

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НЕФЕРМЕНТАТИВНОГО ОКРАШИВАНИЯ *D*-ЛАКТОЗЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

Черепанов И.С., канд. хим. наук

ФБГОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

Аннотация. Представлены результаты спектроскопического изучения антиоксидантной активности меланоидиновых фракций, полученных в системе *D*-лактоза – *n*-толуидин в водно-этанольной среде. Установлено, что водно-этанольные растворы меланоидинов, выделенных как из полной реакционной системы, так и из недиализуемых фракций, показывают высокую антиоксидантную активность, которая, вероятно, обусловлена наличием редуцирующих гетероциклических фрагментов в структуре «браун»-продуктов.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, меланоидины, ариламины, *D*-лактоза, неферментативное окрашивание.

Введение. Меланоидинообразование по праву является одним из важнейших процессов пищевой химии и технологии, меланоидины нашли применение в сельхозиндустрии (антиоксидантные кормовые добавки), в связи с чем биологические свойства продуктов «браун»-реакций, в частности их способность связывать свободные радикалы, интенсивно изучаются и к настоящему времени установлено, что полученные из различных природных объектов, а также синтетические меланоидины, обнаруживают существенную антиоксидантную активность (АОА), при этом данные литературных источников по изучаемой проблеме не свободны от противоречий. В частности, указывается повышенная АОА как низкомолекулярных фракций по сравнению с высокомолекулярными меланоидинами, так и обратное соотношение, кроме того, существуют различные точки зрения на природу антиоксидантного действия меланоидинов. При этом большинство исследований посвящено изучению свойств меланоидинов, полученных на основе алифатических аминов и аминокислот, и представляется интересным изучить антиоксидантное поведение «браун»-полимеров, содержащих фрагменты ароматических аминов и азотистых гетероциклов, поскольку общеизвестна способность последних ингибировать радикальные реакции. В настоящем исследовании представлены результаты изучения антиоксидантной активности меланоидиновых фракций, полученных в системе *D*-лактоза – *n*-толуидин в водно-этанольной среде.

Материалы и методы. Синтез меланоидинов проводился в среде 62% этанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в системе *D*-лактоза – *n*-толуидин эквимольного состава (0,005 моль) при нагревании (80°C) в течение 6 часов, часть полученного раствора использовали для выделения «браун»-продукта, другую часть предварительно подвергали диализу. Антиоксидантная активность определялась по методике [1] как результат ингибирования окисления линолевой кислоты в этанольном растворе в присутствии

$\text{FeCl}_2 + \text{NH}_4\text{SCN}$, значения оптической плотности регистрировались спектрофотометром СФ-2000 при длине волны 500 нм в кварцевых кюветах ($l = 2$ см). Предварительно снимались кривые для контрольных растворов, не содержащих меланоидины, АОА оценивалась по степени снижения оптической плотности.

Результаты и обсуждение. Представленные на рисунке данные по кинетике процессов торможения радикального окисления показывают наиболее высокую антиоксидантную активность меланоидинов полной реакционной системы (рисунок).

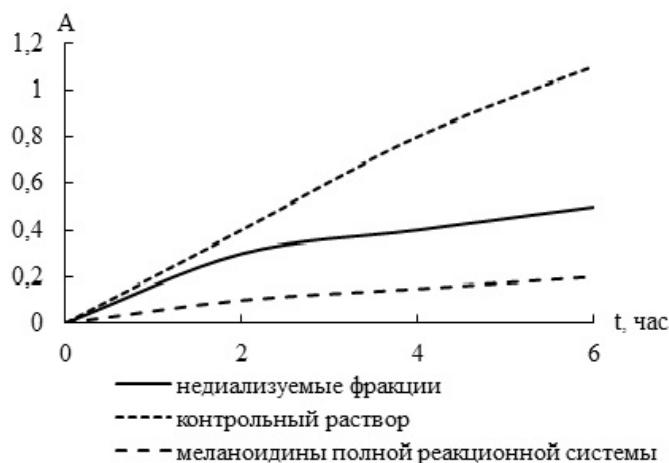
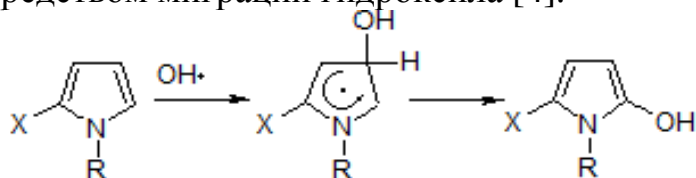


