

BERRIES AS THE CONCENTRATORS OF EFFECTIVE ANTIOXIDANTS

**ЯГІДНІ КУЛЬТУРИ ЯК КОНЦЕНТРАТОРИ ЕФЕКТИВНИХ
АНТИОКСИДАНТІВ**

G. Simakhina, N. Naumenko

National University of Food Technologies

Г.О. Сімахіна, Н.В. Науменко

Національний університет харчових технологій

Nowadays, the interest to exploration of free-radical oxidation processes and, as a result, of remedies to impact them has significantly increased. It is connected with the facts that, upon worsening of the ecological situation and influences of various extreme factors, the concentration of active oxygen forms like $O^{\cdot-}$, $\cdot OH$, H_2O_2 that are able to damage the nucleic acid molecules, deactivate enzymes, and break the cellular membranes rises dramatically. This, in turn, may trigger different pathological states in the human body.

To regulate the free-radical processes, it is expedient to use the biologically active substances (BAS) that reveal their antioxidant properties. They comprise the preparations of both synthetic and natural origin, among which the plant remedies that include bioflavonoids, carotenoids, essential fatty acids and so on are of the great significance. Using the mentioned preparations is believed to be prospective owing to the fact that, upon being the natural antioxidants, they do easily and organically participate in metabolic processes in the body and show practically no side effects typical to other remedies.

The authors of this article, having based on the numerous experiments on cultivated and wild berries, affirmed the qualitative and quantitative compound of antioxidant substances. The data obtained are scientifically substantiating the expedience of using the natural materials to block the free-radical processes on their

initial stages, on which the active oxygen forms are active, in order to defend the human body from damages and pathological states. There is confirmed that just bioantioxidants are the most effective natural remedy to protect the biological structures of the human body from the excessive amounts of free radicals, including superoxides, peroxides etc.

Keywords: *antioxidants, oxidation, free radicals, berries, systems of the body.*

Останнім часом значно підвищився інтерес до дослідження процесів вільнорадикального окислення й, як наслідок, до препаратів, здатних впливати на інтенсивність цих процесів. Це пов'язано з тим, що в умовах погіршення екологічної обстановки, під впливом різних екстремальних чинників в організмі спостерігається значне підвищення концентрації активних форм кисню (АФК), таких як $O^{\cdot-}$, $\cdot OH$, H_2O_2 тощо, здатних ушкоджувати молекули білків, нуклеїнових кислот, інактивувати ферменти, руйнувати мембрани клітин, що у свою чергу призводить до розвитку різних патологічних станів організму.

Для регулювання вільнорадикальних процесів в організмі застосовують біологічно активні речовини (БАР), що проявляють антиоксидантні властивості. До них належать препарати як синтетичного, так і природного походження, серед яких неабияке значення мають ті рослинні препарати, до складу яких входять біофлавоноїди, каротиноїди, есенціальні жирні кислоти тощо. Використання подібних препаратів надзвичайно перспективне, оскільки вони, будучи природними антиоксидантами, легко та органічно вступають у метаболічні процеси в організмі і практично не дають побічних ефектів, властивим синтетичним препаратам.

У статті на основі численних експериментальних досліджень культивованих та дикорослих ягід встановлено якісний та кількісний склад сполук антиоксидантної дії. Отримані дані науково обґрунтовують доцільність застосування природних матеріалів для блокування вільнорадикальних процесів на початкових стадіях їхнього розвитку, ініціаторами яких є активні форми кисню, захищаючи, таким чином, організм

людини від ушкоджень та патологічних станів. Констатовано, що саме біоантиоксиданти є найбільш ефективним природним засобом захисту біологічних структур організму людини від надмірної кількості вільних радикалів, у тому числі супероксидів, перекисів тощо.

Ключові слова: антиоксиданти, окислення, вільні радикали, ягоди, системи організму.

Постановка проблеми. Останнім часом у біологічній і медичній літературі все більше уваги приділяють таким поняттям, як «антиоксиданти», «антиоксидантний захист організму», «перекисне окислювання ліпідів», «вільнорадикальне ушкодження клітини й субклітинних структур» тощо.

