

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Джуманазарова А.З., Мураталиева А.Дж.

АР КАНДАЙ ЫКМАЛАР МЕНЕН АЛЫНГАН GLYZYRRHIZA URALENSIS FISH ЭКСТРАКТАРЫНДА КҮМҮШ НИТРАТЫНЫН ӨЗ АРА АРАКЕТТЕНҮҮСҮН УФ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫК ИЗИЛДӨӨ

Джуманазарова А.З., Мураталиева А.Дж.

УФ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА СЕРЕБРА В ЭКСТРАКТАХ GLYZYRRHIZA URALENSIS FISH, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

A.Z. Dzhumanazarova, A.Dj. Muratalieva

UV-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE INTERACTION OF SILVER NITRATE IN GLYZYRRHIZA URALENSIS FISH EXTRACTS OBTAINED BY VARIOUS METHODS

УДК: 615.322:658.516

Бөлүнүп алынуучу заттардын көлөмүн арттыруу жана бөлүп алуу убактысын азайтуу максатында 10 тартып 120 мүнөткө чейин ультра үн менен ар кандай убакытта таасир берүүдө Glyzyrrhiza Uralensis fish кызыл мыясынын тамырларынан заттарды бөлүп алуу процесси изилденген. Канча зат бөлүнүп чыгарын салыштыруу үчүн мацерация (сууга чылап коюу жана ажыратуу) жүргүзүлгөн. Бөлүп алынуучу заттардын эң көп көлөмү ультра үн менен 30-мүнөттөрүндө бөлүнүп чыгат деген тыянак чыгарылды. Катуу калдыктан бөлүнгөн экстракттар эрибей калган заттардан экстракты бошотуп алуу максатында мүнөтүнө 8000 айланууда 40 мүнөттүн ичинде бөлүнүп алынган (бир тектүү эмес заттар бири-биринен бөлүнгөн). Алынган эритиндилердин көлөмү тазартылган сууну кошуу менен 100 мл чейин жеткирилген. Күмүштүн нанобөлүкчөлөрүн бул экстракттарда синтездөө максатында 7:1, 6:2, 4:4, 2:6 катышында күмүштүн нитратынын эритиндиси жана кызыл мыя экстракттарынын аралашмасы жасалган. Аралашмалар 20 мүнөт бою 70° C температурада ысылтылган. Аралашмалардын түсү ачык чай түсүнөн боз-жашылга чейин өзгөргөн, айрым аралашмаларда тунманын пайда болушу байкалган. УФ-спектрлеринде күмүштүн нанобөлүкчөсүнүн плазмону үчүн мүнөздүү сиңирүү тилкеси байкалган эмес. Экстракт: күмүштүн нитраты 2:98 катышында аралашманы инкубациялоодо гана УФ-спектрде сиңирүү тилкелери пайда болгон, алар күмүштүн нанобөлүкчөлөрүнүн пайда болуусуна жооп берет. Аралашманын түсү ачык сарыдан кызыл-күрөң түскө чейин, андан кийин боз-жашылга чейин өзгөрүп турган. Бул аралашмаларда узак убакыт бою тунма болбойт. Бардык каралган экстракттарда сиңирүүнүн мүнөзү бирдей болгон, ошентсе да, убакыт улам өткөн сайын сиңирүү тилкесинин ургалдуулугу жана түстүн күчтүүлүгү менен айырмаланган.

Негизги сөздөр: кызыл мыя, экстракт, күмүштүн нанобөлүкчөсү, мацерация, ультра үн, кавитация, күмүш атомдорунун кластери, УФ-спектр.

