SAT-ONLINE-P-2-BFT(R)-08

GRAPE SEED ANTIOXIDANTS

Inj. biotech. MSc Simona Ivanova
Department Biotechnology
University "Prof. Dr A. Zlatarov" - Burgas
E-mail: simona9006@abv.bg

Assoc. prof. Yavor Ivanov
Department Biotechnology
University "Prof. Dr A. Zlatarov" - Burgas
E-mail: qvor_burgas@abv.bg

Abstract: *Grapes and related grape derivatives contain various biologically active components useful for human health. A large group of these components are phenolic antioxidants, including anthocyanins, catechins, resveratrol, phenolic acids and procyanidins. Flavonoids make up the majority of phenolic compounds (65-76%) in grapes. Anthocyanins are a major part of flavonoids and are found in high percentages in red grapes. Most of the grape phenolic antioxidants are distributed in the skins and seeds of grapes. The phenolic compounds resveratrol, anthocyanin and catechin are concentrated in the skins, while the procyanidins are concentrated in the grape seeds. The oligomeric and polymeric procyanidins in grape seeds have a wide range of pharmacological and therapeutic properties and are one of the most powerful natural antioxidants. In recent years, these proanthocyanidin compounds have been extracted and purified from grape seeds and are offered as valuable dietary supplements.*

Key words*: antioxidants, red grapes, white grapes, grape seeds*

ВЪВЕДЕНИЕ

Полифенолните съединения са много ефективни за противодействие на оксидативния стрес и имат защитна и благоприятна роля за човешкия организъм (Bagchi et al., 2000; Arvanitoyannis et al., 2006). Тъй като екстрактът на гроздови семки съдържа голям процент полифеноли, той се счита за превъзходен естествен антиоксидант и се използва като ценна хранителна добавка. Мономерните фенолни съединения - [(+) - катехин, (-) -епикатехин и (-) - [епикатехин-3-О-галат], димерните, тримерните и тетрамерните процианидини са най-важните представители на полифенолите извлечени от гроздовите семки. Известно е, че най-големи количества процианидини се съдържат в семките от червено грозде. Именно за това научните изследвания за състава на полифенолни съединения са фокусирани върху червените сортове грозде, докато само няколко проучвания докладват за бели сортове грозде. (Gonzalez-Paramas, 2004; Kammerer et al., 2004). Полифенолите показват широк спектър от здравни свойства, благодарение на тяхната антиоксидантна активност. Оксидативният стрес е тясно свързан с патофизиологични процеси, като метаболитен синдром и невродегенеративни нарушения (Suresh et al., 2011). Антиоксидантите могат да взаимодействат и да намалят рисковите фактори за хронични дегенеративни заболявания. Антиоксидантната активност е свързана главно с химическата структура на фенолните съединения, които съдържат циклични ароматни молекули с една или повече хидроксилни групи, свързани към ароматните пръстени, благодарение на които се блокират свободните радикали в организма (Gris et al., 2011). Антиоксидантната активност на фенолните съединения на гроздовите семена е тясно свързана с тяхната ефективност върху различни видове рак, сърдечно–съдови и кожни заболявания.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Антиоксиданти в гроздовите зърна

Гроздето (Vitis vinifera) е едно от най-разпространените плодови култури в света. То се консумира както като пресни плодове (трапезно грозде), така и като преработени плодове (вино, гроздов сок, меласа и стафиди). Съществуват повече от сто вида грозде. Полезните ефекти на гроздето и съответните производни на гроздето се дължат на различните биоактивни компоненти в гроздето (Nadtochiy et al., 2011, Vislocky et al., 2010, Prasain et al.,

2010). Една голяма група от тези компоненти са фенолни антиоксиданти: антоцианини, катехини, ресвератрол, фенолни киселини и процианидини (Frayne et al., 1986). Установено е, че 100 грама прясно грозде съдържа 63–182 mg фенолни съединения (Hogan et al., 2009). Флавоноидите съставляват по-голямата част от фенолните съединения (65–76%) в грозде. В червеното грозде антоцианините са основна група на флавоноидите (Hogan et al., 2009). Повечето от гроздовиие фенолни антиоксидантите се разпределят в люспите или семките на гроздето (Careri et al., 2003). Така например, ресвератрола, антохианините и катехините са концентрирани в люспите, докато процианидините са концентрирани в гроздовите семки (Kammerer et al., 2004).

