

ӘӨЖ 666.5

М. Токтарбек*, Г.Ш. Бурашева, Б.Қ. Ескалиева
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

*E-mail: auharbur@mail.ru

Тмин өсімдігінің кара, зерашан және үнді түрлерінен биологиялық белсенді заттар алу тәсілі

Тминнің үш түрінен алғаш рет жоғары критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор көмегімен биологиялық белсенді кешен алынды. Алынған биологиялық белсенді кешеннің газды хроматография/масс спектроскопия (ГХ-МС) сараптауы жасалып, сараптау нәтижесінде 200 бар қысымда алынған концентратта биологиялық белсенді кешеннің құрамы көп екені анықталды. 200 бар қысымда кара тмин жемісіндегі α-пинен мөлшері 10,62 %, зерашан тминінің жемісінде 12,37%, үнді тминінің жемісінде 3,26 % бар екені анықталды.

Түйін сөздер: жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂- экстрактор, биологиялық белсенді кешен, газды хроматография/масс спектроскопия (ГХ-МС), α-пинен.

M. Toqtarbek, G.Sh. Burasheva, B.K. Yeskaliyeva

Preparation method of biologically active substances from plants of *Bunium seravschanicum*, *Carum black* and *Indian* cumin

The bioactive complex of three types of cumin was studied by the method of supercritical fluid (SCF) CO₂- extractor at first time. With the use of gas chromatography/mass spectroscopy (GC / MS) the comparative analysis of the distinguished concentrates was conducted and they found out to content sufficient amount of bioactive substances at the pressure of 200 Bar. At the pressure of 200 Bar the amount α -pinene in Carum black is 10,62 %, in Bunium seravschanicum - 12,37 %, in Indian - 3,26%.

Key words: supercritical fluid (SCF) CO₂-extractor, bioactive complex, gas chromatography/ mass spectroscopy (GC/MS), α-pinene.

М. Токтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.К. Ескалиева

Способ получения биологически активных веществ из черного, зерашанского и индийского тмина

Впервые с помощью сверхкритического флюидного (СКФ) CO₂-экстрактора изучен биологически активный комплекс плодов трех видов тмина. С использованием газовой хромато/масс-спектроскопии (ГХ/МС) проведен сравнительный анализ выделенных концентратов и установлено содержание в них биологически активных веществ. При давлении 200 бар в черном тмине количество α-пинена составляет 10,62%; в зерашанском тмине – 12,37%; в индийском тмине – 3,26%.

Ключевые слова: сверхкритический флюидный (СКФ) CO₂-экстрактор, биологически активный комплекс, газовая хромато / масс-спектроскопия (ГХ/МС), α-пинен.

Кіріспе

Жоғарыкритикалық ортада өсімдік шикізатын өңдеу Азия елдерінің өнеркәсіптерінде белсенді енгізілуде. Ең алдымен өсімдік шикізатының флористикалық құрамының ерекшелігіне байланысты. Екіншіден, бұл елдердің фитотерапия аймағында көп ғасырлық дәстүрі бар және олардың тәжірибесі бүкіл әлем фармацевтикасының дамуына объективті әсер

етеді [1]. Азия елдерінің тәжірибесі көп ғасырлардан бері жиналған халық медицинасындағы бөлімін қазіргі заман технологияларымен біріктіруінің бір артықшылығы экономиялық тиімділігі [2-3].

Жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстракция технологиясының үрдісі жоғары сұранысқа ие болып, өндіріске пайдалануға ыңғайлы, көптеген өнімдер алуға мүмкіндік береді [4]. Жоғарыкритикалық флюидті экстрактор

органикалық еріткіштерді пайдаланбай қатты үлгілерден органикалық заттарды бөлу және концентрлеу үшін арналған, онда экстракциялауға тиімді ерітінді ретінде көміртек диоксидінің жоғарыкритикалық жағдайы: 32-100°C температура және 75-400 атмосфералық қысымды пайдалану қажет. Бұл әдіс экстракция уақытын он есеге дейін қысқартуға және экстракция үрдісін толық автоматтандыруға мүмкіндік береді [5].

Эксперименттік бөлім

Зерттеу нысандары ретінде 2010 жылы Оңтүстік Қазақстанда қолдан өсірілген қара тмин, Тәжікстаннан жиналған Зеравшан тмині және сатып алынған индиялық тмин өсімдіктерінің жемістері.

Жоғары критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор қондырғысында жұмыс жасау толығымен меңгеріліп, жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор параметрлерін өзгерте отырып, бірқатар тәжірибе жүргізілді [6].