В работе изучен процесс экстрагирования веществ из корней солодки Glyzyrrhiza Uralensis fish при разном времени воздействия ультразвуком от 10 до 120 минут с целью увеличения количества экстрагируемых веществ и сокращения времени экстракции. Для сравнения выхода веществ также была

проведена мацерация. Сделан вывод о том, что наибольшее количество экстрактивных веществ выделяется при 30 минутах озвучивания. Отделенные от твердого остатка экстракты были центрифугированы в течение 40 минут при 8000 об/мин. с целью освобождения экстракта от не растворившихся веществ, объем полученных растворов был доведен до 100 мл добавлением дистиллированной воды. С целью синтеза в этих экстрактах наночастицы серебра были составлены смеси экстрактов солодки и раствора нитрата серебра в соотношении 7:1, 6:2, 4:4, 2:6; смеси подогревали в течение 20 минут при температуре 70°С. Цвет смесей менялся от светло-чайного до серо-зеленого, в некоторых смесях наблюдалось выпадение осадка. В спектрах УФ не наблюдалась полоса поглощения, характерная для плазмона наночастицы серебра. Только при инкубировании смеси в соотношении экстракт: нитрат серебра 2:98 появились в УФ-спектрах полосы поглощения, ответственные за образование наночастицы серебра: цвет смеси менялся от светло-желтого до красно-коричневого, а затем, до серо-зеленого; осадок в этих смесях не выпадает длительное время. Во всех рассмотренных экстрактах характер поглощения был схожим, тем не менее, отличаясь интенсивностью полосы поглощения и глубиной цвета по мере протекания времени.

Ключевые слова: солодка, экстракт, наночастицы серебра, мацерация, ультразвук, кавитация, кластеры атомов серебра, УФ-спектры.

In this work, the process of extracting substances from the roots of Licorice Glyzyrrhiza Uralensis fish was studied at different times of exposure to ultrasound from 10 to 120 minutes in order to increase the amount of extracted substances and reduce the extraction time. Maceration was also carried out to compare the yield of substances. It is concluded that the largest amount of extractive substances is released at 30 minutes of ultrasonication. The extracts separated from the solid residue were centrifuged for 40 minutes at 8000 rpm in order to free the extract from insoluble substances, the volume of the resulting solutions was brought to 100 ml by adding distilled water. In order to synthesize silver nanoparticles in these extracts, mixtures of licorice extracts and a solution of silver nitrate in a ratio of 7:1, 6:2, 4:4, 2:6 were compiled; the mixtures were heated for 20 minutes at a temperature of 70° C. The color of the mixtures changed from light tea to gray-green color, in some mixtures precipitation was observed. In the UV spectrum, no absorption band characteristic of plasmon silver nanoparticles was observed.

Only after incubation of the mixture in the ratio of silver nitrate extract 2:98 did absorption bands appear in the UV spectrum, which are responsible for the formation of silver nanoparticles: the color of the mixture changed from light yellow to red-brown color, and then to gray-green color; the sediment in these mixtures does not precipitate for a long time. In all the extracts examined, the absorption pattern was similar, however, differing in the intensity of the absorption band and the color depth as time passed.

Key words: licorice, extract, silver nanoparticles, maceration, ultrasound, cavitation, clusters of silver atoms, UV spectrum.

Введение.

Зеленая химия для улучшения и/или защиты нашей глобальной окружающей среды является центральным вопросом во многих областях исследований [1]. Разработка экономичных и экологически безопасных методов синтеза наноматериалов по-прежнему остается научной проблемой, поскольку наночастицы металлов используются в различных каталитических приложениях, в электронике, биологии и биомедицине, материаловедении, физике, в областях восстановления окружающей среды [2, 3].

Зеленый синтез наночастиц серебра становится важной отраслью нанотехнологий. Наночастицы серебра оказались наиболее эффективными, поскольку обладают хорошей антимикробной эффективностью против бактерий, вирусов и других эукариотических микроорганизмов. Для синтеза наночастиц серебра было разработано множество методов, включая физические и химические [4, 5]. Зеленый синтез наночастиц оказался лучшим методом из-за более медленной кинетики, лучшего контроля и управления над ростом кристаллов и их стабилизацией. Растительные экстракты, как восстанавливающие и стабилизирующие агенты, получили особое внимание, в частности, из-за поддержания асептической среды во время процесса [6, 7, 8].

Среди растений, экстракты которых могут представить интерес для «зеленого» синтеза наночастиц серебра является солодка. Известно, что это лекарственное растение обладает противовирусными, антиоксидантными, противовоспалительными, противоязвенными, противораковыми и анти-ВИЧ свойствами из-за присутствия глицирризина и флавоноидов в качестве основных ингредиентов [9].

