

УДК 664.1-663

Г.О. Сімахіна, д-р техн. наук
Національний університет
харчових технологій

БІОФЛАВОНОЇДИ У СИСТЕМІ АНТИОКСИДАНТНОГО ЗАХИСТУ БІОЛОГІЧНИХ СТРУКТУР

Обґрунтовано вибір біофлавоноїдів як найбільш ефективних антиоксидантів з групи мономерних фенольних сполук; з'ясовано антиоксидантну роль біофлавоноїдів у функціонуванні живих організмів та рослин. Вивчено ряд лікарських рослин та експериментально встановлено ступінь вилучення з них біоантиоксидантів.

Ключові слова: біофлавоноїди, фенольні сполуки, біомембрани, антиоксиданти, вільні радикали, екстрагування, водно-спиртові розчини, настоянки.

There are elucidated the main tendencies in the system of biological structures' (particularly the tissue lipids) protection from the harmful influence of free radicals and peroxides, and in the choice of natural plant components for creating the new healthy foodstuff with antioxidant action.

Key words: lipids, biomembranes, antioxidants, free radicals, peroxides, free radical oxidation.

Роботу присвячено науковому обґрунтуванню вибору певних видів лікарських рослин з підвищеним вмістом біофлавоноїдів та вивченню ступеню їх вилучення різними екстрагентами.

Вибір цього напрямку досліджень має об'єктивні причини, пов'язані зі встановленим фактом ушкоджуючої дії надмірної кількості вільних радикалів на біологічні структури організму людини. Активні форми кисню, супероксиди, перекиси тощо негативно впливають на функції білків, ферментів, біоантиокислювачів. Ушкодження в структурі ДНК клітин справляє негативну дію на процеси реплікації і транскрипції тощо. Цей перелік постійно розширюється, що спонукає до пошуку нових ефективних природних джерел протидії утворенню високих концентрацій вільних радикалів.

Комплекси природних антиоксидантів із лікарських та сільськогосподарських рослин здатні підтримувати захисні функції антиоксидантної системи організму людини; посилювати її можливість контролювати та інгібувати всі етапи вільнорадикальних реакцій, запобігати надлишковому синтезу вільних радикалів, підтримувати незмінність структури генетичного матеріалу і складових компонентів мембран [1].

Тому дана робота є актуальною і наведені в ній результати розширюють уяву науковців про фенольні сполуки рослин і можливість їх вилучення для створення концентратів біофлавоноїдів.

Метою роботи є з'ясування ролі біофлавоноїдів у системі захисту живих організмів та рослин від ушкоджуючої дії вільнорадикальних процесів і можливість їх вилучення із сировини в екстракти різного складу.

Дослідження останніх років підтверджують, що однією з основних причин патологічних процесів в організмі є надлишкове нагромадження вільних радикалів кисню [2].

Проблема гальмування процесу окиснювального псування харчових продуктів є також однією із головних у харчовій промисловості.

Розділ 1. Актуальні проблеми ... досліджень харчових продуктів

Пошуки дешевих, нетоксичних, стійких інгібіторів окислення (антиоксидантів) продовжуються в усьому світі. Проте майбутнє цієї проблеми за природними антиоксидантами — біоантиоксидантами, тому що вони відіграють надзвичайно велику роль у захисті біологічних структур від окислення [3].

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. Природно, що введення в організм людини разом із харчовими продуктами таких антиоксидантів є нешкідливим, безпечним і надзвичайно корисним.

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. Одним з найбільш важливих класів антиоксидантів їжі є поліфенольні антиоксиданти (речовини Р-вітамінної активності), яким у даний час надається особлива увага.

Важливим чинником є також наявність в багатьох рослинах комплексів вітамінів антиоксидантної дії, їх ефективного синергічного взаємозв'язку з поліфенольними сполуками, присутності інших біологічно активних речовин. Це є переконливим аргументом використання лікарських та сільськогосподарських рослин в якості джерел біофлавоноїдів.

Протягом багатьох років пошуки ефективних антиоксидантів ведуться серед штучних хімічних сполук, проте їх використання суперечить безпеці харчових продуктів. Штучні антиоксиданти продовжуватимуть гальмувати окиснювальну деструкцію компонентів продуктів в процесі травлення.

Тому вкотре науковці приходять до думки, що з метою гальмування утворення надмірних концентрацій вільних радикалів у живому організмі необхідно віддавати перевагу біоантиоксидантам, і передусім, речовинам Р-вітамінної активності. В цьому напрямі успішно працюють вітчизняні (І.Чекман, В.Барабой, І.Вальчук, М.Ватутін, Н.Максютіна та ін.), та зарубіжні (В.Довгих, Ф.Комаров, Н.Соколова, В.Тутельян) учені.