Шикізат ретінде алдын-ала кептірілген тминнің үш түрінің жемістері алынды. Арнайы жоғары қысымды реактор диаметрін өлшеп, оның іші ластанбайтындай етіп торлы матадан қорап дайындалды, торлы матадан жасалған қораптың ішкі бөлігіне шикізатты нығыздап, толғанға дейін салып, (әр шикізаттың салмағы – 1 кг) реактордың үстіңгі бөлігін нығыздап жауып, қондырғы жұмысқа қосылды [7].

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Барлық тәжірибелер 40 °C-де, 1,5 сағаттан жүргізілді, әр тәжірибеге 11-12 кг CO₂ газы жұмсалды.

Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне (әр қайсысынан бөлек үлгі алынды), алынған үлгіге жылдамдығы 85 г/мл

болатын флюидті CO₂-газы және 10% – этил спиртін пайдаландық, экстракторға қосатын сулы – спирт ертіндісінің жылдамдығы 15 г/мл, үш түрлі қысымда (100 бар, 150 бар, 200 бар) тәжірибе жүргіздік.

100 бар қысымда Қара тминнен 0,7 л, Зеравшан тминнен 0,6 л, Индиялық тминнен 0,5 л экстракт алынды; 150 бар қысымда Қара тминнен 0,9 л, Зеравшан тминнен 0,8 л, Индиялық тминнен 0,7 л экстракт алынды; 200 бар қысымда Қара тминнен 1,1 л, Зеравшан тминнен 1,2 л, Индиялық тминнен 0,9 л экстракт алынды (1-кестеде). Алынған экстрактілерді концентрлеп, колонкалы хроматография көмегімен Al₂O₃ – адсорбентінен өткізіп, ГХ/МС –спектрін түсірдік, нәтижесінде 200 бар қысымда Қара тминнен – 23 зат, Зеравшан тминнен – 41 зат, ал Индиялық тминде – 18 зат бары анықталды (2-кесте). Соның ішіндегі ең көп зат α-пинен болды (3-кестеде).

Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне жоғары критикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен жүргізілген жұмыстарды салыстырсақ 200 бар қысымдағы алынған экстракт мөлшерлері көбірек және түсіде қою.

Егер Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/мас спектроскопия (ГХ/МС)-да бөлінген негізгі заттар мөлшерін салыстырсақ (1,2 сурет), онда мына нәтижені көруше болады:

- Қара тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, β – пинен, D-лимонен;
- Зеравшан тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, эйкозан, изофтал қышқылы;
- Индиялық тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, 1,4 – циклогексадиен, бензил спирті (2-кесте).

1-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен жүргізілген жұмыстар

| Температура, °С | Қысым, бар | Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл | | Этил спиртінің мөлшері, % | Экстракция жүргізілген уақыт, сағ. | Шығым, л |
|----------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|-------------|
| | | CO ₂ | C ₂ H ₅ OH | | | |
| Қара тмин жемісіне | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,7 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,9 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 1,1 |
| Зеравшан тмин жемісі | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,6 |

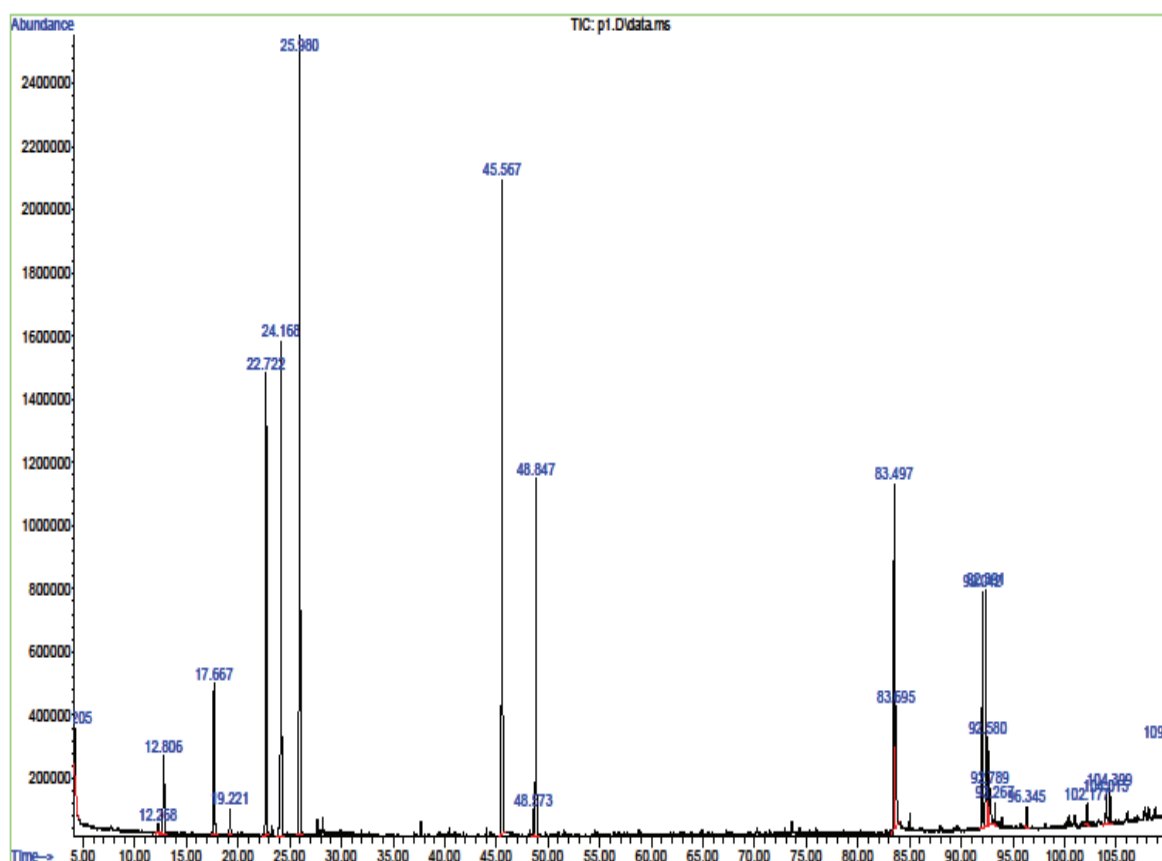
| | | | | | | |
|----------------------|-----|----|----|----|-------|-----|
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,8 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 1,2 |
| Индиялық тмин жемісі | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,5 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,7 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 1,5-2 | 0,9 |