І це не випадково. Як показали дослідження останніх років, більшість найпоширеніших захворювань (атеросклероз, рак, інфекційні хвороби тощо) розвиваються внаслідок зміни інтенсивності реакцій, що протікають за участі вільних радикалів, і в разі, коли система антиоксидантного захисту організму не здатна забезпечити їх надійне знешкодження. Більш того, сьогодні існує понад 500 теорій старіння організму людини, і найбільш обґрунтованою вчені вважають **теорію вільнорадикального старіння** (В. Фролькіс).

Висока реакційна здатність вільних радикалів призводить у живому організмі до прискорення процесів окислення, в результаті чого руйнуються мембрани клітин та їхня молекулярна основа, що викликає численні патологічні стани: онкологічні хвороби (Меншиєва & Зеньков, 1994), хвороби генетичного характеру (Armstrong, 2002), діабет II типу, атеросклероз, кардіонедостатність (Miwa, Beckman & Muller, 2008). Тому в останні десятиріччя тема вільних радикалів і реакційноздатних кисневмісних сполук викликає підвищену увагу як наукової спільноти, так і широкої громадськості.

Результати аналізу літературних джерел та власних досліджень дають підстави стверджувати, що майбутнє цієї проблеми за природними антиоксидантами – біоантиоксидантами, тому що вони відіграють надзвичайно велику роль у захисті біологічних структур від окислення. Ця група

антиокислювальних речовин є необхідним компонентом усіх тканин та клітин живих організмів, де вони в нормальних фізіологічних концентраціях підтримують на постійно низькому рівні вільнорадикальні аутоокислювальні процеси. Людина в силу особливостей біохімічних функцій свого організму або не здатна синтезувати достатню кількість сполук-інгібіторів, або має їх в організмі в обмеженій кількості, тому основні антиоксиданти повинні надходити з їжею.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Протистояти розповсюдженню вільнорадикальних процесів здатні сполуки-антиоксиданти різної хімічної природи (біофлавоноїди, аскорбінова кислота, каротиноїди тощо), котрі в певних концентраціях входять до складу харчових продуктів (Toor & Savage, 2006; Ishiguro, Yahara & Yoshimoto, 2007), і їх споживання запобігає накопиченню в клітинах організму вільних радикалів (Becker, Nissen & Skibsted, 2004). На відміну від синтетичних препаратів, біоантиоксиданти легко і органічно вступають у метаболічні процеси в організмі і практично не дають побічних ефектів (Сімахіна, 2011).

Відомі на сьогодні результати досліджень у даному напрямі свідчать про перспективність вибору в якості антиоксидантів плодоовочевих культур, лікарських рослин, зважаючи на їхню доведену здатність підтримувати захисні функції власної антиоксидантної системи організму людини (Saura-Calixto & Goni, 2006), інгібувати всі етапи вільнорадикальних реакцій (Van der Sluis, Dekker... & Jongen, 2000), забезпечуючи стабілізацію ліпідів у складі мембран (Samotyja & Majeska, 2007).

Донедавна більшість наукових праць була присвячена з'ясуванню антиоксидантної активності аскорбінової кислоти, вітамінів А і Е, каротиноїдів. Наприклад, було встановлено нові факти щодо механізму біологічного впливу аскорбінової кислоти (Тимирханова, Абдуллина & Кулагина, 2007): це відсутність гіпервітамінозу С навіть при вживанні великих доз аскорбінової кислоти у лікуванні та профілактиці різних хвороб, для яких характерне

посилення вільнорадикальних процесів унаслідок виснаження природного антиоксидантного захисту організму.

Нині ж увагу науковців дедалі більше привертають Р-активні сполуки фенольного походження (біофлавоноїди): катехіни, антоціани, лейкоантоціани, флавонові глікозиди, хлорогенова кислота тощо. І це науково обґрунтовано (Меншіева & Зеньков, 1994; Sun, Chu, Wu & Liu, 2002; Kjersti, 2004).

