

Сімакова О. О., канд. техн. наук, доцент
Горайнова Ю. А., канд. техн. наук, доцент
Боднарук О. А., асистент
Кібітова О. А., здобувач СВО магістра
Соловійова К. С., здобувач СВО бакалавра

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського (м. Кривий Ріг, Україна), e-mail: simakova@donnuet.edu.ua

КИСЛОТНО-ЛУЖНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ БІОФЛАВОНІДІВ ГОРОБИНИ ЗВИЧАЙНОЇ

UDC 664.8:543.42

*Simakova O. O., PhD in Engineering sciences,
Associate Professor*
*Goraiainova Iu. A., PhD in Engineering
sciences, Associate Professor*
Bodnaruk O. A., assistant
Kibitova O. A., a graduate of a master's degree
*Soloviova K. S., a graduate of a bachelor
degree*

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky, Kryvyi Rih, Ukraine, e-mail: simakova@donnuet.edu.ua

ACID-ALKALINE TRANSFORMATIONS OF BIOFLAVONOIDS THE MOUNTAIN ASH

Мета. Дослідження кислотно-лужних перетворень біофлавоноїдів горобини звичайної.

Методи. Хімічний аналіз на загальний вміст фенольних речовин у плодах горобини звичайної проведений об'ємним методом, в основі якого лежить принцип окислення фенолів перманганатом калію в присутності індігокарміну. Наявність речовин фенольного характеру у складі плодів горобини проводилося методом ІЧ-спектроскопії.

Результати. Проведений хімічний аналіз на загальний вміст фенольних речовин у плодах горобини звичайної показав вміст фенольних речовин у субстраті 1950 мг / 100 г, що виводить ці плоди на одне з перших місць за вмістом Р-вітамінних речовин. Вони поступаються лише горобині чорноплідній, у якій кількість Р-вітамінних сполук іноді досягає 5000 мг / 100 г. Детально розглянуто поведінку суми фенольних речовин-біофлавоноїдів плодів горобини звичайної під час дії на неї кислих та основних реагентів. Для цього використаний метод спектрофотометрії. В спектрах водних екстрактів плодів горобини залежно від рН-середовища спостерігаються зміни, які дають можливість судити про структуру біофлавоноїдів субстрату. Препарати з плодів горобини звичайної виглядають перспективними з точки зору використання їх для створення функціональних харчових продуктів. З іншого боку, фенольні похідні є одними з найсильніших інгібіторів вільних радикалів, тобто антиоксидантами. Наявність великої кількості фенольних гідроксилів у молекулах біофлавоноїдів робить їх перспективними в якості природних антиоксидантів. Додатки таких антиоксидантів до харчових продуктів значно поліпшить їх функціональні властивості, надасть таким продуктам лікувально-профілактичного напрямку.

Ключові слова: горобина звичайна, фенольні речовини, флавоноїди, біофлавоноїди, флавони, флавоноли, антиоксиданти, функціональні харчові продукти, спектрофотометрія.

Постановка проблеми. Горобина звичайна – це улюблена лікарська рослина у народній медицині [1]. Її плоди використовують як сечогінне, кровоприпиняюче, послаблювальне. Горобину як лікувальний засіб широко використовували в офіційній та народній медицині країн Заходу. В Польщі плоди горобини використовували при захворюваннях нирок, сечового та жовчного міхурів, цукровому діабеті, в Угорщині – при дизентерії, в Норвегії – як засіб, що допомагає заживленню ран. Горобина звичайна має багатий хімічний склад, який досить добре вивчений. Основну увагу привертає кількість у плодах вітаміну С та каротиноїдів, яка перевищує вміст цих біологічно активних речовин у багатьох овочах та фруктах. За вмістом вітаміну С рослина успішно конкурує з смородиною, помідорами, яблуками, а за вмістом каротиноїдів – з морквою та кращими гатунками гарбуза [2]. Проте в літературі немає відомостей про наявність у плодах горобини деяких речовин, які зараз привертають особливу увагу своєю біологічною активністю, завдяки яким сировина може вважатися дуже цінною при виготовленні функціональних харчових продуктів. Це фенольні речовини, їх дуже багато в кожній рослині – в кожній клітині тіла, в корінні, листі, в плодах та корі. З рослин вивільнено кілька тисяч фенолів і звичайно, такі розповсюджені речовини повинні виконувати якісь важливі, життєво необхідні функції. Одною з таких функцій є їх висока капілярозміцнююча дія, у зв'язку з чим рослинні фенольні речовини мають здатність припиняти геморагічні кровотечі, поліпшувати тонус судин, у тому числі й коронарних.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженням фенольних речовин у рослинах, завдяки яким сировина може вважатися дуже цінною при виготовленні функціональних харчових продуктів, є актуальним питанням, яким займався ряд вітчизняних та закордонних вчених [3–6].

