

УДК 001.8:663.911.1

**Микола ГОЛОВКО,
Наталія ПЕНКІНА,
Вікторія КОЛЕСНИК**

МОДЕЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПИРТОВИХ НАСТОЯНОК

Досліджено експериментальні зразки міцних алкогольних напоїв із додаванням рослинної сировини, яка містить антиоксиданти, на наявність у ній інгібіторів ланцюгового вільнорадикального окиснення. Наведено результати, які підтверджують присутність інгібіторів змішаного типу в досліджуваних напоях. Вміст антиоксидантів у представлених зразках перераховано на чистий токоферол.

Ключові слова: антиоксиданти, алкогольні напої, вільні радикали, інгібітори.

Головко Н., Пенкина Н., Колесник В. Модельные исследования антиоксидантных свойств спиртовых настоек. Исследованы экспериментальные образцы крепких алкогольных напитков с добавлением растительного сырья, содержащего антиоксиданты, на содержание в них ингибиторов цепного свободнорадикального окисления. Приведены результаты, подтверждающие присутствие ингибиторов смешанного типа в исследуемых напитках. Содержание антиоксидантов в представленных образцах пересчитано на чистый токоферол.

Ключевые слова: антиоксиданты, алкогольные напитки, свободные радикалы, ингибиторы.

Постановка проблеми. У сучасних умовах при розробленні нових лікєро-горілочаних виробів детальна увага спрямована на удосконалення технології та використанні сировинних матеріалів, які знижують токсичність спирту. Існує достатня кількість добавок, які довели свою ефективність у цьому напрямі. До цієї групи входять екстракти рослинної сировини, які мають антиоксидантну активність. Удосконалення рецептур алкогольних напоїв дає змогу виготовляти горілку та лікєро-горілочані вироби з меншим вмістом токсинів, порівняно з традиційними, розширювати асортимент продукції, представленої на ринку, та підвищувати її конкурентну здатність [1–4].

За даними наукових досліджень [5], зростання активності антиоксидантів у присутності спирту пояснюється здатністю цих сполук зв'язувати вільні радикали – активні молекули з вільним хімічним зв'язком, які завдають шкоди клітинним мембранам і ДНК. До цього висновку фахівці прийшли при вивченні різних способів консервування та зберігання свіжої сировини.

© Микола Головко, Наталія Пенкіна, Вікторія Колесник, 2014

Мета роботи – розроблення рецептур спиртових настоянок на основі доступної натуральної рослинної сировини з антиоксидантними властивостями. Ці розробки мають бути підтвердженими дослідними стосовно здатності до окиснення модельного вуглеводню у присутності зразків спиртових настоянок.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – три зразки алкогольних настоянок міцністю 40 об. % із додаванням рослинної сировини (таблиця).

Вміст рослинної сировини у настоянках, кг/1000 дал

<i>Red Light</i>	<i>Orange Light</i>	<i>Green Light</i>
Корінь ехінацеї пурпурної – 8	Сушена розторопша – 10	Естрагон – 20
Корінь родіоли рожевої – 1.5	Цедра помаранча – 6	Сушена ламінарія – 6
Чорноплідна горобина – 15	Корінь імбиру – 5	Ківі (біол. стадія зрілості) – 3

Рослинну сировину підібрано таким чином, щоб вона надавала гармонійного смаку алкогольному напою та знижувала його токсичну дію на організм.

Періоди індукції визначено на волюметричній установці [6]. Як ініціатор окиснення використано азо-ізо-бутіронітрил (АІБН), як вуглеводень, що окиснюється, – ізопропілбензол (кумол). Температура реакції – 75 °С, час експерименту – 17–19 хв.