Антиоксидантна активність є однією з найважливіших характеристик природних та синтетичних сполук, і виявляється вона у перехопленні та нейтралізації вільних радикалів, які виникають у результаті фізіологічних процесів у клітинах живого організму і здатні атакувати життєво важливі мішені, призводячи до виникнення різних хвороб, у тому числі онкологічних (Анисимович, Дейнека... & Фролов, 2010). Серед цих природних джерел істотне місце посідає плодово-ягідна сировина (Шестопад, 2011; Сімахіна & Халапсіна, 2016), багата на сполуки-антиоксиданти, передусім аскорбінову кислоту та біофлавоноїди. Серед останніх надзвичайно потужними антиоксидантами є антоціани (Mazza & Miniati, 1993, Harborne, 2001). Вони при взаємодії з вільним радикалом віддають протон, перетворюючи радикал на молекулярний продукт, а самі перетворюються на слабкий радикал, нездатний брати участь у продовженні ланцюгової реакції (Лашен, Бортников & Карманов, 2007).

Основні антиоксиданти (аскорбінова кислота, біофлавоноїди, каротиноїди тощо) повинні надходити з їжею або у вигляді плодово-ягідної сировини, або у складі харчових продуктів, збагачених комплексами біоактивних сполук, вилучених із лікарської сировини. Інгредієнти рослинної сировини мають здатність діяти синергічно, що визначає доцільність вилучення із сировини не однієї сполуки, а їхнього комплексу. Досвід фармакологів показує (Чекман, 2000), що у складних композиціях легше домогтись гармонізації системи активних та допоміжних речовин для підвищення ефективності такого комплексу, а, відповідно, посилення захисних властивостей власної антиоксидантної системи організму людини.

Незважаючи на те, що основу вивчення БАР плодово-ягідних культур та лікарських рослин закладено ще в 60-70-ті роки минулого століття (Чекман, 2000; Петрова, 1986), вичерпних даних щодо їх вмісту в різних видах рослин і антиоксидантної активності досі немає. Це обмежує спектр їх використання в харчових технологіях і створення нової продукції антиоксидантного спрямування, а отже, нівелює можливість блокування вільнорадикальних процесів, ініціаторами яких є активні форми кисню, на початкових стадіях розвитку. Відсутні поки що ефективні способи отримання комплексів біологічно активних речовин антиоксидантної дії з орієнтацією на залучення дешевої сировини та доступного технологічного обладнання.

Мета дослідження – виявити серед культивованих та дикорослих ягід концентратори антиоксидантів (аскорбінової кислоти, біофлавоноїдів, каротиноїдів), скласти за цим показником їх рейтинговий список, визначити практичне використання у харчових технологіях.

Викладення основних результатів дослідження. У роботі досліджено культивовані сорти ягід: вишня, малина, смородина чорна, порічка червона; дикорослі види: аронія чорноплідна, чорниця, ожина, калина, журавлина, суниця. Здійснили оцінку обраних ягід для визначення вмісту аскорбінової кислоти, біофлавоноїдів, каротиноїдів із точки зору подальшого використання зазначених рослин у виробництві продуктів антиоксидантного спрямування.

Досліджували окремо культивовані сорти ягід та дикорослі види, оскільки кожна з цих груп відзначається різним співвідношенням основних біокомпонентів, зважаючи на умови їх вирощування і більшу стійкість дикорослих видів до несприятливих чинників довкілля.

Визначення вмісту антиоксидантів проводили за такими методиками: визначення вмісту вітаміну С ґрунтується на використанні 2,6-дихлорфеноліндофеноляту натрію (Дадали & Макаров, 2003); вміст біофлавоноїдів визначали колориметричним методом, який ґрунтується на формуванні флавоноїд-алюмінієвого комплексу (Viña & Chaves, 2006); вміст каротиноїдів визначали загальновідомим методом, який базується на

екстрагуванні каротину за допомогою органічних розчинників, та вимірювали оптичну густину розчину на спектрофотометрі (Juntachote & Berghofer, 2005).

У таблицях 1 і 2 наведено результати визначення основних антиоксидантів у культивованих сортах ягід (таблиця 1) та дикорослих видах (таблиця 2) і ступінь забезпечення ними добової потреби організму, відповідно до Наказу МОНУ «Про затвердження Норм фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії» (Про затвердження, 2017).

