

УДК 543.635

ВЛИЯНИЕ ВИБРОМАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ЛИПОФИЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ САПРОПЕЛЯ

© *К.А. Дычко, М.А. Тюнина*, Г.Л. Рыжова*

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: Marinda@rambler.ru

Рассмотрен вопрос поиска экстракционных систем (экстрагентов), альтернативных органическим растворителям. Проведено исследование выделения биологически активных веществ (БАВ) водной экстракцией с помощью вибромагнитного воздействия (ВМВ). Предложен мицеллярный механизм выделения липофильных соединений. Проведено сравнение выхода липидов вибромагнитной экстракцией и методом Folch. Изучен состав липофильных соединений с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), определен выход липофильных и гидрофильных БАВ с помощью гравиметрии. Определен размер коллоидных частиц в экстрактах с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС).

Ключевые слова: экстракция, сапропель, гидрофильные и липофильные БАВ, мицелла, амфифильные наночастицы – «янусы», наномангнетики.

Введение

Липофильные соединения (липиды) относятся к числу наиболее сложных из синтезируемых природных соединений, обладающих биологической активностью. Поэтому вопрос об источниках липидов, способах их выделения и практического использования является весьма актуальной проблемой. Поиск альтернативных органическим растворителям экстракционных систем, которые отличаются меньшей токсичностью, летучестью и не уступают в экстракционной способности, является также важной проблемой в сохранении окружающей среды. Для разработки любого способа выделения БАВ, особенно из многокомпонентного природного органического сырья, и сравнения методов выделения необходим аналитический контроль за качественным и количественным выходом БАВ.

Объектом настоящего исследования является природное сырье – сапропель. Термин «сапропель» произошел от греч. *sapros* – «сгнивший, разложенный» и *pelos* – «ил, грязь» [1]. Сапропель может формироваться как в морских, так и в пресноводных озерах гумидного климата. Продуцентами сапропелей в пресноводных озерах являются водоросли, пыльца, остатки растений и животных, большую роль в образовании сапропелей играют различные микроорганизмы. Растворенное органическое вещество (РОВ), детрит (органический и неорганический) и микроорганизмы в условиях гумидного климата играют главную роль в формировании озерных сапропелей.

Процесс трансформации органического вещества в сапропель можно представить следующим образом. В водной толще на взвешенные частицы сорбируются вещества аллохтонного происхождения и микроорганизмы. Частицы покрываются органической оболочкой, заряд на поверхности меняется на противоположный и начинается процесс осаждения. Затем в придонном слое ила происходит конверсия органического вещества при малом доступе кислорода и повышенном давлении водного столба. Примерно на глубине 0,5 м микробиологическая активность затухает, и процессы приобретают абиотическую природу [2].

Дычко Константин Александрович – кандидат химических наук, доцент, e-mail: dk@xf.tsu.ru

Тюнина Марина Александровна – аспирант, e-mail: Marinda@rambler.ru

Рыжова Галина Лазаревна – доктор химических наук, профессор, e-mail: dk@xf.tsu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таким образом, озера, в которых идет образование сапропелей, содержащих биоэнергетический материал (различные БАВ), можно представить в виде природного биореактора, в котором происходят биологические и абиотические процессы (переход от живого к мертвому), но между этими процессами существуют переходные состояния.

Химический состав органического вещества, как и общее его содержание, весьма неоднороден. Содержание органического вещества в сапропелях варьируется от 15 до 95% на а.с.с. Многообразие продуцентов и микроорганизмов, участвующих в образовании сапропелей, обуславливает разнообразный состав БАВ: белки, углеводы, липиды, антиоксиданты, витамины, макро- и микроэлементы и т.д.

Важная задача состоит в правильном выборе способа выделения БАВ из сырья, в контроле за качественным и количественным выходом экстрактивных веществ, в изучении химического состава БАВ как на структурно-групповом, так и на молекулярном уровнях. Основными способами выделения БАВ из природного органического сырья являются экстракционные, при этом используются определенные растворители (экстрагенты) и различные их модификации [3–7]. Например, при выделении липидной фракции используют метод Folch et al. [8, 9], часто используют модифицированный метод Bligh & Dyer [10]. Стандартным методом выделения экстрактивных веществ считается аппаратная система Soxhlet [11, 12], недостатком которого является то, что при повышенной температуре происходит разрушение термолабильных веществ, например, стероидов, которые разрушаются уже при 55 °С. При сравнительном анализе перечисленных методов на примере различного сырья показано, что выход общих липидов аппаратной экстракцией Soxhlet выше, чем метод Bligh & Dyer, в то время как выход по методу Folch выше всех перечисленных методов.

