

Півень О.М.

## ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ ЕКСТРАКТІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ДЛЯ ЇХ ОТРИМАННЯ

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

**Вступ.** Антиоксиданти – це хімічні сполуки біологічного походження, як правило, містять у собі фенольні групи. Встановлено, що антиоксиданти, потрапляючи до організму, підсилюють вироблення у печінці ензимів, що забезпечують деінтоксикацію, але однозначних даних про вплив природних антиоксидантів на організм людини поки отримати не вдалося, зокрема тому, що їжа людини дуже різноманітна і містить десятки різних антиоксидантів, тому механізм антиокиснювальної дії досліджується на клітинному рівні. Поки що наукові дані не дозволяють обґрунтовано говорити про рівні вживання антиоксидантів, але однозначно можна рекомендувати вживати як можна більше їжі, що містить природні антиоксиданти [1–4].

В останній час особливо актуальними є розробки з підбору та впровадженню антиоксидантів природного походження на основі лікарсько-технічної сировини, яка містить складний комплекс речовин у співвідношеннях, дозованих природою. Тому за своєю біохімічною природою такі добавки діють на організм м'якше, ніж інгредієнти синтетичного походження.

**Метою даного дослідження** було отримання екстрактів з рослинної сировини: та перевірка їхньої антиокиснювальної активності.

На підставі літературного огляду, було вибрано три виду рослинної сировини, що містять у своєму складі антиоксидантні речовини, а саме: кора дубу, зелений чай та листя шавлії містять у своєму складі флавоноїди, фенольні кислоти та катехіни, які являють собою природні антиоксиданти.

Фітохімічний аналіз показав, що листя шавлії містять: сальвіну – 7,68 %; дубильних речовин – 34,5 %; вільних органічних кислот – 2,36 %; водорозчинних полісахаридів – 7,85 %; сирого протеїну – 9,5 %; флавоноїдів – 0,13 %; загального азоту 1,52 %, золи загальної 10,11 %; залишкової вологості – 1,96 %, речовин, що екстрагуються петролейним ефіром (сумарний вміст ефірної олії та смол) – 7,4 %. Кількісний вміст флавоноїдів у шавлії, визначене спектрофотометрично, складає 2,46–2,54 % [5]. За іншими даними [6] листя шавлії містить ефірну олію (до 2,5 %), конденсовані дубильні речовини (4 %), тритерпенові кислоти (урсолова і олеанолова), дитерпени, смолисті (5–6 %) і гіркі речовини, флавоноїди, кумарин ескулетин та інші сполуки. До складу ефірної олії входять цинеол (до 15 %), туйон, пінен, сальвен, борнеол, камфора, сесквітерпен, цедрен та інші терпеноїди.

Кора дуба звичайного містить катехінові таніни (0,4 %), вільну галову та елагову кислоти, галотаніни (10–20%), кверцетин, флобафен, смоли, пектинові речовини (6 %), цукри (левулін та інші), білки, крохмаль та мінеральні речовини. Екстракт кори дубу містить дубильних речовин (2,4 %), галлову і елагову кислоти, флавоноїди, кверцетин, гесперидин, а також рутин і пурпурогаллін. Антиоксидантна активність екстракту кори дубу визначається вмістом дубильних речовин і фенольних сполук [6].

У листі чаю китайського є дубильні речовини до (35 %), до 5 % алкалоїдів (кофеїн, теофілін, теобромін, ксантин, аденін, гіпоксантин, ізатин та інші), флавоноїди, ефірна олія, аскорбінова кислота (до 250 мг%), вітаміни В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, К<sub>1</sub>, Р, РР, мінеральні солі [6–8].

**Експериментальна частина.**

*1. Вибір модельної системи для дослідження впливу екстрагентів.*

Перед тим, як досліджувати антиокиснювальні властивості екстрактів з рослинної сировини необхідно було вивчити вплив екстрагентів на швидкість окиснення модельного вуглеводню, наприклад кумолу.

Оскільки рослинні екстракти вводилися в кумол, що окиснювався, у вигляді олійних, етанольно-гліцеринових, водно-етанольних екстрактів, необхідно було вивчити вплив цих екстрагентів на швидкість окиснення кумолу. Для цього провели серію експериментів з окиснення кумолу у присутності екстрагентів та без них. Концентрація екстрагентів у кумолі складала 1 %. Співвідношення етанол:гліцерин (вода:етанол) в екстрагенті складало 1:1.

