УДК 556.565:556.561

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ

¹Селянина С.Б., ¹Татаринцева В.Г., ²Серебренникова О.В., ¹Зубов И.Н., ¹Орлов А.С.¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск, e-mail: gumin@fciarctic.ru;²Институт химии нефти СО РАН, Томск

В данной работе проведена оценка влияния природы растворителя на выход и особенности группового состава битумов верхового торфа Европейского Севера России. Для проведения исследований использовали интегральный образец торфа (5–85 см), отобранный с ненарушенного участка верхового болота мохового типа, расположенного на территории труднодоступной болотной станции «Брусовица» Приморского района Архангельской области. В качестве экстрагентов использовали неполярный растворитель – петролейный эфир, слабополярный – этилацетат, полярный – этиловый спирт. Групповой и компонентный состав экстрактов торфа исследованы методом газовой хромато-масс-спектрометрии. На основе экспериментальных данных установлено, что повышение полярности растворителя приводит к росту выхода битумов более чем в 3,5 раза, с 1,5 до 5,5%. Этиловым экстрактам свойственна высокая цветность, что в совокупности с превышением выхода экстрактивных веществ над содержанием битумов, определенных по стандартизированной методике, свидетельствует о низкой селективности этанола за счет частичного растворения компонентов гуминовой природы. Для компонентного состава всех исследуемых экстрактов характерно присутствие широкого спектра терпеноидов, стероидов, жирных кислот, кетонов, токоферолов, n-алканов, n-алкан-2-онов. Доля пентациклических тритерпеноидов, независимо от вида используемого растворителя, составляет 62–65%. Незначительный рост содержания в экстракции этой группы соединений при экстракции этиловым спиртом обусловлен увеличением степени извлечения тараксерена и его кислородсодержащих форм. Выход n-алкан-2-онов, составляющих основу (более 40%) метанольно-хлороформных экстрактов верхового торфа Сибири и Беларуси, в исследуемых препаратах не превышает 5,2%. Наименьшей извлекающей способностью по отношению к стероидам обладает петролейный эфир (11,7%), при использовании этилацетата и этанола доля стероидов возрастает примерно в 1,5 раза, до 16,7 и 18,4% отн. Извлекаемые стероиды представлены в основном ситостеролом и производными стигмастана. Для получения узких фракций компонентов необходимо введение стадий дополнительной очистки.

Ключевые слова: экстрактивные вещества торфа, компонентный состав битумов, ГХ-МС, пентациклические тритерпеноиды, стероиды, b-дикетон

INFLUENCE OF SOLVENT ON THE DEGREE OF EXTRACTION AND THE COMPOSITION OF PEAT BITUMEN

¹Selyanina S.B., ¹Tatarintseva V.G., ²Serebrennikova O.V., ¹Zubov I.N., ¹Orlov A.S.¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: gumin@fciarctic.ru;²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk

In this study estimation of influence of solvent on total yield and particularities of group components of peat lipids was conducted. Integral high marsh peat sample (5–85 cm) from European North of Russia was used for the research. Peat was taken from native bog (moss type) that is situated on territory of remote station «Brusovitsa» (seaside area of Arkhangelsk region). Non-polar (petroleum ether), poorly polar (ethyl acetate) and polar (ethanol) solvents were used as extracting agent. Group and component composition of peat extracts were analyzed using gas chromatography with mass spectrometry. It was established that increase of polarity of solvent leads to growth of lipids total yield more than 3.5 times from 1.5 to 5.5%. Ethanol extracts tend to be notably chromatic. Furthermore lipids content determined by standard method is lower than yield of extractive substances in ethanol extracts. These facts reflect low selectivity of ethanol and increase of total yield of extractives due to dissolution of humic nature components. Component content of all extracts is characterized by the presence of wide range of terpenoids, steroids, fatty acids, ketones, tocopherols, n-alkanes, n-alkan-2-ones. Proportion of content of pentacyclic triterpenoids is 62–65% regardless type of solvent. A slight content increase of this group of compounds in ethanol extracts is due to an increase the degree of extraction of taraxeren and its oxygen-containing forms. The yield of n-alkan-2-ones which form the basis (more than 40%) of methanol-chloroform extracts of high marsh peat from Siberia and Belarus in the studied preparations does not exceed 5.2%. Petroleum ether (11.7%) has the lowest extracting ability with respect to steroids; when using ethyl acetate and ethanol, the proportion of steroids increases about 1.5 times, to 16.7 and 18.4% rel. The steroids are mainly represented by sitosterol and stigmastan derivatives. To obtain narrow fractions of components, it is necessary to introduce additional purification steps.

