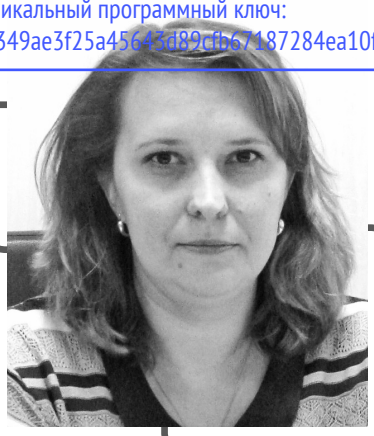
Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Махаева Наталья Юрьевна
Должность: Проректор по учебной и воспитательной работе, молодёжной политике ФГБОУ ВО "Ярославский ГАУ"
Дата подписания: 02.02.2024 11:01:58
Уникальный программный ключ:
fa349ae3f25a45643d89cfb67187284ea10f48e8

DOI 10.35694/YARCX.2019.46.2.013

АНАЛИЗ СОСТАВА ЛИПОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В СОКЕ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО ДО И ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ



А.Ф. Триандафилов
к.т.н., заведующий отделом механизации сельского хозяйства
Институт сельского хозяйства Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
г. Сыктывкар
Б.А. Чернов
к.с.-х.н., доцент
г. Ярославль
Е.В. Шешунова (фото)
к.т.н., доцент, заведующая кафедрой механизации
сельскохозяйственного производства
ФГБОУ ВО Ярославская ГСХА, г. Ярославль

Электроразрядная кавитационная обработка, сок борщевика, фуранокумарины, хроматография газо-жидкостная, хромато-масс-спектрометрия, жидкостная экстракция, ангелицин, метаксален, изопимпинелин, робустовая кислота

Electric discharge cavitation treatment, sap of cow parsnip, furanocoumarins, gas-liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry, liquid extraction, angelicin, metaxylene, isopimpinel, robust acid

Борщевик Сосновского во многих регионах России является одним из наиболее распространённых инвазивных видов растений. В надземных органах растения в процессе вегетации накапливаются фуранокумарины (ФК), обладающие фотосенсибилизирующими свойствами по отношению к теплокровным животным и человеку. В состав ядовитых фуранокумаринов входят такие кумарины, как бергаптен, ксантотоксин и изопимпинеллин.

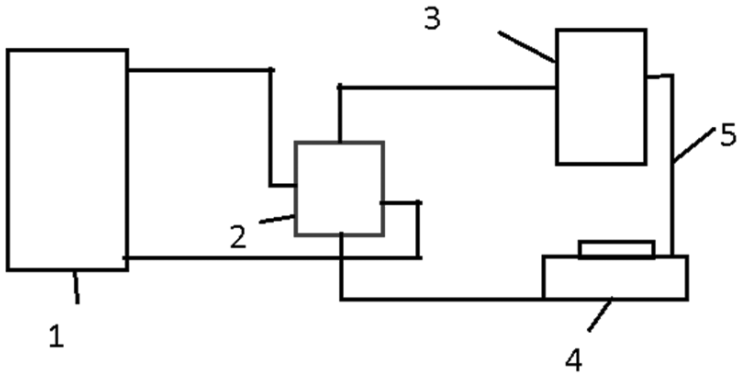
Целью настоящей работы было выяснение возможности селективной деструкции фуранокумаринов в соке растения электрохимическим методом и определение компонентного состава полярных экстрактивных веществ растения как до воздействия на сок импульсным электрическим током, так и после электрокавитационной обработки сока.

Материал и методика исследований

Растительное сырье – вся надземная часть борщевика – была заготовлена в Республике Коми. Сок растения был получен отжимом измельчённой массы борщевика с помощью гидропресса.

Электроразрядную кавитационную обработку сока растений осуществляли на экспериментальной базе НИИСХ Республики Коми с помощью электрогидравлической установки (ЭГ-эффект) для поточной обработки водных суспензий при рабочем напряжении постоянного тока 50 кВ, частотой следования импульсов 10 разрядов/сек и мощностью импульсов 125 Дж. Принцип работы устройства: по трубопроводу 5 суспензия обрабатываемого вещества с помощью насоса 4 подаётся в разрядную камеру 2, после чего накапливается в ёмкости 3 (рис. 1).

Анализ компонентного состава образцов сока борщевика выполнен на газохроматографическом оборудовании центра коллек-



1 – генератор импульсов электрического тока (ГИТ); 2 – разрядная камера;
3 – ёмкость; 4 – насос; 5 – трубопровод.

