:3	9,12,15	ω 3	3	46	46	3,3	7,3	3,9
18:2	9,12	ω 6	34	17	17	1,1	3,2	1
18:1	9	ω 9	30	15	15	15,3	6,3	13,8
18:0	—	—	3	6	7	3,2	0,4	3,7
20:5	5,8,11,14,17	ω 3	—	—	—	19,1	59	19,1
20:3	11,14,17	ω 3	—	0,3	0,2	0,9	8,2	—
20:3	9,12,15	ω 5	—	—	—	—	0,4	0,9
20:3	8,11,14	ω 6	—	0,2	—	—	—	—
20:2	11,14	ω 6	—	0,4	0,4	—	—	—
20:1	11	ω 9	—	0,2	0,4	1,5	0,6	1,2
20:0	—	—	0,8	0,5	0,4	—	—	0,5
22:6	4,7,10,13,16,19	ω 3	—	—	—	8,4	10,2	8,6
22:1	13	ω 9	—	—	—	1	—	—
22:0	—	—	0,7	—	—	—	—	—
24:0	—	—	0,4	0,1	0,2	—	—	—
Всего ω-3 жирных кислот, %			3	46,3	46,2	31,7	84,7	31,6

* Соотношение числа атомов углерода (n_C) и числа двойных связей ($n_{C=C}$) в молекуле жирной кислоты.

тракты из семян льна не уступают двум из трех препаратов животного происхождения и могут быть вполне приемлемым сырьевым источником для получения фармакопейных препаратов, содержащих ω-3 полиненасыщенные жирные кислоты.

Следует отметить, что приведенные результаты отнюдь не раскрывают всю полноту картины, а лишь показывают направление дальнейших исследований. Необходимо провести работу по анализу жирнокислотного состава льняного семени в зависимости, по крайней мере, от двух важных факторов: сорта льна и района его произрастания.

Результаты исследований по анализу CO₂-экстрактов, выделенных из семени льна, показывают несомненную перспективность их использования для получения фармакопейных и косметических препаратов и высокоэффективных пищевых добавок.

Перспективность предлагаемого подхода базируется также на том, что предлагаемая технология с экологической точки зрения наиболее безопасна (экстракция жидким CO₂). Кроме того, льняное семя достаточно хорошо сохраняется (размол его происходит

непосредственно перед экстракцией) и, в отличие от льняного масла и рыбьего жира, оно не прогоркает и не требует специальных мер при хранении. Использование растительного сырья при получении ω-3 ненасыщенных кислот существенно снижает вероятность попадания в фармакопейную продукцию токсикантов (например, диоксинов).

Учитывая биологическую ценность CO₂-экстрактов из соломы льна и льняного семени были разработаны рецептуры составов на их основе и рекомендации по их использованию в качестве косметических препаратов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла конопли

Исследование проводили на газожидкостном хроматографе «SHIMADSU GC-17A» с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP 5050. Колонка капиллярная длиной 30 м, диаметр 0,25 мм. Жидкая фаза — связанный метилсиликон MDN-1. Режим хроматографирования — 80 °C 1 мин, 5 °C/мин до 250 °C и 250 °C в течение 5 мин. Газ-носитель — гелий. Использовали растворы эфирного масла коноп-

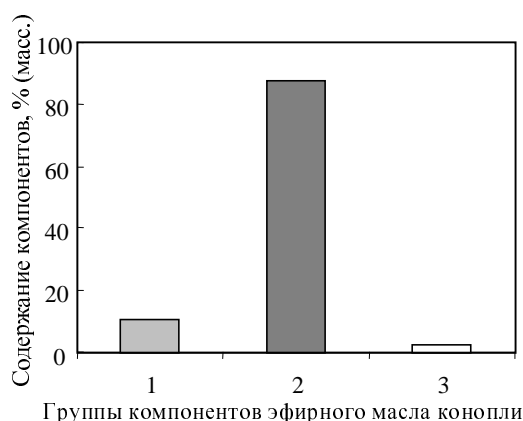
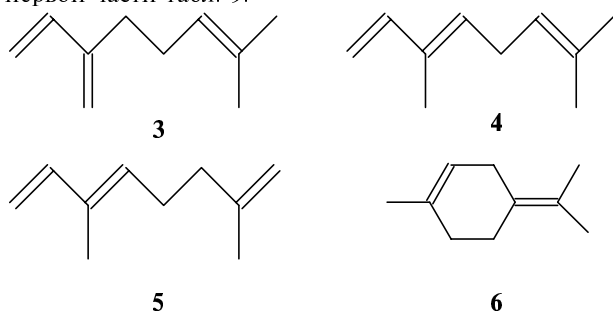