Найбільш розповсюджена група фенольних речовин у рослинах – це так звані флавоноїди або біофлавоноїди. Особливістю їх структури є наявність двох ароматичних ядер, з'єднаних між собою вуглесь-вуглецевим містком. Головне ароматичне ядро – це молекула кисеньвміщуючого гетероциклу пірану. Обидві частини молекули у якості бічних замісників вміщують чисельні гідроксильні групи, що й дає можливість віднести їх до класу поліфенолів [7]. Біофлавоноїди існують у кількох формах, що відрізняються одна від одної ступенем окисленості і можуть переходити одна в одну під дією окислювальних та відновних реагентів. Взаємні переходи основних структур біофлавоноїдів відображені на рис. 1.

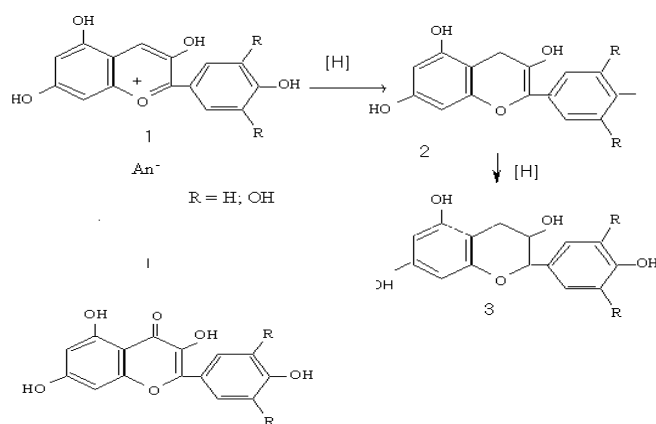


Рисунок 1 – Основні групи біофлавоноїдів рослин [7]

Мета статті – дослідження кислотно-лужних перетворень біофлавоноїдів горобини звичайної.

Виклад основного матеріалу досліджень. Проведений хімічний аналіз на загальний вміст фенольних речовин у плодах горобини звичайної показав вміст фенольних речовин у субстраті 1950 мг / 100 г, що виводить ці плоди на одне з перших місць. За вмістом Р-вітамінних речовин вони поступаються лише горобині чорноплідній, у якій кількість Р-вітамінних сполук іноді досягає 5000 мг / 100 г. Проте ця цифра дає інформацію лише про загальний вміст фенольних речовин у плодах горобини звичайної і нічого не говорить про їх структуру. З метою одержання даних про структуру біофлавоноїдів горобини звичайної нами були проведені спектрофотометричні дослідження водних витягів плодів при різних значеннях рН-середовища. Наявність у структурі біофлавоноїдів великої кількості сопряжених подвійних зв'язків у сукупності із гідроксильними групами з рухомим атомом водню робить їх молекули дуже чутливими до змін рН-середовища. На рис. 2 наведені спектри водного витягу плодів горобини звичайної при різних значеннях рН.

