

УДК 574.4:1.1.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ ГРЕЧИХИ© А. В. Апаева^{1*}, Э. Т. Ямансарова¹, О. С. Куковинец¹, О. Б. Зворыгина²¹Башкирский Государственный Университет
Россия, Республика Башкортостан, 450014 г. Уфа, Мингажева, 100.²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Email: a.apaeva-anastasia@mail.ru

Проведено сравнительное исследование методов экстракции (кипячение при 78–80 °С, ультразвуковая экстракция) надземной части гречихи посевной 70%-ным этанолом. Была определена зависимость содержания флавоноидов в экстракте от времени ультразвукового облучения и от соотношения «сырье-экстрагент». Фотоколориметрически по реакции образования комплекса с хлористым алюминием определено содержание флавоноидов в пересчете на рутин. Установлено, что максимальный выход флавоноидов наблюдается при облучении в течение 120–150 секунд. По сравнению с традиционным способом экстракции (180 минут) уменьшено время контакта в 100 раз. Оказалось, что облучение ультразвуком позволяет повысить содержание флавоноидов в экстракте с 5.41 до 6.63%. При этом увеличивается выход экстрактивных веществ с 14.1 до 16%. Увеличение времени облучения до 180 секунд приводит к снижению выхода экстракта. Изучено влияние соотношения сырья к экстрагенту на выход экстракта. Показано, что оптимальным является гидромодуль 1:30. Оптимизация этого фактора позволяет повысить выход фенольных соединений до 9.53%, экстрактивных веществ – до 17.00%

Ключевые слова: флавоноиды, зеленая масса гречихи, рутин, традиционная экстракция, ультразвуковое облучение.

Введение

Одним из основных источников фармакологически активных соединений является натуральное сырье, как животного, так и растительного происхождения. Такие вещества извлекаются из природного сырья с помощью экстрактивных методов. Поэтому, особого внимания заслуживает изучение процесса экстрагирования в различных условиях и его интенсификация.

Несмотря на разнообразие методов выделения экстракции, каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками, которые необходимо учитывать в зависимости от поставленной задачи [1]. К сожалению, традиционные методы экстрагирования являются достаточно длительными, трудоемкими и довольно малоэффективными [2–9].

Одним из новых и перспективных методов является использование ультразвукового воздействия в процессе экстракции разнообразных биологически активных веществ из природных материалов [10].

Для достижения максимального выхода ценных компонентов в жидкую фазу при сохранении ими своей нативной структуры необходим индивидуальный подход к выбору оптимальных режимов ультразвуковой обработки для каждого вида сырья.

Гречиха посевная является не только ценной пищевой культурой, но и служит сырьем в фармацевтической промышленности для извлечения из нее важного флавоноида – рутин [11]. Использование для этих целей зеленой массы в период цветения

приводит к существенным потерям зерна. Другие части растения, например солому, плодовые оболочки, также можно использовать для этих целей (содержание рутина в них 1–2%) [12, 13]. Поэтому подбор оптимальных условий экстракции флавоноидов, а также оптимизация процесса их извлечения представляется нам актуальной задачей.

Экспериментальная часть.

Исходным растительным сырьем являлась зеленая масса гречихи, выращенной в Мишкинском районе Республики Башкортостан в 2014 году.

Экстракцию фенольных соединений этанолом осуществляли так же, как описано в [12] – кипячение в среде этанола при 78–80°C в течение 180 мин при соотношении сырье : экстрагент – 1:20.

Генерирование ультразвука осуществляли на приборе «Ультразвуковой генератор И10–1.5» (рабочая частота 22 КГц, насадка – цилиндрический волновод). В реактор помещали 1 г измельченной до размера 1–2 мм зеленой массы гречихи, добавляли 15 мл спирта и 15 мл гидрофобного растворителя. Смесь облучали 120 с.

Количественное определение фенольных соединений в экстракте проводили фотоколориметрически по методике, описанной в [14].