Рис. 3. Содержание трех групп компонентов эфирного масла конопли, в % (масс.)

ли* в бензоле в концентрациях 2 и 20 мг/мл, объем вводимой пробы — 0,5 мкл.

Идентификацию индивидуальных компонентов проводили с помощью компьютерной базы данных GCMS/NIST 107. Массовая доля неидентифицированных компонентов составила 5,57%. Хроматографический профиль компонентов эфирного масла конопли четко разделяется по временам удерживания на три группы: 1) 3—6 мин; 2) 10—14 мин; 3) 18—23 мин. Массовые доли трех групп в эфирном масле конопли приведены на рис. 3.

Первая группа компонентов, состоящая из циклических и ациклических монотерпеноидов, представлена следующими соединениями: α-пинен **1**, β-пинен **2**, β-мирцен (7-метил-3-метил-1,6-октадиен) **3**, β-оцимен (3,7-диметил-1,3,6-октатриен) **4**, α-оцимен (3,7-диметил-1,3,7-октатриен) **5** и терпинолен (1-метил-4-изопропилиден-циклогексен-1) **6**. Данные ХМС анализа по первой группе компонентов приведены в первой части табл. 9.



В количественном отношении в этой группе преобладают α- и β-пинены (**1**, **2**) и β-мирцен (**3**) (см. рис. 4).

Вторая группа компонентов эфирного масла конопли содержит 21 соединение, из которых удалось определить строение 12 соединений. Общее содержание 9-ти неидентифицированных соединений в эфирном масле конопли составляет 5,57%. В число 12 идентифицированных соединений входят (в порядке увеличения времени удерживания ХМС-анализа): карьо-

Определение химического состава эфирного масла конопли методом ХМС анализа

№ соединения	Время удерживания, мин	Содержание, %
Первая группа		
1	3,7	4,26
2	4,1	1,71
3	4,2	1,63
4	4,7	0,94
5	4,9	0,93
6		0,94
Вторая группа		
7	10,5	42,11
8	10,6	4,47
9	10,8	5,87
10	10,9	12,07
11	11,3	2,86
12	11,5	2,51
13	11,6	0,90
14	11,7	1,21
15	12,0	2,79
16	12,1	2,78
17	12,5	3,31
18	12,8	0,94
Третья группа		
19	18,4	0,62
20	21,1	0,65
21	22,3	0,94