Существуют различные способы интенсификации процессов экстракции. К ним относятся способы экстракции с постоянным или периодическим перемешиванием с помощью различных по конфигурации мешалок. Однако эти технические решения не оказывают существенного влияния на скорость межфазовых перемещений жидкости, т.е. мало влияют на скорость массообмена. В большинстве случаев сырье для получения липидов имеет клеточную структуру, поэтому часть липидов, содержащихся в клетке, не выделяется с помощью традиционных методов экстракции из-за диффузионных затруднений. Для этого необходимо разрушить клеточную структуру, для чего используют процессы интенсификации экстракции [13, 14], для которых важно определение размера частиц, т.е. необходимо измельчение сырья до мм или мкм размеров. Применение механофизических методов воздействия, таких как ультразвук [15, 16], микроволновое излучение и их сочетание, а также вибрационное [17], вибромагнитное, механохимическое [18] воздействия позволяют затратить гораздо меньше времени на процесс экстракции и, в зависимости от выбора растворителя, повысить выход липидов в разы, по сравнению с экстракцией Folch, Bligh & Dyer, Soxhlet.

Эти новые технологии экстракции позволяют получать водные экстракционные системы, в которых липиды находятся в виде коллоидных частиц. Водная экстракция липидов с помощью механофизических методов [19] имеет мицеллярный механизм. Заслуживает внимания экстракция докритической и суперкритической водой (критическая точка воды 22,4 МПа и 374 °С) [20, 21]. Существуют работы, в которых проводилась экстракция Сокслета с различными растворителями в течение 6 часов в сравнении с водной экстракцией (98 °С, 4 ч), а затем липиды экстрагировали третбутиловым эфиром из водной вытяжки [22]. Результаты показали, что липиды, выделенные органическими растворителями, хорошо соотносятся с экстракцией водой и даже превышают экстракцию гексаном, дихлорметаном и петролейным эфиром.

Классические технологии экстракции не могут удовлетворять все возрастающим потребностям фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, а применение органических экстрагентов нарушает экологию окружающей среды. Остановимся более подробно на механо-физических технологиях экстракции и рассмотрим, какие физические и химические процессы протекают при такого рода экстракциях.

Интенсификация процессов экстракции зависит от развитой поверхности твердых частиц (размер частиц), массопереноса, который зависит от скорости перемешивания, на истощение диффузионного слоя на границе раздела фаз «твердое вещество–жидкость» влияет перемещение макро- и микрослоев жидкости, что влияет на скорость экстракции. В основе интенсификации ультразвуком, микроволнами, вибрацией, механохимическим воздействием лежат процессы взаимодействия возникших упругих колебаний в жидкой среде с собственными колебаниями частиц. В реакторе, в котором происходит экстракция, должны располагаться излучатели тех или иных волн или же такие упругие волны должны возникать за счет гидродинамики жидкости, которые применяются в качестве экстрагентов. Частоты этих колебаний должны резонировать с собственными частотами колебаний твердых частиц. Эти взаимодействия приводят к возникновению явления кавитации. В 70-х гг. XX в. Г.Е. Коноваловым был открыт капиллярный эффект, имеющий большое значение при экстракции БАВ из сырья с клеточной структурой. Экстракция в вибромагнитном реакторе [23] достигается за счет скоростей затопленных струй, следствием которых становится появление

потоков, при которых слои жидкости перемещаются не только поступательно, но и вращательно, т.е. возникают вихревые потоки, увеличивающие значительно скорость массопереноса в системе. Кроме того, создаются микро- и макропотоки жидкости, которые приводят к нарушению (истончению) диффузионного слоя, что способствует проникновению экстрагентов по капиллярам в клетку, ее набуханию и переходу БАВ в жидкую среду.

Замену органических экстрагентов при выделении липидов из сапропеля на воду удастся осуществить за счет появления следующих физических и химических процессов. Присутствие вибрационных источников упругих колебаний, работающих в режиме резонанса с собственными колебаниями твердых частиц, приводит к появлению в этой системе кавитации – небольших «мини-автоклавов». Последние представляют собой пузырьки воздуха, которые содержатся в воде и внутри которых находятся частицы твердой фазы. Внутри этих пузырьков повышается давление и температура, что приводит к их сжатию («схлопыванию»). В этот момент происходят разрыв клеточных мембран и частично гидролиз высокомолекулярных структур сырья (воска, три-, диглицеридов) на более низкомолекулярные соединения (спирты, карбоновые кислоты), которые обладают поверхностно-активными свойствами. Образование мицелл объясняется появлением ПАВ в водной среде. Эти мицеллы способны самопроизвольно солюбилизовать другие липофильные соединения с образованием коллоидных систем с гидрофобными и гидрофильными полусферами. Эти частицы относят к новому классу коллоидных наночастиц – «янусы» (Janus particles). Термин «янусы» был введен Нобелевским лауреатом Де Женом для описания частиц, поверхности полусфер которых различаются химической природой или полярностью. Эти частицы обладают анизотропией [24].

Наложение внешнего магнитного поля на экстракционную систему в вибромагнитном реакторе позволяет получить экстракты, в которых содержатся наномангнетики, образующиеся из антиферра- и парамагнитных частиц. Эти наномангнетики обладают рядом специфических свойств, которые позволяют их применять в биомедицине.