Содержание флавоноидов в пересчете на рутин и воздушно-сухое сырье в процентах (x) вычисляли по формуле:

$$x = \frac{DK^V}{m} \cdot \frac{m_s}{D_s K_s^V} \cdot \frac{100}{100 - W} \cdot 100$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора; D_S – оптическая плотность ГСО рутина; m – масса сырья, г; m_S – масса ГСО рутина, г; K_V – коэффициент разбавления исследуемого раствора (2500); K_S^V – коэффициент разбавления ГСО рутина (1250); W – потеря массы сырья после высушивания, в процентах.

Выход суммарных экстрактов определяли после отгона растворителя гравиметрически.

Результаты и их обсуждение

Использование в качестве экстрагента 70%-ного этанола позволяет из шелухи гречихи получать 1–2% рутина в пересчете на воздушно-сухое сырье. При замене шелухи на солому установлено, что выход экстрактивных веществ составил 14,0%, а содержание флавоноидов при этом составляет 5,41% (время экстракции составило 180 минут, температура процесса 78–80 °С).

С целью изучения влияния ультразвука на выход экстрактивных веществ и флавоноидов спиртовую экстракцию проводили при облучении ультразвуком. Была определена зависимость содержания флавоноидов и экстрактивных веществ в экстракте от времени облучения и от соотношения «сырье:экстрагент». За начальное значение, то есть «без облучения» взяты данные по традиционной экстракции – время контакта – 180 минут при температуре кипения экстрагента. Как видно из *табл. 1*, сначала идет монотонное и незначительное увеличение выходов (от 30 до 90 с). Максимум выхода экстрактивных веществ и флавоноидов достигается при облучении в течение 2 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности облучения не влияет на выход (2,5 минуты) и даже уменьшает количественный выход целевых веществ, по-видимому, за счет ресорбции их на частичках матрикса.

Таблица 1
Зависимость выхода биологически активных веществ из травы гречихи посевной в зависимости от времени облучения

| Время облучения, с | Выход экстракта, % | Выход флавоноидов, % |
|--------------------|--------------------|----------------------|
| Без облучения | 14.1 | 5.41 |
| 30 | 14.0 | 4.56 |
| 60 | 14.5 | 5.21 |
| 90 | 14.6 | 5.04 |
| 120 | 16.0 | 6.63 |
| 150 | 16.0 | 6.25 |
| 180 | 14.5 | 5.10 |

Установлено, что максимальный выход флавоноидов наблюдается при облучении в течение 120–150 секунд. Это в 100 раз быстрее, чем при традиционном способе экстракции. Кроме этого оказалось, что облучение ультразвуком позволяет повысить содержание флавоноидов до 6,63%. При этом выход

экстрактивных веществ увеличивается до 16%. Увеличение времени облучения до 180 секунд приводит к снижению выхода экстракта.

При изучении зависимости выхода экстракта от соотношения сырья к экстрагенту установлено, проведение экстракции при низком соотношении 1:10 или 1:20 мало сказывается на выходе экстрактивных веществ, но выход флавоноидов оказывался существенно заниженным. Оптимальным является гидромодуль 1:30. Использование этого фактора позволяет повысить выход фенольных соединений до 9,53%, экстрактивных веществ – до 17% (*табл. 2*). Дальнейшее увеличение соотношения нецелесообразно, так как приводит к небольшому уменьшению выхода, но при этом увеличивается расход экстрагента.