Сьогодні основним джерелом отримання речовин Р-вітамінної активності є чайний лист, однак можливість його подальшого використання з цією метою практично вичерпана, оскільки харчова промисловість знайшла способи повної його утилізації.

Препарати рутину отримують, в основному, із бутонів софори японської і до медичної практики введено спиртову настоянку плодів софори — “Софорин”. Однак за цим природним джерелом біоантиоксидантів Україна не має належної сировинної бази. Сировинні ресурси цитрусових в Україні зовсім обмежені, а гесперидин — основна діюча речовина у складі біофлавоноїдів — недостатньо вивчена.

Отже, на сьогодні практично відсутні достатньо вивчені, економічно вигідні та ефективні з точки зору біологічної активності джерела сировини для отримання достатньої кількості природних антиоксидантних сполук, придатних для використання у харчовій промисловості при створенні нового покоління продуктів антиоксидантного спрямування.

Результати виконаних нами попередніх досліджень свідчать про можливість і доцільність виробництва вітаміновмісних композицій з превалюючим антиоксидантним впливом із зеленої маси рослин. Відомі, наприклад, способи отримання рутину із листя та суцвіть гречки. В зелених листях рослин ми виявили також значні концентрації токоферолів — комплексу найпотужнішого антиоксиданта — вітаміну Е. За нашими попередніми даними вітаміну Е у листі кропиви міститься від 460 до 610 мг%; у листі черемші — від 390 до 780 мг%; у листі шипшини — від 270 до 480 мг% [4, 5].

Таким чином, на основі аналізу літературних даних вітчизняних та зарубіжних авторів констатовано, що саме біоантиоксиданти є найбільш ефектив-

Розділ 1. Актуальні проблеми ... досліджень харчових продуктів

ним природним засобом захисту біологічних структур організму людини від надмірної кількості вільних радикалів — активних форм кисню, супероксидів, перекисів тощо.

Більш того, найбільш доцільним і раціональним є підбір тих рослинних матеріалів, що відзначаються значними концентраціями мономерних фенольних сполук. Тому в нашій роботі основна увага приділяється біофлавоноїдам.

По-перше, ця група фенольних сполук є найбільш розповсюдженою і представленою у певних видах рослин у максимальних концентраціях. По-друге, саме біофлавоноїди нині розглядають в якості найважливіших біорегуляторів рослинного походження. По-третє, ключовою властивістю біофлавоноїдів є їхня здатність гальмувати розвиток синдрому перекисації. Він, на жаль, носить універсальний характер, є основним чинником патогенезу практично всіх захворювань і виявляється при будь-якому виді стресу або інтоксикації.

Завдяки науковим дослідженням інтенсивно розширюється спектр рослин з високим вмістом антиоксидантів, і це дає можливість пропонувати їх як для захисту харчових продуктів від неферментативного окиснення, 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 їх антирадикальну активність.

Завдяки цьому антиперекисний механізм антиоксидантної системи у складі нових харчових продуктів забезпечуватиме нейтралізацію надмірної кількості вільних радикалів і продуктів вільнорадикальних процесів. На сьогодні відомо, що провідну роль у цьому механізмі відіграють високомолекулярні біоантиоксиданти — супероксиддисмутаза, глутатіонпероксидаза, каталаза та інші ферменти.

Найважливішою ж властивістю поліфенольних сполук з точки зору антиоксидантної активності є їхня здатність перетворюватися з окиснених форм у відновлені, тобто з хінонних — у фенольні, що зумовлює їхню участь в окисно-відновних реакціях вільнорадикальних процесів.

В якості предметів дослідження в роботі обрано такі рослинні матеріали: кропива дводомна (*Urtica*), листя буряка звичайного (*Beta vulgaris*), бутони гвоздичного дерева (*Syzygium aromaticum*), душиця звичайна (*Origanum vulgare*), меліса лікарська (*Melissa officinalis*), м'ята перцева (*Mentha piperita* L.), перець (*Piper*), чабер духмянний (*Satureja hortensis*), шавлія лікарська (*Salvia officinalis*), ягоди та листя бузини чорної (*Sambucus nigra*), лист смородини чорної (*Ribes nigrum*), трава звіробою (*Hypericum perforatum* L.), бруньки берези повислої (*Betula pubescens*), квітки ромашки (*Chamomilla recutita*), трава череди (*Bidens tripartita* L.), листя шавлії (*Salvia*), трава пустинника (*Herba Leonuri*), кора дуба (*Quercus robur*), квітки цминну (*Helichrysum arenarium* L. Moench.), квітки нагідок (*Calendula officinalis* L.).