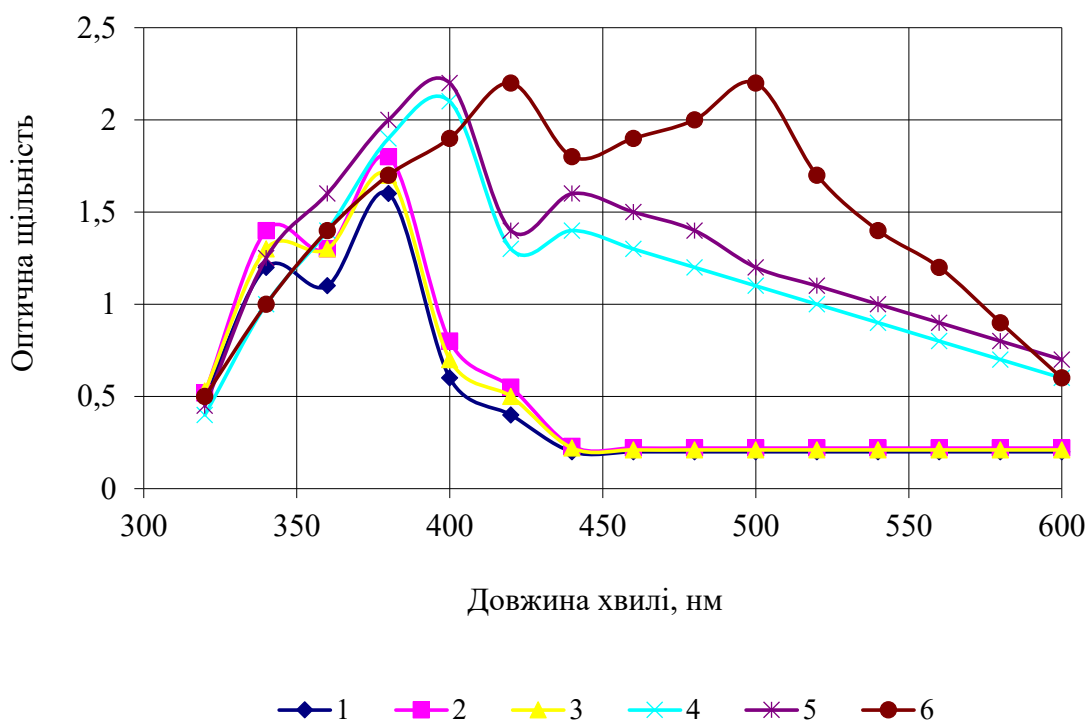


Рисунок 2 – Спектри водного витягу плодів горобини при різних значення рН: 1 – рН=2,9; 2 – рН=3,4; 3 – рН=4,2; 4 – рН=5,4; 5 – рН=7,4; 6 – рН=11,4

З наведених спектрів видно, що спектри біофлавоноїдів горобини звичайної мають в своєму складі два чітких максимуму поглинання, як це і характерно для подібних молекул [8, 9]. Ці два максимуми з ростом рН-середовища піддаються досить значному батохромному зміщенню – при кислих значеннях рН максимуми поглинання розміщуються при 340 та 380 нм, по мірі наближення до нейтрального значення максимуми зміщуються в область більш довгих хвиль – 400 та 480 нм, а в лужному середовищі вони набувають значень 420 та 500 нм. Такий великий батохромний зсув можливий тільки за умови довгого ланцюгу сопряжених зв'язків у досліджуваній молекулі, який реалізується лише для структури 1 (рис.1), тобто для молекули антоціанідінів. В цій молекулі можливі взаємні переходи при змінах рН, які відображені на рис. 3.

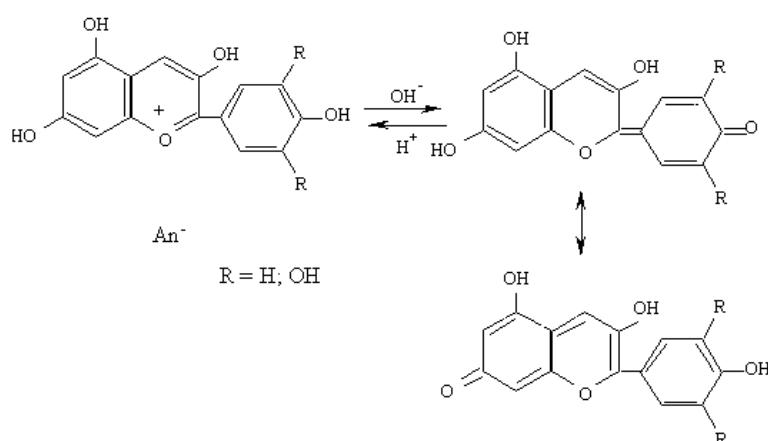


Рисунок 3 – Структурні перетворення в молекулі антоціанідинів в лужному середовищі [5]