Методика встановлення величини окиснення: визначають швидкість поглинання кисню модельного вуглеводню в присутності певної кількості ініціатора та інгібітора окиснення. Кількість ініціатора задається довільно в межах від 0.1 до 0.6 см³ 0.1 Н розчину АІБН у ксилолі. Потім збільшують кількість ініціатора і знову визначають швидкість окиснення. Кількість інгібітора залишається попередньою. Таку операцію повторюють від трьох до п'яти разів для кожної концентрації ініціатора. Швидкість окиснення визначається графічно – як тангенс кута нахилу прямої залежності кількості поглиненого кисню від часу окиснення, що відповідає обраній кількості ініціатора. Після цього, знаючи швидкості ініціювання (кількість ініціатора АІБН) і відповідні їм швидкості окиснення, будують графіки їхньої залежності в координатах $V - V_i$ або $V - \sqrt{V_i}$, за якими характер реакції легко визначити. Якщо графік – пряма в координатах $V - V_i$ – це означає, що в системі присутній інгібітор, який обриває практично всі ланцюги. У такому випадку немає необхідності будувати графік в інших координатах. Якщо ж графік – крива в координатах $V - V_i$ і одночасно пряма лінія в координатах $V - \sqrt{V_i}$ – це свідчить про відсутність в системі інгібіторів окиснення.

Результати досліджень. При ланцюговому вільнорадикальному окисненні органічних речовин у присутності інгібіторів третього роду (за класифікацією Є. Т. Денисова), які обривають ланцюги з реакції активних частинок (вільних радикалів) із молекулами інгібітора, вміст інгібіторів окиснення в досліджуваних продуктах пропорційний періоду

індукції на кривій ініційованого окиснення зразка модельного вуглеводню в модельних умовах [6–10]:

$$\tau = \frac{f[InH]}{V_i}, \quad (1)$$

де τ – період індукції;

$[InH]$ – молярна концентрація інгібітора;

V_i – швидкість ініціювання вільних радикалів ініціатором.

Визначивши період індукції всіх зразків, можна стверджувати, що концентрації антиоксидантів у зразках співвідносяться між собою як періоди їхньої індукції.

Під час експерименту при зазначених вище умовах окиснення зразків протікало з невисокою, однак цілком обумовленою швидкістю. Перелому на кривій, характерній і необхідній для визначення періоду індукції, за час проведення експерименту не спостерігалось. Теоретично це може означати, що період індукції в досліджуваних зразках великий (більше часу, протягом якого можемо дозволити собі його визначати), як і те, що період індукції в цих зразках відсутній, і окиснення проходить при невисокій швидкості. Внаслідок цього вирішено відмовитися від визначення періоду індукції та визначати такий параметр досліджуваних зразків, як "окиснюваність" модельного вуглеводу (кумола) у присутності інгібіторів окиснення та без них. Відомо [6; 8; 9], що в зазначених вище умовах швидкість окиснення описується рівняннями:

$$V = \left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right) \cdot [RH] \cdot \sqrt{V_i}; \quad (2)$$

$$V = \left(\frac{k_2 \cdot [RH]}{k_7 \cdot f \cdot [InH]} \right) \cdot V_i, \quad (3)$$

де V – швидкість окиснення (швидкість поглинання кисню кумолом);

k_2 – константа швидкості продовження ланцюгів;

k_6, k_7 – константи швидкості обриву ланцюгів;

$[InH], [RH]$ – концентрації інгібітора та речовини, яка окиснюється, відповідно;

V_i – швидкість ініціювання реакції (швидкість утворення радикалів, яка визначається кількістю ініціатора АІБН).

Рівняння (2) характеризує систему, яка не містить інгібіторів, а рівняння (3) – систему, в якій всі вільні радикали "гинуть" на молекулах інгібітора.

На *рис. 1–3* представлено графіки швидкостей окиснення та графіки V від V_i і V від $\sqrt{V_i}$ модельного вуглеводню (кумола), на *рис. 4–12* – графіки швидкостей окиснення, а також графіки V від V_i і V від $\sqrt{V_i}$ для досліджуваних зразків настоянок.

