

УДК 664.3

Лабейко М.А., м.н.с.¹, Литвиненко О.А., к.т.н., старший науковий співробітник²,
Любченко Н.М., магістрант², Гладкий Ф.Ф., д.т.н., професор²

¹Український науково-дослідний інститут олій та жирів НААН України,

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЩОДО ГІДРОЛІЗУ ХЛОРОГЕНОВОЇ КИСЛОТИ, ОТРИМАНОЇ ЗІ СОНЯШНИКОВОГО ШРОТУ

Ключові слова: природний антиоксидант, гідроліз хлорогенової кислоти, соняшниковий шрот, кавова кислота, хінна кислота, фермент, реакція омилення

Вступ. Про корисні властивості антиоксидантів відомо давно та досить багато. Вони здатні уповільнювати шкідливі процеси окиснення [1–3], як в організмі людини, так і в жирових продуктах. Існує багато різних антиоксидантів: β -каротин, лікопін, лютеїн антоціани, таніни, вітаміни А, С та Е, флавоноли, фенольні сполуки та інші [4]. Великий інтерес для нашої місцевості представляють певні фенольні сполуки, бо вони містяться у шроті з насіння соняшнику – дешевій вторинній сировині олійних виробництв[5]. Мова йде про хлорогенову [6, 7] та кавову [8] кислоти. Стосовно хлорогенової кислоти слід зазначити, що крім антиокислювальної дії [9, 10], вона володіє великою кількістю інших позитивних властивостей, таких як протимікробна, противірусна, протипухлинна, протигрибкова, протигіпертензивна та інші дії [11, 12]. Кавова кислота впливає на окремі показники загальної гемодинаміки і кардіогемодинаміки, що дає змогу прогнозувати терапевтичний та профілактичний ефекти при таких патологічних станах, як тахіаритмія, гіпоксія та порушення мозкового кровообігу [8]. Найбільший ефект спостерігається під час використання кавової кислоти у кількості 100 мг/кг. Крім того, слід зауважити, що кавова кислота спільно з хлорогеновою та іншими кофеліхніними кислотами надає наступні ефекти:

- гіпоазотемічний ефект;
- посилює діуретичну функцію нирок;
- стимулює антитоксичну функцію печінки;
- володіє протизапальною дією.

Що стосується антиоксидантної дії хлорогенової та кавової кислот при додаванні їх в олії та жирові продукти, то тут слід акцентувати увагу на тому, що хлорогенова кислота не розчинна у жирах, а кавова навпаки, добре розчиняється. Це дуже важливий аспект, тому що перед дослідниками постає проблема несумісності антиоксиданту та жирового продукту, що викликає необхідність пошуку способу перетворення антиоксиданту у жиророзчинну форму.

Основна частина. Беручи до уваги проблему жиронерозчинних антиоксидантів, нами запропоновано два методи отримання кавової кислоти, як жиророзчинної

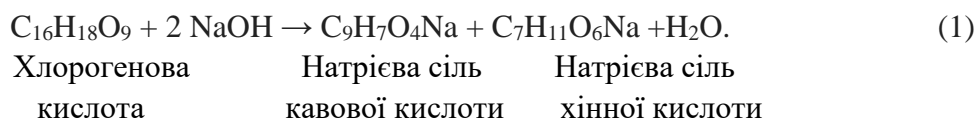
сполуки, за допомогою гідролізу хлорогенової кислоти, отриманої зі соняшникового шроту.

Пробопідготовка сировини є загальною для обох методів. Насіння соняшнику перед аналізом подрібнюють та знежирюють в апараті Сокслета діетиловим або петролейним ефіром. Шроти додатково не знежирюють. Знежирений матеріал подрібнюють до проходження крізь сито з отворами 0,25 мм.

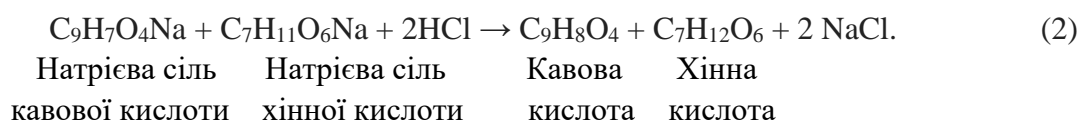
Для вилучення хлорогенової кислоти беруть наважку знежиреного і подрібненого продукту близько 50 г з точністю 0,0002 г і додають до неї 500 мл водного розчину етилового спирту з концентрацією 80%. Екстракцію проводять протягом 60 хвилин при температурі 80 °С у колбі зі зворотнім холодильником на киплячій водяній бані при періодичному взбувтуванні. Отриманий екстракт хлорогенової кислоти відокремлюють від вихідного продукту, що екстрагувався, за допомогою фільтрування, після чого методом титрування перманганатом калію отримують данні про кількість хлорогенової кислоти у шроті.