Представляет интерес использование экстракта солодки для получения наночастиц серебра. Экстракты солодки были получены разными способами. Так, в работе [10] экстракт солодки получали экстрагированием в течение 1 ч в дистиллированной воде при 100°C. Авторы работы [11] экстракт солодки получали кипячением в деионизированной воде при 100°C в течение 5 минут.

Для нас представлял интерес упростить подходы для получения экстрактов, а также сократить время

экстракции. Для этой цели мы использовали воздействие ультразвука, поскольку установлено [12], что ультразвуком частотой 19-44 кГц из растений с сокращением времени экстракции на 1-2 порядка можно извлекать флавоноиды, дубильные вещества, фенолгликозиды, связанные кумарины, антоцианы, фенолкарбоновые кислоты. При этом, как правило, имеет место не только значительное ускорение процесса извлечения из растений полезных веществ, но и увеличение по сравнению с другими методами экстрагирования выхода основного продукта. Для сравнения мы получили экстракты солодки классической мацерацией и сравнили выходы экстрактивных веществ с результатами воздействия ультразвука.

Экспериментальная часть.

Нами были исследованы корни *Glycyrrhiza uralensis* Fisch, собранные в Ат-Башинском районе в с. Кура-Булун в районе теплицы 18.08.2019 году.

Корень солодки был тонко измельчен. В работе использован нитрат серебра («х.ч.»), из которого готовили растворы концентрацией 10^{-3} М. Для доведения pH реакционной смеси до требуемых значений использовали 10% раствор аммиака. Экстракцию веществ из корней солодки проводили путем мацерации, а также озвучиванием в ультразвуковой ванне DSA50-SK (W=50; F=40 кГц). Время озвучивания длилось 10, 30, 50, 80 и 120 мин. Для приготовления растворов, а также для экстракции использовали дистиллированную воду.

Для изучения взаимодействия нитрата серебра (НС) и экстрактов солодки (ЭС), полученных разными способами, готовили смеси в различных соотношениях: ЭС:НС – 7:1, 6:2, 4:4, 2:6 и 2:98.

Спектры поглощения регистрировались на приборе СФ-2000, Россия.

Обсуждение полученных результатов. Приготовление экстрактов мацерацией и озвучиванием ультразвуком. 10 г мелкоизмельченного порошка солодки залили 100 г дистиллированной воды и оставили на 2 суток при комнатной температуре. Такое же количество порошка солодки в таком же количестве воды замачивали в течение 30 минут, затем подвергали воздействию ультразвука в ультразвуковой ванне в течение 10, 30, 50, 80 и 120 минут. В первых трех случаях температура поддерживалась на уровне 48-50°C, а при воздействии в течение 80 и 120 минут – температуру довели до 98-100°C.

Смеси после мацерации и воздействия ультразвуком отфильтровали от твердых остатков, фильтраты были центрифугированы в течение 40 минут при обороте 8000 об/мин. Выходы экстрактивных веществ после мацерации и обработки ультразвуком приведены в таблице 1.

Таблица 1

Выход экстрактивных веществ после мацерации и обработки ультразвуком

Процесс	Выход экстрактивных веществ, г
Мацерация	2,00
УЗ 10 мин	3,19
УЗ 30 мин	3,24
УЗ 50 мин	2,94
УЗ 80 мин	2,68
УЗ 120 мин	2,4

Из данных таблицы 1 видно, что меньше всего экстрактивных веществ выделилось после мацерации, а больше всего – при озвучивании в течение 30 минут. Для сравнения состава экстрактивных веществ после мацерации и действия ультразвука, были изучены их УФ-спектры. УФ-спектры экстрактов солодки после 2 суток мацерации, озвучивания в течение 10, 30, 50, 80 и 120 минут представлены на рисунке 2.