Швидкість окиснення кумолу визначали по швидкості поглинання кисню на манометричній установці. У всіх експериментах використовували ініціатор – азодіізобутиронітрил (АІБН) у кількості  $2 \times 10^{-3}$  моль/л. Як розчинник використовували ацетонітрил для забезпечення гомогенності системи. Окиснення кумолу проводили за температури 348 К. Данні по швидкості окиснення кумолу без екстрагентів (експерименти 1–5) та з екстрагентами: соєвою олією (експерименти 6–10), етанольно-гліцериновим (11–15), водно-етанольним (16–20) наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Швидкість окиснення кумолу з додаванням екстрагенту та без нього

№ експерименту	Швидкість окиснення, $W_o \cdot 10^6$ , моль/л·с	Відхилення від середнього значення швидкості, $W_{\text{сеп.}} - W_o$	Квадрат відхилення, $(W_{\text{сеп.}} - W_o)^2$
1	0,85	0,01	0,0001
2	0,89	-0,03	0,0009
3	0,83	0,03	0,0009
4	0,90	-0,04	0,0016
5	0,82	0,04	0,0016
6	0,82	0,04	0,0016
7	0,85	0,01	0,0001
8	0,92	-0,06	0,0036
9	0,88	-0,02	0,0004
10	0,84	0,02	0,0004
11	0,90	-0,05	0,0025
12	0,86	-0,01	0,0001
13	0,83	0,02	0,0004
14	0,82	0,03	0,0009
15	0,85	0,00	0
16	0,85	0,00	0
17	0,84	0,01	0,0001
18	0,89	-0,04	0,0016
19	0,84	0,01	0,0001
20	0,83	0,02	0,0004

Оцінка значущості впливу екстрагентів на швидкість окиснення кумолу – задача дисперсійного аналізу. Один з шляхів її розв’язування був наступний: спочатку визначити дисперсії обох серій вимірювань швидкості окиснення кумолу (без екстрагентів та з екстрагентами), потім перевірити однорідність дисперсій за критерієм Фішера  $F$ , а далі перейти до оцінки значимості розходжень вибіркового середніх з використанням критерію Ст’юдента  $t$ .

За даними таблиці 1 були розраховані середні значення швидкості окиснення  $W$  для сукупностей результатів і дисперсії середніх.

Порівняння розрахункового значення критерію Ст’юдента  $t_p$  з табличним значенням  $t_{таб} = 2,12$  (для кількості  $f = 16$  і рівня значущості  $\alpha = 0,05$ ) показало, що:

$$t_{p1} = 0,5 < t_{таб} = 2,12; t_{p2} = 0,5 < t_{таб} = 2,12; t_{p3} = 0,5 < t_{таб} = 2,12.$$

Отже, розходження середніх значень чотирьох груп вимірювань статистично не значиме. Таким чином, показано, що добавка екстрагентів до кумолу, що окиснюється, у кількості 1 % не впливає на швидкість окиснення кумолу в описаних умовах.

## 2. Аналіз антиокиснювальної активності отриманих інгібіторів окиснення

Найбільш розповсюджений для аналізу ефективності інгібіторів окиснення є метод перевірки їхньої антиокиснювальної активності на модельній системі.

Під антиокиснювальною активністю розуміють сумарний ефект гальмування, обумовлений сукупністю елементарних реакцій ініціювання, продовження і обриву ланцюгів. При окисненні субстратів у присутності інгібіторів сумарна швидкість ініціювання і продовження ланцюгів  $\Sigma W_p$  значно нижча за сумарну швидкість обриву ланцюгів  $\Sigma W_r$ , тому спостерігається період індукції більший ніж при окисненні вихідного субстрату. Підбір інгібіторів для гальмування окиснювальної деструкції ліпідів здійснюють найчастіше по величині їхньої антиокиснювальної активності у модельних субстратах [9].

