

УДК 663.951:542.943-032.1

## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ЧАЯ КИСЛОРОДОМ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© Л.В. Каниболоцкая, О.С. Лебедкова\*, А.Н. Шендрик

Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83055  
(Украина) E-mail: sh@dongu.donetsk.ua

Изучена кинетика окисления водных экстрактов различных видов чая кислородом в водно-щелочной среде. Обнаружено, что при окислении экстрактов чая наблюдается хемилюминесценция, обусловленная окислительными превращениями фенольных соединений.

### *Введение*

Чай является одним из самых употребляемых напитков не только в Японии, Китае и других странах Азии, но и на Западе. Известно, что употребление чая снижает риск развития многих заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, онкологических. Химический состав чая связан с условиями его произрастания, способом обработки. Основными компонентами чайного растения являются эфирные масла, алкалоиды, белки и свободные аминокислоты, пигменты, минеральные вещества, дубильные вещества, в том числе фенольные соединения (бензойные кислоты, флавоноиды, танины) [1]. Соединения фенольного ряда являются эффективными ингибиторами цепных свободно-радикальных процессов, идущих в органической фазе. В водных, а особенно в водно-щелочных средах, фенолы сами могут участвовать в процессах одно- и двухэлектронного переноса с образованием активных форм кислорода: супероксиданион-радикала ( $O_2^-$ ), кислородцентрированных радикалов ( $\cdot OH$ ,  $HO_2$ ), которые определяют интенсивность процессов пероксидации липидов в живой клетке, цитотоксическое и мутагенное действие. В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных окислительно-восстановительным реакциям фенольных антиоксидантов [2–5], в том числе и содержащимся в чайных напитках. Однако пояснение кинетических закономерностей окислительных реакций с участием фенольных соединений в водной среде основано, как правило, на теории радикально-цепных процессов окисления органических веществ в жидкой фазе [6]. Очевидный недостаток такого подхода – слишком далекая экстраполяция, отсутствие гарантий того, что сами цепные процессы и механизмы их протекания в концентрированных растворах, в среде органических растворителей сохраняются в том же виде и при переходе к очень разбавленным водным растворам природных объектов. Кроме того, в водной среде необходимо учитывать состояние кислотно-основных равновесий, высокую вероятность реакций одноэлектронного переноса, практически повсеместное присутствие ионов металлов переменной валентности и др.

Поэтому в настоящей работе была исследована кинетика окисления воздушной смесью разбавленных водных экстрактов чая в водно-щелочной среде.

### *Экспериментальная часть*

Объектами исследования являлись водные настои следующих сортов чая (зеленые: «Лазурная россыпь» (Китай), «Челтон» (Китай); черные: «Акбар голд» (Цейлон), «Солнечная долина» (Китай), «Earl gray», «Ахмад» (Цейлон), «Darjeeling» (Великобритания); желтый «Туманы Хуанг Шаня» (Китай); красный «Формоза оолонг» (Тайвань); травяной «Матэ» (Парагвай)).

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Содержание экстрактивных веществ во многом определяет качество чайных напитков. Известно, что процесс извлечения зависит от многих факторов, таких как размер и сорт сырья, продолжительность экстракции, температура. В зависимости от сорта чая различается и время заваривания. Так, для зеленого чая характерно двойное более длительное заваривание и отбрасывание первого настоя, для черного чая – быстрое приготовление настоя. Приготовленные таким образом настои отличаются вкусовыми качествами и количеством экстрагированных веществ. В данной работе усреднили время приготовления чайных настоев. Для этого все использованные чаи измельчали, растирали в ступке до порошкообразного состояния, отбирали 0,5 г чая и добавляли 25 мл бидистиллированной воды, нагретой до 100 °С, смесь оставляли на 5 мин, после чего проводили фильтрацию настоев. Далее осуществляли кинетические исследования окисления водных настоев чая.