2-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарғы критикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/масс спектроскопияда бөлінген негізгі заттар саны

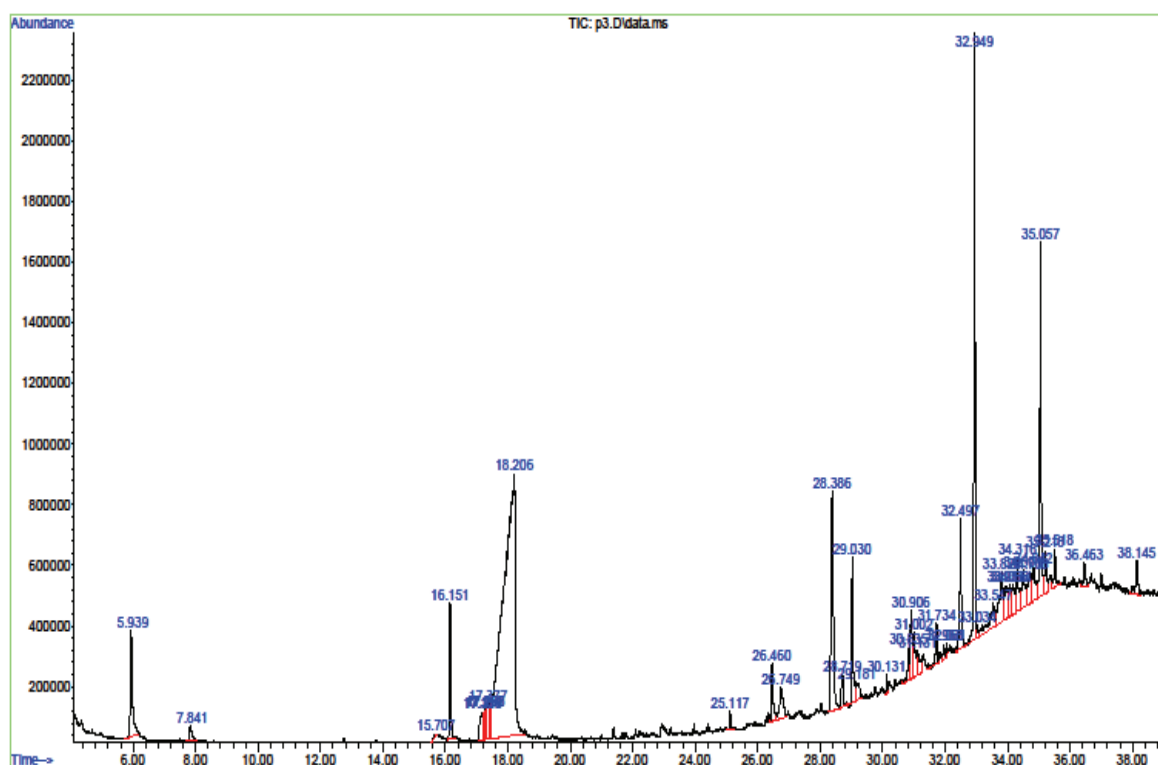
| Температура, °С | Қысым, бар | Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл | | Этил спиртінің мөлшері, % | Бөлінген заттар саны |
|----------------------|------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|
| | | CO ₂ | C ₂ H ₅ OH | | |
| Қара тмин жемісі | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 16 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 20 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 23 |
| Зеравшан тмин жемісі | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 34 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 38 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 41 |
| Индиялық тмин жемісі | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 10 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 14 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 18 |