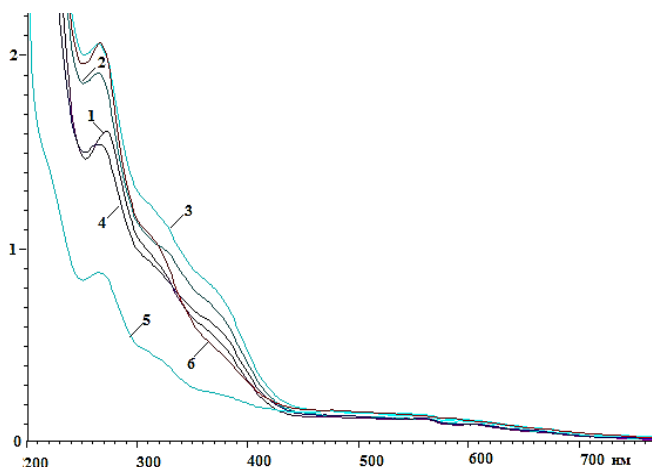


Рис. 1. УФ-спектры: чистые экстракты солодки: 1 – после мацерации; после воздействия УЗ: 2 – 10 мин.; 3 – 30 мин.; 4 – 50 мин.; 5 – 80 мин.; 6 – 120 мин.

Из этих спектров можно видеть, что характер поглощения образцов, полученных как мацерацией, так и воздействием ультразвука от 10 до 120 минут, идентичный, что свидетельствует о том, что при этих процессах экстракты содержат одни и те же вещества. Во всех этих спектрах имеется полоса поглощения при 258 нм [13], характерная для глицирризиновой кислоты.

Для дальнейшего использования, объем всех экстрактов, полученные при разных условиях, был доведен до первоначального объема 100 мл путем добавления дистиллированной воды; экстракты хранились в холодильнике.

Для изучения взаимодействия нитрата серебра для всех экстрактов были приготовлены смеси – экстракт солодки (ЭС) : нитрат серебра (НС) в соотношениях 7:1, 6:2, 4:4 и 2:6; предварительно, смеси нагревали в течение 20 мин. при 70°С. При этом произошло изменение цвета от светло-чайного до красно-коричневого, затем до грязно-зеленого для соотношений 4:4 и 2:6, причем в последних выпал осадок. На рис. 2 представлены фото смесей экстракта и нитрата серебра при этих соотношениях. Для всех вышеуказанных экстрактов картина была похожей.

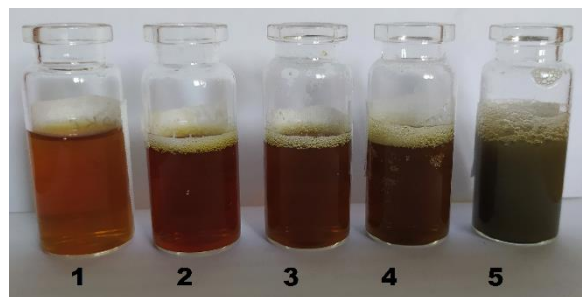


Рис. 2. 1 – чистый экстракт солодки (ЭС); 2 – ЭС: НС 7:1; 3 – 6:2; 4 – 4:4; 5 – 2:6.

УФ-спектры смесей были сняты сразу после приготовления и через 7 дней, при этом, цвет смесей практически не изменился. УФ-спектры исходного экстракта и смесей представлены на рисунке 3.

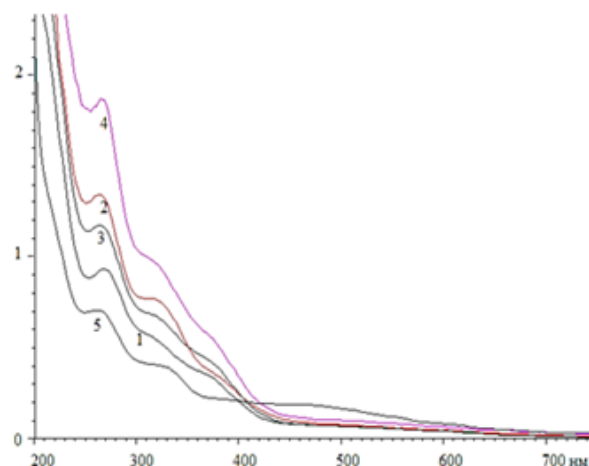


Рис. 3. УФ-спектры: 1 – чистый экстракт солодки (ЭС); 2 – ЭС : НС 7:1; 3 – 6:2; 4 – 4:4; 5 – 2:6.

