

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЕФЕКТИВНОЇ ФЛЮЇДНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ВИКОПНИХ СМОЛ

Компанець М.О.^{1,2}, Міронов О.Л.¹, Попов А.Ф.¹, Качалова Н.М.^{1,3}

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії гетероциклічних сполук, м. Київ, Україна, e-mail: m.kompanets81@gmail.com

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра фізичної хімії, м. Київ, Україна, e-mail: m.kompanets81@gmail.com

³Інститут фізики НАН України, відділ когерентної і квантової оптики, м. Київ, Україна, e-mail: kachalova@nas.gov.ua

У статті розглядаються технології та результати досліджень ефективної флюїдної екстракції викопних смол на зразках українського бурштину. В якості ефективних методів екстракції були використані сучасні технології надкритичної флюїдної СО₂ екстракти та докритична флюїдна екстракція ізобутаном згідно вимогам біологічної сумісності євростандартів для використання у лікувальних та косметичних засобах. Досліджено технологічні режими екстракції, фракційний склад та спектральні характеристики вилучених продуктів.

Ключові слова: бурштин, технології екстракції, фракційний склад.

MODERN TECHNOLOGIES OF EFFECTIVE FLUID EXTRACTION OF FOSSIN RESINS

Kompanets M.O.^{1,2}, Mironov O.L.¹, Popov A.F.¹, Kachalova N.M.^{1,3}

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Heterocyclic Compounds, Kyiv, Ukraine, e-mail: m.kompanets81@gmail.com

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,

Department of Physical Chemistry, Kyiv, Ukraine, e-mail:
m.kompanets81@gmail.com

³Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Department of Coherent and Quantum Optics, Kyiv, Ukraine, e-mail: kachalova@nas.gov.ua

The article deals with the technologies and results of studies of effective fluid and isobutene extraction of fossil resins on Ukrainian amber samples. Modern supercritical fluid CO₂ extraction technologies and subcritical fluid extraction with isobutane were used as effective extraction methods according to the biocompatibility requirements of the European standards for use in medical and cosmetic products. The technological modes of extraction, fractional composition and spectral characteristics of the extracted products are investigated.

Keywords: amber, extraction technologies, fractional composition.

Проведення досліджень у сфері переробки викопних смол зокрема бурштину, створює передумови для відходу від практики торгівлі сирцем та створенню комерційної продукції, що надає можливості для розвитку місцевої промисловості, створенню нових робочих місць та в певній мірі стабілізації процесу легального видобутку бурштину в Україні. Розробка та впровадження інноваційних екстракційних технологій і новітніх матеріалів з викопних смол (копалів, бурштину-сукциніту), а також використання відходів переробки для вилучення цінної сировини є актуальним завданням [1].

Наразі автори досліджують параметри сучасних екстракційних технологій для вилучення цінних складових викопних смол, який дозволить отримати новітні матеріали.

Одним з способів видобутку цінних сполук з високою доданою вартістю є селективна та екологічна екстракція природних сполук складної будови з природних об'єктів, зокрема, викопних смол. Правильний підбір розчинників дозволяє отримати потрібний комплекс речовин природного походження з чистотою, що задовольняє вимоги фармацевтичних та харчових виробництв. Одними з самих перспективних екстрагентів є безпечні та біосумісні ізобутан та скраплений вуглекислий газ, що витісняють фторовані вуглеводи та гексан з

технологічних схем виробництв.

Мета дослідження: адаптація і тестування технологій флюїдної та ізобутанової екстракції природних викопних смол на зразках бурштину (підбір оптимальних температурних режимів та тиску), а також аналіз фракційного складу екстрактів та їх спектральні характеристики.

Матеріали і методи дослідження.

Досліджувалися зразки бурштину-сирцю розміром від 2-3–40 мм та більше. Опис підготовки та ідентифікації зразків наведено в [2]. Технологію надкритичної флюїдної CO₂-екстракції було апробовано на установці VN 1-5, PN 400, з масою загрузки від 1 до 5 кг сирцю. Технологію екстракції ізобутаном було апробовано на пілотній установці, наданій компанією “Native oil” при робочому тиску 7 атм та робочій температурі 15°C. Фракційний аналіз проводили на хроматографі моделі LC-20 виробництва корпорації Shimadzu. Методи досліджень – ІЧ-спектроскопія з Фур’є перетворенням; ВЕР-хроматографія, УФ-спектроскопія.

Результати дослідження.

1. Застосування надкритичної флюїдної CO₂-екстракції з використанням нейтрального розчинника – вуглекислого газу при температурах у межах 35-50°C дозволило розробити неруйнівний фізико-хімічний спосіб вилучення комплексу біологічно активних складових бурштину [3] та вилучити максимальний комплекс органічних сполук з бурштину при повному збереженні нативної структури.