Рис. Изменение оптической плотности во времени при оценке АОА меланоидинов, полученных в системе *D*-лактоза – *n*-толуидин (62% EtOH)

АОА недиализуемых меланоидинов, являющихся более высокомолекулярными, равно как и «браун»-продуктов полных реакционных систем оказывается достаточно высокой, что может быть связано со структурно-химическим составом разделяемых диализом фракций различной молекулярной массы.

Ранее нами на основе анализа ИК-спектров и данных элементного анализа было показано [2], что формирующиеся в данных условиях «браун»-продукты имеют в своей структуре полигетероциклические цепи [2,3], поскольку связывание возможно свободных радикалов замещенными пирролами [4], при этом радикальная атака направлена на β -углеродный атом, а дальнейшие превращения протекают в направлении образования замещенных α -оксипирролов посредством миграции гидроксила [4]:



где $R \equiv n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$; X – продолжение полимерной цепи.

Можно также предположить, что наличие в структуре ароматического толуидинового фрагмента дополнительно стабилизирует промежуточные переходные состояния, что дополнительно ускоряет процессы поглощения свободных радикалов. В состав меланоидинов, кроме того, включаются фурановые циклы [2,3], при этом также возможно формирование олигофуранов как само-

стоятельных структур, представленных преимущественно в низкомолекулярных диализуемых фракциях. В обоих случаях фурановые гетероциклы содержат незначительное число акцепторных функций (по концам цепей), что повышает их способность связывать свободные радикалы [5]. Близкая химическая природа структурных фрагментов компонентов высоко- и низкомолекулярных фракций позволяет прийти к выводу о сопоставимых значениях их АОА.

Дальнейшее развитие настоящих исследований возможно в направлении синтеза меланоидиновых структур, содержащих активные ароматические фрагменты с высокими редуцирующими свойствами, что, кроме изучения процессов ингибирования окисления продуктов, позволит решить ряд проблем в области фармакологии, в частности связывание углеводами токсичных ароматических аминов.

Выводы. В результате кислотно-катализируемых аминокарбонильных взаимодействий *D*-лактозы с *n*-толуидином получены «браун»-полимеры, антиоксидантные свойства которых были изучены железотиоцианатным методом со спектрофотометрической регистрацией. Установлено, что водно-этанольные растворы меланоидинов, выделенных как из полной реакционной системы, так и из недиазируемых фракций, показывают существенную антиоксидантную активность, которая, вероятно, обусловлена наличием редуцирующих гетероциклических фрагментов в структуре «браун»-продуктов, при этом вклад в общую величину АОА вносят как полимеры недиазируемых фракций, так и олигомеры диализатов, что обусловлено близостью химической природы их структурных фрагментов.

Литература

1. Osawa T., Namiki M. A novel type of antioxidant isolated from leaf wax of *Eucalyptus* leaves // *Agric. Biol. Chem.* -1981. -Vol.45. -No.3. -P.735–739.
2. Cherepanov I.S., Abdullina G.M., Kornev V.I. Interaction of *D*-lactose with aromatic amines in aqueous-ethanolic media // *Butlerov Communication.* - 2016. -Vol.46. -No.4.- P.71-76.
3. Gerrard J.A. New aspects of an AGEing chemistry – recent development concerning Maillard reaction // *Aust. J. Chem.* -2002. -Vol.55.- No.2. -P.299-310.
4. Shiratsuchi H., Chang S., Wei A. et al. Biological activity of low-molecular weight compounds found in food and plants // *J. Food. Drug. Anal.* -2012. - Vol.20.- No.1. -P. 359-365.
5. Fuster M.D., Mitchell A. E., Ochi H. et al. Antioxidative activities of heterocyclic compounds formed in brewed coffee // *J. Agric. Food. Chem.* -2000. - Vol.48. -No.11. -P. 5600-5603.