Процессы, протекающие в системе «твердое вещество – жидкость», при наложении ультразвука, вибромагнитных, микроволновых воздействий имеют много общего, поскольку эти воздействия связаны с появлением упругих колебаний в системе. Однако эти воздействия будут иметь и свои специфические особенности, поэтому в данном исследовании рассмотрен процесс экстракции с применением вибромагнитного воздействия. Для сравнения за стандартный метод выделения липидов выбран метод Folch. Поскольку полученные экстракты представляют собой коллоидные системы, а механизм их образования носит мицеллярный характер, то образование мицелл происходит при достижении критической концентрации мицеллообразования – ККМ (рис. 1), минимальная концентрация которых может достигать 0,01–0,1 моль/л. Несмотря на огромное разнообразие ПАВ, они обладают одним общим признаком – амфифильность, т.е. имеют гидрофильную и гидрофобную части. Схематично мицеллы (вода+ПАВ) представлены на рисунке 2. Солюбилизованные мицеллы (коллоидные частицы) в водных системах обычно имеют размеры порядка 10^{-7} – 10^{-9} м. Эти системы можно отнести к ультрамикроретерогенным дисперсиям. В связи с этим определялись размеры коллоидных частиц, полученных в системах при ВМВ.

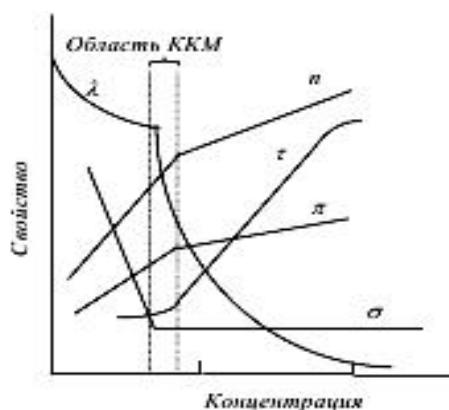


Рис. 1. Зависимость свойств растворов ПАВ от концентрации: λ – молярная электрическая проводимость; n – показатель преломления света; τ – мутность; π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

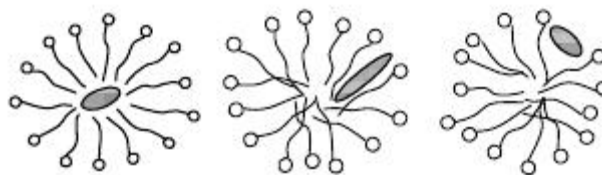


Рис. 2. Варианты локализации солюбилизаторов в мицеллах

Экспериментальная часть

Экстракция БАВ из сапропеля оз. Карасево Томской области, предоставленного санаторием «Чажемто» летом 2010 г., проводилась с помощью ВМВ. Экстракция осуществлялась на лабораторной установке, предоставленной ОАО «СКБ СИБЭЛЕКТРОМОТОР» (Томск), и опытно-промышленном многофункциональном реакторе вибромагнитного типа [23]. В настоящей работе представлены результаты, полученные на лабораторной установке. Экстракция проводилась при следующих режимах: соотношение сырье – вода варьировалось 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5, температура комнатная – 20–23 °С, влажность сапропеля – 74,4%, экстрагент – вода питьевая водопроводная СанПиН 2.1.4.1074, напряжение сети – 220 В, частота основного воздействия – 50 Гц, сила тока – 0,2 А, давление в зоне активации – 3 атм, магнитная индукция в зоне активации – 1,9 Тл. Время отбора проб для анализа: 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300 мин. Для расчета выхода экстрактивных веществ отбирались аликвоты по 50 мл. Отделение твердой и жидкой фаз проводилось на центрифуге ОП-8УХЛ4.2 при 5000 об/мин. На рисунке 3 представлены результаты изменения цвета полученных экстрактов в зависимости от времени ВМВ.

Для расчета общего выхода экстрактивных веществ брали из водного экстракта аликвоты по 5 мл, помещали в фарфоровые тигли и высушивали до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С. Для определения выхода липидов брали из водного экстракта аликвоты по 8 мл и выделяли липиды спиртохлороформенной смесью (1 : 2) эквивалентно, троекратно. Удаление экстрагента проводилось с помощью вакуумного ротационного испарителя. Расчет выхода БАВ, в том числе липидов, проводился с пересчетом на абсолютно сухое сырье по формуле:

$$X(\%) = \frac{100 \cdot m_a}{q \cdot (100 - W)} \cdot \frac{V_o}{V_a} \cdot 100\%,$$

где m_a – масса высушенных веществ в аликвоте, г; V_a – объем экстрагируемой аликвоты, мл; V_o – общий объем экстракта, мл; q – навеска сырья известной влажности, г; W – влажность сырья, %; X – выход липидов относительно абсолютно сухого сырья, %.

Результаты расчетов экстрактивных веществ, в том числе липидов, представлены на кинетической кривой (рис. 4).

