

ТАНИНЫ ЧАЯ И ТРАВЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ: ПРИРОДА, СОДЕРЖАНИЕ, АКТИВНОСТЬ

Е. И. Рябина, Е. Е. Зотова, Н. И. Пономарева

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко

Поступила в редакцию 06.09.2014 г.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования природы, содержания и антиоксидантной активности танинов в водных экстрактах черного и зеленого чая, а также лекарственных растений. Показано, что существенный вклад в антиоксидантную активность вносят танины, причем гидролизуемые в большей степени. В случае совместного присутствия различных групп танинов проявляется химический синергизм.

Ключевые слова: танины, антиоксидантная активность, чай, травяные экстракты, лекарственные растения.

Abstract. The article presents the results of the study of nature, content and antioxidant activity of tannin in water extracts of black and green tea, as well as medicinal plants. It was shows that tannins, and especially hydrolysed ones, have greatest influence on the antioxidant activity. In the case of a joint presence of the various tannin groups the chemical synergism takes place.

Keywords: tannins, antioxidant activity, tea, herbal extracts, medicinal plants.

Состояние окружающей среды, избыточное потребление синтетических лекарств, пищевых добавок и консервантов оказывают существенное влияние на образование свободных радикалов, лежащих в основе целого ряда заболеваний и патологических состояний. Это обуславливает повышенный интерес к поиску профилактических и лечебных антиоксидантных средств. В настоящее время особое внимание уделяется изучению содержания и активности антиоксидантов в экстрактах чая и лекарственных растений. Предполагается, что такие препараты препятствуют оксидативному стрессу благодаря полифенолам, в частности танинам [1], представляющим собой сложную смесь близких по составу фенольных соединений и делящихся, по классификации К. Фрейденберга, на две группы: гидролизуемые и конденсированные [2]. Сложный качественный и количественный состав полифенольных экстрактов затрудняет их анализ по величине антиоксидантной активности (АОА) в отличие от водорастворимых индивидуальных соединений. Практическое использование антиоксидантов

растительного происхождения выдвигает на первый план проблему количественной оценки антиоксидантной эффективности комплексных препаратов.

Цель работы – определение природы, содержания и антиоксидантной активности танинов в чае и травяных экстрактах наиболее широко используемых в медицинской практике лекарственных растений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали готовое сырье надземной части трех видов лекарственных растений: Melissa officinalis L.), тысячелистника (Achillea millefolium L.), чабера садового (Satureja hortensis L.), выпускаемых ЗАО фирмой «Здоровье» и двух видов чая: зеленый «Ahmad Tea»; черный «АКВАР».

Водные экстракты готовились путем нагревания 1,5 г образца со 100 мл воды на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 мин [4]. Обнаружение отдельных групп танинов в исследуемых образцах проводили с помощью качественных реакций [2], а количественное - потенциометрическим методом [5, 6]. Процентное

содержание дубильных веществ рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot K \cdot D \cdot V \cdot 100 \cdot 100}{V_2 \cdot (100 - W) \cdot m},$$

где V_1 – объем 0.02М KMnO_4 , пошедшего на титрование, мл; V_2 – объем экстракта, взятого для титрования, мл; K – поправка на титр KMnO_4 (по щавелевой кислоте); D – коэффициент пересчета на танин: для гидролизуемых танинов равен 0.004157, для конденсированных – 0.00582; V – общий объем экстракта, мл; m – масса навески сырья, г; W – влажность, %.

Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Антиоксидантную активность экстрактов оценивали амперометрическим методом на приборе «Цвет Яуза-01-АА» [3]. Данный метод имеет ряд преимуществ при определении АОА: время отдельного определения занимает несколько минут (без учета пробоподготовки); анализ (регистрация и обработка результатов) происходит в реальном времени. Чувствительность метода высокая, предел обнаружения полифенолов и флавоноидов на уровне нано-, пикограммов (10^{-9} – 10^{-12} г).