Все кинетические исследования проводили при 303 К и атмосферном давлении в интервале pH 9,2–10,8 в карбонатной буферной системе (эквимоллярная смесь 0,1 М растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub> («ч.д.а.»). Соли готовились на бидистиллированной воде. Кинетику реакции изучали хемилюминесцентным (ХЛ) методом [7]. В работе использовали хемилюминесцентную установку с цифровой обработкой сигнала посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) L-305 фирмы «LCARD» (Россия), пакет ПО «Power Graph». Для изучения ХЛ к 4,5 мл буферного раствора приливали 0,5 мл настоя.

### *Результаты и обсуждение*

Все многообразие сухих чаев делят на четыре основных типа: черный, зеленый, красный и желтый. Такое деление обусловлено различием в биохимических процессах обработки чайного листа: зеленые чаи не подвергаются ферментации, а черные чаи подвергаются полной ферментации [8]. Независимо от способа обработки в чаях всех типов содержится большое количество полифенольных соединений, которые в водных растворах могут претерпевать окислительные превращения, как это имеет место в случае с индивидуальными гидроксibenзолами [9].

При добавлении настоев чая в карбонатный буферный раствор наблюдается интенсивная хемилюминесценция, которая зависит от типа чая (рис. 1).

Наличие ХЛ-свечения при окислении настоев может быть связано с окислением фенольных соединений с образованием соответствующих хинонов. Между всеми видами настоев имеются различия в кинетике хемилюминесценции, которые, по-видимому, связаны с составом фенольных соединений чая, количеством и положением гидроксильных групп, входящих в состав гидроксibenзолов, видом растительного сырья, использованного для приготовления чайной смеси. Так как для исследования были выбраны все типы сухих чаев, то кинетические данные были разделены по типам чая. При этом желтые чаи были отнесены к зеленым, а красные – к черным. Такое отнесение чая было сделано из соображений биохимических превращений, произошедших при переработке чайного сырья. На рисунке 2 приведены зависимости ХЛ при окислении водных настоев зеленых и желтых сортов чая.

Как видно из рисунка, наблюдается интенсивная ХЛ при окислении зеленого и желтого чая. Причем интенсивность окисления желтого чая превышает аналогичный параметр для зеленого. Более высокая ХЛ для желтого чая может быть связана как с технологией ферментации этого сорта чая, при которой происходит гидроксibenзирование фенолов, так и с использованием самых молодых листьев и почек растения для приготовления чая.

В отличие от зеленого чая интенсивность ХЛ красных и черных чаев имеет более низкие значения (рис. 3). Такой вид ХЛ-кривых обусловлен более низким содержанием фенольных соединений после ферментации, в результате которой образуются соединения хиноидной структуры, которые окисляются значительно слабее гидроксibenзированных аналогов. Причем в красных видах чая, которые не подверглись полной ферментации, окислительные превращения протекают быстрее, чем в черных.

Исследована хемилюминесценция и при окислении одного из травяных сортов чая – матэ (рис. 1, кр. 2). Характер кривой ХЛ-свечения для травяного чая отличается от аналогичных кривых традиционных сортов чая. Такое различие, возможно, связано с составом фенольных компонентов растения.

При увеличении pH буферной смеси наблюдается возрастание интенсивности хемилюминесценции при окислении водных настоев как зеленых (рис. 4), так и черных (рис. 5) сортов чая.

Увеличение интенсивности ХЛ при возрастании pH среды можно объяснить увеличением количества ионизированных молекул полифенолов с возрастанием pH среды, которые окисляются в десятки раз более интенсивно по сравнению со своими неионизированными аналогами, как это имеет место при окислении индивидуальных фенолов [10].

Рис. 1. Зависимость интенсивности хемилюминесценции реакции окисления настоев чая (зеленого «Лазурная россыпь» (1), «Матэ» (2), черных «Солнечная долина» (3), черного «Акбар» (4), черного «Ахмад» (5))