Необхідною властивістю антиоксидантів є їхня здатність інгібувати ланцюгові вільно-радикальні реакції. У відповідності до теорії ланцюгових радикальних процесів за участю інгібіторів тільки у обриві ланцюгів їхня ефективність оцінюється константою швидкості реакції обриву ланцюгів  $k_7$  і стехіометричним коефіцієнтом інгібування ( $f$ )  $k_7$  визначається з рівняння :

$$\frac{k_2 \cdot [RH]}{k_7} = \frac{W_0 \cdot f \cdot [InH]}{W_i},$$

де  $f$  – коефіцієнт інгібування – кількість вільних радикалів, що „гинуть” на одній молекулі інгібітору;  $k_2$  – константа швидкості продовження ланцюгів;  $k_7$  – константа швидкості реакції обриву ланцюгів;  $[RH]$  – концентрація вуглеводню;  $[InH]$  – концентрація інгібітору;  $W_0$  – швидкість окиснення;  $W_i$  – швидкість ініціювання.

Відомо, що  $k_7$  практично не залежить від природи субстрату, тому використовують вуглеводні, кінетика і механізм окиснення яких достатньо добре вивчені. З метою перевірки можливості використання розроблених екстрактів як інгібіторів вільно-радикальних реакцій було вирішено вивчити вплив цих екстрактів на модельну реакцію окиснення кумолу.

*2.1. Вплив рослинних екстрактів на ланцюгову вільно-радикальну реакцію окиснення.*

Вплив екстрактів з рослинної сировини на швидкість окиснення кумолу перевіряли додаючи 1 % екстрактів до кумолу, що окиснювався. Експерименти проводили на манометричній установці. Умови окиснення були такі ж як і у попередньому експерименті. Данні про швидкість окиснення кумолу у присутності різних екстрактів наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Швидкість окиснення кумолу з добавкою екстракту та без нього

Найменування екстракту	Швидкість окиснення, $W_o \cdot 10^6$ , моль/л·с	Відношення швидкостей
Без екстракту	0,85	1
Жиророзчинний (олійний):		
Кора дубу	0,82	1,04
Шавлій	0,38	2,24
Зелений чай	0,8	1,06
Комплексний	0,39	2,18
Етанольно-гліцеринний:		
Кора дубу	0,62	1,4
Шавлій	0,43	1,98
Зелений чай	0,55	1,55
Комплексний	0,45	1,9
Водно-етанольний:		
Кора дубу	0,32	2,66
Шавлій	0,35	2,43
Зелений чай	0,36	2,36
Комплексний	0,35	2,4

Як видно з таблиці 2, швидкість окиснення кумолу у присутності усіх рослинних екстрактів (за винятком олійного екстракту кори дубу та чаю) менша за швидкість окиснення чистого кумолу. Тобто ці екстракти гальмують окиснення кумолу і, таким чином, є інгібіторами ланцюгових вільно-радикальних реакцій.

*2.2. Визначення ефективних констант швидкості реакції між інгібітором і пероксидним радикалом.*

Для порівняння антиоксидантної активності інгібіторів, що містяться в рослинних екстрактах, з синтетичними інгібіторами і інгібіторами природного походження становило інтерес визначення величини константи швидкості взаємодії пероксидного радикалу з інгібітором ( $k_7$ ).

Манометрична установка, що була в нашому розпорядженні, дозволяла скористатися методом, основаним на вивченні кінетики поглинання кисню у процесі інгібованого окиснення модельного вуглеводню. Теоретична основа методу дозволяє визначити величину  $k_2/k_7$ , як тангенс кута прямої у яку трансформується крива поглинання кисню у координатах:

$$\frac{\Delta[O_2]}{[RH]} \rightarrow -\ln\left(1 - \frac{t}{\tau}\right);$$

$$\frac{k_2}{k_7} = \frac{tg\Delta V}{[RH] \cdot v},$$

де  $\Delta V$  – об’єм 1мм<sup>3</sup> кисню за нормальних умов ( $4,09 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>),  $[RH]$  – концентрація вуглеводню,  $v$  – об’єм проби.

Величину  $k_2/k_7$  для інгібіторів, що досліджувалися визначали по тангенсам кутів нахилу прямих, побудованих у наведених вище координатах, та при наступних умовах: поглинання кисню розчином кумолу здійснювалось при 75 °С у присутності ініціатору АІБН ( $6 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) і екстрактів з рослинної сировини (1 %).