В качестве стандартного вещества применяли общеизвестный антиоксидант кверцетин. Расчет антиоксидантной активности (АОА, мг/г) исследуемого образца проводили по формуле:

$$AOA = \frac{CA \cdot V \cdot N}{m \cdot 1000},$$

где CA – величина антиоксидантной активности кверцетина соответствующая его концентрации по калибровочному графику, мг/дм³; V – объем анализируемой пробы, см³; m – навеска анализируемого вещества, г; N – разбавление анализируемого образца.

Стандартное отклонение последовательных измерений анализируемых проб не превышало 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью качественных химических реакций установлено наличие в исследуемых экстрактах флавоноидов (проба Синода), а также танинов, причем образцы зеленого чая и *Melissa officinalis* L. содержат гидролизуемые танины, *Satureja hortensis* L. – конденсированные танины, а экстракты *Achillea millefolium* L. и черного чая смешанную группу – гидролизуемые и конденсированные.

Количественное содержание разных групп танинов в исследуемых экстрактах было определено потенциометрическим методом. На рис.1. представлены дифференциальные кривые потенциометрического титрования.

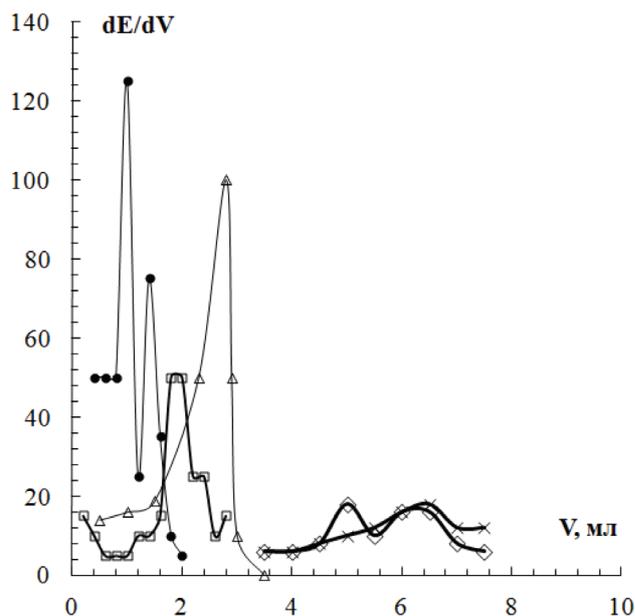


Рис.1. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования перманганатом калия водных экстрактов: Δ – *Melissa officinalis* L.; \square – *Satureja hortensis* L.; \bullet – *Achillea millefolium* L.; \diamond – АКВАР; х – Ahmad Tea.

В экстрактах черного чая и *Achillea millefolium* L., в отличие от зеленого чая, *Melissa officinalis* L. и *Satureja hortensis* L., наблюдается два максимума, что характеризует наличие двух окислительно-восстановительных процессов. Поскольку в водных экстрактах черного чая и *Achillea millefolium* L. присутствуют обе группы танинов (гидролизуемые и конденсированные), то наблюдаемые максимумы отвечают окислению разных групп полифенолов. В работах [5, 6] было доказано, что первый максимум, отвечает окислению гидролизуемых танинов, а второй – конденсированных. Отсчет по оси абсцисс, соответствующий первому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование гидролизуемых танинов. Объем точки эквивалентности второго пика соответствует суммарному объему перманганата калия, идущего на окисление разных групп полифенолов в экстрактах черного чая и *Achillea millefolium* L.. По разнице объемов второго и первого максимума определяли объем титранта затраченного на окисление конденсированных танинов. Исходя из полученных данных рассчитано процентное содержание танинов в водных экстрактах чая, результаты представлены в таблице 1.