Червеното грозде съдържа по-голямо количество фенолни антиоксиданти в сравнение с бялото грозде. Тяхното съдържание се охарактеризира чрез общо фенолно съдържание , mg еквиваленти галова киселина (GAE) в 100 g проба. Така например, (Franco-Bañuelos et al. 2017) описват, че червеното грозде от сорт Rubired има най-високо общо фенолно съдържание (607,6 mg GAE 100 g-1), последвано от Merlot (537,1 mg GAE 100 g-1), Petite Syrah (488,8 mg) GAE 100 g-1) и Каберне Совиньон (321.9 mg GAE 100 g-1). От белите сортове грозде, гроздето от сорт Furmint има най-високо общо фенолно съдържание (218 mg GAE 100 g-1), последвано от Palomino (148,5 mg GAE 100 g-1), Semillon (142) mg GAE 100 g-1) и Sauvignon Vert (112,7 mg GAE 100 g-1) (Таблица 1). Освен това, около 30 пъти е по-висок антиоксидантния капацитет при червените сортове грозде в сравнение с белите сортове грозде (Таблица 1).

Таблица 1. Общо фенолно съдържание и антиоксидантен капацитет на червено и бяло грозде

Червено грозде			Бяло грозде		
Сортове	Общо фенолно съдържание (mg GAE $100g^{-1}$)	Антиоксидантен капацитет, ABTS µmol of TEAC $100g^{-1}$	Сортове	Общо фенолно съдържание (mg GAE $100g^{-1}$)	Антиоксидантен капацитет, ABTS µmol of TEAC $100g^{-1}$
P. Syrah	480,0	152,851	Semillon	142	4,309
Merlot	537,1	121,932	Polomino	148,5	4,377
Rubired	607,6	148,956	Sauviginon V.	112,7	4,373
CabernetS.	321.9	124.406	Furmint	218,0	4,310

Поради различия между сортовете, различните видове грозде показват различно съдържание на фенол (Rebello et al., 2013). Климатичните условия са особено важни за отглеждането на лозя, като горещините, сушата и интензитетът на светлината са само някои фактори на околната среда, които оказват влияние върху фенолния метаболизъм, развитието на гроздето и химичния състав (Teixeira et al., 2013). Според (Mazza et al. 1999), сортовите фактори определят концентрацията, разпределението и натрупването на полифеноли в гроздето. Освен това общото съдържание на полифеноли в белите сортове грозде е по-ниско, отколкото в червеното грозде, тъй като белите сортове не синтезират антоцианини и полифеноли.

В допълнение, гроздето съдържа голям брой насърчаващи здравето полифеноли: флавоноиди и флаваноли, флавоноли и антоцианини, които се съдържат най-вече в червените сортове грозде. По конкретно, люспите и листата на гроздето съдържат антоцианини и флавоноли, докато пулпа и семките съдържат предимно проантоцианидини и нефлавоноидни съединения.

Антиоксиданти в гроздови семки

Гроздовите семки са страничен продукт от лозаро-винарската индустрия. Те представляват 38–52% от гроздовото кюспе и около 5% от теглото на гроздето. Общият брой екстрахирани феноли в гроздовите зърна е само около 10%, 60-70% в семките и 28-35% в

люспите. За разлика от гроздовите зърна, люспите и гроздовите семки съдържат основна уникална група фенолни съединения - процианидини, които са производни на флаван-3-ол и са безцветни в чисто състояние. В таблица 2 са представени основните фенолни съединения в гроздовите семки от сорта Kalecik Karasi (Maier et al., 2009)

Таблица 2. Основни фенолни съединения в гроздови семки

Фенолни съединения	**mg/100 g суха маса**
катехин	2580
епикатехин	1688
епикатехин галат	1150
епигалокатехин галат	255
проантоцианидин B1	499
проантоцианидин B2	298

Важни параметри за определяне на качеството на антиоксидантите са общото съдържание на полифеноли и антиоксидантен капацитет. Стойностите на тези параметри са най-високи в екстрактите от гроздови семки, в сравнение с тези получени от гроздовите плодове и от люспите. На таблица 3 са представени стойностите на тези показатели за определени сортове грозде (Tita et al., 2021). Най-високо общо съдържание на полифеноли е регистрирано в случая на семките от червеното грозде, сорта Novac, като средната стойност от трите изследвани проби е 394,57 mg GAE/g сух екстракт. Високо съдържание на полифеноли е определено и при семките от червено грозде, сорт Syrah. Средната стойност на общото фенолно число от трите изследвани проби е 384,36 mg GAE/g сух екстракт. По-ниски стойности на общите полифеноли и съответно по-нисък антиоксидантен капацитет имат семките от червено грозде на сортовете Cadar (344,42 mgGAE/g сух екстракт) и Sauvignon (340,49 mgGAE/g сух екстракт). От таблица 3 се вижда, че семките в червеното грозде притежават около 3 пъти по-високи стойности на общото съдържание на полифеноли в сравнение със семките от сортовете бяло грозде.