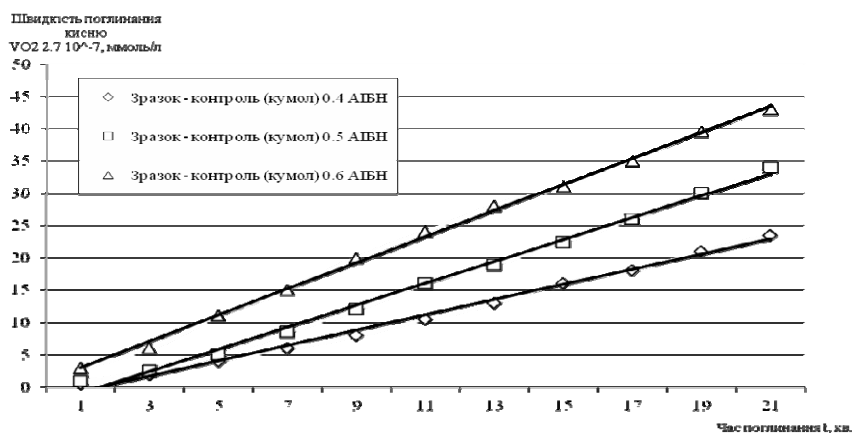


Рис. 1. Швидкість поглинання кисню зразком кумолу

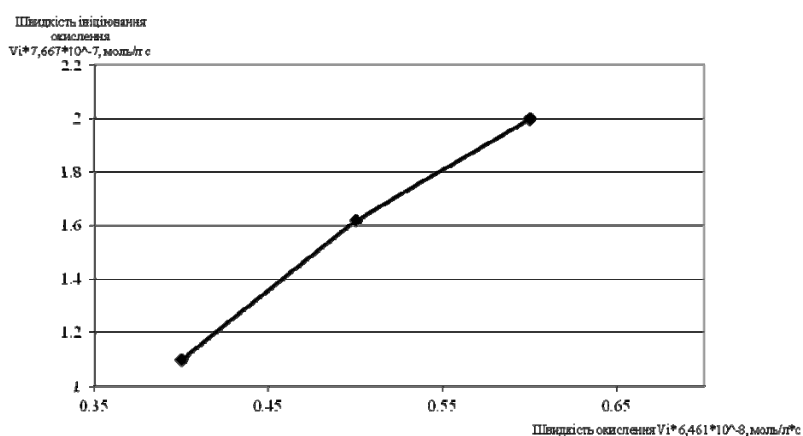


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання модельного вуглеводню (кумолу)

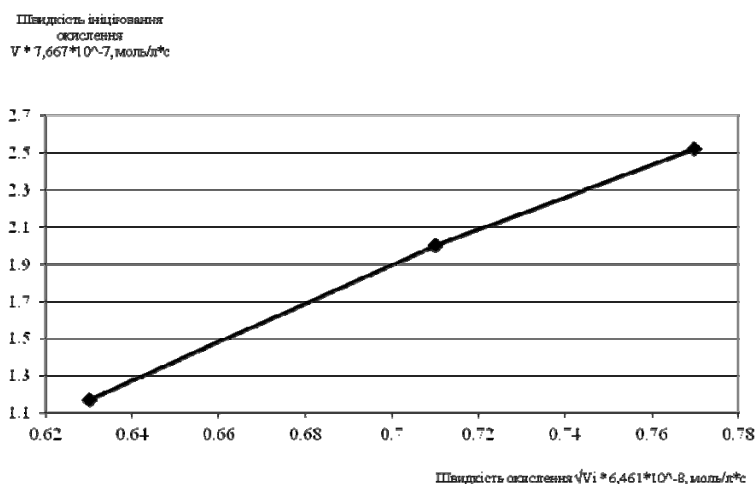


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання модельного вуглеводню (кумолу)