Рисунок 1 – Схема устройства для электроразрядной кавитационной обработки сока растений

тивного пользования «Хроматография» и лаборатории химического анализа отдела Ботанический сад Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Для аналитических исследований были использованы три образца сока борщевика: 1 – контрольный без обработки; 2 – опытный и 3 – опытный после 10 месяцев хранения в холодильной камере при температуре 5°С. В первом случае – это сок растения без обработки («К»), а во втором («О») и третьем («О2») случаях – сок растения, подвергнутый электроразрядной кавитационной обработке. Аликвоты образцов объёмом 230 см^3 переносили в конические делительные воронки и экстрагировали дважды 50 см^3 хлороформа, экстракты объединяли. Полученный экстракт концентрировали до смолистого остатка на ротационном испарителе ИР-1М в вакууме водоструйного насоса при температуре водяной бани 40°С. Для удаления из концентрата неполярных липидов к колбе со смолистым осадком дважды приливали 10 см^3 гексана, нагревали на водяной бане до 50°С, и жёлто-коричневый экстракт липидов растения декантировали с плёнки полярных липидов растения. Учитывая малую растворимость ФК в гексане, в данной работе состав неполярных липидов исследовался только для образца «О2».

К остатку полярных липидов (23,0 мг) последовательно вносили 400 мкл силилирующей смеси, состоящей из пиридина, триметилхлорсилана (ТМХС) и N, О-бис-(триметилисилил)-трифторацетамида (БСТФА) в объёмном отношении 2:1:1. С целью ускорения синтеза триметилсилильных производных колбу с полученной суспензией выдерживали 5 минут в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150ТН. При этом получили гомогенный раствор триметилсилильных дериватов липидов растения, окрашенный в жёлто-коричневый цвет.

Аналогичным образом получали суммарную фракцию полярных липидов растения из образцов «О» и «О2» сока борщевика, подвергнутого электрокавитационной обработке.

Кроме того, из образца «О», после экстракции липидов, отбирали аликвоту объёмом 5 см^3 в сердцевидную колбу и с применением ротационного испарителя концентрировали до сухого остатка в вакууме. Полученный остаток весом 79,3 мг силилировали добавлением 1 см^3 силилирующей смеси в течение 1 часа. Образец «О2» весом 14,2 мг силилировали аналогичным образом. Гексановую фракцию липидов образца «О2» в количестве 1,273 мг растворяли в 1 см^3 пентана и анализировали без дополнительной дериватизации.

Компонентный состав полярной фракции липидов из образцов «К» и «О» определяли на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением «Хроматэк Аналитик 2,5». Разделение компонентов проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS (30 м х 0,25 мм х х 0,25 мкм) с полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазой (5% фенильных групп). Условия газохроматографического разделения: температура детектора 285°С, температура испарителя 280°С, программирование температуры термостата колонок 130°С – 3°С/мин – 200°С – 10°С/мин – 280°С, газ-носитель – гелий (99,99%), скорость потока через колонку – 0,6 см^3/мин, деление потока 1:65. Расход вспомогательных газов: водород 30 см^3/мин, воздух 300 см^3/мин.

Идентификацию компонентов анализируемых смесей проводили на хромато-масс-спектрометре «TRACE DSQ» в режиме полного ионного тока (электронный удар: 70 эВ, сканирование 50–650 Да). Условия хроматографического

разделения компонентов были идентичны указанным выше. Интерпретацию масс-спектров ТМС-производных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (version 1.4 SR1), библиотека масс-спектров NIST 05 (version 2.0, 220 тысяч соединений). Идентификация считается достоверной, если коэффициент совпадения масс-спектра соединения с библиотечным масс-спектром составляет не менее 85%. В отдельных случаях, при низкой концентрации компонента и высокой интенсивности фоновых ионов, допускается степень совпадения 75–80%, если в масс-спектре соединения присутствуют все характерные для него фрагментарные ионы.

Результаты исследований

Согласно полученным нами данным, содержание липидов, экстрагируемых хлороформом, в соке борщевика, подвергнутого электроразрядной кавитационной обработке, снижается на 30–50%. Так, в образце «К» концентрация указанной фракции липидов составляет 0,145 мг/см^3, в образце «О» – 0,100 мг/см^3, а в образце «О2» – 0,071 мг/см^3. Кроме того, изменяется внешний вид и органолептические свойства липидной фракции. Концентрат липидов (образец «К»), имеющий типичный «борщевичный» аромат свежих листьев растения, тёмно-коричневый цвет, и маслообразное состояние переходит в смолистую плёнку на стенках отгонной колбы лимонно-жёлтой окраски и обладает фруктовым ароматом (образец «О»).