Спроможність CO₂-екстракції для органічних сполук зростає в надкритичному стані (при температурі > 31,3°C та тиску > 7,36 МПа) при переході CO₂ у флюїд. Важливим показником також є дешевизна розчинника, якій відновлюється при циклічній дії реактора.

Приклад проведення екстракції, як описано нами у патенті [3].

Подрібнений бурштин розміром 0,5-5 мм завантажували у робочу камеру екстракційної установки циклічного типу (робоча камера 1 – 5 л, регуляція тиску до 40 МПа) та проводили надкритичну флюїдну CO₂-екстракцію при температурі – 35°C та тиску – 35 МПа. Вилучений екстракт являє собою рухливу маслянисту рідину темного кольору, приємного смолянистого запаху.

Температурний режим екстракції не перевищував 50°C, кінцевий вихід екстракту підвищувався з ростом температури на 10-15%, та характеризувався зміною кольору від світло-жовтого до темнувато-коричного з зеленим відтінком.

При варіюванні тиску в межах від 20 до 35 МПа не було помічено значних змін в кількості та якості екстрактів.

Кінцевий вихід екстрактів коливався у діапазоні 0,5-1,0% від маси бурштину сирцю, цього було достатньо для проведення експериментів на біологічну активність [4] та проведення апробованих аналітичних методик [5]. Для відпрацювання промислових технологій необхідно проведення додаткових досліджень, а також з використання СО-розчинників.

2. Для визначення фракційного складу високомолекулярних сполук у дослідних зразках продуктів одержаних з бурштину використовували метод високоефективної рідинної хроматографії (ВЕР-хроматографію). Як було нами встановлено раніше, CO₂-екстракти бурштину містять більше 20 різних високомолекулярних та низькомолекулярних фракцій. Метод надкритичної флюїдної CO₂-екстракції надає найбільш різноманітний спектр речовин порівняно з класичними екстрактами етанолу та інших органічних розчинників. Кількісний вміст бурштинової кислоти при екстракції з твердої фази бурштину може коливатись у широкому діапазоні. Вміст бурштинової кислоти перевищує концентрацію 20 мг/г. У всіх екстрактах присутня бурштинова кислота, яка надає їм високу біологічну активність.

Додатково було проведено ідентифікацію основного піку на хроматограмі випробовуваного розчину зразка «CO₂-екстракту». Ідентифікацію проводили за

часом утримання та за співвідношенням значень оптичних одиниць поглинання на довжинах хвиль $\lambda=220$ нм і $\lambda=254$ нм. У результаті було встановлено наступне:

- пік з часом утримання близько 22,5 хв відповідає абіетиновій кислоті (максимальне поглинання на $\lambda=241$ нм);
- кількісний вміст усіх речовин, які мають піки з часом утримання більше 15 хв, складає близько 18% в перерахунку на бурштинову кислоту;
- а також, визначено складні спирти: абієтол, борнеол та складні ефіри.

3. Спектральні характеристики екстрактів. На рисунку 1 представлено УФ-спектр CO_2 -екстракту бурштину.