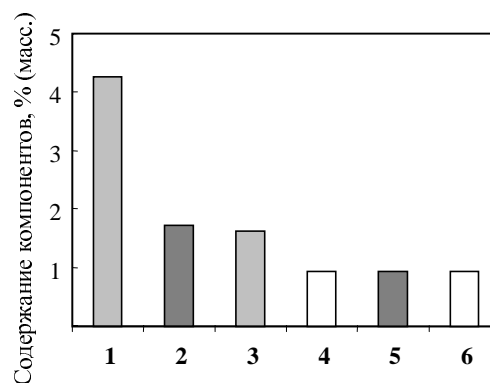
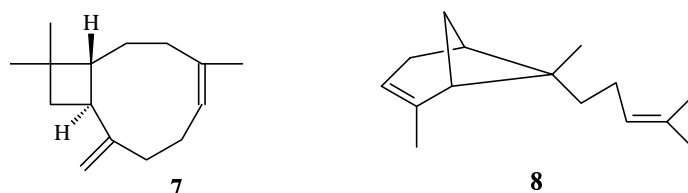
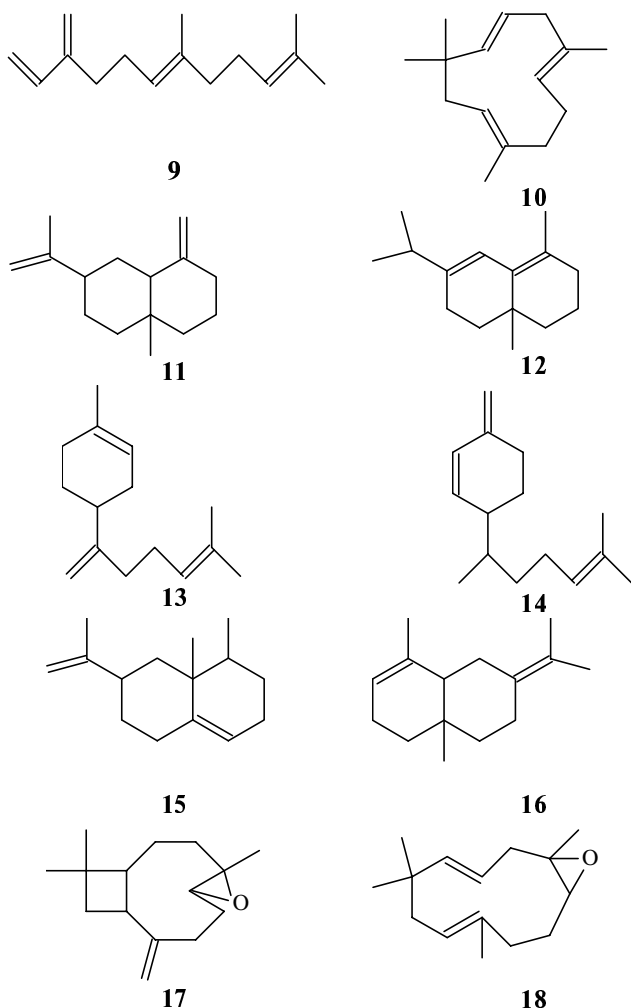


Рис. 4. Количественные соотношения между компонентами 1-й группы в эфирном масле конопли

филлен **7**, 2-норпинен **8**, 7,11-диметил-3-метил-1,6,10-додекатриен **9**, α-карьофиллен **10**, декагидро-4а-метил-1-метил-7-изопропенилнафталин **11**, 2,3,4,4а,5,6-гексагидро-1,4а-диметил-7-изопропилнафталин **12**, 1-метил-4-(5-метил-1-метил-4-гексенил)-1-циклогексен **13**, 10-(3-метил-2-бутенил)-β-фелландрен **14**, 1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидро-1,8а-диметил-7-изопропенилнафталин **15**, 1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидро-4а,8-диметил-2-изопропилиденнафталин **16**, карьофилленоксид **17**, 1,5,5,8-тетраметил-12-оксабицикло[9.1.0]додека-3,7-диен **18**.



* Образцы предоставлены Институтом натуральных волокон, Познань, Польша.



Как видно из приведенных выше структурных формул, соединения 2-ой группы представлены в основном сесквитерпеноидными углеводородами ряда кариофиллена и эвдесмана. В этой группе наблюдается наибольшее содержание производных кариофиллена (7, 10, 17), а также соединений 8 и 9 (см. рис. 5). Наличие окисленных структур (оксиранов) 17 и 18, по-видимому, связано с окислительными условиями накопления органических соединений конопли в вегетационный период.