Внаслідок відчеплення протону від одного з фенольних гідроксилів гідроксил-аніоном луку утворюється структура ангідрооснови, яка існує у двох резонансних формах, що обумовлює її стійкість. Молекули ангідрооснов звичайно поглинають у більш довгохвильовій області спектру порівняно з відповідними солеподібними структурами, до яких відносні антоціанідини. Це помітно навіть візуально – при дії лужних реагентів водний витяг з плодів горобини звичайної набуває більш глибокого кольору. Це підтверджує наявність антоціанідинів у складі біофлавоноїдів горобини звичайної. Проте відомо, що антоціанідини відрізняються від інших біофлавоноїдів надзвичайно яскравим забарвленням і відповідають за різноманітну гаму кольорів квітів та плодів, плоди ж горобини звичайної порівняно із іншими фруктами та ягодами не дуже забарвлені, водний же екстракт з них і зовсім не має яскравого кольору. Це свідчить на користь того, що антоціанідини не є головними за вмістом біофлавоноїдами горобини, хоч завдяки ним ягоди горобини мають червоний колір.

Треба розглянути можливість існування у складі біофлавоноїдів горобини відновлених та окислених форм біофлавоноїдів. Відновлені форми їх – це лейкоантоціанідини (2) та катехіни (3). Щоб довести наявності цих структур або відсутності їх у плодах горобини, нами були проведені деякі хімічні дослідження. Відомо, що лейкоантоціанідини при кип'ятінні у розчинах мінеральних кислот, зокрема, соляної кислоти, перетворюються на антоціанідини і реакційне середовище при цьому повинно набувати більш яскравого забарвлення. При кип'ятінні ж водного екстракту плодів з 10 %-вим розчином соляної кислоти ніяких змін кольору не відбувалося, навпаки, колір реакційної суміші ставав більш блідим, що співпадає із результатами спектрофотометричних досліджень. Цей хімічний тест дозволяє з великою долею вірогідності викреслити лейкоантоціанідини з комплексу біофлавоноїдів горобини.

Наступна відновлена структура – це катехіни. Вони є найбільш відновленою формою серед біофлавоноїдів і тому виступають як сильні відновлювальні агенти, тобто при реакції з деяким окислювачем вони будуть його відновлювати. Одним з найбільш відомих м'яких окислювачів, які широко використовуються при дослідженні рослинних об'єктів, є метиленова синь, яка при відновленні перетворюється на лейкоформу та знебарвлюється. При дослідженні спектрофотометричним способом реакційної суміші водного екстракту плодів горобини та метиленової сині нами не було помічено ніякого знебарвлення середовища – оптична щільність розчину не зменшувалась, а навпаки, в деякій мірі зростала. Це дає можливість стверджувати, що у складі комплексу біофлавоноїдів горобини звичайної катехіни відсутні. Зростання ж оптичної щільності реакційної суміші дозволяє передбачити наявність серед біофлавоноїдів горобини окислених форм – флавонов та флавонолів (4). На це вказують і дані ІЧ-спектрів подрібнених сухих плодів горобини – в ІЧ-спектрах в області 1712 см^{-1} присутня чітка смуга дуже високої інтенсивності, яка повністю відповідає валентним коливанням

карбонільних груп ($>C=O$) флавонового кільця. І так, усі проведені експериментальні дослідження дозволяють стверджувати, що у складі біофлавоноїдів плодів горобини звичайної основне місце посягають їх окислені форми – антоціанідіни та флаволи або флавоноли. Це дозволяє очікувати від плодів різноманітних функціональних властивостей, наприклад, вони повинні дуже активно взаємодіяти з катіонами металів, особливо перехідних, за рахунок хелатування їх багаточисленними реакційноздібними групами субстрату. Наявність карбонільних та гідроксильних груп у флаволах, а також позитивно зарядженого гетероциклічного піранового кільця в антоціанідінах робить процес утворення комплексних сполук з металами надзвичайно легким. Це відкриває широкі перспективи для детоксикації організму від токсичних важких металів, що надходять до нього з водою, повітрям, їжею в умовах високого антропогенного навантаження [10].