Для кількісного визначення вмісту суми флавоноїдів використовували метод спектрофотометрування продуктів реакції комплексоутворення з хлоридом алюмінію. Оскільки при цьому відбувається багатохромний зсув першої смуги поглинання флавоноїдів з 330...350 нм до 390...410 нм, це дає можливість використати в якості контролю досліджуваний розчин без реактиву ($AlCl_3$) і тим самим виключити можливий вплив забарвлених супутніх речовин.

Вміст суми флавоноїдів (x) у перерахунку на рутин (в %) обчислювали за формулою 1.

Розділ 1. Актуальні проблеми ... досліджень харчових продуктів

$$X = \frac{D \cdot 0,00002 \cdot 25 \cdot 100}{D_0 \cdot \alpha}, \quad (1)$$

де: D — оптична густина досліджуваного розчину; D_0 — оптична густина розчину рутину; 0,00002 — вміст рутину в 1 мл розчину; α — об'єм настою (відвару), взятого для аналізу. Результати визначення ступеню вилучення флавоноїдів із сировини в настій досліджуваних рослинних матеріалів наведено в табл. 1, а у відварі — у табл. 2

Таблиця 1. Ступінь вилучення суми флавоноїдів із рослинних матеріалів у настій

№ п/п	Найменування сировини	Співвідношення сировина : вода	Вміст флавоноїдів, мг/%		Ступінь вилучення флавоноїдів, %
			У сиро- вині	У насто- ях	
1	Листя м'яти	5:200	1,281	0,233	18,2
2	Листя м'яти	10:200	1,281	0,343	26,8
3	Листя м'яти	15:200	1,281	0,415	32,4
4	Трава пустирника	5:200	0,462	0,022	4,7
5	Трава пустирника	10:200	0,462	0,035	8,4
6	Трава пустирника	15:200	0,462	0,053	11,6
7	Трава череди	5:200	1,470	0,388	26,6
8	Трава череди	10:200	1,470	0,433	29,5
9	Трава череди	15:200	1,470	0,556	37,8

Таблиця 2. Ступінь вилучення суми флавоноїдів із рослинних матеріалів у відварі

№ п/п	Найменування сировини	Співвідношення сировина : вода	Вміст флавоноїдів, мг/%		Ступінь вилучення флавоноїдів, %
			у сиро- вині	у відва- рах	
1	Листя м'яти	5:200	1,281	0,257	20,1
2	Листя м'яти	10:200	1,281	0,346	27,0
3	Листя м'яти	15:200	1,281	0,564	39,4
4	Трава пустирника	5:200	0,462	0,023	4,9
5	Трава пустирника	10:200	0,462	0,056	12,1
6	Трава пустирника	15:200	0,462	0,090	19,6
7	Трава череди	5:200	1,470	0,472	32,1
8	Трава череди	10:200	1,470	0,535	36,4
9	Трава череди	15:200	1,470	0,658	44,8

Порівняльний аналіз даних таблиць дає можливість зробити ряд висновків: для кожної із досліджуваних видів рослин при збільшенні співвідношення сировина : вода ступінь вилучення флавоноїдів зростає. Наприклад: для листя м'яти при гідромодулі 5 : 200 він становить 18,2 %, а при гідромодулі 15 : 200 цей показник зростає до 32,4 %.

Із досліджуваних видів сировини найбільше флавоноїдів містить трава череди і відповідно з цієї лікарської рослини максимальний ступінь вилучення флавоноїдів досягає майже 38 % для настоїв і 44,8 % — для відварів.

У відварах для одного і того ж виду сировини при будь-якому співвідношенні сировина : вода ступінь вилучення флавоноїдів більший, ніж у настоях. Наприклад: для листя м'яти за однакових умов в екстракт переходить 32,4 % флавоноїдів при приготуванні настоїв і 39,4 % флавоноїдів при приготуванні

Розділ 1. Актуальні проблеми ... досліджень харчових продуктів

відварів. Така закономірність свідчить про те, що збільшення тривалості нагрівання сировини з водою з 15 до 30 хв. сприяє додатковому переходу флавоноїдів в водний розчин.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що загалом при отриманні водних настоїв та відварів ступінь вилучення суми біофлавоноїдів у більшості лікарських рослин не досягає навіть 30% від їхнього вмісту у сировині. Тому подальшим етапом досліджень постало з'ясування ефекту виходу флавоноїдів у екстрагент при використанні водно-спиртових розчинів.

Виявилось, що при використанні водно-спиртових екстрактів значно зріс ступінь виходу біофлавоноїдів у екстрагент і для листя шавлії, квіток цмину, квіток бузини, листя м'яти та трави череди цей показник переважає 60 %, а для трави звіробою — 85 %.

