

УДК 665.5:54.06

Исследование экстракции гиперического из зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.)Канд. хим. наук **Н.В. Рудометова**, natrudjob@mail.ruд-р техн. наук **Т.А. Никифорова**, vniipakk55@mail.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок

191014, Россия, Санкт-Петербург, Литейный пр., 55

Университет ИТМО, кафедра «Технология производства пищевых микроингредиентов»

197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

И.С. Ким, vniipakk55@mail.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок

191014, Россия, Санкт-Петербург, Литейный пр., 55.

*Изучено влияние содержания этилового спирта, гидромодуля, размера частиц, предварительной мацерации растительного сырья на кинетику и кратность экстракции гиперического из *Hypericum perforatum* L. Объектом исследования являлась трава зверобоя. Экстракцию нафтодиантронов из сухой травы зверобоя проводили при постоянном перемешивании и варьировании гидромодуля от 20:1 до 60:1 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. В качестве экстрагента использовали дистиллированную воду и водные растворы этилового спирта. Содержание гиперического определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Показано, что наиболее эффективным экстрагентом для извлечения нафтодиантронов является 70%-ный водный раствор этанола, а равновесная концентрация нафтодиантронов не зависит от гидромодуля экстракции и концентрации этанола. Предложено проводить предварительную мацерацию растительного сырья в воде, которая способствует его равномерному набуханию и более интенсивному извлечению гиперического. Показано, что минимальное время установления равновесия и число стадий достигается при экстракции из сырья, измельченного до размера частиц менее 1 мм. Установлены основные параметры процесса экстракции, обеспечивающие исчерпывающее выделение нафтодиантронов. Экстракцию гиперического рекомендовано проводить 70% этанолом в течение часа, с гидромодулем 1:40÷1:60 и предварительной мацерацией сырья в воде в течение часа с гидромодулем 1:10 из сырья с размером частиц менее 1 мм. Соблюдение этих параметров при 6-кратной экстракции обеспечивает 99% выход гиперического.*

Ключевые слова: безопасность пищевых продуктов; биологически активные вещества; экстракция; зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.); гиперический.

DOI: 10.17586/2310-1164-2016-9-4-32-39

Extraction of hypericin from St. John's Wort (*Hypericum perforatum* L.)Ph.D. **Natalia V. Rudometova**, natrudjob@mail.ruD.Sc. **Tatiana A. Nikiforova**, vniipakk55@mail.ru

All-Russian Research Institute for Food Additives

191014, Russia, St. Petersburg, Liteyniy ave., 55

ITMO University, Department of Food Microingredients Processing

197101, Russia, St. Petersburg, Kronverkskiy ave., 49

Irina S. Kim, vniipakk55@mail.ru

All-Russian Research Institute for Food Additives

191014, Russia, St. Petersburg, Liteyniy ave., 55

*The effect of ethanol content, the ratio of raw material and extractant, particle size, and pre-maceration of plant raw materials on the kinetics and the multiplicity of hypericin extraction from *Hypericum perforatum* L. are investigated. St. John's wort is the object of study. Extraction of naphthodianthrones from dry St. John's Wort was carried out at constant stirring and at the ratio of plant material and the extractant from 20:1 to 60:1 at the temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Distilled water and aqueous ethanol were used as an extractant. The hypericin content was measured with Shimadzu*

UV-1800spectrophotometer. 70% ethanol aqueous solution is shown to be the most effective extractants for extracting naphthodianthrone, the equilibrium concentration not depending on the plant material ratio, and the extractant and ethanol concentration. The pre-maceration of vegetable raw materials in water, which contributes to its uniform swelling and more intensive hypericin extraction, is presented. The minimum equilibrium time and the number of extraction stages are shown to be achieved with the extraction from raw materials with particle size of less than 1 mm. To provide the exhaustive extraction of naphthodianthrone the basic parameters of the extraction process are chosen. Extraction with 70% ethanol for 1 hour at the ratio of plant material and the extractant of from 1:40 to 1:60 and particle size of less than 1 mm with pre-maceration of raw materials in water for hour at the ratio of plant material and the extractant 1:10 is recommended. Compliance with these parameters during six extraction stages provides an output of 99% hypericin.

Keywords: food safety; biological active substances; extraction; St. John's Wort (*Hypericum perforatum* L.); hypericin.

Введение

Рост популярности здорового питания среди потребителей сформировал высокую потребность в обогащенных и функциональных продуктах с использованием, в том числе, натурального растительного сырья [1–3]. Такие лекарственные растения как женьшень, лимонник, боярышник, элеутерококк, донник, зверобой, мята, корица активно внедряются в производство пищевой продукции массового потребления [4–6].

Вместе с витаминами, флавоноидами и другими полезными биологически активными веществами (БАВ) в пищевые продукты из растительного сырья могут поступать вещества, обладающие нежелательным и вредным воздействием на организм человека. Для обеспечения безопасности пищевой продукции необходимо контролировать наличие и содержание потенциально опасных БАВ как в растительном сырье, так и продуктах его переработки. Особенно актуально это для БАВ, обладающих наркотическим, канцерогенным, психотропным, галлюциногенным воздействиями, перечень и допустимый уровень содержания которых в различной пищевой продукции регламентируются техническими регламентами Таможенного союза [7, 8].