Из этих спектров можно сделать вывод, что при таких соотношениях экстракта и нитрата серебра, наночастицы серебра не образуются, а присутствует полоса поглощения, характерная для глицирризиновой кислоты [13]. Для всех экстрактов, полученных как после мацерации, так и после воздействия ультразвуком при взаимодействии с нитратом серебра были получены похожие спектры.

Далее были подобраны другие соотношения ЭС и НС и условия проведения реакции, при которых формировались бы наночастицы серебра.

Для изучения формирования наночастиц серебра в вышеуказанных экстрактах, были приготовлены их смеси в соотношении 2 мл экстракта и 98 мл нитрата серебра; смеси были инкубированы при комнатной температуре. По мере прохождения времени, цвет смеси менялся от светло-желтого до красно-коричневого, затем до грязно-зеленого, при этом в этих смесях осадок не выпадает. Фото полученных смесей представлены на рисунке 4.

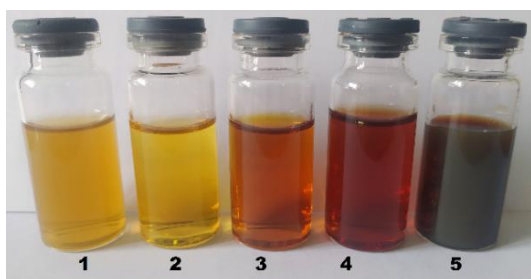


Рис. 4. Смеси при соотношении ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

УФ-спектры смесей снимали после прохождения 1 часа, 3 часов, через сутки и 3 суток. Рисунки полученных УФ-спектров при взаимодействии нитрата серебра и экстрактов солодки, полученных после мацерации, 10, 30, 50, 80 и 120 минут озвучивания, приведены на рисунках 3, 4, 5, 6, 7, 8, соответственно.

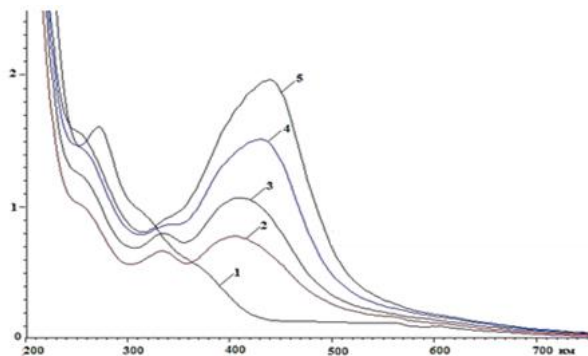


Рис. 5. УФ-спектры: ЭС после мацерации, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

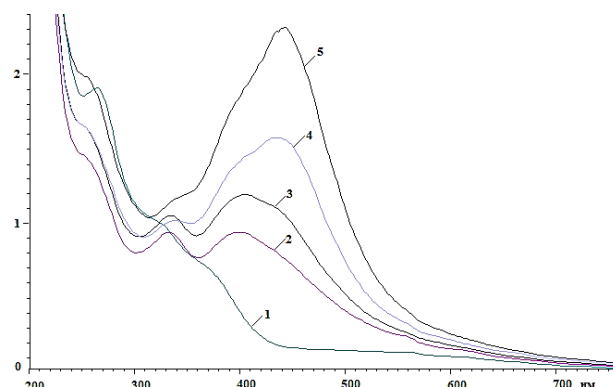


Рис. 6. УФ-спектры: ЭС после 10 мин. УЗ, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

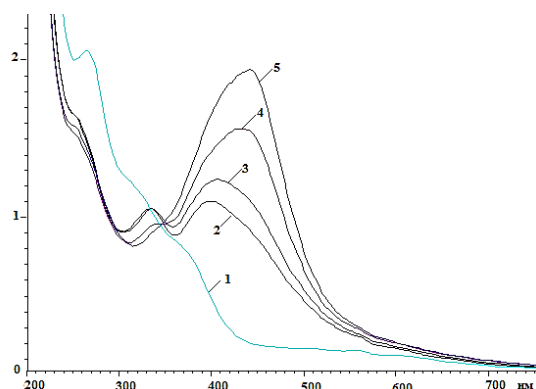


Рис. 7. УФ-спектры: ЭС после 30 мин. УЗ, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