3-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарғы критикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/масс спектроскопияда бөлінген α-пинен мөлшері

| Температура, °С | Қысым, бар | Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл | | Этил спиртінің мөлшері, % | Бөліну уақыты, мин. | Мөлшері, % |
|----------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------|
| | | CO ₂ | C ₂ H ₅ OH | | | |
| Қара тмин жемісі | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 12 | 2,59 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 17 | 4,47 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 21 | 10,62 |
| Зеравшан тмин жемісі | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 28,32 | 6,28 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 32,94 | 8,95 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 18,21 | 12,37 |
| Индиялық тмин жемісі | | | | | | |
| 40 | 100 | 85 | 15 | 10 | 25,92 | 1,36 |
| 40 | 150 | 85 | 15 | 10 | 37,66 | 2,16 |
| 40 | 200 | 85 | 15 | 10 | 48,84 | 3,26 |



1-сурет – 200 Bar қысымда кара тмин жемістерінен бөлінген заттардың ГХ/МС хроматограммасы



2-сурет – 200 бар қысымда зерашан тмин жемісінен бөлінген заттардың ГХ/МС хроматограммасы

Қорытынды

Тминнің үш түрінен алғаш рет жоғары-критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор көмегімен биологиялық белсенді кешен алынды.

Үдеріс барысында технологиялық параметрлерді өзгерте отырып биологиялық белсенді кешен алудың оңтайлы жолы қарастырылды.

Алынған биологиялық белсенді кешеннің газды хроматография/масс спектроскопия

(ГХ/МС) сараптауы жасалып, сараптау нәтижесінде 200 бар қысымда алынған концентратта биологиялық белсенді кешеннің құрамы көп екені анықталды.

Сонымен, біздің басты мақсатымыз Қазақстанда өсірілген қара тмин жемісіннің құрамы, шет елде өскен тминдерінің құрамынан еш кем емес екенін көрсету. 200 бар қысымда Қара тмин жемісіндегі α-пинен мөлшері 10,62%, Зеравшан тмин жемісінде - 12,37%, Индиялық тмин жемісінде - 3,26% көрсетті.

Әдебиеттер

- 1 Clifford T. Fundamentals of Supercritical Fluids. T. Clifford. Oxford University Press. -1999. - 210 p.
- 2 Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions // Journal of Supercritical Fluids. – 2003. – Vol. 25. – № 1. – P.45-55.
- 3 Лунин В.В. Физико-химические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т.3. № 2. – С.82- 91.
- 4 Mc Hugh M.A., Krukonis V.Y. Supercritical fluid extraction: principles and practice/ M. A. Mc Hugh, V. J. Krukonis. Butterworth. – 1986. – 507 p.
- 5 Larry T. Taylor. Supercritical fluid extraction / T. Taylor Larry. Wiley. – 1996. – 181 p.
- 6 Luque M. D. de Castro, Miguel Valcárcel Cases, Maria Teresa Tena. Analytical supercritical fluid extraction / M. D. Luque. Springer-Verlag. – 1994. – 321 p.
- 7 Johnston K.P. Supercritical fluid science and technology / K.P. Johnston. Am. Chem. Soc. – 1982. – 592 p.

References

- 1 Clifford T. Fundamentals of Supercritical Fluids. T. Clifford. Oxford University Press. 1999. 210 p.
- 2 Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. The Journal of Supercritical Fluids, 2003. 25. 1. P.45-55.
- 3 Lunin V.V. Physical chemical properties of nanocrystal heterogeneous catalists [Phisico-chimisheskie svoistva nanokristalisheskih geterogennih katalisatorov]. *Supercritical Fluids: theory and practise – Sverhkritisheskie fluidi: teoria i praktika*, 2008. 3,2. P.82- 91.
- 4 Mc Hugh M.A., Krukonis V.Y. Supercritical fluid extraction: principles and practice Butterworth, 1986. 507 p.
- 5 Larry T. Taylor. Supercritical fluid extraction. T. Taylor Larry. Wiley, 1996. 181 p.
- 6 Luque M. D. de Castro, Miguel Valcárcel Cases, Maria Teresa Tena. Analytical supercritical fluid extraction. Springer-Verlag, 1994. 321 p.
- 7 Johnston K.P. Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. , 1982. 592 p.