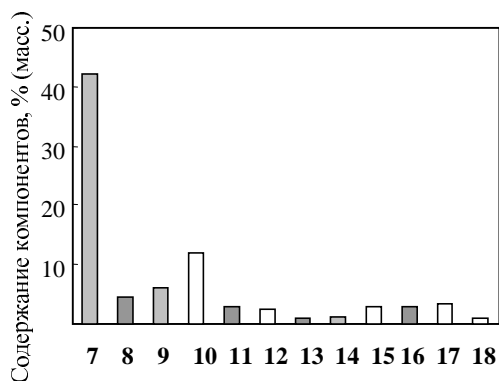
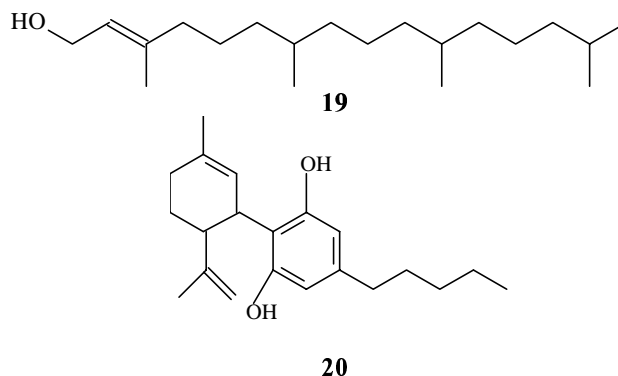


Рис. 5. Количественные соотношения между компонентами 2-й группы в эфирном масле конопли

В третьей группе 3 компонента: фитол 19, каннабидиол [(-)-(E)-2-(*n*-мента-1,8-диен-3-ил)-5-пентил-резорцин] 20 и диизооктилфталат 21. Эти вещества содержатся в эфирном масле конопли в незначительных количествах.



Обобщенные результаты исследования состава эфирного масла конопли приведены в табл. 9.

Данные приведенного анализа показывают, что эфирное масло конопли содержит достаточно большое количество терпеновых углеводородов, обычно присутствующих в растениях. Эти соединения выполняют важные физиологические и биоценологические функции. Известно, например, что эмиссия терпеновых углеводородов выступает в качестве важнейшего фактора жизнедеятельности растений, ограничивая проникновение болезнетворных микроорганизмов в поврежденные ткани. Большинство терпенов и их производных обладают мощным фунгицидным и бактерицидным/бактериостатическим действием. Именно эти полезные свойства терпеновых углеводородов, в том числе и присутствующих в эфирном масле конопли, могут служить аргументацией в пользу выделения ценных органических компонентов и последующее их использование, например в парфюмерных и косметических составах [17–21].

Хромато-масс-спектрометрический анализ экстракта конопли

Экстракт конопли получали следующим образом. Верхние части высушенного стебля конопли* экстрагировали смесью хлороформ—этилхлорид в объемном соотношении 1:1. Смесь добавляли из расчета 10 мл на 1 г массы измельченного высушенного стебля конопли. Экстракцию проводили в течение 72 ч. Полученный экстракт фильтровали, упаривали досуха в токе инертного газа. Выход сухого экстракта составил 4%. Полученный таким образом сухой экстракт растворяли в бензоле и анализировали его ХМС методом.

Наряду с бензольным экстрактом были также исследованы метанольные и силилированные экстракты. Параллельный анализ всех трех экстрактов позволил более глубоко и детально изучить состав органической части конопли. Метанольные и силилированные экстракты готовили следующим образом.

Метанольный экстракт. К 100 мг экстракта в бензоле добавляли 200 мкл кислого метанола (метанол : HCl =

* Образцы высушенной верхней части стебля конопли предоставлены Институтом натуральных волокон, Познань, Польша.

96:4), смесь выдерживали при 90 °С в течение 1 ч, после чего упаривали досуха в токе инертного газа, остаток растворяли в бензоле до концентрации 5 мг/мл.

Силилированный экстракт. К 100 мг экстракта в бензоле добавляли 200 мкл N,O-бис-(триметилсил)ацетамида, смесь выдерживали при 70 °С в течение 45 мин, после чего упаривали досуха в токе инертного газа, остаток растворяли в бензоле до концентрации 5 мг/мл.