Значення констант швидкості обриву ланцюгів для інгібіторів, що досліджувалися наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Константи швидкості взаємодії пероксидного радикалу з інгібітором

№ зразка	Назва екстракту	$k_2/k_7 \cdot 10^5$	$k_7 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с
1	<u>Жиророзчинні (олійні):</u> Шавлії	1,0	3,0
2	Зеленого чаю	1,3	2,7
3	Кори дубу	-	-
4	Комплексний	1,1	3,0
5	<u>Етанольно-гліцеринові:</u> Шавлії	2,3	1,4
6	Зеленого чаю	1,1	2,9
7	Кори дубу	0,9	3,8
8	Комплексний	3,6	0,9
9	<u>Водно - етанольні:</u> Шавлії	1,2	2,6
10	Зеленого чаю	0,84	3,9
11	Кори дубу	0,74	4,5
12	Комплексний	0,81	4,0

Отримані значення константи  $k_7$  свідчать про те, що практично всі з досліджуваних екстрактів (за винятком «олійного екстракту кори дуба») є досить активними інгібіторами окиснення. Найбільш активними є водно-етанольний екстракт кори дубу, зеленого чаю та водно-етанольний комплексний. Найменш активним є етанольно-гліцериновий екстракт шавлії.

На основі проведених лабораторних досліджень запропоновано технологічну схему отримання рослинних антиоксидантів, яка наведена на рис. 1.

Здрібнена рослинна сировина завантажується у дозаторну ємність 1, де зважується і надходить до екстрактору 2, туди ж надходить екстрагент з ємностей 3–5, який дозується насосом 6. Екстрактор 2 має водяну сорочку для підтримки температури процесу екстракції 55 °С, та лопатеву бовтницю для рівномірного перемішування. Процес екстракції триває 80 хвилин. Отримана суспензія подається шнековим насосом 7 на фільтрування (позиція 8). Відфільтровані екстракти надходять до ємностей 9–11, звідки відцентровим насосом перекачується до змішувальної ємності 13. Готовий екстракт надходить на виробництво для подальшого використання.