Таблица 3. Общо фенолно съдържание и антиоксидантен капацитет в семки на червено и бяло грозде

Червено грозде			**Бяло грозде**		
Сортове	Общо фенолно съдържание (mg GAE $100g^{-1}$)	Антиоксидантен капацитет, ABTS µmol of TEAC 100g-1	Сортове	Общо фенолно съдържание (mg GAE $100g^{-1}$)	Антиоксидантен капацитет, ABTS µmol of TEAC 100g-1
Novac	394,57	284,35	Albarino	98,5	23,4
Syrah	384,36	237,52	Godello	110	28
Cadar	344,4	227,45	Loureiro	112	29,8
Sauvignon	340,4	220,58	Torrontes	99,1	24,7

Посочени са и стойностите на антиоксидантния капацитет на гроздови семки от червено и бяло грозде (Garcia-Jares et al., 2015**)**. Най -висок антиоксидантен капацитет е регистриран при семките от червеното грозде, сорт Novac. Средната стойност на трите изследвани проби е 284,35 mg AAE/g сух екстракт. Семките от червеното грозде на сортовете Syrah, Cadar и Sauvignon показват доста висок антиоксидантен капацитет, стойностите са между 220,58 и 237,52 mg AAE/g сух екстракт.

От таблица 3 се вижда, че семките от червеното грозде притежават около 10 пъти по-високи стойности на антиоксидантен капацитет в сравнение със семките от сортовете бели вина.

Олигомерните и полимерните процианидини в гроздови семки притежават широк спектър на фармакологични, лечебни и терапевтични свойства и са едни от най -мощните природни антиоксиданти. Счита се, че те допринасят за стабилността на цвета и органолептични свойства на виното. Тези ценни антиоксиданти могат да бъдат екстрахирани от гроздовите семки, които са отпадъчен продукт при винопроизводството. Въз основа на структурните характеристики, проантоцианидините принадлежат към кондензираните танини. Те се състоят предимно от (+) катехинови и (-) епикатехинови единици. Екстрактите от гроздови семки или неговите проантоцианидини имат най-голям потенциал за приложение в медицината и по този въпрос има голям брой проучвания.

Приложение на антиоксидантите от гроздови семки за медицински цели

Антиоксидантната активност на фенолните съединения в гроздовите семки са тясно свързани с активност срещу различни видове рак, сърдечно–съдови и кожни заболявания. Гроздовите семки имат антиоксидантен, антиалергичен, антихистаминен, противовъзпалителен ефект, повишават имунитета и помагат на организма да се бори срещу алергени и канцерогени. Проучванията върху животни и клетъчни модели доказват тези действия на полифенолите, съдържащи се в гроздовите семки. Установено е, че те действат като антиканцерогени (Bhise et al., 2014) чрез блокиране на свободните радикали в организма, регулират сигналната трансдукция на пътищата на клетъчен растеж и пролиферация, потискат онкогенните и туморни образувания, управляват ензимната активност, свързана с детоксикация, окисляване и редукция, стимулират имунната система и ДНК възстановяването и регулирането на хормонния метаболизъм (Liu, 2004). Много е важна ролята на полифенолите върху апоптозата и програмираната клетка смърт. Апоптозата минимизира изтичането на потенциално токсичните клетъчни компоненти от умиращи клетки. Апоптозата е ключов път, защото повреден или блокиран път води до неконтролирано клетъчно делене, което в крайна сметка води до образуване на тумор и размножаване на туморни клетки. Оксидативният стрес, ракът, вирусните инфекции и други дегенеративни заболявания, всички са свързани с неправилно регулиране на апоптозата (Liu, 2004).

Доказано е, че антиоксидантите от гроздови семки намаляват съдържанието на липопротеините с ниска плътност, окислението на холестерола и агрегирането на тромбоцитите. Тези съединения притежават редица допълнителни кардиопротективни и вазозащитни свойства, включително антиатеросклеротични, антиаритмични и вазорелаксиращи действия. Много епидемиологични данни показват, че консумацията на проантоцианидини от гроздови семена води до намаляване на рисковите фактори за сърдечно-съдови заболявания. Няколко са механизмите, за които се смята, че играят ключова роля в развитието на атеросклероза - окисляването на липопротеини с ниска плътност и агрегацията на тромбоцити. Екстрактите от гроздови семки са ефективни инхибитори на тромбоцитите и водят до намаляване на развитието на атеросклероза. Поради посочените полезни ефекти на функционалните компоненти на гроздовите семки, те могат да се използват като хранителни добавки. През последните години проантоцианидинови съединения са извлечени и пречистени от гроздови семки и са станали обичайни хранителни добавки, наложили се на пазара. Тяхното приложение непрекъснато нараства, тъй като те предотвратяват редица заболявания.