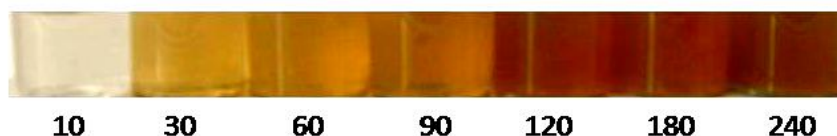


Рис. 3. Влияние времени ВМВ на интенсивность окраски экстрактов

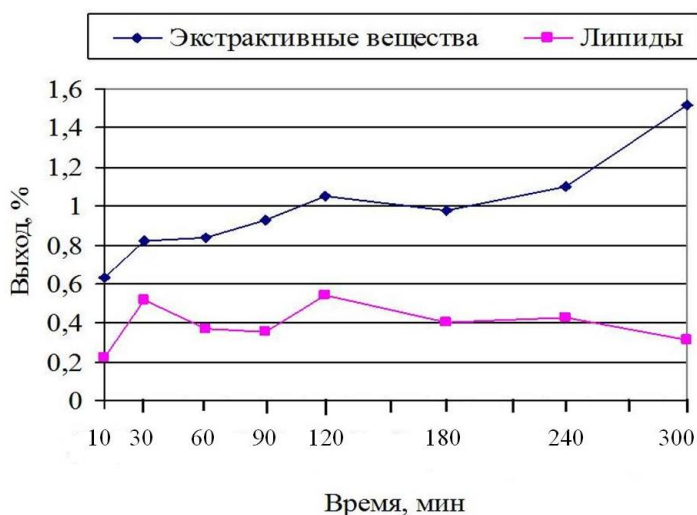


Рис. 4. Зависимость выхода веществ от времени ВМВ

Для изучения состава липидов коллоидных частиц использовалась тонкослойная хроматография на пластинках «Sorbfil». Для идентификации нейтральных липидов использовалась система растворителей: петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1 по объему), для полярных липидов – хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода (65 : 25 : 5 : 2). В качестве проявителей применяли 20% раствор сульфата аммония и йодная камера. В качестве свидетеля жирных кислот была взята олеиновая кислота 97,4% чистоты (Б-115 Vag Chemie, Германия). Анализируемые образцы растворялись в 0,5 мл спиртохлороформенной смеси (1:2). Хроматограммы нейтральных и полярных липидов приведены на рисунке 5. Для выяснения состава липидов, находящихся в связанном состоянии, проводился щелочной гидролиз (40% КОН в спирте, температура 100 °С, 30 мин). После остывания смеси добавлялась соляная кислота до кислой среды (pH = 2) и проводилась экстракция жирно-кислотной фракции диэтиловым эфиром. Затем диэтиловый эфир удалялся на вакуумном ротационном испарителе. Сухой остаток растворялся в 0,5 мл спиртохлороформенной смеси для анализа ТСХ (рис. 6).

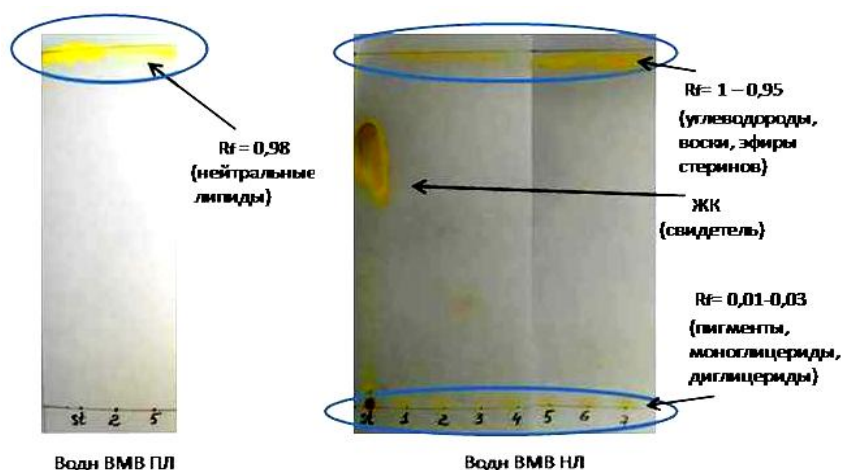


Рис. 5. ТСХ полярных и нейтральных липидов в экстракте

Метилирование жирных кислот проводилось метанолом с добавлением соляной кислоты в течение 60 мин при 100 °С. Анализ метиловых эфиров жирных кислот проводился на хромато-масс-спектрометре Agilent. Температурный режим – задержка 2 мин при 80 °С, подъем до 280 °С со скоростью 10 град/мин, задержка 10 мин при 280 °С. Диапазон масс – 50–500 m/z, режим сканирования – full scan, энергия электронов в ионном источнике – 70 эВ, детектируемые ионы – положительные, режим ввода – без деления потока, температура источника ионов – 250 °С. Хроматограммы метиловых эфиров жирных кислот представлены на рисунке 7.

В качестве контроля была проведена экстракция Folch, которая считается стандартным методом для выделения липидов. Для экстракции сапропеля влажностью 74,4% была взята смесь хлороформ – метанол (2 : 1 по объему) в соотношении сырье – экстрагент 1 : 12, экстракция проводилась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. Полученный экстракт выпаривался до постоянной массы на вакуумном ротационном испарителе. Сравнение выходов веществ с помощью ВМВ и Folch представлено на рисунке 8.