Выделяющиеся при электроразрядной кавитационной обработке сока борщевика фуранокумарины в воздух рабочего помещения вызывают ожоги открытых частей тела человека. Поэтому работающий персонал необходимо обеспечивать средствами индивидуальной защиты от ожогов кожных покровов тела и глаз: противогазовыми респираторами марки РПГ-67 с фильтрующими патронами А; защитными очками; комбинезоном; резиновыми сапогами; резиновыми перчатками; резиновым шлемом для головы.

Во фракции полярных липидов образца «К» обнаружено 28 основных компонентов и идентифицирована структура 11 соединений (табл. 1).

Таким образом, в полярной фракции липидов из сока борщевика до электрокавитационной обработки нами идентифицированы три фурокумарина: ангелицин, метаксален, изопимпинеллин. Их сумма доминирует в этой фракции и составляет 26%.

Совершенно иным компонентным составом характеризуется полярная фракция липидов, выделенная из сока борщевика, подвергнутого электрокавитационной обработке. Компонентный состав данной фракции приведён в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, в исследуемой фракции липидов фурокумарины отсутствуют. Здесь доминируют бутандиол-2,3, 2-гидроксипропионовая кислота, бензиловый спирт и 2-фенил-этанол, суммарная массовая доля которых составляет 95%. Остальные идентифицированные компоненты представлены в минорных количествах (менее 0,05%).

На заключительном этапе исследования был определён компонентный состав полярных органических веществ в соке борщевика, подвергнутого электрокавитационной обработке. Ком-

Таблица 1 – Компонентный состав полярной фракции липидов из образца «К»

№ п/п	Название	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
1	2-окси-пропионовая кислота	5,57	18,00
2	2-фенил-этанол (катехол)	10,46	0,22
3	Глицерин	11,28	0,45
4	Фосфорная кислота	11,79	0,75
5	О-гидрокси-фенол	13,00	3,10
6	О-гидрокси-бензиловый спирт	17,47	2,53
7	Тимол	19,73	0,63
8	Ангелицин	28,26	12,00
9	Мио-инозитол	33,69	0,60
10	Метаксален	34,77	12,29
11	Изопимпинеллин	39,96	1,72
12	Не идентифицирован	39,81	13,75
13	Не идентифицирован	41,88	1,33

Таблица 2 – Компонентный состав полярной фракции липидов из образца «О»

№ п/п	Название	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
1	Бутандиол-2,3	4,9	57,08
2	2-гидрокси-пропионовая кислота	5,53	17,91
3	Бензиловый спирт	8,34	4,03
4	2-фенил-этанол	10,48	15,91
5	3-фенил-пропанол	13,87	0,04
6	2-гидрокси-5-метил-ацетофенон	15,34	0,02
7	Тимол	19,80	0,01
8	2,5,8-триметил-1-тетралон	26,40	0,01
9	Не идентифицирован	32,74	менее 0,01%
10	Не идентифицирован	41,88	менее 0,01%

понентный состав этого образца представлен в таблице 3.

Согласно полученным нами данным в водном остатке образца «О» после извлечения из него липидов доминируют окси-кислоты и спирты. Мажорными компонентами являются: 2-гидрокси-пропионовая, янтарная и фосфорная кислоты, бутандиол-2,3, пропиленгликоль и циклооктендиол-1,2.

В образце сока борщевика после электрокавитационной обработки и хранения при температуре менее +5°С в течение 10 месяцев («О2») был изучен состав неполярных липидов, извлечённых гексаном. Компонентный состав указанной фракции приведён в таблице 4. Как следует из приведённых аналитических данных, в гексановой фракции указанного образца сока борщевика доминируют γ-лактон 4-гидрокси-гексадекановой кислоты, гексадеценовая кислота, Р-третбутиланизол и пальмитиновая кислота. Фталаты дибутил- и диизооктилфлалат, обнаруженные в этой фракции, скорее всего являются артефактами. Их наличие в указанном образце сока, мы полагаем, обусловлено длительным хранением образца «О2» в полиэтиленовых канистрах, что сопровождалось частичной экстракцией фталатных пластификаторов в водную среду.