Keywords: peat extractives, lipids composition, GH-MS, pentacyclic triterpenoids, steroids, b-diketone

Особый интерес в химии природных соединений в настоящее время уделяется биологически активным компонентам растений, основу которых составляют экстрактивные вещества. С этих позиций торф,

аккумулирующий остатки растительных тканей, представляет собой уникальный возобновляемый природный ресурс, содержащий широкую гамму соединений различной химической природы, для мно-

гих из которых выявлен тот или иной вид биологической активности [1]. По данным исследователей различных регионов компонентный состав даже однотипного торфа варьируется в широком диапазоне в зависимости от особенностей растительного покрова [2] и условий торфообразования, среди которых ключевую роль играет комплекс геоклиматических факторов. Согласно исследованиям последних лет [3] процессы биогеотрансформации органических соединений в процессе торфонакопления в северных регионах протекают замедленно и менее полно, чем в районах с более теплым климатом. Это приводит к формированию торфа специфического химического состава с относительно низкой степенью разложения.

Экстрактивные вещества, или битумы, торфа представлены полифункциональными соединениями, унаследованными от растений-торфообразователей и преобразованными в результате биохимических процессов в торфяной залежи [4; 5]. Для торфяных отложений Севера характерна меньшая измененность экстрактивной части исходных растений по сравнению с торфом других регионов [6], что обуславливает особый интерес к ним, как сырьевым источникам для выделения биологически активных веществ. Битумы торфа представляют собой смесь низкомолекулярных соединений (углеводороды различного строения, в том числе и терпенового характера, жирные кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры), многие из которых обладают различными видами биологической активности [7]. При этом если состав экстрактивных компонентов различных месторождений торфа Западной Сибири рассматривался в ряде работ последних лет, то исследования, посвященные торфу Северных территорий, носят единичный характер.

Среди торфяников, расположенных на материковой части Севера России, доминируют залежи верхового типа, что, в совокупности с меньшей степенью разложения, чем низинных и переходных, делает наиболее актуальным именно рассмотрение их в качестве источника для получения биологически активных продуктов на основе битумной части.

Полярность компонентов битумов определяет их физико-химические свойства и, в частности, химическое сродство к растворителю. Так, неполярными растворителями хорошо экстрагируются липиды,

алифатические соединения, каротиноиды, а полярными иридоиды, флавоноиды, фенолокислоты [8]. Поэтому, изменяя базовый параметр процесса экстракции – вид экстрагента, можно варьировать селективность процесса и спектр извлекаемых компонентов.

Цель исследования состояла в изучении влияния растворителя на выход и состав битумов из верхового торфа Европейского Севера РФ.

Материалы и методы исследования

Отбор торфа проводили на территории ненарушенного участка типичного для северных регионов грядово-озеркового комплекса верхового бугристого болота мохового типа, расположенного на территории труднодоступной болотной станции «Брусовица». Растения-торфообразователи на данном участке преимущественно представлены сфагновыми мхами.

Для исследования использовали усредненный образец верхового торфа с глубины залежи 20–85 см. Степень разложения, определенная методом микроскопии с использованием лабораторного микроскопа Axio Scope A1 Zeiss, составила 10–15%. Групповой химический состав торфа определяли гравиметрически по аттестованной методике [9]. Массовая доля минеральных компонентов составляет в среднем $1,35 \pm 0,05\%$, экстрактивных веществ (битумов) $4,3 \pm 0,4\%$, суммарное содержание гуминовых и фульвокислот $12,2 \pm 2,0\%$.

Для экстракции использовали фракцию 1–2 мм предварительно измельченного воздушно-сухого образца. Экстракцию проводили методом настаивания в течение 8 ч при температуре $30 \pm 2^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании на лабораторном шейкере LS 110, позволяющем регулировать режим и температуру встряхивания. Выделение битумов осуществляли с применением растворителей, отличающихся по полярности. В качестве неполярного применяли петролейный эфир, растворителя средней полярности – этилацетат, а полярным служил этиловый спирт.