Таблиця 1. Вміст основних антиоксидантів у культивованих сортах ягід, мг / 100 г

Дослідні зразки	Аскорбінова кислота		Біофлавоноїди		Каротиноїди	
	Вміст	Забезпечення добової потреби, %	Вміст	Забезпечення добової потреби, %	Вміст	Забезпечення добової потреби, %
Вишня	62,2	31,1	1340	268	2,4	40
Малина	51,4	25,7	12,85	257	1,2	20
Смородин а чорна	234	117	18,58	372	2,8	63,3
Порічка червона	49,4	24,7	1305	261	1,15	23

Таблиця 2. Вміст основних антиоксидантів у дикорослих ягодах, мг / 100 г

Дослідні зразки	Аскорбінова кислота		Біофлавоноїди		Каротиноїди	
	Вміст	Забезпечення добової потреби, %	Вміст	Забезпечення добової потреби, %	Вміст	Забезпечення добової потреби, %
Аронія чорно-плідна	129	64,5	2466	493,2	4,9	81,6
Чорниця	54,6	27,3	2143	428,6	1,4	23,3
Ожина	68,8	34,4	2447	489,4	1,57	26,4
Калина	39,4	19,7	1345	269,0	1,7	28,3
Журавлина	36,6	18,3	1076	215,0	0,56	9,3

Суниці	104	52	1978	395,6	1,35	22,5
--------	-----	----	------	-------	------	------

Досліджувані культурні сорти та дикорослі види мають досить високий вміст аскорбінової кислоти і біофлавоноїдів. Як і слід було очікувати, дикорослі ягоди мають вищий вміст біофлавоноїдів, ніж культивовані. Наприклад, ступінь забезпечення добової потреби у біофлавоноїдах для культивованих сортів становить від 257% до 372%, а для дикорослих ягід цей показник перебуває в інтервалі від 74,6% до 493,2%. Таким чином, до ягід із високим вмістом біофлавоноїдів належать усі досліджені культури.

За деякими винятками, спостерігається кореляція між вмістом аскорбінової кислоти та біофлавоноїдів для кожного виду рослин. На думку науковців, динамічна рівновага такої системи може перебувати у стійкому стані лише за певних концентраційних співвідношень флавонових сполук і аскорбінової кислоти. Зміна концентрації одного із компонентів системи викликає зсув рівноваги в ту чи ту сторону і призводить до ослаблення стабілізуючого чинника обох вітамінів стосовно один одного, а також зниження антиоксидантного ефекту їхньої дії.

Третій чинник, за яким оцінювали антиоксидантний потенціал ягідної сировини, – вміст каротиноїдів. Загалом ягоди не можна віднести до багатих на каротиноїди джерел, окрім окремих видів шипшини, глоду, аронії чорноплідної, горобини, обліпихи. В монографії Віри Петрової (Петрова, 1986) зазначається, що максимальну кількість каротинів містять цілком зрілі плоди, причому накопичення цієї групи БАР відбувається нерівномірно – сформовані плоди мають певну їх концентрацію, потім вона дещо знижується і різко зростає на час повного дозрівання.

За отриманими нами даними, найбільше каротиноїдів містять аронія чорноплідна (4,9 мг/100 г), смородина чорна (3,8 мг/100 г), вишня (2,4 мг/100 г), калина і ожина (1,7 мг/100 г і 1,57 мг/100 г відповідно).

Згідно з даними таблиць 1 і 2, за показником загального антиоксидантного потенціалу дикорослі ягоди (окрім журавлини) мають явні

переваги перед культивованими сортами, і якщо серед культивованих ягід максимальний загальний вміст антиоксидантів становить 2096 мг / 100 г продукту (ягоди смородини чорної), то, наприклад, для дикорослої аронії чорноплідної він досягає 2600 мг / 100 г продукту. Виявлена тенденція підтверджує результати інших дослідників (Mazza & Miniati, 1993; Петрова, 1986).