Таблица 2
Результаты экстракции флавоноидов из травы гречихи посевной в зависимости от соотношения «сырье : экстрагент»

| Соотношение «сырье-экстрагент» | 1:10 | 1:20 | 1:30 | 1:40 | 1:50 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Выход экстракта, % | 14.00 | 13.00 | 17.00 | 16.00 | 15.00 |
| Выход флавоноидов, % | 2.70 | 5.63 | 9.53 | 7.50 | 8.59 |

Выводы

При сравнении эффективности различных вариантов экстракции флавоноидов из надземной части гречихи выявлено, что проведение экстракции флавоноидов из зеленой массы гречихи 70%-ным водным этанолом в соотношении «сырье:экстрагент» 1:30 при облучении ультразвуком в течение двух минут позволяет повысить выход в 1,5–3 раза и в 100 раз сократить время обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коницев А. С., Баурин П. В., Федоровский Н. Н., Марахова А. И., Якубович Л. М., Черникова М. А. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2011. №3. С. 49–54
2. Базыкина Н. И., Николаевский А. Н., Филиппенко Т. А., Каюрова В. Г. Оптимизация условий экстрагирования природных антиоксидантов из растительного сырья // Химико-фармацевтический журнал. 2002. Т. 36. №2. С. 46–49.
3. Ребане Л. Целебные свойства пищевых растений. Таллин: Природа, 1990. 45с.
4. Растения для нас: Справочное издание / Под ред. Г. П. Яковлева и К. Ф. Блинова. СПб.: Учебная книга, 1996. 653 с.
5. Каухова И. Е. Теоретические и экспериментальные основы разработки эффективных ресурсосберегающих технологий лекарственных средств растительного происхождения: автореф. дис. д-ра фармац. наук. СПб., 2007. 48 с.
6. Вайнштейн В. А., Хаззаа И. Х., Чибилев Т. Х., Каухова И. Е. Экстрагирование полярных БАВ из травы зверобоя двухфазной системой экстрагентов в присутствии ПАВ // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38. №5. С. 25–27.

7. В. В. Сорокин, В. А. Вайнштейн, И. Е. Каухова, Т. Х. Чибияев. Изучение экстрагирующей способности одно- и двухфазных систем экстрагентов для извлечения флавоноидов из травы клевера лугового // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т.42. №8. С.23–25.
8. Ботиров Э. Х., Дренин А. А., Макарова А. В. Химическое исследование флавоноидов лекарственных и пищевых растений // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 45–48.
9. Апаева А. В., Ямансарова Э. Т., Куковинец О. С. Исследование экстракции флавоноидов из плодовых оболочек гречихи в различных условиях // Вестник Башкирского университета. 2015. Т.20. №4. С. 1223–1226.
10. Потороко И. Ю., Калинина И. В. Перспективы использования ультразвукового воздействия в технологии экстракционных процессов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». 2014. Т. 2. №1. С. 42–47.
11. Апаева А. В., Ямансарова Э. Т., Куковинец О. С., Абдуллин М. И. Оптимизация процесса экстракции фенольных соединений из плодовых оболочек гречихи // «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Сб. тезисов докладов VII Международной школы-конференции, Уфа, 2014. С. 201–202.
12. Каримова Э. Р., Ямансарова Э. Т., Куковинец О. С., Абдуллин М. И. Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из плодовых оболочек гречихи посевной // Вестник башкирского университета. 2011. Т.16. №4. С. 1167–1169.
13. Апаева А. В., Ямансарова Э. Т. Трава гречихи посевной – перспективный источник рутина // «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». Материалы IX Всероссийской научной интернет-конференции. Уфа, 2015. С. 14.
14. Каухова И. Е. Новая методика получения растительных препаратов // Фармация. 2006. №1. С. 37–39.

Поступила в редакцию 07.03.2016 г.

THE EFFECT OF ULTRASONIC IRRADIATION ON EXTRACTION OF FLAVONOIDS FROM GREEN MASS OF BUCKWHEAT

© A. V. Apaeva^{1*}, E. T. Yamansarova¹, O. S. Kukovinets¹, O. B. Zvorigina²

¹Bashkir State University
100 Mingazhev St., Ufa 450014, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov St., Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: a.apaeva-anastasia@mail.ru

