

УДК 547.96

Шаповалова И.Е., Федякина З.П.

**ХЛОРОГЕНОВАЯ КИСЛОТА - АНТИОКСИДАНТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА**

Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров

Национальной академии аграрных наук,

Харьков, Дзюби, 2а, 61019

UDC 547.96

Shapovalova I.E., Fedyakina Z.P.

**CHLOROGENIC ACID AS THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF THE
SUNFLOWER SEEDS**

Ukrainian Research Institute of Oils and Fats

National Academy Agricultural Sciences,

Kharkov, Dziubi, 2a, 61019

В данном докладе рассматривалась роль антиоксидантов для организма человека и использовании их как пищевых добавок, ингибирующих процессы окисления, особенно в пищевых жирах. Рассматривалась возможность получения хлорогеновой кислоты, как природного антиоксиданта, из шрота семян подсолнечника. Описывается способ извлечения хлорогеновой кислоты методом этанольной экстракции.

Ключевые слова: природные антиоксиданты, хлорогеновая кислота, подсолнечный шрот, этанольная экстракция

In this paper the role of antioxidants for human health and their use as food additives inhibiting the oxidation process, especially in edible fats was esteemed. The possibility of obtaining chlorogenic acid as a natural antioxidant from sunflower meal was examined. The method of extraction chlorogenic acid by ethanol was described.

Key words: natural antioxidant, chlorogenic acid, sunflower meal, ethanolic extraction

В биологических системах антиоксидантами называются вещества, способные ингибировать процессы свободнорадикального окисления.

Для живых клеток наибольшую опасность представляет цепное окисление полиненасыщенных жирных кислот, или перекисное окисление липидов (ПОЛ). В реакциях ПОЛ образуется большое количество липидных гидроперекисей, которые обладают высокой реакционной способностью и оказывают мощное повреждающее действие на клетку [1]. Считается, что ПОЛ является одной из причин дефицита иммунной системы и повышенного риска инфекционных заболеваний, развития рака, диабета, артрита, респираторных заболеваний, катаракты, атеросклероза и серии разрушительных процессов, связанных со старением [2]. Защита организма от этих и многих других заболеваний - основная задача антиоксидантной системы.

Антиоксиданты предотвращают перекисное окисление липидов и не дают свободным радикалам накапливаться в организме. Однако, естественная антиоксидантная система организма часто оказывается перегруженной и буквально захлебывается лавиной свободных радикалов. Это состояние называется окислительным стрессом. По мнению ученых антиоксидантные пищевые добавки предотвращают окислительный стресс и замедляют процессы старения. Перекисное окисление липидов является одной из основных проблем и в пищевой технологии. Процессы окисления сокращают сроки хранения пищевых продуктов и ухудшают их качество [1]. Они отвечают за прогорклый запах и вкус продуктов, с последующим снижением их питательных качеств и безопасности.

В пищевой промышленности в качестве добавок, сдерживающих и иногда даже предотвращающих процессы окисления пищевых продуктов, используются антиоксиданты природного и синтетического происхождения .

В настоящее время, в качестве синтетических антиоксидантов, добавляемых к продуктам питания для замедления окисления липидов, используют бутилгидроксианизол, бутилгидрокситолуол, трибутилгидрохинон, и пропилгаллат. Однако, эти соединения должны быть использованы четко по назначению и под строгим контролем в связи с их потенциальной токсикологической опасностью для здоровья человека. Вследствие этого появилась потребность в получении безопасных антиоксидантов из природных источников. Одним из важных источников природных антиоксидантов являются продукты растительного происхождения, среди которых семена подсолнечника характеризуются высоким антиоксидантным потенциалом [3, 4].

Подсолнечник является одним из пяти основных масличных культур, выращиваемых во многих странах. Антиоксидантные соединения присутствуют как в самом подсолнечном масле (токоферолы), так и в продуктах переработки семян подсолнечника, таких как подсолнечный шрот [5]. Экстракты с высокой антиоксидантной активностью могут быть также полученные и из лузги семян подсолнечника [6, 7].