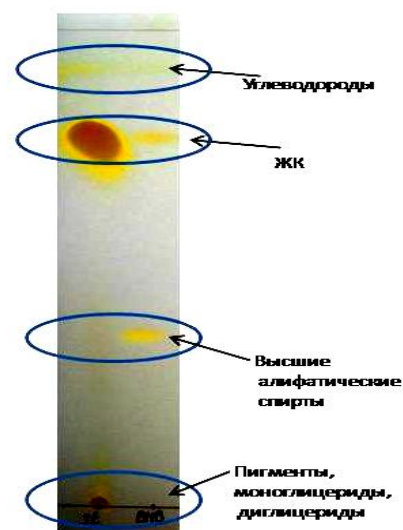


Рис. 6 – ТСХ после гидролиза связанных липидов

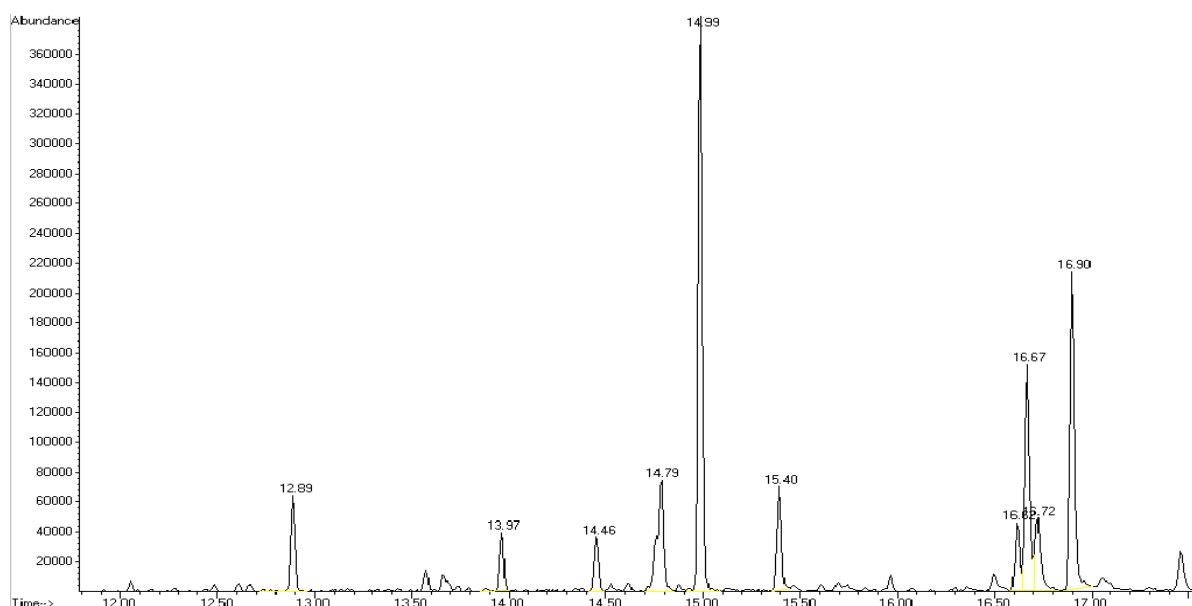


Рис. 7. Хроматограмма по полному ионному току метиловых эфиров жирных кислот

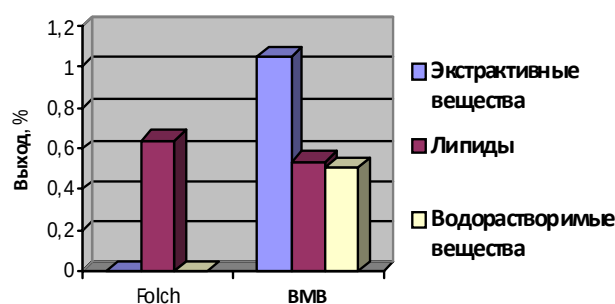


Рис. 8. Сравнение выхода веществ по Folch (2 сут.) и BMB (120 мин)

Размеры частиц в коллоидном растворе, нм

Экстракты, соотношения сапропель – вода		
1 : 2	1 : 3	1 : 5
36,24	17,95	22,50
28,07	9,25	13,73
5,11	5,64	5,21

Для определения размера коллоидных частиц использовался метод динамического рассеяния света (ДРС). Измерения проводились на приборе Коррелятор-Photocor-FC. Анализировались образцы коллоидных систем, полученных с помощью BMB при соотношениях сапропель – вода 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5. Условия измерения: температура – 24 °С, вязкость – 0,9156, показатель преломления – 1,33038, угол – 90°, длина волны лазера – 6550 нм. Результаты представлены в таблице.