За наведеними показниками сформовано рейтинговий список культивованих та дикорослих ягід за спадаючим загальним вмістом сполук-антиоксидантів.

Таблиця 3. Рейтинговий список культивованих і дикорослих ягід за загальним вмістом сполук-антиоксидантів

Вміст сполук-антиоксидантів, мг / 100 г	
Культивовані ягоди	Дикорослі ягоди
Смородина чорна – 2096	Аронія чорноплідна – 2600
Вишня – 1405	Ожина – 2517
Порічка червона – 1356	Чорниця – 2199
Малина – 1338	Суниці – 2084
	Калина – 1386
	Журавлина – 1113

Добова потреба організму людини в досліджуваних антиоксидантах складає: біофлавоноїди – 250 мг, аскорбінова кислота – 200 мг, каротиноїди – 6 мг (Про затвердження, 2017). Причому всі ці сполуки мають надходити в організму одночасно, оскільки вони справляють позитивний ефект лише за умови спільної присутності (Спиричев, 2003). Тому досить важливим є доведений факт наявності у багатьох видах культивованих та дикорослих ягід значних концентрацій цих антиоксидантів, які за отриманими результатами в декілька разів перевищують мінімальну добову потребу: 100 г аронії чорноплідної – у 3,68 рази, 100 г смородини чорної – у 2,97 рази.

Установлена дієтологами добова потреба в даних антиоксидантах (706 мг) є мінімально необхідною, а сьогодні в умовах урбанізації слід уже говорити не просто про стан здоров'я, а про «оптимальне здоров'я». Цей термін і його визначення: «Оптимальне здоров'я – це найкращий стан здоров'я, яким людина може володіти, виходячи з її минулого та генетичної спадковості» запропонував американський учений, директор Центру оптимального здоров'я при Інституті здоров'я Nutrilite Дьюк Джонсон (Johnson, 2009). Тому такий природний запас антиоксидантів у складі ягідних культур дає можливість забезпечити не лише мінімальні потреби організму, а й такі, що виводять стан здоров'я людини на вищий, оптимальний рівень.

Виходячи з добової потреби організму в досліджених антиоксидантах, а також ступеня їх накопичення в ягідних культурах, можна цілком обґрунтовано віднести ті з них, які мають загальний вміст антиоксидантів 1400 мг / 100 г продукту і більше (перевищує вдвічі добову потребу), до концентраторів природних антиоксидантів і за цим показником обирати ягоди для отримання продуктів антиоксидантного спрямування у різних галузях харчової промисловості та ресторанному господарстві.

Висновки

Найбільш перспективним напрямом пошуку нових антиоксидантів є дослідження різноманітних біологічно активних речовин, що містяться в природній сировині. Тому сьогодні інтенсивно розширюється спектр рослин з виявленим високим вмістом антиоксидантів, і це дає можливість пропонувати їх як для захисту харчових продуктів від неферментативного окислення, так і для конструювання та виробництва на їхній основі функціональних харчових продуктів з компонентами антиокислювальної дії.

При збагаченні традиційних харчових середовищ біоантиоксидантами слід враховувати той факт, що вони виявляють синергічну дію. Наприклад, у зв'язку з тим, що в молекулі аскорбінової кислоти містяться полярні і

неполярні групи, вона взаємодіє як із глутатіоном (трипептидом), так і з ліпідними антиоксидантами, посилюючи їхню антирадикальну активність.

Завдяки цьому антиперекисний механізм антиоксидантної системи у складі нових харчових продуктів забезпечуватиме нейтралізацію надмірної кількості вільних радикалів і продуктів вільнорадикальних процесів.

Література

Анисимович, И. П., Дейнека, В. И., Дейнека, Л. А., Фролов, П. А. (2010). Параметры антиоксидантной активности соединений. *Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки*, 11, 104–110.

Дадали, В. А., Макаров, В. Г. (2003). Биологически активные вещества лекарственных растений как фактор детоксикации организма. *Вопросы питания*, 5, 49–55.

Лашен, А. А., Бортников, М. Ф., Карманов, А. П. (2007). Антиоксидантные свойства продуктов растительного происхождения. *Химия растительного сырья*, 2, 79–83.

