

УДК 544.723.212: 547.94: 547.97

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИМБИРЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ¹

Н.Г. Габрук
Ле Ван Тхуан
И.И. Олейникова

Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет, Россия, 308015,
г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: Gabruk@bsu.edu.ru

В работе исследована интегральная антиоксидантная активность (АОА) различных экстрактов имбиря и ее зависимость от условий хранения. Показано, что антиоксидантная активность водно-спиртового экстракта имбиря примерно в 1.5 раз выше, чем водного. Оптимальным условием хранения определено содержание экстракта при низких температурах без доступа воздуха. Составлены кинетические зависимости изменения АОА от условий хранения.

Ключевые слова: имбирь, экстракт, антиоксидантная активность, кулонометрическое титрование.

Введение

Имбирь (*Zingiber officinale*) – один из важнейших национальных продуктов стран юго-восточной Азии. Он уже более 2000 лет известен как пряность, универсальное лекарство и лечебное средство. Пряный, терпкий аромат имбиря обусловлен содержащимся в нем эфирным маслом (1.2–3%), а его жгучий вкус зависит от наличия фенольных соединений типа гингерола. Имбирь, как и другие лекарственные растения, содержит очень сложную смесь фармакологически активных компонентов, среди них бета-каротин, капсаицин, кофеиновая кислота, куркумин. Кроме этого в состав имбиря входят все незаменимые аминокислоты, включая триптофан, треонин, лейзин, метионин, фениланин, валин, соли магния, кальция, фосфора, а также витамины С, В₁, В₂ и А. [1] Поскольку в его состав входит большое количество биологических активных веществ, имбирь обладает очень высокой антиоксидантной активностью. Благодаря этому в последнее время имбирь является объектом исследования многих ученых.

В настоящее время поиск альтернативных методов определения антиоксидантной активности растительных объектов и пищевых продуктов представляет актуальную задачу. В настоящее время отсутствуют методики прямого определения интегральной антиоксидантной активности растительного материала. Но существуют различные методы, позволяющие косвенно определять АОА веществ, такие как: хемилюминесцентные, электрохимические, хромографические и реже спектрофотометрические. Однако они являются длительными, трудоемкими или дорогостоящими. Кроме того, результаты трудно сопоставимы, так как они получены в разных модельных системах [2]. В данной работе предлагается метод оценки АОА – кулонометрическое титрование с использованием электрогенерированного брома. Этот метод обладает рядом преимуществ: хорошая воспроизводимость, высокая чувствительность, отсутствие длительной пробоподготовки.

Цель данной работы – оценить воспроизводимость кулонометрического метода для определения АОА растительного сырья, а также определить АОА различных экстрактов имбиря и изучить ее зависимость от условий хранения.

Экспериментальная часть

Экстракты имбиря готовили следующим образом: навеску (10.00 г) высушенных и измельченных частей имбиря помещали в круглодонную колбу и добавляли растворитель (200 мл). Кипятили в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 15 мин. Настаивали 45 мин, процеживали и центрифугировали при 3000 об/мин. Полученный экстракт разбавляли растворителем до 200 мл [3].

Электрогенерацию галогенов осуществляли на электрохимическом стенде с обработкой результатов измерений программным обеспечением MultyLab. Определение вели при постоянной силе тока 5.0 мА из водного 0.2 М растворов КВг в 0.1 М H₂SO₄ с регистрацией конца титро-

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-инновационные кадры России» на 2009/2013 годы (ГК П996, тема проекта «Использование инструментальных методов анализа в оценке структурных особенностей и физико-химических свойств наноразмерных энтеросорбентов»).



вания амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами ($\Delta E = 300 \text{ мВ}$). Рабочим электродом служил платиновый генераторный электрод, вспомогательным электродом - стеклоуглеродный электрод в трубчатой камере с пористой диафрагмой, заполненной серной кислотой H_2SO_4 0.1M.

В электрохимическую ячейку вносили 50 мл 0.2 М раствора КВг и 10 мл 0.1 М серной кислоты, в раствор погружали на 1.5–2 см платиновый генераторный, двойной платиновый индикаторный электроды и камеру со стеклоуглеродным вспомогательным электродом. Проводили предэлектролиз фонового раствора, для удаления посторонних восстановителей, в течение 5–7 с. Затем электрогенерированным раствором брома заполняли бюретку для титрования. После этого в электрохимическую ячейку вносили 20,0 мл фонового раствора (H_2SO_4), аликвоту исследуемого экстракта (0.2–5.0 мл) и титровали электрогенерированным раствором брома до резкого увеличения тока в индикаторной цепи [4]. Фиксировали изменение индикаторного тока во времени. По перегибу на индикаторных кривых находили конечную точку титрования (к.т.т.) и рассчитывали количество электричества в кулонах, затрачиваемое на 100 г продукта по формуле [3]:

$$Q = \frac{ItV_1}{V_2},$$

где I — сила тока, А; t — время достижения к.т.т., с; V_1 — объем экстракта, полученного из 100 г сырья, мл; V_2 — объем аликвоты, мл.