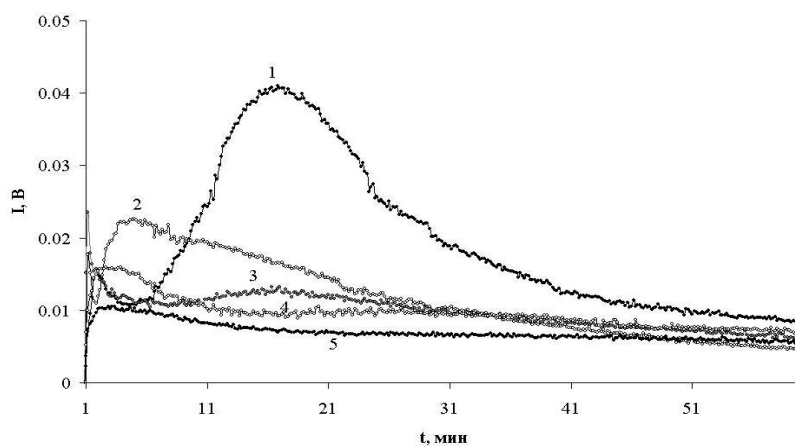


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемилюминесценции реакции окисления настоев чая (желтого «Туманы Хуанг Шаня» (1), зеленого «Лазурная россыпь» (2), травяного «Матэ» (3), зеленого «Шелтон» (4))

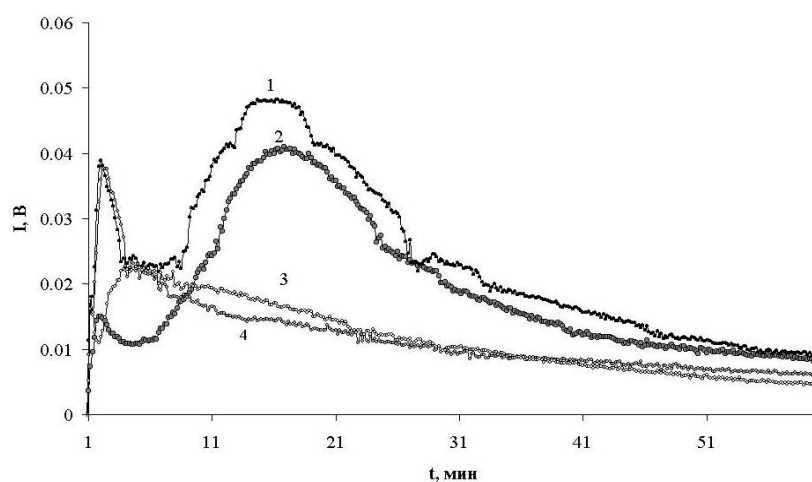


Рис. 3. Зависимость интенсивности хемилюминесценции реакции окисления настоев чая (черного «Дарджилинг» (1), черного «Акбар» (2), черного «Солнечная долина» (3), черного «Ахмад» (4), красного «Формоза Оолонг» (5))

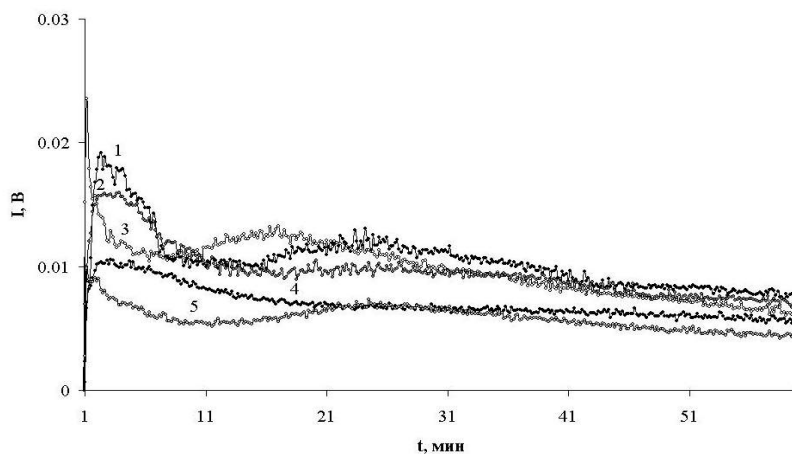
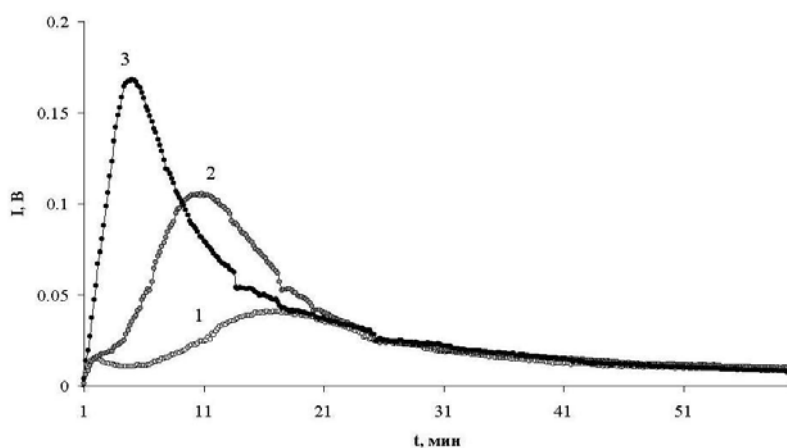