Меншиева, Е. Б., & Зеньков, Н. К. (1994). *Биохимия окислительного стресса (оксиданты и антиоксиданты)*. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та.

Петрова, В. П. (1986). *Биохимия дикорастущих плодово-ягодных растений*: монографія. Киев: Вища школа.

Про затвердження Норм фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії. Наказ Міністерства охорони здоров'я України №1073 від 03.09.2017 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1206-17#Text> (дата звернення 11.11.2021 р.)

Сімахіна, Г. О., Халапсіна, С. В. (2016). Біокомплекс дикорослої сировини як компонент функціональних продуктів для спецконтингентів. *Харчова промисловість*, 19, 25–30.

Сімахіна, Г. О. (2011). Біофлавоноїди у системі антиоксидантного захисту біологічних структур. *Наукові праці НУХТ*, 37, 103–109.

Спиричев, В. Б. (2003). Витамины-антиоксиданты в профилактике и лечении сердечно-сосудистых заболеваний. *Вопросы питания*, 6, 45–51.

Тимирханова, Г. А., Абдуллина, Г. М., Кулагина, И. Г. (2007). Витамин С: классические представления и новые факты о механизмах биологического воздействия. *Вятский медицинский вестник*, 4, 158–161.

Чекман, І. С. (2000). *Клінічна фітотерапія. Природа лікує: монографія*. Київ: Рада.

Шестопад, Г. С. (2011). Антиоксидантна здатність біологічно активних речовин плодів ягідних культур. *Вісник Львівської комерційної академії. Серія товаровознавча*, 12, 127–131.

Armstrong, D. (2002). *Oxidative stress biomarkers and antioxidant protocols*. Totowa: Humana Press.

Becker, E. M., Nissen, L. R., Skibsted, L. H. (2004). Antioxidant evaluation protocols: food quality or health effects. *Eur. Food Res. and Technol.*, 219(6), 561–571.

Harborne, J. B., et al. (2001). Anthocyanins and other flavonoids. *Natural Product Reports*, 18, 310–333.

Ishiguro, K., Yahara, S., Yoshimoto, M. (2007). Changes in polyphenolic content and radical-scavenging activity of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) during storage at optimal and low temperatures. *J. Agr. and Food Chem.*, 55(26), 10773–10778.

Johnson, D. (2009). *The optimal health revolution*. Dallas, TX: Open Road Integrated Media.

Juntachote, T., Berghofer, E. (2005). Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of *Holy basil* and *Galangal*. *Food Chem.*, 92(2), 193–202.

Kjersti, A. (2004). Analysis of flavonoids and other phenolic compounds using high performance liquid chromatography with colorimetric array detection: relation to antioxidant activity. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 52(15), 4594–4603.

Mazza, G., & Miniati, E. (1993). *Anthocyanins in fruits, vegetables and grains*. Boca Raton: CRC Press Inc.

Miwa, S., Beckman, K. B., & Muller, F. L. (2008). Oxidative stress in aging: from model systems to human diseases. Totowa: Humana Press.

Samotyja, U., Majecka, M. (2007). Effects of blackcurrant seeds and rosemary extracts on oxidative stability of bulk and emulsified lipid substrates. *Food Chemistry*, 104(1), 317–323.

Saura-Calixto, F., Goni, I. (2006). Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. *Food Chemistry*, 94(3), 442–447.

Sun, J., Chu, Y. F., Wu, X., Liu R. H. (2002). Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 50(250), 7449–7454.

Toor, R. K., Savage, G. P. (2006). Changes in major antioxidant components of tomatoes during post-harvest storage. *Food Chem.*, 99(4), 724–727.

Van der Sluis, A. A., Dekker, M., Verkerk, R., Jongen, M. F. (2000). An improved, rapid in vitro method to measure antioxidant activity. Application on selected flavonoids and apple juice. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4116–4122.

Viña, S. Z., Chaves A.R. (2006). Antioxidant response in minimally processed celery during refrigerated storage. *Food Chem*, 94(1), 68–74.