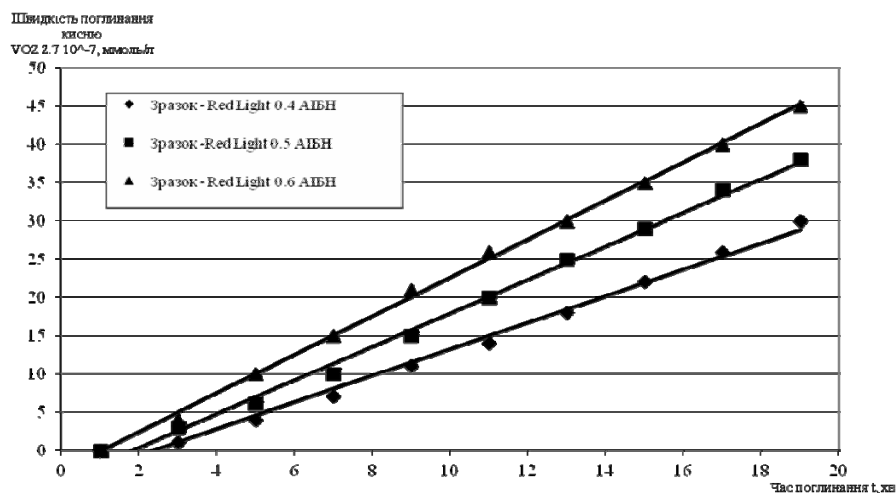


Рис. 4. Швидкість окиснення модельного вуглеводню (кумолу) з додаванням зразка Red Light