Омилення хлорогенової кислоти за допомогою гідроксиду натрію

Попередньо проводять відгонку етилового спирту з отриманого екстракту хлорогенової кислоти при температурі 80 °С, після чого здійснюють омилення екстракту водним розчином гідроксиду натрію при температурі 50–60 °С на протязі 60 хвилин. Розраховану кількість гідроксиду натрію розчиняють мінімально можливою кількістю води і додають із надлишком 30 %. Якщо для омилення використовується гідроксид калію, тоді здійснюють відповідний перерахунок. При омиленні хлорогенової кислоти утворюються дві натрієві солі кавової та хінної кислот, що наведено у рівнянні 1.



Далі до розчину додають розраховану кількість концентрованої соляної кислоти, в данному випадку приблизно 1 мл. В результаті утворюються кавова та хінна кислоти, що показано у рівнянні 2.



Після цього проводять 3–5-тикратну екстракцію кавової кислоти гексаном, об'єм якого для кожної екстракції складає 50 мл. Далі здійснюють відгонку гексану при температурі 68–70 °С. Отриманий антиоксидант сушать до постійної маси і додають в олії з метою збільшення строку їх придатності. Проведено відповідні дослідження за допомогою диференціальної скануючої колориметрії (ДСК), отримано позитивні результати, які опубліковано у роботі [1].

Ферментативний гідроліз хлорогенової кислоти

До отриманого екстракту хлорогенової кислоти додають розраховану кількість ліполітичного ферменту та перемішують 3–4 години, підігрівачи на водяній бані до температури не більше 60 °С. Після чого фермент відфільтровують і просушують при кімнатній температурі. Імовірно, кавова кислота адсорбується на поверхні ферменту, тому що в екстракті не помітно поділу фаз, або осаду. Враховуючи жиророзчинність кавової кислоти, додають фермент до соняшникової олії масою 100 г та перемішують 30–40 хвилин. Потім відфільтровують фермент від олії. Після цього перевіряють наявність антиоксиданту в отриманому зразку олії за допомогою визначення індукційного періоду методом диференціальної скануючої колориметрії (ДСК) та порівнянням отриманого результату з результатом контрольного зразка (олії без додавання антиоксиданту). На даний момент проводяться дослідження у цьому напрямку.

Висновки. Запропоновано два методи гідролізу хлорогенової кислоти, виділеної у водно-спиртовий розчин зі шроту з насіння соняшнику. Гідроліз хлорогенової кислоти проводили задля отримання кавової кислоти, як жиророзчинного антиоксиданту. Вказаний антиоксидант можна додавати до олій та жирів для уповільнення процесів окиснення, що відбуваються у жирових продуктах.

За першим методом – методом омилення хлорогенової кислоти гідроксидом натрію, виділено продукт та досліджено його антиоксидантні властивості. В ході досліджень отримано позитивні результати.

За другим методом – методом гідролізу хлорогенової кислоти за допомогою ліполітичного ферменту, на даний час проводяться дослідження.

Література

1. Лабейко М.А. Про здатність природних антиоксидантів впливати на окиснення харчових рослинних олій / М.А. Лабейко, О.А. Литвиненко, Н.М. Любченко [та ін.] // Інтегровані технології та енергозбереження. –2019. – №1. – С. 78–85.
2. Шаповалова І.Е. Возможность использования подсолнечного шрота как источника природного антиоксиданта – хлорогеновой кислоты /И.Е. Шаповалова, З.П. Федякина // Олійно-жировий комплекс. –2013. – №2 (41). – С.49–50.
3. Шаповалова І.Е. Обоснование получения хлорогеновой кислоты из подсолнечного шрота / И.Е. Шаповалова, З.П. Федякина, И.Н. Демидов и [др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий: –2013. – № 6/6. – С. 39–41.
4. 7 видів антиоксидантів, які вони бувають і де містяться [Електронний ресурс] / 2011. Режим доступу: URL: <https://zoneplanet.ru/antioksidanty/>.
5. Литвиненко О.А. Виробництво харчових форм білків із насіння олійних культур/ [О.А. Литвиненко, Ф.Ф. Гладкий, З.П. Федякіна]. – К.: Аграр. Наука, 2016. – 52 с.
6. Yang D. Development of a new chlorogenic acid certified reference material for food and drug analysis / D. Yang,; L. Jiao, Tai Ling [et al.] // JOURNAL OF PHARMA-

CEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS. – 2017. – Vol. 140. – P. 169–173. doi: 10.1016/j.jpba.2017.03.026

7. Добрунов Дмитро Євгенійович. Технологія комплексної переробки соняшникової макухи з безлушпинного ядра : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.06 / Дмитро Євгенійович Добрунов. – Харків, 2016. –181 с. – Бібліогр.: с. 136–151.

8. Чуклин Роман Євгенєвич. Влияние кофейной кислоты на сердечно-сосудистую систему в эксперименте : дис. ... канд. мед. наук : 14.03.06 / Роман Євгенєвич Чуклин. – Курск, 2012. – 130 с.

9. Левицкий А.П. Хлорогеновая кислота: биохимия и физиология / А.П. Левицкий, Е.К. Вертикова, И.А. Селиванская // Мікробіологія і біотехнологія. – 2010. – №2. – С. 6–20.

10. Karamac M. Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds / M. Karamac, A. Kosinska, I. Estrella [et al.] // Eur Food Res Technol. – 2012. – Vol. 235. – P. 221–230.

11. Лекарь А.В. Экстракция хлорогеновой кислоты из сабельника болотного *COMARUS PALUSTRE L.* В среде субкритической воды / А.В. Лекарь, О.В. Филонова, С.Н. Борисенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2014. – №3. – С. 201-207. DOI: 10.14258 / jeprm. 1403201.

12. Zhao Y. Antihypertensive effects and mechanisms of chlorogenic acids / Y. Zhao., J. Wang, O. Ballevre, [et al.] // Hypertension Research. – 2012. – Vol. 35. – N 4. – Pp. 370–375.

Bibliography (transliterated)

1. Labeyko M.A. Pro zdatnist prirodni antioksidantiv vplivati na okisnennya harchovih roslinnykh oliy / M.A. Labeyko, O.A. Litvinenko, N.M. Lyubchenko [ta in.] // Integrovani tehnologiyi ta energozberezheniya. –2019. – №1. – Pp. 78–85.

2. Shapovalova Y.E. Vozmozhnost yspolzovaniya podsolnechnoho shrota kak ystochnyka pryrodnoho antyoksydanta – khlороhenovoi kyslotu / Y.E. Shapovalova, Z.P. Fediakyna // Oliino-zhyrovyyi kompleks. –2013. – №2 (41). – Pp.49– 50.

3. Shapovalova I.E. Obosnovanie polucheniya hlorogenovoy kisloty iz podsolnechnoho shrota / I.E. Shapovalova, Z.P. Fedyakina, I.N. Demidov i [dr.] // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy: –2013. – № 6/6. – Pp. 39-41.

4. 7 vidov antioksidantov, kakie oni byvayut i gde sodержatsya [Elektronnyj resurs] / 2011. Rezhim dostupa: URL: <https://zoneplanet.ru/antioksidanty/>.

5. Lytvynenko O.A. Vyrobnystvo kharchovykh form bilkiv iz nasinnia oliinykh kultur/ [O.A. Lytvynenko, F.F. Hladkyi, Z.P. Fediakina]. – K.: Ahrar. Nauka, 2016. – 52 p.

6. Yang D. Development of a new chlorogenic acid certified reference material for food and drug analysis / D. Yang.,; L. Jiao, Tai Ling [et al.] // JOURNAL OF PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS. – 2017. – Vol. 140. – Pp. 169–173. doi: 10.1016/j.jpba.2017.03.026.

7. Dobrunov Dmitro Evgeniyovich. Tehnologiya kompleksnoyi pererobki sonyashnikovoyi makuhi z bezlushpinnogo yadra : dis. ... kand. tehn. nauk : 05.18.06 / Dmitro Evgeniyovich Dobrunov. – Harkiv, 2016. –181 p. – Bibliogr.: Pp. 136–151.

8. Chuklin Roman Evgenevich. Vliyanie kofeynoy kisloty na serdechno-sosudistuyu sistemu v eksperimente : dis. ... kand. med. nauk : 14.03.06 / Roman Evgenevich Chuklin. – Kursk, 2012. – 130 p.

