

УДК 542.06.542.61.542.46.808.542.97.542.93

ЭКСТРАКЦИЯ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КОРНЯ СОЛОДКИ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

¹К. С. Тихомирова, ¹Р. Н. Борисенко, ¹Е. В. Ветрова,
¹С. Н. Борисенко*, ²Е. В. Максименко, ²Н. И. Борисенко,
¹В. И. Минкин

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного Федерального университета, Россия

²Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, Россия

*boni@ipoc.rsu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2007 г.

Разработана методика экстракции корня солодки в среде субкритической воды с целью получения биологически активного экстракта на основе глицирризиновой кислоты. Показана высокая эффективность предложенной методики по сравнению с традиционной, использующей органический растворитель (ацетон) в качестве экстрагента.

Ключевые слова: субкритическая вода, глицирризиновая кислота, корень солодки.

ВВЕДЕНИЕ

Тriterпеновые гликозиды — глицирризиновая кислота (ГК) (рис. 1), а также ее соли являются основными компонентами экстракта корня солодки и представляют значительный интерес для медицины вследствие своей разнообразной биологической активности (противовоспалительной, противоязвенной, антидотной, антиаллергенной, иммуномодулирующей и др.) [1]. Целью данной работы явились разработка

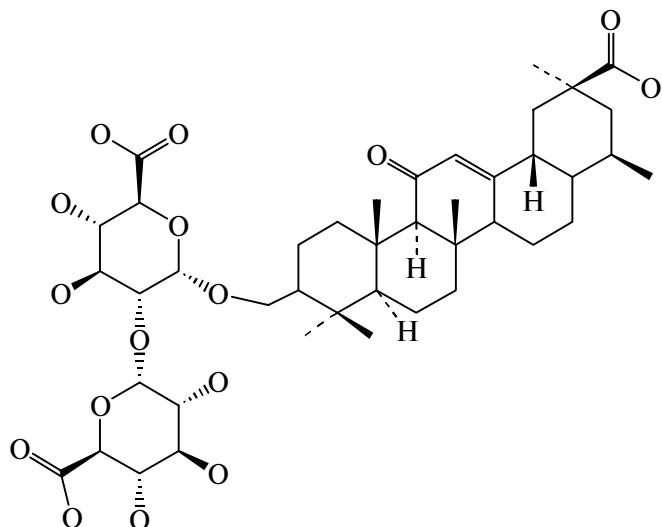


Рис. 1. Глицирризиновая кислота (ГК)

экологически безопасного метода экстракции корня солодки в среде субкритической воды [2, 3] с максимальным выходом ГК как основного активного компонента и сравнение разработанного метода с традиционным способом извлечения ГК [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с традиционным методом получения экстракта солодкового корня [4] навеску измельченного корня настаивали в колбе с 3 % ацетоновым раствором азотной кислоты в течение часа при интенсивном перемешивании. Полученный экстракт фильтровали, порошок корня промывали ацетоном, заливали свежим ацетоном и кипятили на водяной бане в течение 5 минут с обратным холодильником. Стадию экстракции горячим ацетоном повторяли еще 2 раза. Остаток анализировали на полноту извлечения ГК.

При разработке метода экстракции корня солодки субкритической водой нами были изучены следующие параметры, влияющие на выход ГК:

- а) температура (исследовался интервал 100–180 °C),
- б) соотношение сырье : экстрагент (от 1:1 до 1:7),
- в) состав экстрагента (добавки NaOH, NH₄OH),
- г) время экстракции (от 30 до 90 мин).

Эксперимент по субкритической экстракции заключался в следующем: навеску сухого измельченного корня солодки насыпали в реактор из нержавеющей стали объемом 10 мл, который герметично закрывали и помещали в сушильный шкаф при выбранной температуре. Содержимое реактора после охлаждения до комнатной температуры переносилось в стеклянную емкость и отстаивалось в течение нескольких часов. После того как балластные вещества выпадали в осадок, экстракт фильтровали. Для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на содержание ГК, как основного показателя качества экстракта, аликвоту экстракта очищали на колонке с активной Al₂O₃. Содержание аммониевой соли ГК в экстракте, в пересчете на глицирризиновую кислоту, рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{S_x \cdot C_{st} \cdot 1,0207}{S_{st}},$$

где C_x — концентрация ГК в анализируемой пробе; C_{st} — концентрация стандартного раствора ГК; S_x — площадь хроматографического пика ГК в анализируемой пробе; S_{st} — площадь хроматографического пика ГК в стандартном растворе, 1,0207 — коэффициент пересчета.

Идентификацию ГК проводили по времени удерживания стандартного раствора ГК (время удерживания аммониевой соли ГК совпадает со временем удерживания ГК). Содержание ГК в анализируемых пробах рассчитывали по методу внешнего стандарта по стандартным растворам различной концентрации [5, 6]. Хроматограмма экстракта корня солодки, полученного в субкритических условиях, представлена на рис. 2. Условия хроматографирования: хроматограф Thermo Separation Products, сорбент «Кромасил» С₁₈ (150×4 мм) фирмы «ЭЛСИКО» (Россия), температура колонки 25 °C, скорость элюента 0,3 мл/мин, состав подвижной фазы — вода : ацетонитрил : уксусная кислота : метанол в объемном соотношении 44:35:1:20, УФ-детектор (256 нм), объем вводимой пробы 20,00 мкл, время анализа 16 мин.