Висновки. Препарати з плодів горобини звичайної виглядають перспективними з точки зору використання їх для створення функціональних харчових продуктів. З іншого боку, фенольні похідні є одними з найсильніших інгібіторів вільних радикалів, тобто антиоксидантами. Наявність великої кількості фенольних гідроксилів у молекулах біофлавоноїдів робить їх перспективними в якості природних антиоксидантів. Добавки таких антиоксидантів до харчових продуктів значно поліпшать їх функціональні властивості, нададуть таким продуктам лікувально-профілактичного напрямку.

Список літератури

1. Активация растений биологически активных веществ физическими методами : монографія / Павлюк Р. Ю. та ін. Харків, 2010. 157 с.
2. Мазаракі А. А., Пересічний М. І., Кравченко М. Ф., Карпенко П. О., Пересічна С. М. та ін. Технологія продуктів харчування функціонального призначення: монографія / за ред. М. І. Пересічного. 2-ге вид., переробл. і доп. К.: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2012. 116 с.
3. Simakova O. O., Nykyforov R. P., Goriainova Iu. A., Fillipova O. Iu., Roman V. P. Perspectives of using the mountain ash (*sorbus aucuparia*) in the food production. *Обладнання та технології харчових виробництв*. Кривий Ріг : ДонНУЕТ, 2024. Вип. 1 (48). С. 5–12. <https://doi.org/10.33274/2079-4827-2024-48-1-5-12>.
4. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. New York: USA. 2016. 450 p.
5. Jing Peng, Juming Tang. Thermal pasteurization of vegetables: critical. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2015. Vol. 10. P. 430–440.
6. Simakova O., Korenets Yu., Yudina T., Nazarenko I., Goriainova Iu. Examining a possibility of using purple amaranth in the technology for products made of yeast dough. *Eastern European Journal of Enterprise technologies: Technology and equipment of food production*. 2018. Vol. 2, №11 (92). P. 57–64. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.127173>.
7. Сімакова О. О., Горайнова Ю. А., Пусікова О. А., Василевська А. О. Дослідження можливості використання добавок амаранту багряного в технології хлібобулочних виробів. *Обладнання та технології харчових виробництв*. Кривий Ріг : ДонНУЕТ, 2022. Вип. 1 (44) С. 14–20.
8. Сімакова О. О., Никифоров Р. П. Розробка новітніх технологій виробів з борошна з заданими властивостями: монографія. Кривий Ріг: ДонНУЕТ. 2018. 146 с.
9. Mykhaylov V., Samokhvalova O., Kucheruk Z., Kasabova K., Simakova O., Goriainova Iu., Rogovaya A., Choni I. Influence of microbial polysaccharides on the formation of structure of protein-free and gluten-free flour-based products. *Eastern European Journal of Enterprise technologies: Technology and equipment of food production*. 2019. Vol. 6, № 11 (102). P. 23–32. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.184464>.
10. Корзун В. Н., Тихоненко Ю. С. Функціональні продукти і їх роль у харчуванні людини. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. 2010. Вип. 38(2). С. 173–178.