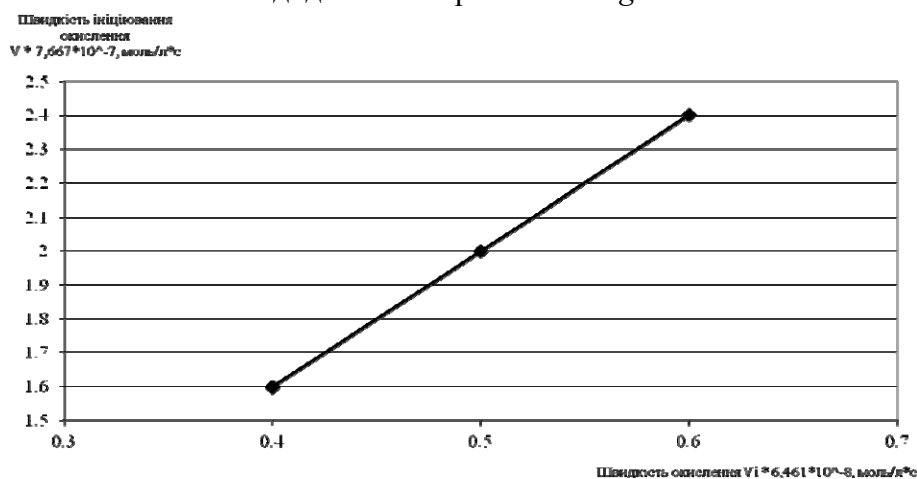


Рис. 5. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка Red Light

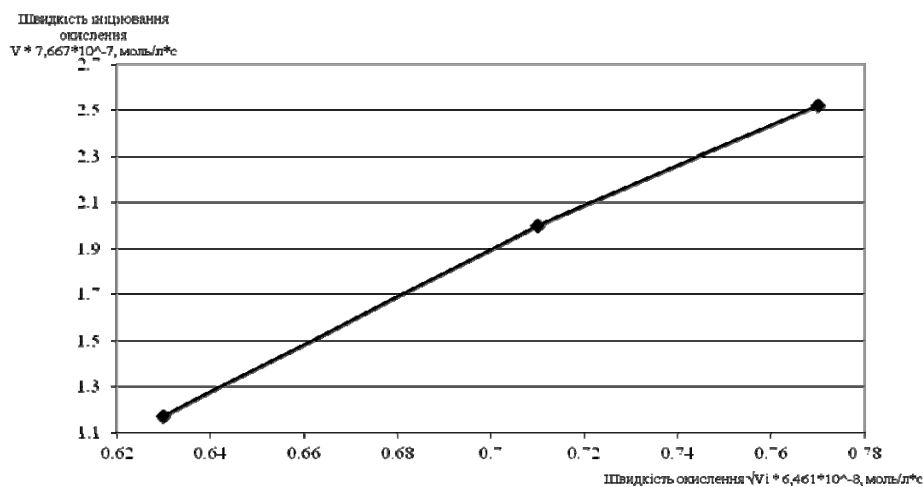


Рис. 6. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка Red Light

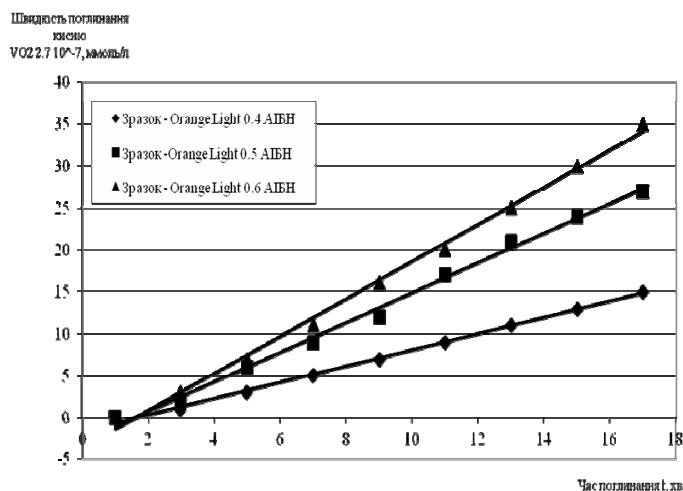


Рис. 7. Швидкість окиснення модельного вуглеводню (кумолу) з додаванням зразка *Orange Light*