В образцах зеленого чая содержание гидролизуемых танинов равно 5,64 %, а в *Melissa officinalis* L. – 4,51%. В состав *Satureja hortensis* L. входят

Состав и антиоксидантная активность чая и травяных экстрактов

Название	Содержание танинов			Антиоксидантная активность (АОА), мг/г
	Суммарное	Гидролизуемые	Конденсированные	
Ahmad Tea	6,80	6,80	-	47,6
Melissa officinalis L.	4,51	4,51	-	37,77
АКВАР	5,05	1,55	3,50	35,00
Satureja hortensis L.	4,46	-	4,46	26,87
Achillea millefolium L.	2,84	1,26	1,58	23,52

конденсированные танины в количестве 4,46%. Содержание танинов в образцах черного чая и *Achillea millefolium* L. составляет 2,84%, 5,05% соответственно, из которых 1,26% и 1,55% гидролизуемые, 1,58% и 3,50% конденсированные. Таким образом, при совместном присутствии конденсированные танины составляют наибольшую часть от суммарного содержания танинов. Конденсированные танины образуются при полимеризации катехинов, лейкоантоцианидов и других восстановленных форм флавоноидов. Образование конденсированных танинов происходит как в самом растении в процессе биосинтеза, так и при технологической обработке (ферментации).

В результате эксперимента амперометрическим методом была определена антиоксидантная активность растительных экстрактов. Данные опытов (см. таблицу 1) показывают, что АОА водных извлечений убывает в ряду:

Ahmad Tea > *Melissa officinalis* L. > АКВАР > *Satureja hortensis* L. > *Achillea millefolium* L.

Между АОА и суммарным содержанием танинов в исследуемых образцах наблюдается удовлетворительная корреляция (коэффициент корреляции $R=0,8363$).

При оценке антиоксидантных свойств водных экстрактов для танинов разного класса выявлено, что гидролизуемые танины зеленого чая и *Melissa officinalis* L. обуславливают высокое значение АОА, в сравнении с конденсированными – *Satureja hortensis* L. и танинами черного чая и *Achillea millefolium* L.. Для сравнения: при одинаковом содержании танинов в *Melissa officinalis* L. и *Satureja hortensis* L. (~4,5%) антиоксидантная активность различна и составляет 37,77 мг/г и 26,87 мг/г соответственно. С химической точки зрения, это может быть объяснено, во-первых, большим количеством гидроксильных групп в пересчете на одну молекулу: чем их больше, тем мощнее антиоксидант, а во-вторых, отсутствием соединений хиноидной структуры, которые окисляются значительно слабее гидроксильрованных аналогов

[7]. Следуя этому выводу можно было бы ожидать увеличение антиоксидантной активности водных экстрактов с увеличением относительного количества гидролизуемых танинов при совместном присутствии обеих групп танинов.

Представляло интерес определить АОА отдельных групп танинов по тем результатам, где содержатся только либо гидролизуемые, либо конденсированные танины, и применить эти данные для расчета антиоксидантной активности экстрактов, содержащих смешанные группы. Расчет АОА экстрактов, содержащих обе группы танинов, проводился исходя из условия аддитивности их антиоксидантной активности, по формуле:

$$АОА_{расч.} = ГДВ\% \cdot K_1 + КДВ\% \cdot K_2,$$

где КДВ% и ГДВ% - процентное содержание конденсированных и гидролизуемых соответственно танинов в водных экстрактах; K_1 и K_2 - коэффициенты пересчета АОА на 1% танина: для гидролизуемых танинов равен 7,0-8,37, для конденсированных – 6,02, рассчитанные исходя из содержания танинов разной природы в Ahmad Tea, *Melissa officinalis* L. и *Satureja hortensis* L. и проявляемой ими антиоксидантной активности.

Широкий интервал коэффициента пересчета для гидролизуемых танинов определен по Ahmad Tea и *Melissa officinalis* L. связан с тем, что исследуемые экстракты представляют собой довольно сложную многокомпонентную систему, в которой наряду с танинами присутствуют флавоноиды, аскорбиновая кислота, анализ влияния которых на АОА не проводился, поэтому для определения $АОА_{расч.}$ использовали среднюю величину коэффициента пересчета K_1 , равную 7,67.

На рис. 2. приведена диаграмма, построенная по результатам измерения антиоксидантной активности в водных экстрактах АКВАР и *Achillea millefolium* L. с танино-катехиновой составляющей (левая колонка). Правая колонка – значение АОА, вычисленное из условия аддитивности.