Выход экстрактивных веществ определяли по объему полученных экстрактов и концентрации сухих веществ в них, измеренной путем выпаривания 5 мл экстракта в чашках Петри с последующим высушиванием их до постоянной массы при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (в трех повторностях). Групповой и компонентный состав экстрактов торфа исследовали методом газовой хро-

матографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific». Содержание отдельных веществ определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты изучения влияния на выход битумов и внешний вид экстрактов исследуемых образцов торфа приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из диаграммы, представленной на рис. 1, экстракция верхового торфа методом настаивания позволяет извлекать от 1,5 до 5,5 % веществ от массы абсолютно сухого торфа в зависимости от применяемого экстрагента. Минимальный выход наблюдается при использовании петролейного эфира, максимальный – этилового спирта. Таким образом, увеличение полярности растворителя, что проявляется в изменении диэлектрической проницаемости с 1,9 до 24,3 и дипольного момента от 0 до 1,8 D [10], приводит к росту выхода экстрагируемых веществ более чем в 3,5 раза. Высокая цветность экстрактов при использовании этанола в качестве экстрагента (рис. 2) в совокупности с превышением выхода экстрагируемых соединений над содержанием битумов в торфе, определенным по стандартизированной методике, указывает на низкую селективность данного растворителя. Высокая степень извлечения в этом случае обусловлена частичным растворением компонентов гуминовой природы. Способность этанола к растворению высокомолекулярных соединений подтверждается параметром Гильдебранда на

уровне $26,0 \cdot 10^3 \text{ (Дж/м}^3\text{)}^{1/2}$. Для сравнения у петролейного эфира его величина составляет порядка $14,9 \cdot 10^3 \text{ (Дж/м}^3\text{)}^{1/2}$, а у этилацетата достигает $18,6 \cdot 10^3 \text{ (Дж/м}^3\text{)}^{1/2}$, что соответствует меньшей растворяющей способности в отношении соединений полифенольной природы [11].

Результаты определения группового состава битумов выделенных экстрактов представлены в таблице. Во всех исследуемых экстрактах независимо от полярности использованного экстрагента обнаружены и идентифицированы такие группы органических соединений, как терпеноиды различного состава и строения, стероиды, кислоты, кетоны, токоферолы, n-алканы, n-алкан-2-оны.

Основную группу соединений в битумах исследуемых экстрактов независимо от используемого растворителя составляют пентациклические тритерпеноиды. Их относительное содержание варьируется от 62,2 до 64,9 %. Незначительный прирост выхода пентациклических тритерпеноидов при экстракции этиловым спиртом в первую очередь обусловлен увеличением степени извлечения тараксерена и его кислородсодержащих форм (тараксерон, тараксерол). Доля тараксерена в пентациклических тритерпеноидах превышает 33 %, а с учетом кислородсодержащих форм – 42 %. В работе [12] выявлена специфическая агрохимическая активность этих соединений, которая проявляется в избирательном стимулировании развития корневой системы культурных растений. Имеется опыт успешного применения пентациклических тритерпеноидов в составе противовирусных и антибактериальных средств.

Рис. 1. Влияние природы растворителя на выход битумов торфа

Рис. 2. Внешний вид экстрактов битумов торфа

Групповой состав битумов торфа

Группа органических соединений	Относительное содержание, %		
	Петролейный эфир	Этилацетат	Этанол
пентациклические тритерпеноиды	62,2	62,3	64,9
стероиды	11,7	16,8	18,4
β -дикетон	7,1	6,0	5,1
н-алкан-2-оны	5,1	4,7	2,1
н-алканы	5,1	4,8	2,7
жирные кислоты	3,5	1,6	2,1
дитерпеноиды	1,8	1,7	2,3
токоферолы	1,3	1,9	2,0
н-альдегиды	0,8	0,1	–
сесквитерпеноиды	0,8	0,1	0,1
скален	0,3	0,2	0,3
фитон	0,3	0,2	0,1

Рис. 3. Структурные формулы стероидов, извлекаемых из верхового торфа

Еще одной группой экстрактивных веществ торфа интересной, как с точки зрения возможности применения, так и относительно высокой их доли в экстрактах и, соответственно, перспектив получения продуктов с выходом, достаточным для технологической реализации, являются стероиды. Анализ полученных данных свидетельствует о существенном влиянии природы растворителя на извлечение стероидов. Наименьшей извлекающей способностью по отношению к стероидам обладает петролейный эфир. Относительное содержание этой группы веществ в экстракте составляет 11,7%. При использовании этилацетата и этанола доля стероидов возрастает примерно в 1,5 раза (до 16,7 и 18,4% соот-

ветственно). Необходимо констатировать, что извлекаемые стероиды представлены в основном ситостеролом и производными стигмастана, структурные формулы которых приведены на рис. 3.