Обсуждение результатов

Характерным признаком образования мицелл является излом зависимостей «свойство – концентрация». В качестве таких свойств раствора могут быть использованы электрическая проводимость, поверхностное натяжение, мутность, цветность (рис. 1). Наличие излома объясняется следующим образом [25]. По достижении ККМ введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономера остается неизменной. Поэтому вклад новых порций ПАВ в «свойство» становится иным, нежели до ККМ. Свойство, например поверхностное натяжение, не изменяется (монослой на границе раздела «вода – воздух» уже заполнен), а «свойство» незначительная величина до достижения ККМ начинает наоборот резко возрастать. ККМ – это такая концентрация, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Согласно определению ИЮПАК, ККМ – это сравнительно узкий интервал концентраций, обозначающий предел, ниже которого мицеллы практически не обнаруживаются, а выше которого добавляемое ПАВ всегда образуют мицеллы. Можно также определить ККМ как узкий диапазон, в котором наблюдается излом или зависимость многих свойств от концентрации претерпевает существенные изменения. Важным свойством мицеллярных растворов ПАВ в воде является их способность к солюбили-

зации (коллоидному растворению) практически нерастворимых в воде веществ. При солюбилизации происходит образование термодинамически устойчивой изотропной коллоидной системы.

Кинетическая зависимость выхода липидов, выделенных из сапропеля с помощью вибромагнитной экстракции (рис. 4), имеет нелинейный характер. На этих кривых имеются изломы, которые свидетельствуют о мицеллярном механизме экстракции липидов альтернативным экстрагентом (вода + ПАВ). Эта кинетическая кривая имеет участки с увеличивающейся концентрацией, участки с уменьшающейся концентрацией и участки с постоянной концентрацией липидов, что свидетельствует о нестационарной кинетике их образования. Наличие скачков наблюдается при 30 и 120 мин с выходом экстрактивных веществ 0,82 и 1,05%, липидов – 0,52 и 0,54% соответственно.

Доказательством мицеллярного механизма экстракции с помощью ВМВ является наличие насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с числом углеродных атомов от 10 до 18. Относительное содержание кислот увеличивается в ряду: пентадециловая $C_{15:0}$ (1,2%), каприновая $C_{10:0}$ (2,1%), лауриновая $C_{12:0}$ (4,4%), маргариновая $C_{17:0}$ (5,2%), миристиновая $C_{14:0}$ (6,7%), линолевая 9,12- $C_{18:2}$ (7,1%), 14-метил-пальмитиновая $C_{16:0}$ (8,9%), пальмитолеиновая 9- $C_{16:1}$ (11,3%), олеиновая 9- $C_{18:1}$ (14,4%), стеариновая $C_{18:0}$ (16,0%), пальмитиновая $C_{16:0}$ (19,2%) с временами удерживания 13,7, 12,9, 14,5, 14,0, 13,6, 16,6, 15,4, 14,8, 16,7, 16,9, 15,0 мин соответственно (рис. 7).

Наличие солюбилизации в системах подтверждается данными, полученными на основании исследований с применением ТСХ (рис. 5, 6). С помощью ТСХ обнаружены нейтральные липиды (углеводороды, моно- и диглицериды, пигменты, воска). Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе есть мицеллы. Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ хорошо солюбилизируют жирорастворимые липиды. В зависимости от природы солюбилизатора реализуются различные способы расположения солюбилизатов внутри мицеллы. Алифатические солюбилизаты располагаются на поверхности мицеллы, а также в области углеводородных «хвостов», ароматические – как внутри мицеллы, так и вблизи поверхности. Варианты локализации солюбилизатов в мицеллах представлены на рисунке 2.

Замена органических экстрагентов на альтернативные (вода+ПАВ) при вибромагнитной экстракции доказана хорошим соотношением выходов липидов с помощью ВМВ и классическим методом Folch (рис. 8), которые равны 0,54 и 0,64% соответственно. При вибромагнитной экстракции в системе, кроме липидов, содержатся водорастворимые органические вещества (ВРОВ). Синяя колонка показывает выход общих экстрактивных веществ. Выход липидов и ВРОВ (красная и белая колонки соответственно) при вибромагнитной экстракции соотносится как 1 : 1 на а.с.с. Выход липидов составил 64,4%, выход ВРОВ – 35,6% от суммы экстрактивных веществ соответственно.

Таким образом, при вибромагнитной экстракции имеет место образование коллоидных систем, частицы которых имеют наноразмеры (10^{-8} – 10^{-9} нм). Эти коллоидные частицы – «янусы» с участками поверхности или полусферами различаются с химической и физической точек зрения. Амфифильные частицы – «янусы», образованные с гидрофильной и гидрофобной полусферами, могут найти применение в биомедицине. В зависимости от компонентов, образующих такие частицы, они могут использоваться для различных целей: направленной доставки лекарств и генов, визуализации, диагностики, терапии.

Следующей разновидностью наночастиц, которые образуются при вибромагнитной экстракции с помощью наложения внешнего магнитного поля, являются наномангнетики, которые могут образоваться из антиферро- и парамагнетиков, которые содержатся в сапропелях. Эти наномангнетики также могут применяться в биомедицине.