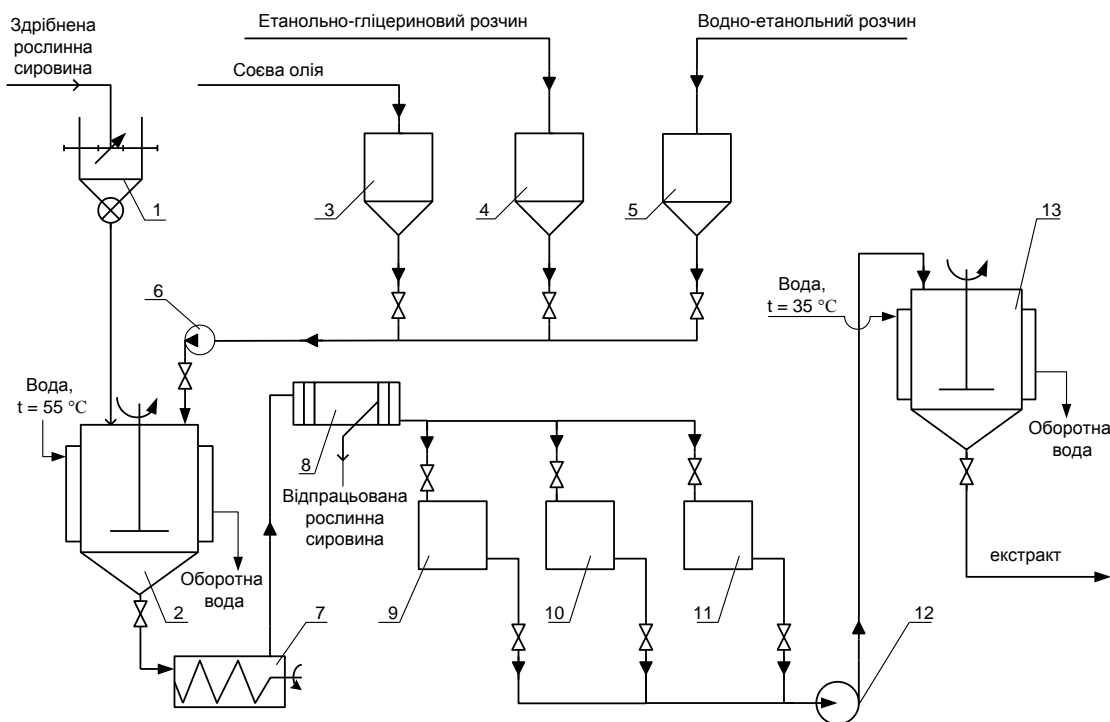


Рисунок 1 – Технологічна схема отримання екстрактів з рослинної сировини:  
 1 – ємність дозаторна; 2 – екстрактор; 3–5 – ємності для екстрагентів;  
 6 – насос-дозатор; 7 – насос шнековий; 8 – фільтр; 9–11 – ємності для екстрактів;  
 12 – насос відцентровий; 13 – ємність змішувальна

**Висновки.** Наведені екстракти із рослинної сировини (кори дубу, листя шавлії і зеленого чаю) можуть бути використані як антиоксиданти для сповільнення процесу окиснення, наприклад, жировмістивних продуктів.

Рекомендовано наступні технологічні заходи щодо застосування розроблених антиоксидантів з рослинної сировини для стабілізації харчових рослинних жирів:

- пропонується додавати розроблені антиоксиданти на стадії перекачування жиру з витратної ємності шляхом вприскування в потік за допомогою об'ємного витратоміру, або додавати безпосередньо у ємність-змішувач для жиру.

- дослідження з визначення раціональної концентрації показали, що додавання до кондитерського жиру жиророзчинних (олійних) антиоксидантів більш ніж 1 % (об.) не доцільно.

### Література

1. Ефимов А.Д. Повышение устойчивости фритюрных жиров к окислительным процессам с помощью терпенов и терпеноидов // *Масла и жиры.* – 2005. – №1(47). – С.8–9.
2. Bera D., Lahiri D., Nag A. Novel Natural Antioxidant for Stabilization of Edible Oil: The Ajowan (*Carum copticum*) Extract Case // *JAOCS.* – 2004. – V.81, №2. – P.169–172.
3. Ruger C. W., Klinker E.J., Hammond E.G. Abilities of Some Antioxidants to Stabilize Soybean Oil in Industrial Use Conditions // *JAOCS.* – 2002. – V.79, №7. – P. 733–736.
4. Clahorst S. Abilities of Antioxidants // *The World of Food Ingredients.* – 2002. – №3. – P. 40–41.

5. Тарасов В.Е., Эрицьян Е.Н. Дополнительный источник БАВ (флавоноидов) в косметике при комплексной переработке шалфея лекарственного // Масла и жиры. - М., 2003. – № 2 (24).– С. 10–11.
6. Лікарські рослини: енциклопедичний довідник // За ред. А.М.Гродзінського. – К.: Головна ред. УРЕ ім. М.П.Бажана, 1989. – С. 544.
7. Ya-Lun Su, Jin-Ze Xu, Chi Ho Ng. Antioxidant Activity of Tea Theaflavins and Methylated Catechins in Canola Oil // JAOCS.– 2004.– V.81, №3.– P. 269–274.
8. Sahari M.A., Atalii D., Hamedi M. Characteristics of Tea Seed Oil in Comparison with Sunflower and Olive Oils and Its Effect as a Natural Antioxidant //JAOCS. – 2004. – V.81, №7.– P. 585–588.
9. Ушкалова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов. – М.: ВО «Агро-промиздат», 1988. – 152 с.

УДК 665.3 : 66.094.3 - 926 - 217

Пивень Е.Н.

### **ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Данная статья посвящена анализу эффективности ингибиторов окисления методом проверки их антиокислительной активности на модельной системе, а именно, изучено влияние 12 экстрактов из растительного сырья на скорость окисления кумола и определены эффективные константы скорости реакции между ингибитором и пероксидным радикалом (скорость обрыва цепей). Полученные значения константы  $k_7$  свидетельствуют о том, что практически все из исследуемых экстрактов (за исключением «масляного экстракта коры дуба») являются довольно активными ингибиторами окисления и могут быть использованы в качестве антиоксидантов для торможения процесса окисления, например, жиросодержащих продуктов.

На основе проведенных лабораторных исследований предложена технологическая схема получения растительных антиоксидантов.