Эти соединения обладают широким спектром биологической активности и применяются в фармацевтической промышленности при получении препаратов для поддержания иммунитета, борьбы с простатитом и снижения уровня холестерина в крови [13]. Для них выявлена противоаллергическая (в частности, противодерматитная) активность. Стериновая фракция, обогащенная β -ситостеролом, используется при синтезе стероидных гормонов. В ряде стран в настоящее время реализуются госу-

дарственные фитостеринные программы, предусматривающие обогащение продуктов питания растительными стеринами с целью профилактики сердечно-сосудистых заболеваний и нарушений липидного обмена.

Интересно, что альдегиды извлекаются в основном петролевым эфиром, а экстракты, выделенные полярными растворителями, практически не содержат этих соединений, тогда как для токоферолов (витамин Е), обладающих подтвержденной антиоксидантной активностью, наблюдается обратная зависимость.

Следует отметить низкую массовую долю в экстрактах свободных жирных кислот (1,6–3,5%), что свидетельствует о слабой окисленности препаратов и хорошо согласуется с низкой степенью разложения исходного верхового торфа.

Содержание н-алкан-2-онов в экстрактах не превышает 5,1% в случае экстракции петролевым эфиром, а при использовании этанола снижается до 2,1%, тогда как метанольно-хлороформные экстракты верхового торфа Сибири и Беларуси более чем на 40% состоят из этих компонентов [14]. Доля β -дикетона также достигает максимума в экстрактах выделенных наименее полярным из исследованных растворителей – петролевым эфиром. Данный компонент широко применяется в химическом синтезе, обладает фунгицидной и антимикробной активностью, а его производные проявляют свойства антибиотиков [15].

Заключение

Увеличение полярности растворителя (диэлектрической проницаемости с 1,9 до 24,3 и дипольного момента от 0 до 1,8 D), приводит к росту выхода экстрагируемых из торфа методом настаивания веществ более чем в 3,5 раза. Для этанольных экстрактов характерна высокая цветность и превышение выхода экстрактивных веществ над содержанием битумов, определенных по стандартизированной методике, что обусловлено низкой селективностью и частичным растворением компонентов гуминовой природы.

Во всех исследуемых экстрактах обнаружен и идентифицирован достаточно широкий спектр органических соединений, что свидетельствует о низкой селективности растворителей. Их основу составляют пентациклические тритерпеноиды, содержание которых варьируется от 62,2 до 64,9%.

Извлекаемые стероиды представлены в основном ситостеролом и производными стигмастана. Наименьшей извлекающей

способностью по отношению к стероидам обладает петролевым эфир (11,7%), при использовании этилацетата и этанола доля стероидов возрастает примерно в 1,5 раза, до 16,7 и 18,4% отн.

Для получения более узких фракций компонентов необходимо введение стадий дополнительной очистки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках темы № АААА-А18-118012390224-1 и гранта РФФИ № 18-05-70087.

Список литературы / References

1. Платонов В.В., Горохова М.Н. Особенности химического состава органической массы торфов и биологическая активность препаратов на их основе // Вестник новых медицинских технологий. 2016. Т. 10. № 2. [Электронный ресурс]. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_26423846_36401193.pdf (дата обращения: 06.05.2019) DOI: 10.12737/19645.

Platonov V.V., Gorokhova M.N. Features of chemical composition of organic mass peat and biological activity preparations based thereon // Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii. 2016. Vol. 10. № 2. [Electronic resource]. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_26423846_36401193.pdf (date of access: 06.05.2019) (in Russian).

2. Кашинская Т.Я. Влияние технологий добычи на качество торфа как битуминозного сырья // Природопользование. 2015. Вып. 27. С. 198–205.

Kashinskaya T.Ya. The influence of technology extraction on the quality of peat as bituminous raw material // Prirodopol'zovaniye. 2015. Vol. 27. P. 198–205 (in Russian).

3. Томсон А.Э., Орлов А.С., Селянина С.Б., Стригуцкий В.П., Соколова Т.В., Пехтерева В.С., Сосновская Н.А., Труфанова М.В., Пономарева Т.И., Ярыгина О.Н., Зубов И.Н. Сравнительный анализ органической части торфа, сформированного в различных геоклиматических условиях // Природопользование. 2018. № 1. С. 198–207.

Tomson A.E., Orlov A.S., Selyanina S.B., Strigutskiy V.P., Sokolova T.V., Pekhtereva V.S., Sosnovskaya N.A., Trufanova M.V., Ponomareva T.I., Yarygina O.N., Zubov I.N. Comparative analysis of the organic part of raised peat, formed in different geoclimatic conditions // Prirodopol'zovaniye. 2018. № 1. P. 198–207 (in Russian).