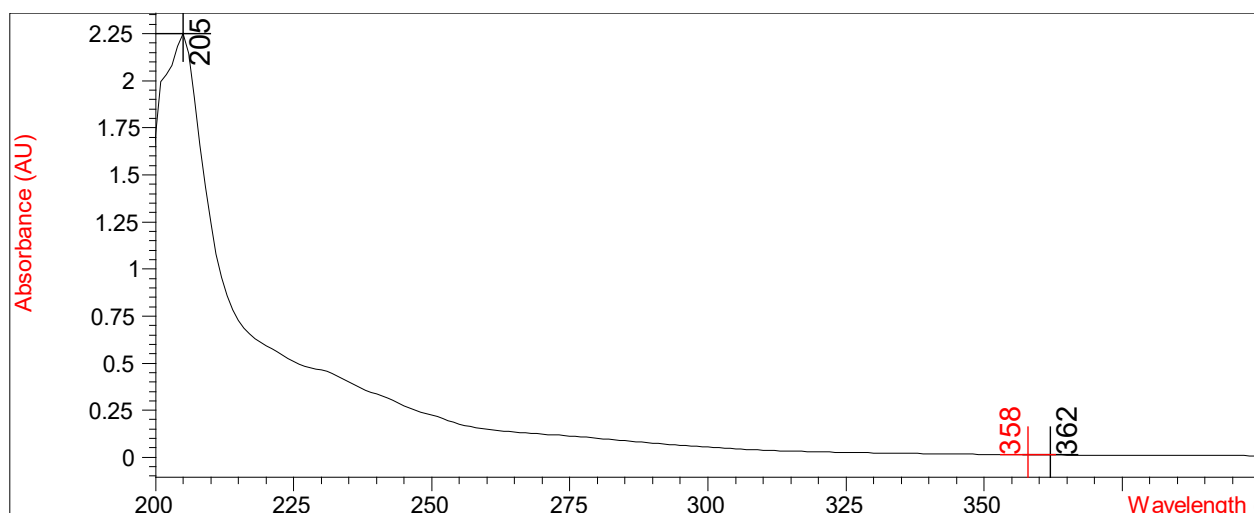


Рисунок 1. УФ-спектр CO_2 -екстракту бурштину.

Як видно з рисунку 1, в діапазоні від 300 нм збільшується поглинання з максимумом 210 нм, що є характерним для екстракту та описано у патенті [3].

4. Проведено попередні дослідження екстракції подрібненого бурштину зрідженого вуглеводнем – ізобутаном. Основною перевагою цього методу є проведення екстракції при дуже м'яких умовах, що дозволяє виділити термічно лабільні ліпофільні компоненти. Оскільки ізобутан при нормальних умовах є

газом, то в екстракті майже відсутній залишковий розчинник. Під час оптимізації процесу екстракції ми підвищили вихід з 0,8 мас.% до 2%. Основним чинником, що впливає на ефективність процесу є залишкова вологість подрібнених зразків. Так попередня вакуумна сушка порошку бурштину при 20°C дозволила фактично вдвічі збільшити вихід екстракту. Мас-спектроскопічне дослідження екстракту показало, що основним компонентом екстракту є 3-карен, проте специфічний запах, який притаманний біциклічним терпенам, відсутній. Саме тому такі екстракти вимагають подальшого дослідження.

Висновки.

1. Апробована технологія вилучення екстрактів з бурштину методами докритичної екстракції з ізобутаном та надкритичної флюїдної CO₂-екстракції.

2. Проведено експерименти з оптимізації режимів екстракції щодо температури та тиску, показано, що для CO₂-екстрактів ефективна температура процесу складає 40-50°C та тиску в діапазоні 25-35 МПа.

3. Показано, що фракційний склад екстрактів бурштину має широкий спектр активних речовин, які включають: бурштинову та абієтинову кислоти, борнеол та інші високомолекулярні сполуки.

4. Представлені УФ-спектри CO₂-екстрактів бурштину містять молекулярні сполуки, які мають високий рівень поглинання в короткохвильовій області спектру, що створює передумови їх подальшого використання в УФ захисних косметичних засобах.

5. Отримано ізобутановий екстракт бурштину основним компонентом якого є 3-карен.

Список літератури.

1. Biological activity of aqueous solution of amber = Біологічна активність водних розчинів бурштину / N. Ya. Levchyk, A. V. Liubinska, N. V. Skrypchenko, O. I. Dziuba, N. M. Kachalova, O. L. Mironov // *Biotechnologia Acta*. - 2017. - 10, № 6. - С. 53-60.
2. Качалова Н.М Дослідження біологічної активності українського бурштину / Качалова Н.М., Дзюба О.І, Левчик Н.Я, Богза С.Л. // *Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин* / за заг. ред. А.Ф. Попова – Київ: КНУТД, 2018, т. 1, с. 13-24.
3. Патент на корисну модель 117346 UA, МПК С11В 1/10 (2006.01), С11В 9/00, С11В 9/02 (2006.01) Спосіб вироблення ефірно-олійного екстракту з бурштину / О.Л. Миронов, Н.М. Качалова, О.І. Дзюба, С.Л. Богза; заявник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України. - № u201613504; заявл. 28.12.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12, 2017 р.
4. Миронов О.Л. Исследование влияния природных компонентов янтаря балтийско-днепровского бассейна на клеточный рост и активацию высших растений / Миронов О.Л., Качалова Н.М, Левчик Н.Я, Любинская А.В., Дзюба О.И. // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф.; Двенадцатый съезд Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 28—30 июня 2016 г.: сб. ст.: в 2 ч. Ч. 2 / редкол.: И. Д. Волотовский [и др.]. — Минск: Изд. центр БГУ, 2016, с. 123-126.
5. Levchyk N.Ya. Biological activity of aqueous solution of amber / Levchyk N.Ya., Skrypchenko N.V., Dziuba O.I., Kachalova N.M., Mironov O.L. // *Biotechnologia acta*.- 2017. - v. 10, № 6, 2017. - P. 53-60.