Применение вибромагнитной экстракции для получения коллоидных систем можно отнести к новому классу получения липидов (гидрофильных) в виде амфифильных наночастиц – «янусов» в водных средах. Полученные коллоидные экстракты из сапропеля обладают терапевтическим действием, как и натуральный сапропель. Такой подход к созданию альтернативных способов экстракции позволит в перспективе обеспечить большую экономию энергии, сырья и создать технологию переработки природного органического сырья, комфортную для человека и окружающей среды.

Выводы

При вибромагнитной экстракции липидов из сапропелей можно использовать воду как альтернативный экстрагент органическим растворителям. Выход липидов с применением ВМВ хорошо соотносится с выходом липидов по методу Folch. Предложен мицеллярный механизм образования коллоидных систем

при вибромагнитной экстракции липидов из сапропелей водой. С помощью ТСХ и ХМС изучен состав полярных и неполярных, свободных и связанных липидов. Изучена кинетическая зависимость общих экстрактивных веществ и липидов при вибро-магнитной экстракции.

Список литературы

1. Inter. Pat. 070385 A1 (GB). Medicinal soap / Forrester Ketley / 04.08.2005.
2. Бернатонис В.К., Голышев С.И., Джабарова Н.К. и др. Озерно-болотные отложения Томской области: ресурсы и проблемы использования // Материалы региональной конференции геологов Сибири и Дальнего Востока и Северо-Востока России. Томск, 2000. С. 160–162.
3. Gigliotti J.C., Davenport M.P. et al. Extraction and characterization of lipids from Antarctic krill (*Euphausia superba*) // Food Chemistry. 2011. V. 125. Pp. 1028–1036.
4. Holser R.A., Akin D.E. Extraction of lipids from flax processing waste using hot ethanol // Industrial crops and products. 2008. V. 27. Pp. 236–240.
5. Smedes F. Determination of total lipid using non-chlorinated solvents // The Analyst. 1999. V. 124. Pp. 1711–1718.
6. Mendes R.L., Reis A.D. et al. Supercritical CO₂ extraction of γ -linoleic acid and other lipids from *Arthrospira* (*Spirulina*) maxima: Comparison with organic solvent extraction // Food Chemistry. 2006. V. 99. Pp. 57–63.
7. Sanchez-Camargo A.P., Martinez-Correa H.A. et al. Supercritical CO₂ extraction of lipids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste (*Farfantepenaeus paulensis*) // The Journal of Supercritical Fluids. 2011. V. 56. Pp. 164–173.
8. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // Journal of Biological Chemistry. 1957. V. 226. Pp. 497–509.
9. Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов. М., 1975. 320 с.
10. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. 1959. V. 37. Pp. 911–917.
11. Manirakiza P., Covaci A. et al. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roesse-Gottlieb, Bligh & Dyer, modified Bligh & Dyer extraction methods // Journal of food composition and analysis. 2001. V. 14. Pp. 93–100.
12. Perez-Palacios T., Ruiz J. et al. Comparison of different methods for total lipid quantification in meat and meat products // Food chemistry. 2008. V. 110. Pp. 1025–1029.
13. Vilku K., Mawson R. et al. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review // Innovative food science and emerging technologies. 2008. V. 9. Pp. 161–169.
14. Metherel A.H., Taha A.Y. et al. The application of ultrasound energy to increase lipid extraction throughput of solid matrix samples (flaxseed) // Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids. 2009. V. 81. Pp. 417–423.
15. Молчанов Г.И. Ультразвук в фармации. М., 1980. 190 с.
16. Жучков А.В., Андреев А.А. Высокоинтенсивный экстрактор для фармацевтической промышленности // Экстракция органических соединений: каталог докл. IV Междунар. конф. Воронеж, 2010. С. 257.
17. Яцун С.Ф., Мищенко В.Я. Интенсификация процессов экстракции пектиновых веществ из растительного сырья с применением вибрационного воздействия // Экстракция органических соединений: каталог докл. IV Междунар. конф. Воронеж, 2010. С. 427.
18. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск, 2006. 228 с.
19. Рыжова Г.Л., Дычко К.А., Хасанов В.В., Богачев С.А., Куряева Т.Т. Механофизическая технология переработки природного органического сырья и получение продуктов функционального назначения // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 115–116.
20. Fernandes-Perez V., Luque de Castro M.D. Superheated water extraction of cholesterol from solid food // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2003. V. 375. Pp. 437–442.
21. Tavakoli O., Yoshida H. Squid oil and fat production from Squid wastes using subcritical water hydrolysis: free fatty acids and transesterification // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. Pp. 5675–5680.
22. Sun R.C., Tomkinson R.C. Comparative study of organic solvent and water-soluble lipophilic extractives from wheat straw I: yield and chemical composition // The Japan Wood Research Society. 2003. V. 49. Pp. 47–52.
23. Патент №97363 (Россия). Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде / К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, В.А. Данекер и др. / БИ. 2010. №25.
24. Третьяков Ю.Д. Эволюция наноматериалов, наночастиц, наноструктур и проблемы здоровья // Нанотехнологии, экология, производство. 2011. Т. 1. С. 98–107.
25. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск, 2007. 279 с.

Поступило в редакцию 7 июня 2011 г.