4. Юдина Н.В., Буркова В.Н., Мальцева Е.В., Иванов А.А., Савельева А.В. Антиоксиданты в липидах торфов // Химия твердого топлива. 2013. № 3. С. 3–11. DOI: 10.7868/S0023117713030092.

Yudina N.V., Burkova V.N., Mal'tseva E.V., Ivanov A.A., Savel'eva A.V. Antioxidants in peat lipids // Solid Fuel Chemistry. 2013. Vol. 47. № 3. P. 139–146. DOI: 10.3103/S0361521913030099.

5. Юшкова Е.И., Павловская Н.Е., Даниленко А.Н., Ботуз Н.И., Полозова Е.Ю., Борзенкова Г.А. Физико-химическая характеристика и биологическая активность биогумуса. Орел: ОРАНС, 2007. 140 с.

Yushkova E.I., Pavlovskaya N.E., Danilenko A.N., Botuz N.I., Polozova E.Yu., Borzenkova G.A. Physico-chemical characteristics and biological activity of biohumus. Orel: ORANS, 2007. 140 p. (in Russian).

6. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Забелина С.А., Богданов М.В., Боголицын К.Г., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пономарева Т.И., Ярыгина О.Н., Орлов А.С. Биологически активные экстракты верхового торфа Европейского Севера России // Вестник РФФИ. 2016. № 1. С. 33–39. DOI: 10.22204/2410-4639-2016-089-01-31-37.

Selyanina S.B., Trufanova M.V., Zabelina S.A., Bogdanov M.V., Bogolitsyn K.G., Sokolova T.V., Strigutskiy V.P., Ponomareva T.I., Yarygina O.N., Orlov A.S. Biologically active

extractives of high-moor peat of Northern European Russia // Vestnik RFFI. 2016. № 1. P. 33–39 (in Russian).

7. Мальцева Е.В., Михеев К.В., Юдина Н.В., Буркова В.Н., Ильина А.А. Влияние природы экстрагента на состав и свойства липидов, извлекаемых из торфа // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 10–14.

Mal'tseva E.V., Mikheev K.V., Yudina N.V., Burkova V.N., Il'ina A.A. Effect of the nature of an extractant on the composition and properties of lipids extracted from peat // Solid Fuel Chemistry. 2012. Vol. 46. № 4. P. 212–216. DOI: 10.3103/S0361521912040088.

8. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. 202 с.

Ponomarev V.D. Extraction of medicinal raw materials. M.: Meditsina, 1976. 202 p. (in Russian).

9. Методика измерений группового химического состава торфа гравиметрическим методом № 88-16365-009-2017 / Селянина С.Б., Пономарева Т.И., Орлов А.С., Ярыгина О.Н., Труфанова М.В. Свид-во об аттест. выдано 06.12.2017. Номер госрегистрации «ФР.1.31.2018.29621».

10. Москва В.В. Растворители в органической химии // Соросовский образовательный журнал. 1999. Т. 5. № 4. С. 44–50.

Moskva V.V. Solvents in organic chemistry // Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. 1999. Vol. 5. № 4. P. 44–50 (in Russian).

11. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 763 с.

Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. M.: Mir, 1991. 763 p. (in Russian).

12. Macias-Rubalcava M.L., Hernandez-Bautista B.E., Jimenez-Estrada M., Cruz-Ortega R., Anaya A.L. Pentacyclic triterpenes with selective bioactivity from *Sebastiania adenophora* leaves, euphorbiaceae // Journal of chemical ecology. 2007. Vol. 33. № 1. P. 147–156. DOI: 10.1007/s10886-006-9208-7.

13. Singh B., Sharma R.A. Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications // 3 Biotech. 2015. Vol. 5. № 2. P. 129–151. DOI: 10.1007/s13205-014-0220-2

14. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Дучко М.А., Аверина Н.Г., Козел Н.В. Сравнительный анализ химического состава битуминозных компонентов низинных торфов двух болотных экосистем // Фундаментальные исследования. 2014. № 12–1. С. 112–117.

Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Duchko M.A., Averina N.G., Kozel N.V. The comparative analysis of bituminous compounds chemical composition of two bog ecosystems lowland peat // Fundamental research. 2014. № 12–1. P. 112–117 (in Russian).

15. Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. № 6. С. 773–847.

Shokova E.A., Kim J.K., Kovalev V.V. 1,3-diketones. Synthesis and properties // Russian journal of organic chemistry. 2015. Vol. 51. № 6. P. 755–830. DOI: 10.1134/S1070428015060019.