

5. Гулenkova Г.С. (Шин Г.С.), Чепелева Г.Г. Исследование плодов облепихи крушиновидной, интродуцированной в Республике Хакасия // Проблемы гармонии и закономерности в развитии современного мира. – Красноярск, 2009. – С. 160–162.
6. Гулenkova Г.С. (Шин Г.С.), Чепелева Г.Г. Облепиха – природный источник биологически активных веществ // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. – Барнаул, 2007. – С. 339–342.
7. Гулenkova Г.С. (Шин Г.С.), Чепелева Г.Г. Эколо-географическая изменчивость морфологических показателей облепихи (*Hippophae rhamnoides* L.) // Актуальные проблемы современной науки и пути их решения. – Красноярск, 2007. – С. 117–119.
8. Егорова Е.Ю., Школьникова М.Н. Продукты функционального назначения и БАД к пище на основе дикорастущего сырья // Пищевая пром-сть. – 2007. – №11. – С.12–14.



УДК 615.332:582.998.2.03

Л.В. Наймушина

ИЗУЧЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИМБИРНОГО КОРНЯ ПРИ ДВУХФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ*

*В статье рассматриваются результаты спектрофотометрического исследования накопления слабополярной фракции флавоноидов имбирного корня (*Zingiber officinale* Roscoe) при двухфазной экстракции в системе несмешивающихся растворителей: водный раствор этанола – рапсовое масло. Показана роль полярного экстрагента для оптимизации процесса извлечения биологически активных веществ из исходного сырья.*

Ключевые слова: растительное сырье, биологически активные вещества, двухфазная экстракция, степень набухания, оптическая плотность.

L.V. Naimushina

THE STUDY OF FLAVONOID ACCUMULATION FROM GINGER ROOT AT TWO-PHASE EXTRACTION

*The results of spectrophotometric study of ginger root (*Zingiber officinale* Roscoe) weakly-polar fractioned flavonoid accumulation at two-phase extraction in immiscible solvents system: ethanol water solution – colza oil, are considered in the article. The role of polar solvent for optimization the biologically active substances extraction process from raw materials is indicated.*

Key words: vegetable raw materials, bioactive substances, two-phase extraction, swelling degree, optical density.

Растительное сырье, которое используется в производстве фитопрепаратов, содержит обширный комплекс биологически активных веществ (БАВ) различной полярности, извлечение которых в полной мере не удается достигнуть с помощью традиционных методов экстракции. Как показывают исследования, в широте часто остается большое количество ценных соединений, которые могут служить основой для производства лекарственных и косметических препаратов или биологически активных добавок к пище. В связи с этим существует необходимость рационального использования растений, совершенствования и разработки новых ресурсосберегающих комплексных технологий переработки лекарственного растительного сырья, обеспечивающих максимальное извлечение БАВ [1, 2].

Для решения указанных проблем возможно использование комплексной переработки сырья методом двухфазной экстракции в системе водный раствор этанола – растительное масло с эффективным извлечением как гидрофильных, так и липофильных веществ. Применение в качестве экстрагента несмешивающей-

* Работа выполнена при поддержке гранта КГТЭИ ГВ-12-04 .

ся системы растворителей позволяет за один технологический цикл получить одновременно водно-спиртовое и масляное извлечения [3, 4].

Для изучения закономерностей процесса двухфазной экстракции в качестве исходного сырья автором статьи был выбран корень имбиря. Имбирный корень относится к числу тех пищевых пряно-ароматических растений, которые давно завоевали прочную репутацию и в качестве лекарственного сырья. С давних времен имбирь ценится за способность снимать головные, сердечные и ревматические боли, устранять повышенную утомляемость и апатию; более поздние исследования указали на антиоксидантные и противоопухолевые свойства целебного корня [5]. Анализ литературных данных показывает, что во многом ценность лекарственного сырья определяется присутствием в нем флавоноидов различной природы [1, 2, 5, 6]. Обладая широким спектром фармакологической активности, флавоноиды применяются в медицине как желчегонные, гепатозащитные, противоязвенные, капилляроукрепляющие средства. Удачное сочетание малой токсичности и высокой фармакологической активности делает их чрезвычайно перспективными для профилактики и лечения ряда серьезных заболеваний [6].

В нашем исследовании корень имбиря выбран в качестве модельного сырья, содержащего значительные фракции как липофильных, так и гидрофильных полярных и слабополярных биологически активных соединений, в том числе относящихся к различным классам флавоноидов [7].