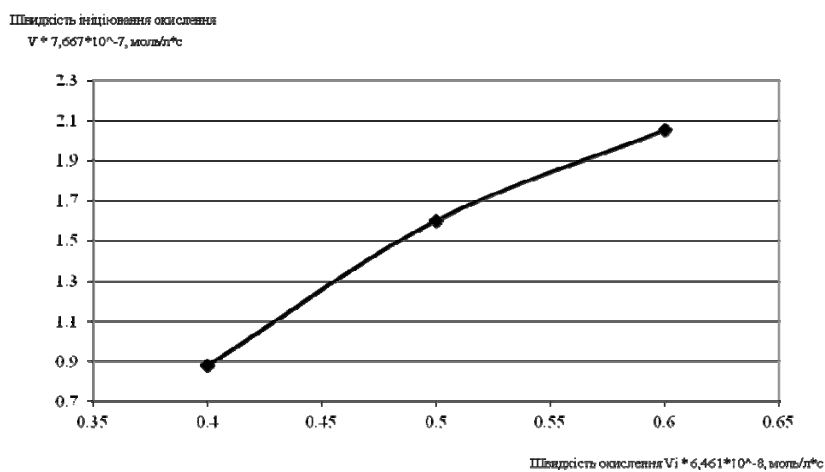


Рис. 8. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка *Orange Light*

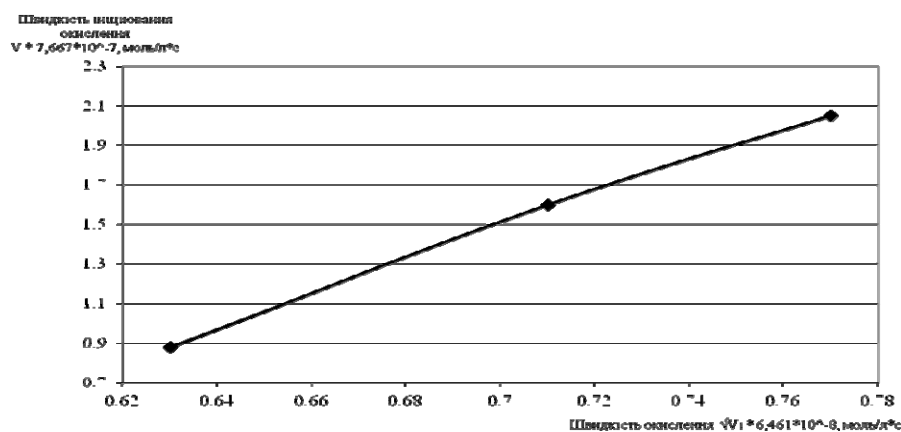


Рис. 9. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка *Orange Light*

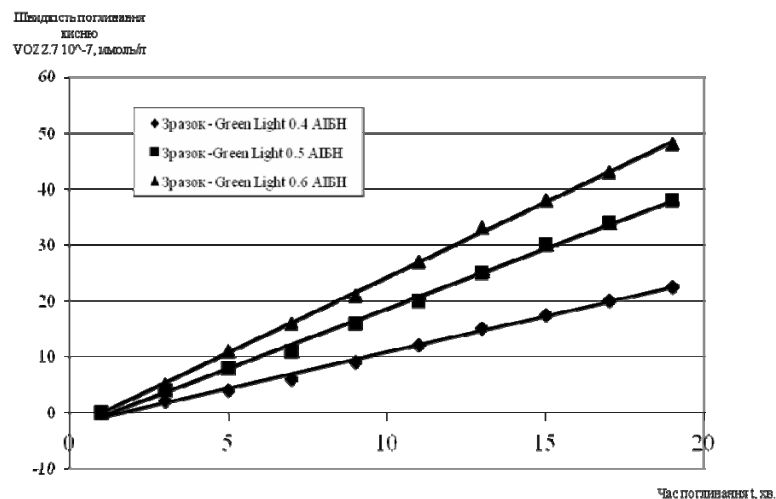


Рис. 10. Швидкість окиснення модельного вуглеводу (кумолу) з додаванням зразка *Green Light*