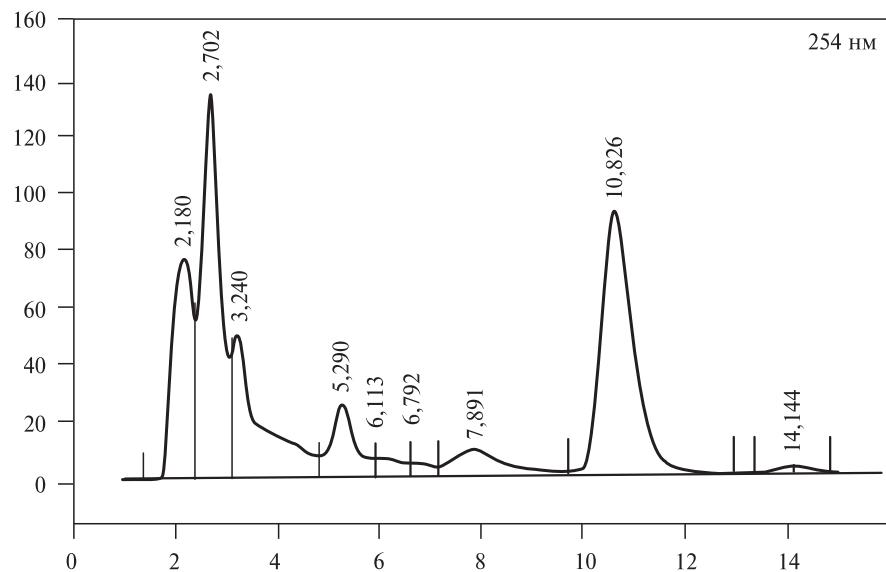


Рис. 2. Хроматограмма экстракта корня солодки, полученного в среде субкритической воды (ГК — пик со временем удерживания 10,826 мин)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате оптимальными оказались следующие условия экстракции: температура 120 °C; соотношение сырье : экстрагент 1 : 7; экстрагент 1 % NH₄OH; время экстракции 60 мин. Установлено, что температура ниже 120 °C не обеспечивает полноценного процесса экстракции. Увеличение же температуры приводит к уменьшению количества ГК в экстракте, предположительно вследствие ее частичного разложения за счет гидролиза. Добавление небольшого количества аммиака позволило перевести труднорастворимую в воде смесь глицирризина в легко-растворимую в воде аммонийную соль глицирризиновой кислоты. Количество аммонийной соли в пересчете на ГК приведено в таблице.

Результаты сравнения эффективности экстракции корня солодки водой в субкритических условиях с традиционным методом экстракции приведены в таблице. Как видно из таблицы, экстракция субкритической водой в статическом режиме позволяет извлечь в 2,7 раза больше глицирризиновой кислоты, чем традиционный метод. Этот результат, по-видимому, объясняется возможностью

Таблица

Сравнение методов экстракции корня солодки

Способ экстракции	Растворитель	τ , мин	t , °C	Количество ГК		Степень извлечения**
				мг/г*	%*	
Традиционный	ацетон	90	60	27±3,6	2,7	1
Субкритической водой	вода	60	120	73±3,8	7,3	2,7

* Относительно сухого корня солодки.

** Относительно традиционного метода экстракции, степень извлечения которого принята за 1.

более легкого проникновения растворителя вглубь мицеллы в субкритических условиях. Вероятно, в субкритических условиях происходит частичное разрушение клеток растения, ослабление связей в лигноуглеводном комплексе корня, что облегчает последующее извлечение ГК.

ВЫВОДЫ

Разработана методика экстракции корня солодки в среде субкритической воды с целью получения биологически активного экстракта на основе глицирризиновой кислоты.

Показано, что экстракция глицирризиновой кислоты, как основного компонента экстракта корня солодки, субкритической водой в статических условиях превосходит по эффективности традиционный метод в 2,7 раза (в пересчете на массу сухого корня).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнялась на базе Научно-образовательного эколого-аналитического центра Юга России при финансовой поддержке Южного Федерального университета (грант № 05/6-87), Фонда CRDF по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование (гранты BP1M04/REC-004 и Y3-C-04-02) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Мин образования и науки РФ (проекты РНП.2.1.1.4939 и РНП.2.2.2.3.5690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Муравьев И.А., Башура Г.С., Красова Т.Т.* Ж. Фармация. 1974. Т. 23. № 4. С. 14.
 2. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Ж. Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 24.
 3. *Katritzky A.R., Nichols D.A.* J. Chemical Review. 2001. Vol. 101. P. 837.
 4. *Муравьев И.А., Пономарев В.Д.* Ж. Медицинская промышленность СССР. 1962. № 2.
 5. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншен. М.: Мир, 1988.
 6. *Стыскин Е.Л., Ицксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986.
-

EXTRACTION OF GLYCERRIZINIC ACID FROM LICORICE ROOT IN SUBCRITICAL WATER

**¹K. S. Tikhomirova, ¹R. N. Borisenko, ¹E. V. Vetrova, ¹S. N. Borisenko,
²E. V. Maximenko, ²N. I. Borisenko, ¹V. I. Minkin**

¹*Scientific Research Institute of Physical and Organic Chemistry, South Federal University, Russia*
²*Environmental and Analytical Center of South Federal University, Russia*

A procedure for extraction of licorice root by subcritical water aimed at obtaining a glycerrizinic acid based biologically active extract is developed. A high efficiency of this procedure as compared with that of a traditional method in which an organic solvent (acetone) is used as an extracting agent is demonstrated.

Key words: subcritical water, glycerrizinic acid, licorice root.