По результатам кулонометрического титрования полученных экстрактов рассчитывали величину бромной антиоксидантной способности экстрактов.

Обсуждение результатов

Среди электрохимических методов, используемых для определения антиоксидантной активности веществ, чаще всего выбирают кулонометрический метод с помощью электрогенерированного брома. Так как, электрохимическое окисление бромид-ионов на платиновом электроде в кислых средах может привести к образованию Br_3^- , Br_2 , а также короткоживущих радикалов брома ($Br_{эл}^{\cdot}$), адсорбированных на поверхности платинового электрода [5]. Образующиеся при электроокислении соединения брома и сам бром легко вступают в радикальные и окислительно-восстановительные реакции, а также реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям [6]. Это позволяет тестировать широкий круг биологически активных соединений различной структуры, обладающих антиоксидантными свойствами.

Воспроизводимость используемого метода оценили следующим образом: приготовили водный экстракт имбиря из различных навесок и измерили их бромную антиоксидантную активность. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1
Результаты определения бромной антиоксидантной активности водных экстрактов имбиря ($p = 0.95$)

| № | Бромная АОА, Кл/100 г | | | среднее | Sr, % |
|---|-----------------------|---------|---------|---------|-------|
| | навеска | | | | |
| | 10 г | 15 г | 20 г | | |
| 1 | 2565.50 | 2590.00 | 2570.50 | 2575.00 | 1.2 |
| 2 | 2520.00 | 2615.50 | 2540.00 | | |
| 3 | 2590.50 | 2550.50 | 2495.50 | | |

Показано, что относительное стандартное отклонение составляет 1.2%, что позволяет говорить, что кулоновское титрование для определения АОА растительного материала имеет хорошую воспроизводимость.

В табл. 2 представлены результаты определения АОА водного и водно-спиртового (1:1) экстрактов имбиря во времени.

Как видно, бромная АОА у водно-спиртового экстракта почти в 1.5 раза больше, чем у водного. Это говорит о том, что бромная АОА экстрактов имбиря зависит от природы растворителей. Смесь воды и спирта в различных соотношениях известно как один из лучших экстрагентов, используемых для извлечения биологических активных веществ. Кроме того, спирт является хорошим антиоксидантом. Учитывая вышеизложенное, нами была рассчитана абсолютная антиоксидантная активность экстрактов имбиря, нивелирующая действие спирта.

Таблица 2
Результат определения бромной АОА экстрактов имбиря по времени

| Сутки | Бромная АОА (Кл/100 г) | |
|-------|------------------------|-----------------|
| | водный | водно-спиртовой |
| 0 | 2575 | 4325 |
| 2 | 2250 | 4075 |
| 4 | 2045 | 3025 |
| 6 | 1817.5 | 2550 |
| 8 | 1532.5 | 2410 |
| 12 | 1200 | 1615 |
| 19 | 0 | 640 |