Исследования методом ХМСА проводили на хроматографе SHIMADSU GC-17A с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP 5050. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Использовали капиллярную колонку с неполярной связанной жидкой фазой MDN-1, длина колонки — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий при скорости потока 25 мл/мин, делитель потока 1:27. Температурный режим хроматографирования — 100 °С в течение 2 мин, затем 7 °С/мин до 130 °С, 10 °С/мин до 200 °С, 15 °С/мин до 250 °С и 250 °С в течение 25 мин. Температура инжектора 250 °С, детектора — 280 °С.

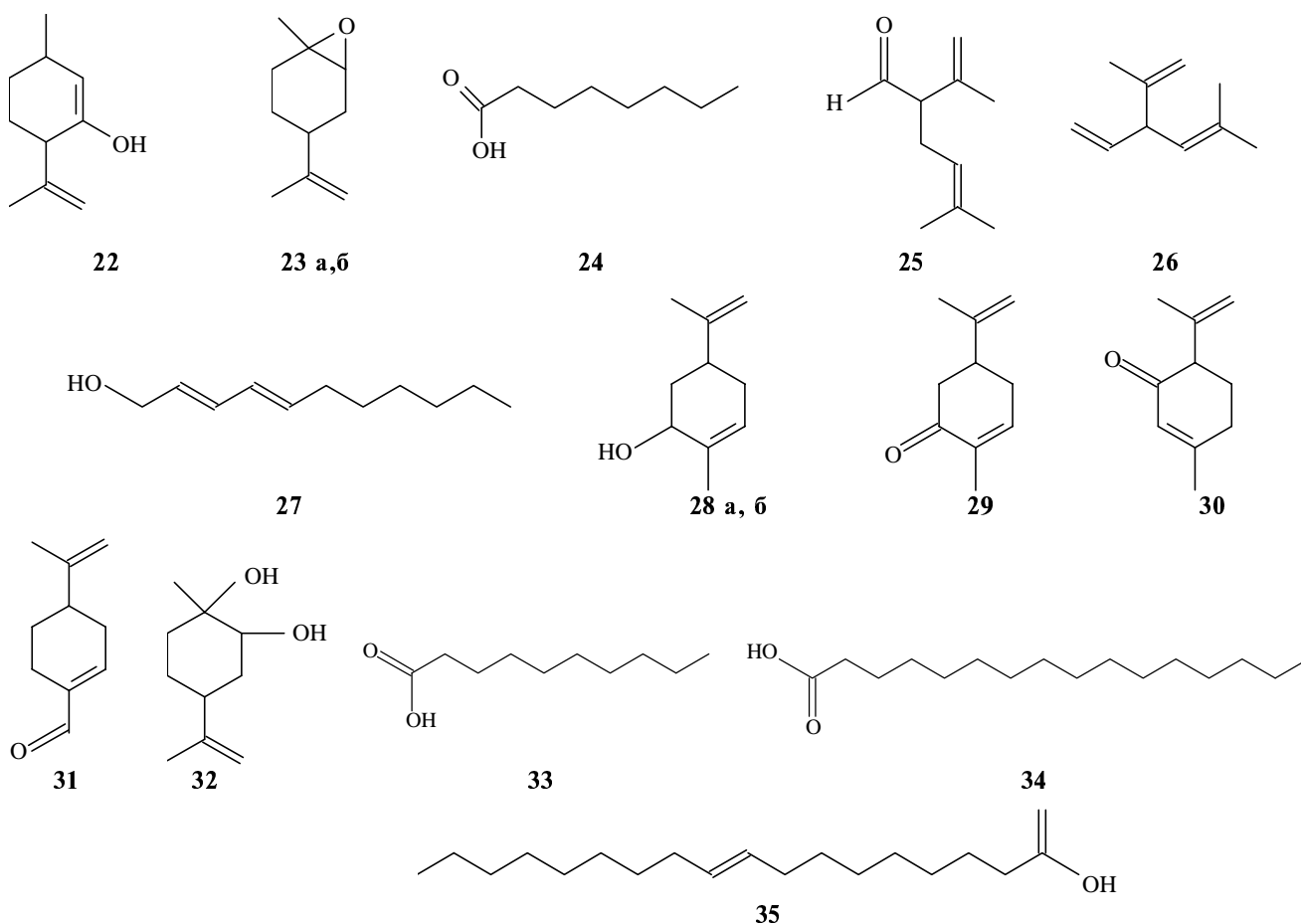
На хроматограмме бензольного экстракта конопли присутствует 35 компонентов. Однако, идентифицировать с использованием компьютерной базы данных GCMS/NIST удалось лишь 18 соединений (см. табл. 10).