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что для водных экстрактов, со-

держащих танины смешанной природы наблюдается отклонение экспериментально полученных значений антиоксидантной активности от вычисленных в сторону увеличения. Данные результаты свидетельствуют о проявлении химического синергизма гидролизуемых и конденсированных танинов или об антиоксидантной активности других компонентов содержащихся в изучаемых экстрактах. Хотя последнее предположение маловероятно в виду незначительного содержания их в исследуемых объектах. Исходя из данных, представленных на рис.2., можно утверждать, что наибольший вклад в общую антиоксидантную активность данных экстрактов вносят танины.

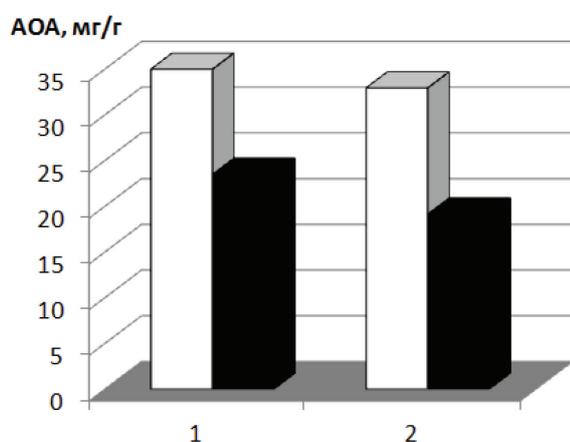


Рис. 2. Антиоксидантная активность водных экстрактов: 1 - АКВАР и 2 - Achillea millefolium L.. Левый столбик – измеренное значение в указанных смесях, правый – вычисленное значение из условия аддитивности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена сравнительная оценка антиоксидантных свойств зеленого, черного чая и водных экстрактов трех распространенных лекарственных трав. Установлено, что наибольшей антиоксидантной активностью обладает зеленый чай. Выявлено, что гидролизуемые танины обладают большей АОА, чем конденсированные. Выявлена

корреляционная связь между суммарным содержанием танинов в экстрактах и АОА. Установлено, что существенный вклад в антиоксидантную активность вносят танины. Установлено, что при совместном присутствии различных групп танинов проявляется химический синергизм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапин А.А. Антиоксидантные свойства продуктов растительного происхождения / А.А. Лапин [и др.] // Химия растительного сырья. — 2007. — №2. — С. 79-83.
2. Гринкевич Н.И. Химический анализ лекарственных растений / Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. — М.: Высшая школа, 1983. — 175 с.
3. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках / А.Я. Яшин // Российский химический журнал. — 2008. — Т.11, № 2. — С. 130-135.
4. Рябинина Е.И. Исследование процесса экстракции таннидов из MELISSA OFFICINALIS L. / Е.И. Рябинина [и др.] // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2009. — Т.12, №1. — С.78-85.
5. Рябинина Е.И. Потенциометрическое определение дубильных веществ в лекарственном растительном сырье / Е.И. Рябинина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Фармация. — 2012. — №2. — С. 8–10.
6. Рябинина Е.И. Сравнительное исследование Melissa лекарственной и шалфея лекарственного на содержание полифенолов / Е.И. Рябинина [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2009. — № 2. — С. 32-36.
7. Лебедкова О.С. Окисление фенольных соединений водных настоев чая / О.С. Лебедкова [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат-лы IV Всерос. конф. 21-23 апреля 2009: в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. — Барнаул: Из-во Алт. ун-та, 2009. — С. 286-287.

Рябинина Елена Ивановна — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко; e-mail: ryabinina68@mail.ru

Ryabinina Elena I. — candidate of chemical sciences (Ph.D.), associate professor of chemistry chair at the Voronezh State Medical Academy after N.N.Burdenko; e-mail: ryabinina68@mail.ru

Зотова Елена Евгеньевна — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко

Zotova Elena E. — candidate of chemical sciences (Ph.D.), associate professor of chemistry chair at the Voronezh State Medical Academy after N.N.Burdenko

Пономарева Наталья Ивановна — доктор химических наук, профессор, зав. кафедры химии Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко

Ponomareva Natalia I. — doctor of chemical sciences, professor, head of chemistry chair at the Voronezh State Medical Academy after N.N.Burdenko