Целью исследования явилось изучение накопления флавоноидов при двухфазной экстракции корня имбиря в системе несмешивающихся растворителей: водный раствор этанола – рапсовое масло.

В задачи исследования входило:

- 1) определение массовой доли этанола в водном растворе, используемом в качестве полярного экстрагента при двухфазной экстракции и обеспечивающим наибольшее значение степени набухания сырья;
- 2) спектрофотометрическое изучение накопления флавоноидов в масляной фазе экстрактов после применения системы несмешивающихся растворителей;
- 3) определение длительности процесса двухфазной экстракции, обеспечивающее максимальное извлечение БАВ.

Материалы и методы исследований. В качестве исходного растительного сырья использовали свежие корни имбиря, приобретаемые в продовольственных магазинах г. Красноярска. Сырье измельчали до фракции 3х3 мм и сушили при комнатной температуре. Определение содержания целлюлозы в сухом сырье проводили по методу Кюшнера кипячением навески в смеси азотной и уксусной концентрированных кислот [8].

В качестве полярного растворителя для двухфазной системы экстрагентов были выбраны водно-этанольные растворы с различной массовой долей спирта в воде. Исследование степени набухания образцов в полярном растворителе проводили гравиметрическим методом с помощью торсионных весов. Степень набухания изучали в зависимости от содержания спирта в водно-спиртовом растворе (ВСР). С этой целью были приготовлены 40, 60, 70, 93% ВСР. Набухание сырья изучали в динамике; общее время процесса, характеризующееся возрастанием степени набухания, не превышало 90 мин. Степень набухания образцов сухого корня имбиря рассчитывали по формуле

$$W(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 ,$$

где W – степень набухания сухого сырья, %.

m и m_0 – массы соответственно набухшего и исходного образцов, г.

Двухфазное экстрагирование осуществляли по следующей методике: 10,0 г сухого сырья помещали в круглодонную колбу, приливали 50 мл 60 % водного раствора этилового спирта и выдерживали в течение 1,5 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 100,0 мл рапсового растительного масла. Экстрагирование вели в той же колбе с обратным холодильником при нагревании на водяной бане до 80°C при периодическом перемешивании. Накопление БАВ в экстрактах изучали в динамике: через 6, 12, 18, 24 ч экстрагирования. По достижении определенного времени вытяжку процеживали через марлю для отделения частиц сырья и разделяли по плотности в делительной воронке. В масляных фазах спектрофотометрическим методом, измеряя оптическую плотность экстрактов на спектрофотометре СФ-46, определяли содержание слабополярных флавоноидов. Измерение оптической плотности экстрактов проводили при длине волны 410 нм [3]. В качестве раствора сравнения использовали рапсовое масло.

Результаты исследований и их обсуждение. Как известно, флавоноиды, иридоиды и другие вещества средней полярности плохо растворимы в гидрофобных растворителях. Поэтому при получении масляного экстракта необходимо создать технологию, обеспечивающую переход веществ средней полярности из сырья в масло.

Для обеспечения необходимой десорбции БАВ из растительной клетки применяли предварительное замачивание сырья в полярном растворителе – водно-спиртовой смеси (ВСП). На первом этапе важным звеном для понимания явлений массопереноса при извлечении гидрофильных компонентов является достижение необходимого значения степени набухания сырья в полярном экстрагенте. В связи с этим исследовалось соотношение воды и этанола в ВСП, при котором экспериментально определялась наибольшее значение степени набухания.

Особенностью выбранного сырья является наличие значительного количества целлюлозы, содержание которой в имбирном корне, определенное экспериментально, составило 29 мас.%. Целлюлоза является природным высокомолекулярным полимером с достаточно жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями. При соприкосновении с экстрагентом сухое сырье, содержащее помимо макромолекул целлюлозы молекулы гемицеллюлозы, лигнина, пектиновых, дубильных веществ, растительного белка, камеди, на первой стадии подвергается набуханию. Продолжительность процесса набухания зависит в основном от гистологического строения и степени измельчения растительного сырья, а также природы растворителя.

Известно, что набухание высокомолекулярных соединений носит избирательный характер. ВМС набухают лишь в жидкостях, которые близки им по химическому строению. В частности, клетчатка имбирного корня имеет полярные группы, следовательно, высокую степень набухания можно ожидать при применении полярных растворителей.

Вследствие больших размеров молекул целлюлозы диффузия в ее растворах, естественно, протекает медленно. Но применение даже небольшого количества высокополярного растворителя (воды) разрыхляет структуру целлюлозного волокна, увеличивает его внутреннюю поверхность и способствует проникновению других растворителей и реагентов. Достаточная степень разрыхления клетчатки водой достигается при влагосодержании не менее 18...20%.