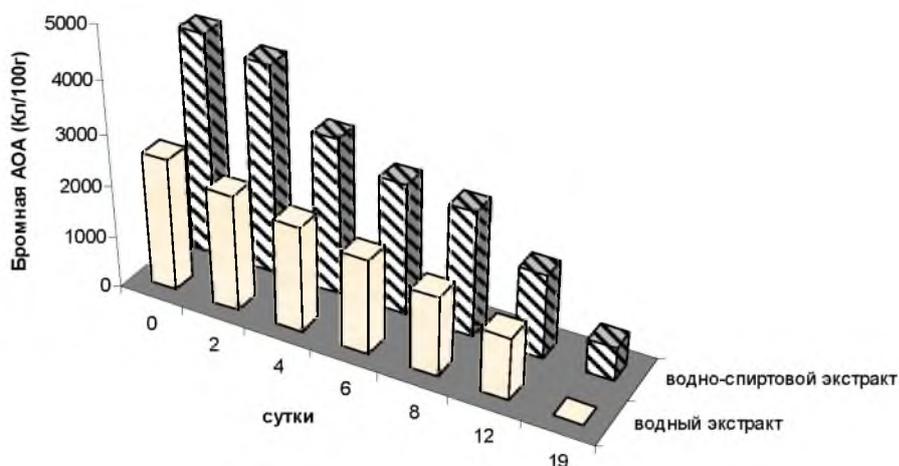


Рис. 1. Зависимость бромной АОА экстрактов имбиря от времени хранения

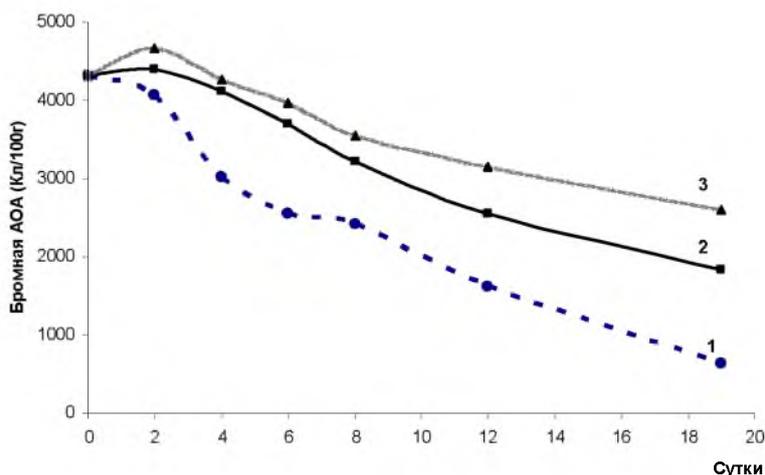


Рис. 2. Кинетическая зависимость АОА спиртового экстракта имбиря от условий хранения

На рисунке 1 показано изменение бромной АОА экстрактов имбиря во времени. Экстракты хранили при комнатной температуре на открытом воздухе. Кинетику окислительно-восстановительных процессов, протекающих в полученных экстрактах имбиря можно объяснить доступом воздуха и процессами гидролиза активных компонентов экстрактов. При этом следует отметить наибольшую стабильность водно-спиртовых экстрактов.

С целью установления оптимальных условий хранения полученных водно-спиртовых экстрактов были определены следующие параметры испытания: хранение экстрактов при комнатной температуре на воздухе (1), комнатной температуре без доступа воздуха (2) и на холоду при -10°C без доступа воздуха (3). На рис.2 представлены полученные зависимости.

Среди водно-спиртовых экстрактов имбиря, сохраненных в различных условиях, наибольшей стабильностью обладают экстракты, сохраненные при низких температурах.

Причем антиоксидантная активность экстрактов, хранившихся при комнатной температуре, как видно, уменьшается резко и примерно в шесть раз, по сравнению с первоначальным значением. Без доступа воздуха активность полученных экстрактов уменьшается плавно и динамика носит одинаковый характер.

Выводы

В работе исследована интегральная антиоксидантная активность различных экстрактов имбиря с помощью электрохимического детектирования и ее зависимость от условий хранения. Установлено, что антиоксидантная активность водно-спиртового экстракта имбиря примерно в 1,5 раз превышает соответствующее значение для водного. Со временем АОА экстрактов имбиря убывает, но степень стабильности больше при низкой температуре без доступа воздуха. Показано, что кулонометрическое титрование с помощью электрогенерированного брома является хорошо воспроизводимым методом определения антиоксидантной активности растительного материала.

Список литературы

1. Самченко О.Н., Чижикова О.Г. использование пряностей семейства Имбирные в качестве источника биологических активных веществ в изделиях из муки / Вестник ТГЭУ. – 2008. – № 4. – С. 67-72.
2. Абуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Турова Е.Н. и др. Экспрессная оценка антиоксидантной активности растительного сырья // II Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ. – Казань, 2002. – С. 77-78.
3. Турова Е.Н. и др. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе // Журнал аналитической химии. – 2002. – № 6. – Т. 57. – С. 666-670.
4. Гундулина Т.М., Мамаева Е.А., Бакибаев А.А. и др. Электрические методы анализа. – Томск: Изд. ГПУ, 2008. – 148 с.
5. Casalbore G., Mastragostino M., Valcher S. // J Electroanal Chem. – 1978. – Vol. 87, №. 3. – P. 411-418.
6. Абуллин И. Ф., Будников Г. К. // Заводская лаборатория. – 1998. – Т. 64. – №. 1. – С. 1-12.

DETERMINATION OF INTEGRAL ANTIOXIDANT ACTIVITY OF VARIOUS EXTRACTS OF GINGER USING ELECTROCHEMICAL DETECTING

N.G. Gabruk
Le Van Thuan
I.I. Olejnikova

*Belgorod State National Research
University, Pobedy St., 85, Belgorod,
308015, Russia*

E-mail: Gabruk@bsu.edu.ru

In the work the integral antioxidant activity (AOA) of various extracts of ginger and its dependence on the conditions of storage is investigated. It is shown that antioxidant activity of a hydroalcoholic extract of ginger is approximately 1.5 times higher, than of its aqueous extract. The optimum condition of storage determines the contents of an extract at low temperatures without access of air. Kinetic dependences of the change of AOA on the conditions of storage are set.

Key words: ginger, extract, antioxidant activity, coulometric titration.