Рис. 4. ХЛ-свечение настоев зеленого чая «Лазурная россыпь» при рН 9,2 (1), рН 10,1 (2), рН 10,8 (3)



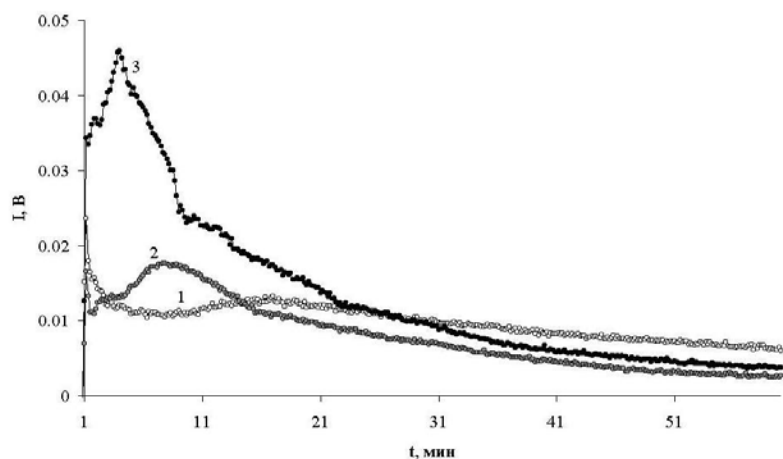


Рис. 5. ХЛ-свечение настоев черного чая «Солнечная долина» при pH 9,2 (1), pH 10,1 (2), pH 10,8 (3)

### Выводы

Таким образом, обнаружена хемилюминесценция при окислении водных настоев различных сортов чая в водно-щелочной среде. Установлено, что интенсивность ХЛ-свечения зависит от сорта чая, способов обработки, pH среды. Хемилюминесцентный метод может быть использован для оценки качества чая и определения содержания в его экстрактах полифенольных соединений.

### Список литературы

1. Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н., Яценко-Хмелевский А.А. Лекарственные растения. М., 1990. 544 с.
2. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М., 1988. 247 с.
3. Roginsky V., Alegria A.E. Oxidation of Tea Extracts and Tea Catechins by Molecular oxygen // J.Agric.Food Chem. 2005. V. 53. P. 4529–4535.
4. Takashi Miyake and Takayuki Shibamoto. Antioxidative Activities of Natural Compounds Found in Plants // J. Agric. Food. Chem. 1997. V. 45. P. 1819–1822.
5. Shu-Wen Huang and Edwin N. Frankel. Antioxidant Activity of Tea Catechins in Different lipid systems // J. Agric. Food. Chem. 1997. V. 45. P. 3033–3038.
6. Эммануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., 1965. 270 с.
7. Шляпинтох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.В. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1966. 300 с.
8. Похлебкин В.В. Чай. М., 2005. 208 с.
9. Roginsky V., Barsukova T., Kinetics of oxidation of hydroquinones by molecular oxygen. Effect of superoxide dismutase // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000. №2. P. 1575–1582.
10. Эммануэль Н.М., Зайков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях органических соединений. М., 1973. 279 с.

Поступило в редакцию 24 апреля 2006 г.