В настоящее время пищевая отрасль недостаточно обеспечена методиками анализа потенциально опасных пищевых ингредиентов, что приводит к фактическому отсутствию контроля их применения. Методики контроля лекарственных препаратов и биологически активных добавок (БАД) обеспечивают контроль ключевых БАВ, решая задачу именно их эффективного выделения и анализа. При этом в них отсутствует необходимость подготовки пробы, обеспечивающей исчерпывающее выделение и анализ минорных БАВ. Так, в траве зверобоя предусмотрено количественное определение только флавоноидов в пересчете на рутин [9].

Одним из потенциально опасных биологически активных веществ является гиперин – 4,5,7,4',5',7'-гексагидрокси-2,2'-диметилнафтодиантрон, строение которого установлено Брокманом (рисунок 1). Молярная масса гиперина равна 504,44 г/моль, температура кипения – 1020°C, плотность – 1,915 г/см³, показатель преломления – 2,131. Гиперин растворяется в различных органических растворителях, щелочных водных растворах, но не растворяется в воде.

Гиперин содержится в растениях рода *Hypericum*, в состав которого входит около 200 видов. В траве зверобоя присутствуют флавоноиды (рутин и гиперозид), дубильные вещества, тритерпеновые сапонины, эфирные масла, хлорофиллы, каротиноиды, антраценпроизводные (гиперин и его предшественники) и другие соединения.

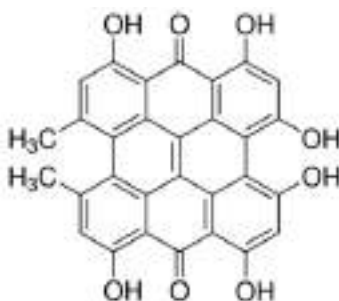


Рисунок 1 – Структурная формула молекулы гиперина

Многокомпонентность состава травы зверобоя обуславливает сложность выделения гиперидина и его очистки от сопутствующих компонентов. По литературным данным, содержание нафтодиантронов в траве зверобоя колеблется от нескольких сотых до одного процента, тогда как содержание флавоноидов и дубильных веществ достигает 10–15% [10, 11].

Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 запрещает использование гиперидина при производстве пищевой продукции в качестве вкусоароматического вещества. Использование зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L., СЕ 234) допускается при производстве только алкогольных напитков [8]. В соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 021/2011 зверобой продырявленный не подлежит включению в состав однокомпонентных БАД [7].

Методическими рекомендациями Роспотребнадзора установлен адекватный уровень потребления зверобоя 0,3 мг в сутки и максимально допустимый – 1 мг в сутки [12]. Тем не менее, зверобой и его экстракты применяются не только как лекарственные средства и БАД, но и в качестве пищевого ингредиента для обогащения пищевых продуктов и напитков массового потребления [3, 5, 6]. Поэтому, разработка методики, позволяющей оперативно и надежно контролировать содержание потенциально опасного биологически активного вещества – гиперидина, является актуальным направлением обеспечения безопасности пищевой продукции.

В соответствии с ранее разработанной методологией инструментального анализа БАВ, операций, в значительной степени определяющей достоверность анализа, является подготовка пробы, обеспечивающая исчерпывающее выделение целевого вещества или группы веществ из анализируемого матрикса [13, 14]. Одним из самых распространенных способов выделения БАВ из растительного сырья является экстракция [15–17].

Цель исследования – изучить процесс экстракции гиперидина из травы зверобоя продырявленного.

Материалы и методы

Для исследования использовали лекарственное растительное сырье «Зверобоя трава, измельченная» ОАО «Красногорсклексредства» и траву зверобоя продырявленного, собранную в регионе Санкт-Петербурга и Ленинградской области в 2014–2016 годах. Растения измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сита отверстиями 5; 2 и 1 мм.

В качестве экстрагентов использовали дистиллированную воду и водные растворы этилового спирта с массовой долей 50; 70; 80; 94%. Мацерацию растительного сырья проводили в дистиллированной воде при гидромодуле 6:1 и 10:1 без перемешивания. Экстракцию проводили при постоянном перемешивании на встряхивателе WU-4 (Польша) при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и варьировании гидромодуля от 20:1 до 60:1.

Полученные экстракты фильтровали и определяли в фильтратах содержание гиперидина спектрофотометрическим методом при характеристической длине волны 590 нм [18] на двулучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800 со спектральным диапазоном 190–1100 нм, и программой обработки данных.

Результаты и обсуждение

Для установления параметров процесса экстракции исследовали влияние содержания этилового спирта в экстрагенте, гидромодуля, размера частиц и предварительной мацерации растительного сырья на кинетику экстракции гиперидина из травы зверобоя продырявленного. Анализ полученных спектрограмм (рисунок 2) показал, что в видимой области регистрируется три характерных максимума поглощения в области длин волн 546; 590 и 665 нм. Поскольку гиперидин и его производные не растворяются в воде, в водном экстракте отсутствуют характерные для нафтодиантронов полосы поглощения при длинах волн 546 и 590 нм.

Как следует из полученных экспериментальных данных, наиболее эффективным экстрагентом для извлечения нафтодиантронов является 70%-ный водный раствор этанола. При увеличении содержания этанола в экстрагенте свыше 70% степень извлечения гиперидина возрастает незначительно, тогда как экстрагируемость нецелевых липофильных веществ, имеющих характерный максимум светопоглощения в области длин волн (655 ± 10) нм, возрастает в два раза. Это может быть вызвано различной растворимости экстрагируемых веществ в воде и этаноле, а также различным компонентным составом растительного сырья.