На рисунке 1 представлены кривые, характеризующие увеличение степени набухания образцов сухого имбирного корня при поглощении ими молекул полярного растворителя – ВСП. Результаты исследования показали, что наиболее высокое значение степени набухания (63 %) достигается при использовании 60% водно-спиртового раствора.

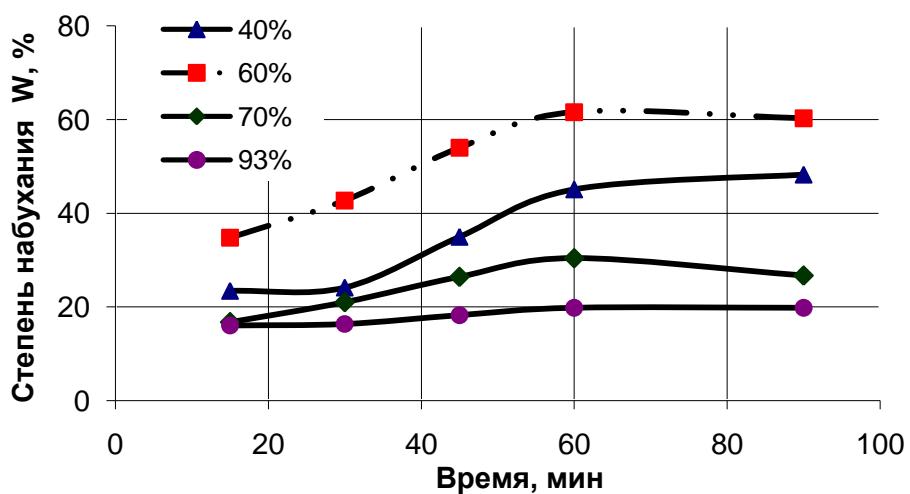


Рис. 1. Графическая зависимость степени набухания образцов сухого корня имбиря в водно-спиртовых растворах различной концентрации

Опытным путем показано, что при использовании в качестве исходного сырья высушенного имбирного корня замачивание в полярном растворителе достаточно проводить в течение 1,5 ч при комнатной температуре, так как в данных условиях разрушение БАВ исключено.

Наличие воды (40 мас.%) в составе полярного экстрагента обеспечивает протекание процесса гидратации. Основное значение гидратации заключается в ослаблении межмолекулярных связей, раздвиганию звеньев и цепей макромолекул и дополнительной гидратации полярных групп БАВ имбирного корня.

После разрушения связей между макромолекулами целлюлозы вода далее вытесняется этанолом, предназначающимся для извлечения менее полярных БАВ лекарственного сырья. Кроме того, этанол разрушает водородные связи и ослабляет электростатическое взаимодействие липидов с белками, эффективно экстрагируя полярные липиды [9].

Таким образом, содержание этанола не ниже 60 мас.% в полярной фазе при двухфазной экстракции обеспечивает хорошее проникновение растворителя внутрь клеток сырья, его набухание, десорбцию и сolvатацию не только липофильных (фитостеринов, токоферолов, терпенов, хлорофиллов и др.), но и веществ средней полярности (флавоноидов, иридоидов и др.). При прохождении через клеточные мембранны спирт переносит растворенные БАВ из клеточных структур на поверхность.

Накопление слабополярной фракции флавоноидов в масляной фазе в зависимости от условий экстрагирования изучали спектрофотометрическим методом при длине волны 410 нм [3]. Исследование закономерностей экстракции одно- и двухфазной системами растворителей показало, что уже после 6-часовой экстракции в масляных фракциях образцов регистрируются существенные различия по интенсивности поглощения ими УФ-излучения (рис. 2).