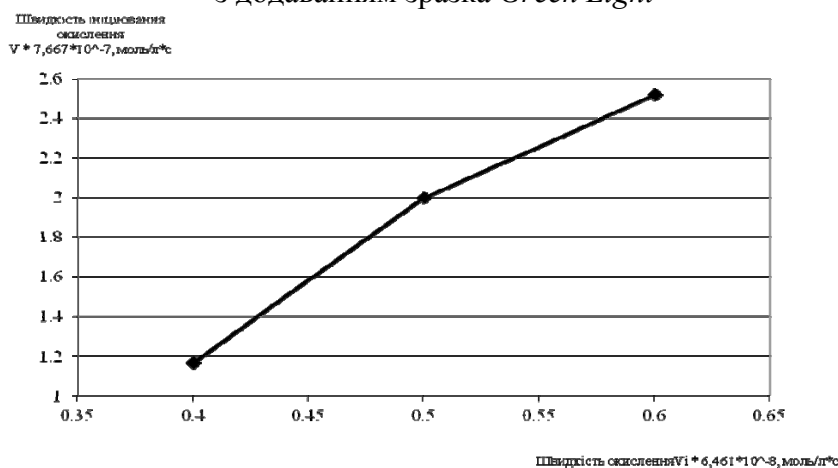


Рис. 11. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка *Green Light*

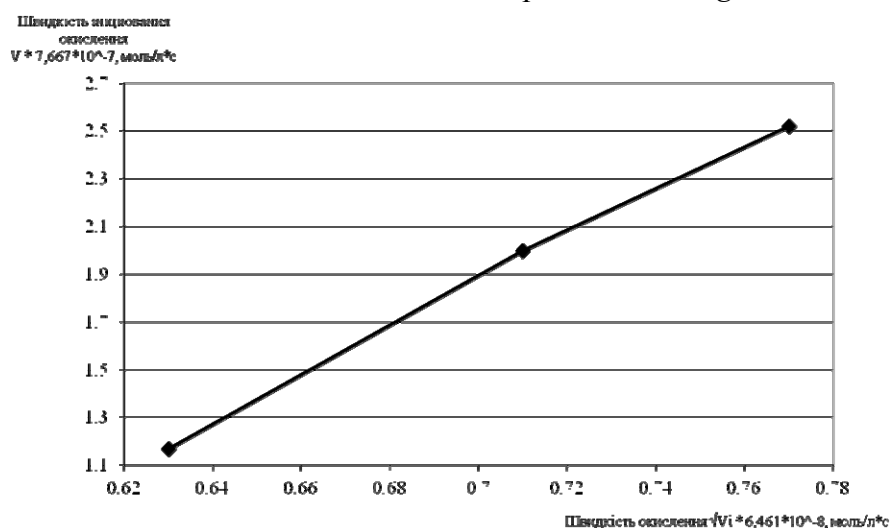


Рис. 12. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання зразка *Green Light*

Для зразка *Red Light* залежність $V - V_i$ є прямою, що свідчить про присутність інгібітора. Його окиснюваність становить 0.65. Для зразків *Orange Light* і *Green Light* залежність не є прямою як в координатах $V - V_i$, так і в координатах $V - \sqrt{V_i}$. Очевидно в цих зразках присутні інгібітори змішаного типу в незначній кількості, тому їх розрахунок вважаємо недоцільним. Настоянка *Red Light* містить майже 1 мг/1 см³ антиоксидантів у перерахунку на чистий токоферол, який є відомим антиоксидантом.

Висновки. У зразку настоянки *Red Light* присутні інгібітори ланцюгового вільнорадикального окиснення, що підтверджує антиоксидантні властивості рослинної сировини, використаної у її складі. Міцні алкогольні настоянки *Orange Light* і *Green Light* містять інгібітори змішаного типу в незначній кількості, що зумовлено особливостями хімічного складу рослинної сировини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Головка М. П. Способи зниження токсичного ефекту алкоголю на організм / М. П. Головка, Н. М. Пенкіна, В. В. Колесник // Прогресивна техніка та технологія харчових виробництв ресторанного господарства та торгівлі. — 2012. — № 1 (15). — С. 164—170.
2. Токсико-гигиенические исследования спиртов, производимых гидролизными заводами / [Л. А. Румянцева, И. Д. Гадалина, Р. А. Рязанова, М. В. Малышева] // Гигиена и санитария. — 2000. — № 1. — С. 46—48.
3. Bensafi M. Asymmetry of pleasant vs. unpleasant odor processing during affective judgment in humans / M. Bensafi, C. Rouby // Neuroscience Letters. — 2010. — Vol. 328, Iss. 3. — 16 August. — P. 309—313.
4. Нужний В. П. Хіміко-токсикологічні дослідження міцних алкогольних напоїв домашнього виготовлення з різних регіонів / В. П. Нужний, С. А. Савчук // Наркологія. — 2002. — № 5. — С. 43—48.
5. *l*-Theanine prevents alcoholic liver injury through enhancing the antioxidant capability of hepatocytes / [Guilan Li, Yin Ye, Jingjing Kang, Xiangyang Yao, Yizhou Zhang] // Food and Chemical Toxicology. — 2012. — Vol. 50, Iss. 2. — P. 363—372.
6. Ушкалова В. Н. Стабильность липидов пищевых продуктов / В. Н. Ушкалова. — М. : Агропромиздат, 1988. — 152 с.
7. Тютюнников Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников. — М. : Колос, 1992. — 448 с.
8. Могилевич М. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М. М. Могилевич, Е. М. Плис. — М. : Химия, 1990. — 239 с.
9. Ковалев В. С. Окисление и стабилизация реактивных топлив / В. С. Ковалев, Е. Т. Денисов. — М. : Химия, 1982. — 268 с.
10. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных жидкофазных реакций / Е. Т. Денисов. — М. : Химия, 1991. — 483 с.

Стаття надійшла до редакції 29.10.2014.

Golovko, M., Penkina N., Kolesnik V. Model studies of the antioxidant properties of alcoholic tincture.

Background. In modern conditions when developing new liquors special attention is directed to improving the technology and the use of raw materials that reduce the toxicity of alcohol. This group includes extracts of vegetable raw materials, which have antioxidant use.