Антиоксидантный потенциал шрота и лузги семян подсолнечника определяется главным образом по содержанию фенольных соединений [5, 6]. Основными составляющими фенольных соединений семян подсолнечника являются хлорогеновая кислота (CGA), меньшее количество кофейной кислоты (CA), затем коричная, кумаровая, феруловая, синаповая кислоты и следы ванилиновой и оксибензойной кислот [8]. Фенольные соединения присутствуют в подсолнечном масле только в следовых количествах [9]. Следует отметить, что лузга семян подсолнечника содержит только 0.7-5.4% от общего количества фенольных соединений подсолнечника, в то время как остальные фенольные соединения содержатся в ядре [8]. Преобладающим фенольным соединением ядра подсолнечника является хлорогеновая кислота. Она составляет 43-73% всех фенольных соединений, выделенных из ядра подсолнечника [8, 10]. Хлорогеновая кислота обладает ярко выраженной физиологической активностью и является природным антиоксидантом [11].

На сегодняшний день, одним из перспективных видов растительного сырья для получения природных антиоксидантов является вторичное масличное сырье, которое образуется при получении подсолнечного масла, а именно подсолнечный шрот. Было определено, что содержание фенольных соединений в подсолнечном шроте достигает 1- 4% [9, 10]. По этой причине, подсолнечный шрот может стать ценным источником получения природных антиоксидантов для применения в пищевой технологии.

В УкрНИИМЖ НААН была проведена работа по возможности получения хлорогеновой кислоты из подсолнечного шрота как побочного продукта при процессе производства белкового подсолнечного концентрата методом спиртовой экстракции. Технология получения подсолнечных белковых концентратов методом спиртовой экстракции представляет интерес с точки зрения двух ценных продуктов :пищевого белкового концентрата и хлорогеновой кислоты. Подсолнечный концентрат белка, полученный по такой технологии, отличается низким содержанием хлорогеновой кислоты, что значительно расширяет его область применения в продуктах питания. А получение хлорогеновой кислоты позволит получить эффективный природный антиоксидант по совместимым экономически выгодным технологиям.

При производстве подсолнечных белковых концентратов хлорогеновая кислота, вступая в сложные реакции с белками и углеводами, переходит в экстракт, и затем в готовый белковый продукт, ухудшая его товарный вид. Поэтому целесообразно выведение хлорогеновой кислоты на стадии экстракции.

Было установлено, что наиболее эффективным растворителем для хлорогеновой кислоты является водный этанол. Влияние спиртового растворителя на качество шрота неоднозначно. С одной стороны происходит удаление хлорогеновой кислоты и других нежелательных веществ из шрота, как источника пищевого и кормового белка, а с другой – частичная денатурация белковых веществ [12].

Учитывая эти факторы, при разработке лабораторной методики получения хлорогеновой кислоты из спиртовых экстрактов, была подобрана оптимальная концентрация этилового спирта, применяемого для промывки подсолнечного шрота. Была также установлена зависимость качества обработанного этанолом подсолнечного шрота от температуры экстракции и выбрана температура ведения процесса, при которой не происходит значительная денатурация белка. Исследования по выведению хлорогеновой кислоты из подсолнечных шротов были проведены на опытной установке УкрНИИМЖ НААН. При выбранных условиях ведения процесса массовая доля хлорогеновой кислоты в подсолнечном шроте в пересчете на абс.сухое вещество снизилась на 35%, массовая доля углеводов снизилась на 25% , а содержание сырого протеина увеличилось на 15%.

Была разработана методика выделения хлорогеновой кислоты из спиртовых экстрактов. При вышеуказанных режимах спиртовой экстракции в спиртовой раствор кроме хлорогеновой кислоты переходят другие фенольные соединения подсолнечника, остаточный жир, вода и спирторастворимые белки, углеводы, минеральные соли. По разработанной методике спиртовые экстракты, полученные после обработки подсолнечного шрота растворами этанола, концентрируются под вакуумом. На данном этапе можно получить комплекс, содержащий липиды и вещества белково-углеводного состава, которые могут служить функциональной добавкой к различным пищевым продуктам.

Для получения кристаллической хлорогеновой кислоты, из этанольного экстракта выводят примеси, путем экстрагирования этилацетатом и серным эфиром с последующей концентрацией хлорогеновой кислоты под вакуумом.

По данным проведенных исследований, содержание хлорогеновой кислоты в спиртовых экстрактах составлял 0,2-0,6%. Выход кристаллической хлорогеновой кислоты после очистки и концентрации составлял 42-60% к содержанию в исходном сырье.

Можно с уверенностью утверждать, что использование подсолнечного шрота имеет высокий потенциал как источник природных антиоксидантов.