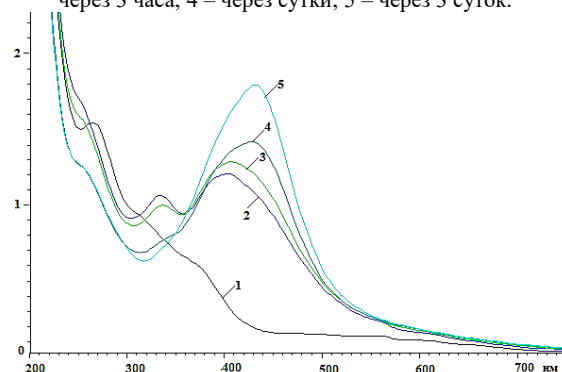


Рис. 8. УФ-спектры: ЭС после 50 мин. УЗ, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

Из анализа спектров на рисунках 5-10 можно видеть, что характер полос поглощения и динамика изменения формирования наночастиц серебра во всех экстрактах схожий, отличаясь только интенсивностью окрашивания растворов с течением времени, что

характеризует процесс формирования наночастиц серебра: наиболее интенсивно цвет менялся в смеси экстракта, полученного после 80 мин. обработки УЗ.

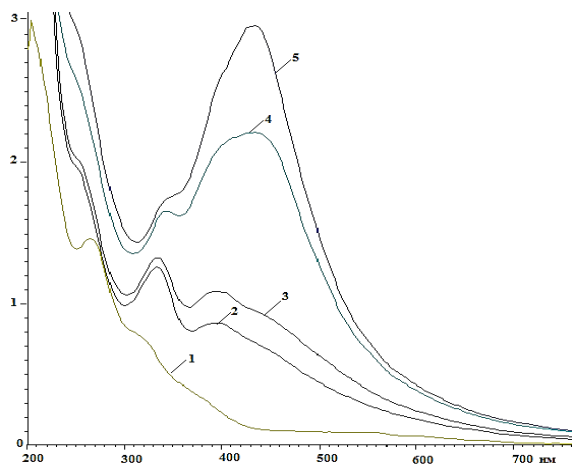


Рис. 9. УФ-спектры: ЭС после 80 мин. УЗ, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

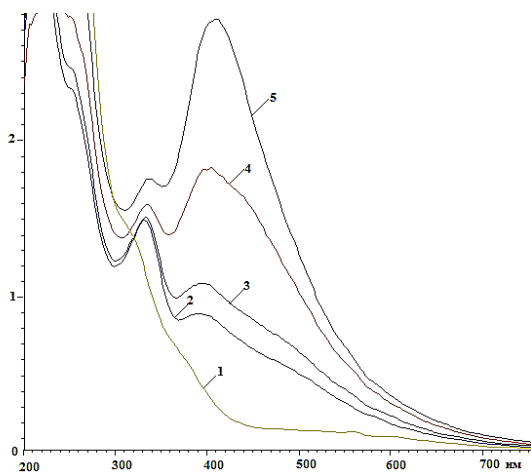


Рис. 10. УФ-спектры: ЭС после 120 мин. УЗ, соотношение ЭС:НС 2:98: 1 – чистый экстракт солодки; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа; 4 – через сутки; 5 – через 3 суток.

В спектрах имеется полоса, отвечающая за присутствие глицирризиновой кислоты (258 нм), имеется полоса поглощения при 330 нм, которая, вероятно, ответственна за образование олигомерных кластеров серебра, согласно [14]. Полоса поглощения при 430 нм свидетельствует об образовании наночастиц серебра [15]. Причем, по мере прохождения времени, полоса при 258 нм исчезает, что свидетельствует о дальнейшем взаимодействии глицирризиновой кислоты, возможно, она адсорбируется на поверхности

наночастиц серебра. Полоса при 330 нм также постепенно исчезает, что возможно, связано с переходом кластеров серебра в nano-частицы [14].