Material and Methods. Three types of alcoholic liquors with the addition of antioxidants of plant origin have been developed: *Red Light* with the roots of *Echinacea purpurea* and *Rhodiolarosea* and chokeberry; *Orange Light* with dried milk thistle, orange zest and ginger root; *Green Light* with tarragon, dried laminaria and kiwi.

The induction period is defined on a volumetric unit. Azo-iso-butyronitrile (AIBN) was used as an oxidation initiator, isopropyl benzene (cumene) was used as hydrocarbon which is oxidized. The reaction temperature was -75°C , duration of the experiment – 17–19 minutes.

Results. A sample of *Red Light* has straight $V - Vi$ dependence, indicating the presence of the inhibitor. Its oxidation is 0.65. For samples of *Orange Light* and *Green Light* dependence $V - Vi$ is not direct, and coordinates $V - \sqrt{Vi}$, the graph is not a straight line. Obviously in these samples inhibitors of mixed type in small quantities are present, so this calculation is unsuitable. Tincture *Red Light* contains about $1 \text{ mg}/1 \text{ cm}^3$ of antioxidants in terms of pure tocopherol, which is a known antioxidant.

Conclusion. There are inhibitors of free radical oxidation chain in a sample of tincture *Red Light*, which confirms the antioxidant properties of vegetable raw materials used in its composition. Strong alcoholic liqueur *Orange Light* and *Green Light* contain mixed-type inhibitors in small amounts, due to the peculiarities of the chemical composition of vegetable raw materials.

Keywords: antioxidants, alcohol, free radicals, inhibitors.

REFERENCES

1. Golovko M. P. Sposoby znyzhennja toksychnogo efektu alkogolju na organizm / M. P. Golovko, N. M. Penkina, V. V. Kolesnyk // Progresyvnna tehnika ta tehnologija harchovyh vyrobnyctv restorannogo gospodarstva ta torgivli. — 2012. — № 1 (15). — S. 164—170.
2. Toksiko-gigienicheskie issledovaniya spirtov, proizvodimyh gidroliznymi zavodami / [L. A. Rumjanceva, I. D. Gadalina, R. A. Rjazanova, M. V. Malysheva] // Gigiena i sanitarija. — 2000. — № 1. — S. 46—48.
3. Bensafi M. Asymmetry of pleasant vs. unpleasant odor processing during affective judgment in humans / M. Bensafi, C. Rouby // Neuroscience Letters. — 2010. — Vol. 328, Iss. 3. — 16 August. — P. 309—313.
4. Nuzhnyj V. P. Himiko-toksykologichni doslidzhennja micnyh alkogol'nyh napoi'v domashn'ogo vygotovlennja z riznyh regioniv / V. P. Nuzhnyj, S. A. Savchuk // Narkologija. — 2002. — № 5. — S. 43—48.
5. *l*-Theanine prevents alcoholic liver injury through enhancing the antioxidant capability of hepatocytes / [Guilan Li, Yin Ye, Jingjing Kang, Xiangyang Yao, Yizhou Zhang] // Food and Chemical Toxicology. — 2012. — Vol. 50, Iss. 2. — P. 363—372.
6. Ushkalova V. N. Stabil'nost' lipidov pishhevyh produktov / V. N. Ushkalova. — M. : Agropromizdat, 1988. — 152 s.
7. Tjutjunnikov B. N. Himija zhirov / B. N. Tjutjunnikov. — M. : Kolos, 1992. — 448 s.
8. Mogilevich M. M. Okislenie i okislitel'naja polimerizacija nepredel'nyh soedinenij / M. M. Mogilevich, E. M. Plis. — M. : Himija, 1990. — 239 s.
9. Kovalev V. S. Okislenie i stabilizacija reaktivnyh topliv / V. S. Kovalev, E. T. Denisov. — M. : Himija, 1982. — 268 s.
10. Denisov E. T. Kinetika gomogennyh zhidkofaznyh reakcij / E. T. Denisov. — M. : Himija, 1991. — 483 s.