Среди обнаруженных соединений были идентифицированы: *транс*-*n*-мента-2,8-диен-3-ол **22**, два изомера лимонен-оксида (*цис*- и *транс*-1,2-эпокси-*n*-мент-8-ен) **23 а,б**, октановая кислота **24**, 2-изопропе-

Определение химического состава бензольного экстракта конопли методом ХМС анализа

№ соединения	Время удерживания, мин	Содержание, %
22	5,303	3,38
23а	5,500	10,92
23б	5,563	5,10
24	5,906	0,53
25	6,192	1,16
26	6,533	1,38
27	6,573	2,64
28а	6,836	5,18
28б	7,033	1,87
29	7,158	6,43
30	7,579	0,87
31	7,688	0,68
32	8,708	1,50
33	9,254	0,51
7	10,484	1,37
34	17,477	3,25
35	19,197	2,83
20	21,617	21,91

нил-5-метилгекс-4-еналь **25**, сантолинатриен **26**, ундека-2,4-диен-1-ол **27**, *транс*- и *цис*-2-метил-5-изопропенил-2-циклогексен-1-ол **28 а,б**, 2-метил-5-изопропенил-2-циклогексен-1-он **29**, 3-метил-6-изопропенил-2-циклогексен-1-он **30**, 4-изопропенил-1-цикло-



гексен-1-карбоксальдегид **31**, 1-метил-4-изопропенил-циклогексан-1,2-диол **32**, *n*-декановая кислота **33**, карифиллен **7**, пальмитиновая кислота **34**, 9-октадеценная кислота **35**, каннабидиол **20**.

Сравнительный анализ хроматограмм бензольного, метанольного и силилированного экстрактов показал их практически полную идентичность. Оказалось, что при проведении метилирования и силилирования бензольного экстракта спектр идентифицируемых соединений несколько изменяется («сдвигается») за счет появления в спектре производных анализируемых соединений, а именно, метиловых эфиров карбоновых кислот и триметилсилильных производных. Полученные результаты, по-видимому, свидетельствуют о достаточной достоверности анализа бензольного экстракта, использование которого значительно упрощает подготовку проб образцов.

Таким образом, результаты ХМС-анализа бензольного экстракта конопли показывают, что основным компонентом экстракта (более 20%) является каннабидиол **20**. В экстракте также определены производные 2-циклогексена (более 17%), производные лимонена (более 19%), жирные кислоты (около 7%), карифиллен (1,4%) и другие органические соединения в меньших количествах.