Заключение. Таким образом, найдено, что озвучивание солодки при соотношении сырье: вода 1:10, достаточно в течение 30 минут, при котором выделяется больше экстрактивных веществ, по сравнению с 2 сутками мацерации, а также при 50, 80, 120 минутами озвучивания. Как при мацерации, так и при озвучивании в течение 10, 30, 50, 80 и 120 минут, характер УФ-поглощений, выделившихся экстрактивных веществ - схожий, что может свидетельствовать об одинаковом химическом составе полученных экстрактов. Формирование наночастиц серебра при соотношениях экстракта и нитрата серебра 7:1, 6:2, 4:4, 2:6 и при нагревании не наблюдалось, реакция сопровождалась выпадением осадка. Только при инкубировании экстракт: нитрат серебра в соотношении 2:98 появились в УФ-спектрах полосы поглощения, ответственные за образование наночастиц серебра: цвет смеси менялся от светло-желтого до красно-коричневого, а затем, до серо-зеленого; осадок в смесях не выпадает длительное время.

Литература:

1. Samuei A.R., Divya S., Sindu S., Arumugam P. / Studies on synthesis, characterization and application of silver nanoparticles using mimosa pudica leaves // International journal of pharmacy and pharmaceutical Science – 2014. - 2: - P. 453- 455.
2. Peter H. / ISO consensus definitions relevant to nano materials and nano technologies//Nano safety for success dialogue - 2011.
3. Steven J.O. / Silver Nanoparticles: Properties and Applications // Nano Composix, Inc., Sigma Aldrich - 2015.
4. Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV, Zolfaghari B (2014) Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. Res Pharm Sci 9: 385-406.
5. Sivaganam S., Abraham J. (2013) Biosynthesis of silver nanoparticles. African journal of Biotechnology 14: 2038-2049.
6. Dinesh S, Karthikeyan A, Arumugam P (2012) Biosynthesis of silver nanoparticles from *Glycyrrhiza glabra* root extract. Scholars research library. Archives of applied science research 4: 178-187.
7. Naheed A, Sharma S. (2012) Green synthesis of silver nanoparticles using extracts of Ananas Cosmosus. Green and sustainable chemistry 2: 141-147.
8. Koyyati R, Nagati V, Merugu R., Manthuradigya P (2013) Biological synthesis of silver nanoparticles using Raphanus sativusvar. Longipinnatus leaf extract and evaluation of their anti-oxidant and anti-bacterial activity. International journal of medicine and pharmaceutical sciences 3: 89-100.
9. Shen S, Chang Z, Liu J, et al. Separation of glycyrrhizic acid and liquiritin from *Glycyrrhiza uralensis* Fisch extract by three-liquid phase extraction systems. Sep Purif Technol. 2007; 53:216-223.
10. Yue Huo, Priyanka Singh, Yeon Ju Kim, Veronika Soshnikova, Jongpyo Kang, Josua Markus, Sungeun Ahn, Verónica Castro-Aceituno, Ramya Mathiyalagan, Mohan Chokkalingam, Kwik-Sik Bae & Deok Chun Yang (2018) Biological synthesis of gold and silver chloride nanoparticles by *Glycyrrhiza uralensis* and

-
- in vitro* applications, Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 46:2, 303-312, DOI: 10.1080/21691401. 2017. 1307213.
11. Sreelakshmy V, Deepa MK, Mridula P (2016) Green Synthesis of Silver Nanoparticles from *Glycyrrhiza glabra* Root Extract for the Treatment of Gastric Ulcer. J Develop Drugs 5: 152. doi:10.4172/2329-6631.1000152.
 12. Молчанов Г.И. Ультразвук в фармации. - М.: Медицина, 1980, 176 с.
 13. ФС.2.5.00.40.15 Солодки корни ГФ РФ XIV.
 14. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. / Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // Вестн.Моск. Ун-та. – сер.2. Химия. – 1999. – Т.40. - № 2. – С. 129-133/
 15. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. / Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. - 2008. - Т.77. - С. 242-269.
 16. Джуманазарова А.К., Макамбаева Ы.Ж. Синтез наноразмерных твердых растворов системы TiC-WC методом электроискрового диспергирования. / Известия ВУЗов Кыргызстана. 2014. №. 5. С. 53-55
-