The article is devoted to the carried out comparative study of methods (boiling at 78–80 °C, ultrasonic extraction) for extraction of flavonoids from the aboveground part of the buckwheat with 70% ethanol. The dependence of the flavonoids content in the extract from time of ultrasonic irradiation and the ratio of “raw materials-extractant” were determined. The content of flavonoids was determined by a photolorimetric method for their reaction with aluminum chloride in terms of rutin. It was found that the maximum yield of flavonoids was observed upon irradiation for 120–150 seconds. The contact time was decreased a hundred times compared to the traditional method of extraction (180 minutes). It was found that the irradiation by ultrasound could increase the content of flavonoids in the extract from 5.41 to 6.63%. This increases the yield of extractives from 14.1 to 16.0%. Increasing the irradiation time to 180 seconds leads to a decrease in the yield of the extract. The effect of the ratio of raw material to the extractant on the yield of the extract was studied. It is shown that the liquor ratio 1:30 is optimal. The optimization of this factor improves the yield of phenolic compounds to 9.53% and of extractives to 17.00%.

Keywords: flavonoids, green mass, buckwheat, rutin, traditional extraction, ultrasonic irradiation.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Konichev A. S., Baurin P. V., Fedorovskii N. N., Marakhova A. I., Yakubovich L. M., Chernikova M. A. Vestnik MGOU. Seriya «Estestvennyye nauki». 2011. No. 3. Pp. 49–54
2. Bazykina N. I., Nikolaevskii A. N., Filippenko T. A., Kaloerova V. G. Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal. 2002. Vol. 36. No. 2. Pp. 46–49.
3. Rebane L. Tselebnye svoistva pishchevykh rastenii [Healing properties of food plants]. Tallin: Priroda, 1990. 45s.
4. Rasteniya dlya nas: Spravochnoe izdanie [Plants for us: reference edition]. Ed. G. P. Yakovleva i K. F. Blinova. Saint Petersburg: Uchebnaya kniga, 1996.
5. Kaukhova I. E. Teoreticheskie i eksperimental'nye osnovy razrabotki effektivnykh resursosberegayushchikh tekhnologii lekarstvennykh sredstv rastitel'nogo proiskhozhdeniya: avtoref. dis. d-ra farmats. nauk. Saint Petersburg, 2007.
6. Vainshtein V. A., Khazzaa I. Kh., Chibilyaev T. Kh., Kaukhova I. E. Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal. 2004. Vol. 38. No. 5. Pp. 25–27.
7. V. V. Sorokin, V. A. Vainshtein, I. E. Kaukhova, T. Kh. Chibilyaev. Izuchenie ekstrahiruyushchei sposobnosti odno- i dvukhfaznykh sistem ekstragentov dlya izvlecheniya flavonoidov iz travy klevera lugovogo. Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal. 2008. Vol. 42. No. 8. Pp. 23–25.
8. Botirov E. Kh., Drenin A. A., Makarova A. V. Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2006. No. 1. Pp. 45–48.
9. Apaeva A. V., Yamansarova E. T., Kukovinets O. S. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2015. Vol. 20. No. 4. Pp. 1223–1226.
10. Potoroko I. Yu., Kalinina I. V. Vestnik YuUrGU. Seriya «Pishchevye i biotekhnologii». 2014. Vol. 2. No. 1. Pp. 42–47.
11. Apaeva A. V., Yamansarova E. T., Kukovinets O. S., Abdullin M. I. «Fundamental'naya matematika i ee prilozheniya v estestvoznani». Sb. tezisov dokladov VII Mezhdunarodnoi shkoly-konferentsii, Ufa, 2014. Pp. 201–202.
12. Karimova E. R., Yamansarova E. T., Kukovinets O. S., Abdullin M. I. Vestnik bashkirskogo universiteta. 2011. Vol. 16. No. 4. Pp. 1167–1169.
13. Apaeva A. V., Yamansarova E. T. «Integratsiya nauki i vysshego obrazovaniya v oblasti bio- i organicheskoi khimii i biotekhnologii». Materialy IX Vserossiiskoi nauchnoi internet-konferentsii. Ufa, 2015. Pp. 14.
14. Kaukhova I. E. Farmatsiya. 2006. No. 1. Pp. 37–39.

Received 07.03.2016.