9. Levitskiy A.P. Hlorogenovaya kislota: biohimiya i fiziologiya / A.P. Levitskiy, E.K. Vertikova, I.A. Selivanskaya // Mikrobiologiya i biotekhnologiya. – 2010. – №2. – Pp. 6–20.

10. Karamac M. Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds / M. Karamac, A. Kosinska, I. Estrella, T. Hernandez, M. Duen // Eur Food Res Technol. – 2012. – Vol. 235. – P. 221–230.

11. Lekar A.V. Ekstraktsiya hlorogenovoy kisloty iz sabelnika bolotnogo COMARUS PALUSTRE L. V srede subkriticheskoy vody / A.V. Lekar, O.V. Filonova, S.N. Borisenko [i dr.] // Himiya rastitelnogo syrya. – 2014. – №3. – Pp. 201-207. DOI: 10.14258 / jepm. 1403201.

12. Zhao Y. Antihypertensive effects and mechanisms of chlorogenic acids / Y. Zhao., J. Wang, O. Balleve, [et al.] // Hypertension Research. – 2012. – Vol. 35. – N 4. – Pp. 370–375.

УДК 664.3

Лабейко М.А., Литвиненко О.А., Любченко Н.М., Гладкий Ф.Ф.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЩОДО ГІДРОЛІЗУ ХЛОРОГЕНОВОЇ КИСЛОТИ, ОТРИМАНОЇ ЗІ СОНЯШНИКОВОГО ШРОТУ

У статті розглянуто корисні властивості таких фенольних сполук соняшникового шроту, як хлорогенова та кавава кислоти. Крім того, зроблено акцент на тому, що хлорогенова кислота хоча і є потужним антиоксидантом, але не розчиняється в жирах, що ускладнює її використання в якості антиоксиданту в жирових продуктах та оліях. Кавава ж кислота, навпаки, розчинна у жирах, що є її перевагою в даному випадку у порівнянні з жиронерозчинними антиоксидантами. Запропоновано два методи гідролізу хлорогенової кислоти: омилення гідроксидом натрію та ферментативне розщеплення. В результаті утворюються кавава та хінна кислоти, що дає змогу подальшого окремого використання цих сполук.

Ключові слова: природний антиоксидант, гідроліз хлорогенової кислоти, соняшниковий шрот, кавава кислота, хінна кислота, фермент, реакція омилення

УДК 664.3

Лабейко М.А., Литвиненко Е.А., Любченко Н.М., Гладкий Ф.Ф.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГИДРОЛИЗА ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА

В статье рассмотрены полезные свойства таких фенольных соединений подсолнечного шрота, как хлорогеновая и кофейная кислоты. Кроме того сделан акцент на том, что хлорогеновая кислота хоть и является мощным антиоксидантом, но не растворяется в жирах, что затрудняет ее использование в качестве антиоксиданта в жировых продуктах и растительных маслах. Кофейная же кислота, наоборот, растворима в жирах, что является ее преимуществом в данном случае по сравнению с жиронерастворимыми антиоксидантами. Предложены два способа гидролиза хлорогеновой кислоты: омыление гидроксидом натрия и ферментативное расщепление. В результате образуются кофейная и хинная кислоты, что дает возможность дальнейшего отдельного использования этих соединений.

Ключевые слова: природный антиоксидант, гидролиз хлорогеновой кислоты, подсолнечный шрот, кофейная кислота, хинная кислота, фермент, реакция омыления.

Labeiko M.A., Litvinenko E.A., Liubchenko N.M., Gladkii F.F.

SOME HYDROLYSIS ASPECTS OF CHLOROGENIC ACID RECEIVED FROM SUNFLOWER MEAL

The article discusses the beneficial properties of such phenolic compounds of sunflower meal as chlorogenic and caffeic acids. In addition, emphasis was placed on the fact that chlorogenic acid, although a powerful antioxidant, does not dissolve in fats, which makes it difficult to use it as an antioxidant in fatty products and vegetable oils. Caffeic acid, on the contrary, is soluble in fats, which is its advantage in this case compared to fat-soluble antioxidants. Two methods for the hydrolysis of chlorogenic acid are proposed: saponification with sodium hydroxide and enzymatic cleavage. As a result, caffeic and quinic acids are formed, which allows further separate use of these compounds.

Keywords: natural antioxidant, hydrolysis of chlorogenic acid, sunflower meal, caffeic acid, quinic acid, enzyme, saponification reaction.