Dychko K.A., Tjunina M.A.^{*}, Ryzhova G.L. THE EFFECT OF VIBRIC-MAGNETIC INFLUENCE ON THE YIELD AND COMPOSITION HYDROPHILIC AND LIPOPHILIC BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES FROM SAPROPEL

Tomsk state university, Lenin's avenue, 36, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: dk@xf.tsu.ru

The question of search alternative to organic solvents extractive systems (solvents) is considered. Research of study of biologically active substances (BAS) at water extract by vibric-magnetic influence (VMI). The micellar mechanism of extraction of lipophilic components is offered. Comparison of a yield of lipids by vibric-magnetic extraction and a method of Folch is spent. The composition of lipophilic compounds is studied by thin layer chromatography (TLC) and chromatomass-spectrometry (CMS), the exit lipophilic and hydrophilic BAS is determined by gravimetric method. The size of colloidal particles in extracts by method of dynamic dispersion of light (DDL) is defined.

Keywords: extraction, sapropel, hydrophilic and lipophilic BAS, micelle, amphiphilic nanoparticles – «janus», nanomagnetism.

References

1. Inter. Pat. 070385 A1 (GB). Forrester Ketley. 2005.
2. Bernatonis V.K., Golyshov S.I., Dzhabarova N.K. et al. *Materialy regional'noi konferentsii geologov Sibiri i Dal'nego Vostoka i Severo-Vostoka Rossii*. [Proceedings of the Regional Conference of Geologists of Siberia and the Far East and the North-East of Russia]. Tomsk, 2000, pp. 160–162. (in Russ.).
3. Gigliotti J.C., Davenport M.P. et al. *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, pp. 1028–1036.
4. Holser R.A., Akin D.E. *Industrial crops and products*, 2008, vol. 27, pp. 236–240.
5. Smedes F. *The Analyst*, 1999, vol. 124, pp. 1711–1718.
6. Mendes R.L., Reis A.D. et al. *Food Chemistry*, 2006, vol. 99, pp. 57–63.
7. Sanchez-Camargo A.P., Martinez-Correa H.A. et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, vol. 56, pp. 164–173.
8. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. *Journal of Biological Chemistry*, 1957, vol. 226, pp. 497–509.
9. Keits M. *Tekhnika lipidologii. Vydelenie, analiz i identifikatsiia lipidov*. [Technique lipidology. Isolation, analysis and identification of lipids]. Moscow, 1975, 320 p. (in Russ.).
10. Bligh E.G., Dyer W.J. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 1959, vol. 37, pp. 911–917.
11. Manirakiza P., Covaci A. et al. *Journal of food composition and analysis*, 2001, vol. 14, pp. 93–100.
12. Perez-Palacios T., Ruiz J. et al. *Food chemistry*, 2008, vol. 110, pp. 1025–1029.
13. Vilku K., Mawson R. et al. *Innovative food science and emerging technologies*, 2008, vol. 9, pp. 161–169.
14. Metherel A.H., Taha A.Y. et al. *Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids*, 2009, vol. 81, pp. 417–423.
15. Molchanov G.I. *Ul'trazvuk v farmatsii*. [Ultrasound in Pharmacy]. Moscow, 1980, 190 p. (in Russ.).
16. Zhuchkov A.V., Andreev A.A. *Katalog dokladov IV Mezhdunarodnoi konferentsii «Ekstraktsiia organicheskikh soedinenii»*. [Catalogue of the IV International Conference "The extraction of organic compounds"]. Voronezh, 2010, pp. 257. (in Russ.).
17. Iatsun S.F., Mishchenko V.Ia. *Katalog dokladov IV Mezhdunarodnoi konferentsii «Ekstraktsiia organicheskikh soedinenii»*. [Catalogue of the IV International Conference "The extraction of organic compounds"]. Voronezh, 2010, pp. 427. (in Russ.).
18. Lomovskii O.I., Boldyrev V.V. *Mekhanokhimiia v reshenii ekologicheskikh zadach*. [Mechanochemistry in solving environmental problems]. Novosibirsk, 2006, 228 p. (in Russ.).
19. Ryzhova G.L., Dychko K.A., Khasanov V.V., Bogachev S.A., Kuriaeva T.T. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2007, no. 2, pp. 115–116. (in Russ.).
20. Fernandes-Perez V., Luque de Castro M.D. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, vol. 375, pp. 437–442.
21. Tavakoli O., Yoshida H. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, pp. 5675–5680.
22. Sun R.C., Tomkinson R.C. *The Japan Wood Research Society*, 2003, vol. 49, pp. 47–52.
23. Patent 97363 (Russia). K.A. Dychko, G.L. Ryzhova, V.A. Daneker et al. 2010.
24. Tret'akov Iu.D. *Nanotekhnologii, ekologiia, proizvodstvo*, 2011, vol. 1, pp. 98–107. (in Russ.).
25. Minakova T.S. *Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnosti tverdykh tel*. [Adsorption processes on solid surfaces]. Tomsk, 2007, 279 p. (in Russ.).

Received June 7, 2011

^{*} Corresponding author.