References

1. Pavliuk R. Yu. (2010). *Aktyvatsiya roslynnykh biolohichno aktyvnykh rehovyn fizychnymy metodamy* [Activation of plant biologically active substances by physical methods] : monohrafiya / R. Yu. Pavliuk (Ed.). Kharkiv [Kharkiv], 157.
2. Mazaraki, A. A., Peresichnyi, M. I., Kravchenko, M. F., Karpenko, P. O., Peresichna, S. M. (2012). Tekhnolohiia produktiv kharchuvannia funktsionalnoho pryznachennia. 2-he vudannya. [Monohrafiia]. Kyiv: KNTU, 166.
3. Simakova O. O., Nykyforov R. P., Goriainova Iu. A., Fillipova O. Iu., Roman V. P. (2024). Perspectives of using the mountain ash (*sorbus aucuparia*) in the food production. *Obladnannya ta tekhnolohiyi kharchovykh vyrobnytstv* [Food production equipment and technologies]. Kryvyy Rih : DonNUET [Kryvyy Rih : DonNUET], No. 1 (48), 5–12. <https://doi.org/10.33274/2079-4827-2024-48-1-5-12>.
4. Levenspiel, O. (2016). *Inzheneriya khimichnykh reaktsiy* [Chemical reaction engineering]. New York: USA. 450 p.
5. Jing Peng, Juming Tang. (2015). Thermal pasteurization of vegetables: critical. *Critical reviews in food science and nutrition*, 10, 430–440.
6. Simakova, O., Korenets, Yu., Yudina, T., Nazarenko, I., Goriainova, Iu. (2018). Examining a possibility of using purple amaranth in the technology for products made of yeast dough, *Eastern European Journal of Enterprise technologies: Technology and equipment of food production*, 2, 11 (92), 57–64. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.127173>.
7. Simakova O. O., Horiainova Yu. A., Pusikova O. A., Vasylevska A. O. (2022). *Doslidzhennia mozhlyvosti vykorystannia dobavok amarantu bahrianoho v tekhnolohii khlibobulochnykh vyrobiv* [Investigation of the possibility of using amaranth supplements in the technology of bakery products]. *Obladnannya ta tekhnolohiyi kharchovykh vyrobnytstv* [Food production equipment and technologies]. Kryvyy Rih : DonNUET [Kryvyy Rih : DonNUET], 1 (44), 14–20.
8. Simakova, O.O., Nykyforov, R.P. (2018). Rozrobka novitnikh tekhnolohii vyrobiv z boroshna s zadanymy vlastyvostiamy [Development of the newest technologies of products from flour with the set properties]. Kryvyy Rih, DonNUET Publ., 146 p.
9. Mykhaylov, V., Samokhvalova, O., Kucheruk, Z., Kasabova, K., Simakova, O., Goriainova, Iu., Rogovaya, A., Choni, I. (2019). Influence of microbial polysaccharides on the formation of structure of protein-free and gluten-free flour-based products, *Eastern European Journal of Enterprise technologies: Technology and equipment of food production*, 6, 11 (102), 23–32. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.184464>.
10. Korzun, V. N., Tykhonenko, Yu. S. (2010). Funktsionalni produkty i yikh rol u kharchuvanni liudyny [Functional products and their role in human nutrition], *Naukovi pratsi Odeskoi natsionalnoi akademii kharchovykh tekhnolohii* [Scientific Works of Odessa National Academy of Food Technologies], 38(2), 173–178.

Objective. Study of acid-alkaline transformations of mountain ash bioflavonoids.

Methods. The chemical analysis of the total content of phenolic substances in mountain ash was carried out by the volumetric method, which is based on the principle of oxidation of phenols with potassium permanganate in the presence of indigo carmine. The presence of phenolic substances in the composition of rowan fruits was carried out by the method of IR spectroscopy.

Results. A chemical analysis of the total content of phenolic substances in rowan fruits showed the content of phenolic substances in the substrate to be 1950 mg/100 g, which places these fruits in one of the first places in terms of the content of P-vitamin substances. They are second only to chokeberry, in which P-vitamin compounds sometimes reach 5000 mg/100 g. The behavior of the amount of phenolic substances-bioflavonoids of rowan fruits during the action of acidic and basic reagents on it was considered in detail. For this, the spectrophotometry method was used. Depending on the pH of the medium, changes are observed in the spectra of water extracts of rowan fruits, which

make it possible to judge the structure of bioflavonoids of the substrate. Preparations from rowan fruits look promising from the point of view of using them to create functional food products. On the other hand, phenolic derivatives are among the strongest inhibitors of free radicals, i.e. antioxidants. The presence of a large number of phenolic hydroxyls in bioflavonoid molecules makes them promising as natural antioxidants. The addition of such antioxidants to food products will significantly improve their functional properties and give such products a therapeutic and preventive direction.

Keywords: *mountain ash, phenolic substances, flavonoids, bioflavonoids, flavones, flavonols, antioxidants, functional food products, spectrophotometry.*