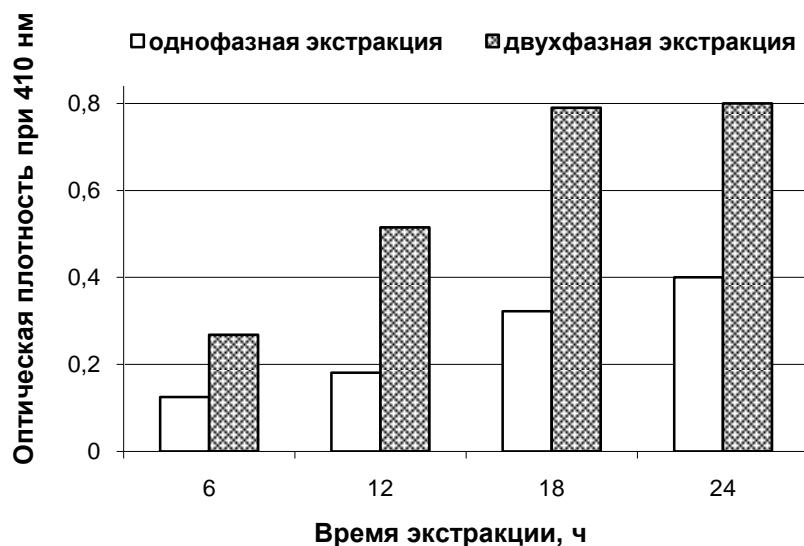


Рис. 2. Зависимость оптической плотности масляных экстрактов имбирного корня от условий экстрагирования

Также исследование позволило установить сроки оптимального двухфазного экстрагирования: максимальное извлечение БАВ достигается практически в полном объеме при 18-часовой длительности процесса.

Сравнение результатов накопления БАВ в зависимости от условий экстрагирования показало, что наиболее эффективное извлечение слабополярных БАВ имбирного корня в масляную фазу происходит при применении двухфазной системы растворителей по сравнению с мацерацией – однофазной экстракцией чистым рапсовым маслом (рис. 2).

Такое различие объясняется важной ролью водно-спиртовой фазы как фактора, обеспечивающего необходимую степень набухания сухого растительного сырья, а также как промежуточного растворителя и переносчика БАВ из клеток сырья в масляную фазу. Другими словами, использование водного раствора этанола облегчает проникновение более тяжелых молекул – триглицеридов жирных кислот растительного масла – внутрь клеточных оболочек сырья для извлечения флавоноидов, а также общих и нейтральных липидов.

Фитоизвлечения, полученные технологией двухфазной экстракции, являются облегченными эмульсиями, которые можно использовать для введения в пищевые или косметические кремообразные композиции. Кроме того, в связи с тем, что количество полярной фазы достаточно мало, и она достаточно быстро улетучивается, можно получить масляные экстракты, насыщенные различными биохимическими классами соединений, обеспечивающие многофункциональное лечебное и профилактическое воздействие на организм.

Выводы

1. Изучение кинетики набухания сухого имбирного корня в полярном экстрагенте показало, что максимальная степень набухания сырья (63%) достигнута при содержании спирта в водном растворе 60 мас.%.
2. Показано, что наиболее эффективное извлечение слабополярных БАВ имбирного корня в масляную фазу происходит при применении двухфазной системы растворителей по сравнению с макерацией – экстракцией чистым рапсовым маслом.
3. Установлено, что максимальное извлечение БАВ при применении двухфазной экстракции достигается при 18-часовой длительности процесса.
4. Выявлена роль полярной фазы для оптимизации процесса извлечения слабополярных и липофильных БАВ из имбирного корня при применении технологии двухфазной экстракции.

Литература

1. Каухова И. Е. Новая методика получения растительных препаратов // Фармация. – 2006. – № 1. – С. 37–39.
2. Минина С. А., Каухова И. Е. Химия и технология фитопрепаратов. – М.: Гэотар-медиа, 2009. – 560 с.
3. Изучение экстрагирующей способности одно- и двухфазных систем экстрагентов для извлечения флавоноидов из травы клевера лугового / В.В. Сорокин, В.А. Вайнштейн, И.Е. Карнаухова [и др.] // Химико-фармацевт. журн. – 2008. – Т.42. – № 8. – С.23–25.
4. Вайнштейн В.А., Хаззаа И.Х., Чибисяев Т.Х., Каухова И.Е. Экстрагирование полярных БАВ из травы зверобоя двухфазной системой экстрагентов в присутствии ПАВ // Химико-фармацевт. журн. – 2004. – Т. 38. – № 5. – С. 25–27.
5. Ребане Л. Целебные свойства пищевых растений. – Таллин: Природа, 1990. – 45с.
6. Ботиров Э.Х., Дренин А.А., Макарова А.В. Химическое исследование флавоноидов лекарственных и пищевых растений // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С.45–48.
7. Государственная фармакопея СССР. – М., Т.2. – 389 с.
8. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина, Ю.П. Соловьева [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 72 с.
9. Липиды некоторых лекарственных растений / С.Д. Гусакова, Г.А. Степаненко, Д.Т. Асимбекова [и др.]. // Раст. ресурсы. – 1983. – Т. 19, вып. 4. – С. 444–445.