Заключение

Лен и конопля представляют собой ценное растительное сырье, которое может быть использовано в различных отраслях промышленности, но в первую очередь для получения высококачественной целлюлозы. Известно использование продуктов переработки льна и конопли в косметической отрасли Франции, Польши и США для производства омолаживающих, противовоспалительных и регенерирующих средств. Наблюдается рост объемов выпуска препаратов, содержащих ингредиенты на основе продуктов переработки лубяных культур. Биоактивные вещества льна и конопли представлены также в ряде средств интенсивной косметологии. В России производство биоактивных веществ на основе продуктов переработки льна и конопли практически отсутствует. В этой связи актуальна и целесообразна разработка методов получения биоактивных экстрактов лубяных культур. В их составе содержатся фосфолипиды, полиненасыщенные жирные кислоты, терпеновые соединения, в том числе фитостеролы, а также витамины и микроэлементы. Продукты переработки льна могут применяться в следующих основных областях промышленности: в пищевой — при получении пищевых добавок, в фармацевтической — в качестве полупродукта при производстве лечебных форм и материалов, в косметической промышленности в качестве уникального биоактивного вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ—Президента РФ «Ведущие научные школы РФ» (НШ-1791.2003.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Артемов А.В., Гинзбург Л.Н., Осипов Б.П. и др. В сб.: Высокоэффективные технологии производства и переработки льна. М.: ЦНИИЛКА, 2002, с. 103—106.
2. Живетин В.В., Ольшанская О.М., Артемов А.В. Экология и промышленность России, 2002, март, с. 42.
3. Артемов А.В. В сб.: Гуманитарный взгляд на проблему экологии и среду обитания. Иваново: ИГУ, 2002, с. 10—20.
4. Ольшанская О.М., Грищенко В.А., Артемов А.В. Экология и промышленность России, 2002, май, с. 35—38.
5. Ольшанская О.М., Грищенко В.А., Артемов А.В. Органические вещества в льне и льняной продукции. Легпромбизнес-Газета, 2001, сентябрь, № 9(82), с. 11.
6. Живетин В.В., Ольшанская О.М., Артемов А.В. Директор, 2002, № 7, с. 17—19; 2002, № 8, с. 23—24.
7. Артемов А.В. Fashion Business, 2002, октябрь, с. 76—78.
8. Живетин В.В., Ольшанская О.М., Артемов А.В. Тр. 1-го Межд. конгр. «Биотехнология — состояние и перспективы развития». М.: ЗАО ПИК «Максима», 2002, с. 155—156.
9. Ольшанская О., Артемов А. Текстиль, 2002, ноябрь, № 2, с. 25—26.
10. Ольшанская О.М., Живетин В.В., Артемов А.В. Сб. докл. Межд. научн. конф. «Роль предметов личного потребления в формировании среды жизнедеятельности человека». М.: МГУДТ, 2002, с. 85—87.
11. Ружицкий А.О., Попов С.А., Артемов А.В. Тр. Межд. научно-практ. конф. «Инновационная привлекательность льняного комплекса России». М.: ЦНИИЛКА, 2003, с. 176—179.
12. Живетин В.В., Артемов А.В., Ольшанская О.М., Кочаров С.А. Тр. Межд. научно-практ. конф. «Инновационная привлекательность льняного комплекса России». М.: ЦНИИЛКА, 2003, с. 146—153.
13. Zhiwetin V.V., Olshanskaia O.M., Artemov A.V. Abstr. 27-th Int. Exhibition Congr. on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt am Main, 2003, p. 106.
14. Артемов А.В., Живетин В.В., Ольшанская О.М., Фролов С.В. Тез. докл. Межд. форума «Аналитика и аналитики», 2003, Воронеж, т. 2, с. 554.
15. Артемов А.В., Живетин В.В., Ольшанская О.М. Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003, т. 4, с. 197.
16. Артемов А.В., Ружицкий А.О. Мат. Межд. научно-практ. конф. «Пути повышения конкурентоспособности продукции из льна». М.: ЦНИИЛКА, 2004, с. 177—184.
17. Артемов А.В., Ружицкий А.О. Мат. Межд. научно-практ. конф. «Пути повышения конкурентоспособности продукции из льна». М.: ЦНИИЛКА, 2004, с. 184—188.
18. Артемов А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. 47, № 5, с. 68—75.
19. Зеленин К.Н. Соросовский образовательный журнал, 1998, № 4, с. 39—44.
20. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 639.
21. Kozłowska J., Biskupski M. Proc. of the Hemp, Flax and other Bast Fibrous Plants-Production, Technology and Ecology Symposium, Poznan, Poland, 24—25 Sept., 1998, p. 136—137.