Литература:

1. StAngelo A.J., Lipid oxidation in foods // *Crit. Rev. Food Sci*: - 1996.- 36:175–224
2. Temple N.J. Antioxidants and disease: more questions than answers / *Nutr Res* :- 2000.- 20:449–459
3. Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D., Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products // *J Agric Food Chem*: - 1998.- 46:4113–4117
4. Halvorsen B.L., Holte K., Myhrstad MCW., Barikmo I., Hvattum E., Remberg S.F., Wold A.B., Haffner K., Baugerod H., Andersen L.F., Moskaug J.O., Jacobs D.R., Blomhoff R., Asystematic screening of total antioxidants in dietary plants / *J of Nutr*:- 2002.- 132:461–471
5. Schmidt S., Pokorny J., Potential application of oilseeds as source of antioxidants for food lipids—a review // *Czech J Food Sci*:- 2005.- 23:93–102
6. De Leonardis A., Macciola V., Di Domenico N., A first pilot study to produce a food antioxidant from sunflower seed shells (*Helianthus annuus*) // *Eur J Lipid Sci Technol*:- 2005.- 107:220–227
7. Szydłowska-Czerniak A., Trokowski K., Szłyk E., Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (*Helianthus annuus* L.) before and after enzymatic treatment // *Ind Crop Prod* :-2011.- 33:123–131
8. Pedrosa M.M., Muzquiz M., Garcia-Vallejo C., Burbano C., Cuadrado C., Ayt G., Robredo L.M., Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds // *J Sci Food Agric*:- 2000.- 80:459–464
9. Leung J., Fenton T.W., Clandinin D.R., Phenolic components of sunflower flou // *J. Food Sci*:- 1981.- 46: 1386–1393.

10. Weisz G.M., Kammerer D.R., Carle R., Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn // *Food Chem*:- 2009.- 115:758–765
- 11 Karamac M., Kosinska A., Estrella I., Hernandez T., Duen M., Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds // *Eur Food Res Technol*: - 2012.- 235:221–230
- 12 Горшкова Л.М., Рубина Л.В., Получение белковых веществ из семян подсолнечника // *Масложировая промышленность*:- 1977.- №12.- с.16-17

References:

1. StAngelo A.J., Lipid oxidation in foods // *Crit. Rev. Food Sci*: - 1996.- 36:175–224
2. Temple N.J. Antioxidants and disease: more questions than answers / *Nutr Res* :- 2000.- 20:449–459
3. Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D., Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products // *J Agric Food Chem*: - 1998.- 46:4113–4117
4. Halvorsen B.L., Holte K., Myhrstad MCW., Barikmo I., Hvattum E., Remberg S.F., Wold A.B., Haffner K., Baugerod H., Andersen L.F., Moskaug J.O., Jacobs D.R., Blomhoff R., Asystematic screening of total antioxidants in dietary plants / *J of Nutr*:- 2002.- 132:461–471
5. Schmidt S., Pokorny J., Potential application of oilseeds as source of antioxidants for food lipids—a review // *Czech J Food Sci*:- 2005.- 23:93–102
6. De Leonardis A., Macciola V., Di Domenico N., A first pilot study to produce a food antioxidant from sunflower seed shells (*Helianthus annuus*) // *Eur J Lipid Sci Technol*:- 2005.- 107:220–227
7. Szydłowska-Czerniak A., Trokowski K., Szłyk E., Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (*Helianthus annuus* L.) before and after enzymatic treatment // *Ind Crop Prod* :-2011.- 33:123–131

8. Pedrosa M.M., Muzquiz M., García-Vallejo C., Burbano C., Cuadrado C., Ayet G., Robredo L.M., Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds // *J Sci Food Agric*: - 2000.- 80:459–464
9. Leung J., Fenton T.W., Clandinin D.R., Phenolic components of sunflower flour // *J. Food Sci*: - 1981.- 46: 1386–1393.
10. Weisz G.M., Kammerer D.R., Carle R., Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSⁿ // *Food Chem*: - 2009.- 115:758–765
- 11 Karamac M., Kosinska A., Estrella I., Hernandez T., Duen M., Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds // *Eur Food Res Technol*: - 2012.- 235:221–230
- 12 Gorshkova L.M., Rubina L.V., Obtaining proteins from sunflower seeds // *Maslogirovaja promushlennost*: - 1977.- №12. - 16-17 p.