За ступенем вилучення біофлавоноїдів з лікарської сировини водно-спиртовими розчинами досліджувані трави можна розмістити в такій послідовності (табл. 3).

Підвищення ступеню вилучення біофлавоноїдів при використанні водно-спиртових екстрактів свідчить про те, що досліджувані нами рослини містять широкий спектр різних флавоноїдів, одні з яких розчиняються у воді, а інші — у спирті.

Оскільки у шроті лікарських рослин як після екстрагування водою, так і водно-спиртовими екстрагентами залишається досить значна кількість біофлавоноїдів, шрот можна використовувати для виробництва таблетованих порошків, гранул та інших форм біологічно активних добавок до їжі.

Таблиця 3. Ступінь вилучення біофлавоноїдів з лікарської сировини

Найменування сировини	Вміст СР, %	Оптична густина, од. опт.густ	Вміст біофлавоноїдів, мг%		Ступінь вилучення біофлавоноїдів, %
			у сировині	у настоянках	
1.Трава звіробою	2,8	0,38	3,890	3,286	84,48
2.Листя м'яти	4,0	1,68	1,281	0,885	69,06
3.Квіти цмину	2,0	0,49	1,685	1,159	68,81
4.Трава череди	3,6	1,53	1,470	0,996	67,74
5.Листя шавлії	3,3	1,42	0,634	0,409	64,62
6.Квіти бузини чорної	4,0	1,88	2,638	1,702	64,52
7.Квіти нагідок	3,2	1,72	2,980	1,175	39,44
8.Кора дуба	2,0	0,99	0,404	0,159	39,32
9.Квіти ромашки	3,8	1,44	0,472	0,139	29,46
10.Трава пустирника	3,8	1,44	0,462	0,132	28,63
11.Бруньки берези	1,7	0,47	0,825	0,203	24,62

Висновки. Важливе місце в позитивному рішенні проблеми захисту біологічних структур приділяється насамперед антиоксидантам їжі. Споріднені до організму людини речовини (на відміну від фармпрепаратів), входячи до складу харчових комплексів, легкодоступних і засвоюваних організмом, є найважливішою ланкою будови й ефективного функціонування системи антиоксидантного захисту. У свою чергу успішне функціонування цієї системи є необхідною передумовою цілісності найважливіших субклітинних біоструктур — мембран і ядерного геному, що лежать в основі забезпечення здорового, активного, творчого довголіття. Інтерес до фенольних сполук, до їхньої біологічної дії викликаний широким, практично загальним поширенням у рослинному світі, наявністю в цього класу речовин досить високої й різноманітної хімічної, біохімічної й фізіологічної активності.

Розділ 1. Актуальні проблеми ... досліджень харчових продуктів

При розробленні нових харчових продуктів, збагачених біофлавоноїдами, необхідно ґрунтуватись на позитивній медичній оцінці біофлавоноїдів в опублікованих експериментальних роботах щодо їх антиоксидантної активності, хелатуючих властивостей стосовно міді та заліза, противірусних, антибактеріальних, антимуtagenних властивостей, можливості цих речовин виступати в якості модуляторів ферментів. Завдяки цим властивостям біофлавоноїди сьогодні віднесено до есенціальних, незамінних для організму людини, що і є теоретичним підґрунтям даної роботи. Використання водно-спиртових розчинів дає можливість досягти високого ступіня переходу біофлавоноїдів в екстракт і, наприклад, для трави звіробою цей показник зростає із 52,4% до 85 %. Оптимальним є співвідношення води і спирту 30 : 70.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Gordon, M.H.* Antioxidant activity of flavonoids isolated from licorice / Gordon, M.H., Ail, J. // *Int. News Fats, Oils and Relat. Mater.* — 1994. — №4. — P. 519-577.
2. *Барабой В.А.* Окислительно-антиоксидантный гомеостаз в норме и патологии / В.А. Барабой, Д.А. Сутковой. — К. : Чернобыльинтеринформ, 1997. — 413 с.
3. *Запрометов М.Н.* Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / Запрометов М.Н. — М. : Наука, 1993. — 272 с.
4. *Симахина Г.А.* Растительные антиоксиданты в системе регулирования свободнорадикального окисления / Симахина Г.А. // *Продукты и ингредиенты.* — 2008. — №3. — С.100-103.
5. *Сімахіна Г.О.* Біоантиоксиданти — необхідні компоненти оздоровчого харчування / Сімахіна Г.О. // *Наукові праці НУХТ*, 2008. — №25. — С.104-107.

Надійшла в редколегію 25.01.2011 р.