Состав полярной фракции липидов, извлечённых из образца сока борщевика «О2» после длительного хранения, существенно отличается от образца «О». Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, в данной фракции

Таблица 3 – Компонентный состав полярных органических соединений в образце сока борщевика «О» после извлечения липидной фракции

№ п/п	Название	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
1	Пропиленгликоль	4,37	4,55
2	Бутандиол-2,3	5,15	6,57
3	2-гидрокси-пропионовая кислота	5,79	55,29
4	2-гидрокси-бутановая кислота	7,16	0,13
5	3-гидрокси-пропионовая кислота	7,74	0,09
6	4-метил-2-гидрокси-пентановая кислота	10,25	0,02
7	Глицерин	11,33	0,07
8	Фосфорная кислота	11,77	3,00
9	Янтарная кислота	13,33	23,29
10	2-метил-глицерин	19,76	0,06
11	Циклооктен-1,2-диол	23,25	0,08
12	Циклооктен-1,2-диол изомер	23,86	3,84
13	Мио-инозитол	28,30	0,28
14	Мио-инозитол комформ. изомер	32,26	1,64
15	Мио-инозитол комформ. изомер-2	33,72	0,12

Таблица 4 – Компонентный состав гексанового экстракта сока борщевика после электрокавитационной обработки (образец «О2»)

№ п/п	Название	Время удерживания, мин	Массовая доля, %
1	Р-третбутиланизол	9,94	0,173
2	Гексадекан	15,57	0,080
3	α-кадинол	16,22	0,220
4	n-октадекан	20,84	0,162
5	n-нодадекан	23,31	0,036
6	Дибутилфталат	23,65	0,391
7	Z-гексадец-1-еновая кислота	24,16	0,486
8	Пальмитиновая кислота	24,60	0,114
9	Г-лактон 4-гидрокси-гексадекановой кислоты	26,94	2,424
10	Диизооктилфталат	36,12	0,078

(табл. 5) были обнаружены: робустовая кислота, дитретпентилбензохинон, 2,3-дион-5-изопропенил-3-оксим-индол, 2-фенил-этиловый спирт, гексадекан и гексадекановая кислота.

Робустовая кислота является фурокумарином, впервые обнаруженным С. Харпером в 1942 г., и ранее не была найдена в соке борщевика.

Учитывая тот факт, что многие окси-кислоты и их натриевые и калиевые соли, особенно янтарная кислота, проявляют свойства стимуляторов прорастания семян и роста растений, образцы сока борщевика после электрокавитационной обработки перспективны для исследований как потенциальный биостимулятор растений в культуре.

Выводы

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлено, что в процессе электрокавитационной обработки сока борщевика происходит деструкция фурокумаринов, что сопровождается кардинальным изменением компонентного состава сока. В нём доминируют окси-кислоты, спирты и низкомолекулярные фенольные соединения. Среди кислот абсолютным доминатом являются 2-гидроксипропионовая и янтарная кислоты. В зависимости от фазы развития растения, в которую собрано было растительное сырьё, и условий электрокавитационной обработки сока борщевика, компонентный состав органических веществ в конечном продукте может сильно варьировать, что подтверждается обнаружением робустовой кислоты второй партии сока борщевика (электрокавитационная обработка, хранение).

Авторы считают целесообразным выполнение дальнейших исследований образца сока борщевика, подвергшегося электроразрядной кавитационной обработке в качестве потенциального стимулятора всхожести семян, роста полезных растений и консерванта при заготовке силоса и сенажа.

Литература

1. Триандафилов, А.Ф. Разработка технологии и средств механизации производства органического биостимулятора из борщевика [Текст] / А.Ф. Триандафилов, Б.А. Чернов, Е.В. Шешунова // Вестник АПК Верхневолжья. – 2019. – № 1 (45). – С. 72–77.

2. Юткин, Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности [Текст] / Л.А. Юткин. – Ленинград, 1974.

References

1. Triandafilov, A.F. Razrabotka tehnologii i sredstv mehanizacii proizvodstva organicheskogo biostimuljatora iz borshhevika [Tekst] / A.F. Triandafilov, B.A. Chernov, E.V. Sheshunova // Vestnik APK Verhnevolzh'ja. – 2019. – № 1 (45). – S. 72–77.

2. Yutkin, L.A. Jelektrogidravlicheskij jeffekt i ego primenenie v promyshlennosti [Tekst] / L.A. Yutkin. – Leningrad, 1974.