ИЗВОДИ

В заключение, по отношение на превенцията на рака и терапия, екстракти от гроздови семки или неговите проантоцианидини имат най-много проучвания. Някои проучвания показват много обещаващ потенциал на екстракта от гроздови семки като противораково средство. Повечето налични доклади обаче се фокусират върху in vitro дейностите и механизмите на тяхно действие. Тъй като абсорбцията на тези фенолни съединения е ограничена, дозовите реакции на екстракти от гроздови семки или неговите проантоцианидини трябва се определя както при животни, така и при хора. Екстрактите от

гроздови люспи и семки за превенция на рака имат голям потенциал и всички изследвания в тази вълнуваща област е оправдано.

REFERENCES

Arvanitoyannis, I.S., Ladas, D., Mavromatis, A. (2006) Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 475–487.

Bagchi, D., Bagchi, M., Stohs, S.J., Das, D.K., Ray, S.D., Kuszynski, C.A., Joshi, S.S., Pruess, H.G. (2000) Free radicals and grape seed roanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, 148, 187–197.

Bhise, S., Kaur, A., Gandhi, N., Gupta, R. (2014) Antioxidant Property and Health Benefits of Grape Byproducts. *Journal of Postharvest Technology*, 02 (01): 1-11, ww.jpht.info.

Garcia-Jares, C., Vazquez, A., Lamas, J., Pajaro, M., Alvarez-Casas, M., Lores, M. (2015) Antioxidant White Grape Seed Phenolics: Pressurized Liquid Extracts from Different Varieties, *Antioxidants*, *4*, 737-749; doi:10.3390/antiox4040737

Careri, M., Corradini, C., Elviri, L., Nicoletti, I., Zagnoni, I. (2003) Direct HPLC analysis of quercetin and trans-resveratrol in red wine, grape, and winemaking byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 18, 5226–5231, 2003.

Gonzalez-Paramas, A.M., Esteban-Ruano, S., Santos-Buelga, C., de Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, J.C. (2004) Flavanol content and antioxidant activity in winery byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*, 234–238.

Gris, E. F., Mattivi, F., Ferreira, E. A., Vrhovsek, U., Pedrosa, R. C, Bordignon-Luiz, M. T. (2011) Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian Vitis vinifera red wines. *Food Chem.* 126: 213–220.

Hogan, S., Zhang, L., Li, J., Zoecklein, B., Zhou, K. (2009) Antioxidant properties and bioactive components of Norton (*Vitis aestivalis*) and Cabernet Franc (*Vitis vinifera*) wine grapes. *LWT—Food Science and Technology*, 42, 7, 1269–1274.

Franco-Bañuelos, A., Galicia-Hernández, M.E., Contreras-Martínez, C.S., Carranza-Téllez, J., Concha, J. (2017) Total phenolic content and antioxidant capacity of wine grapes grown in Zacatecas, Mexico, *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3, 477-482.

Frayne, R. F. (1986) Direct analysis of themajor organic components in grape must and wine using high performance liquid chromatography. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 281–287.

Kammerer, D., Claus, A., Carle, R., Schieber, A. (2004) Polyphenol Screening of Pomace from Red and White Grape Varieties (Vitis vinifera L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*, 4360–4367.

Liu, R., Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: Mechanism of action (2004) *Journal of Nutrition*, 134, 3479S-3485S.

Maier, T., Schieber, A., Kammerer, D.R., Carle, R. (2009) Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 112 (3), 551-559

Mazza, G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., Ewert, B. (1999) Anthocyanins, phenolics, and colour of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4009–4017.

Nadtochiy, S. M., Redman, E. K. (2011) Mediterranean diet and cardioprotection: the role of nitrite, polyunsaturated fatty acids, and polyphenols. *Nutrition*, 27, 7-8, 733–744.

Vislocky, L. M., Fernandez, M. L. (2010) Biomedical effects of grape products. *Nutrition Reviews*, 68, 11, 656–670.

Prasain, J. K, Carlson, S. H., Wyss, J. M. (2010) Flavonoids and age-related disease: risk, benefits and critical windows. *Maturitas*, 66, 2, 163–171.

Rebello, L.P.G., Lago-Vanzela, E. S., T. Barcia, M.A., Ramos, M., Stringheta, P. C., DaSilva, R., Castillo-Muñoz, N., Gómez-Alonso, S., Hermosín-Gutiérrez, I. (2013) Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubea × IAC 1398-21) using HPLC–DAD–ESI–MS/MS. *Food Res. Int.*, 54, 354–366.

Teixeira, A., Eiras-Dias, J., Castellarin, S. D., Gerós, H. (2013) Berry Phenolics of Grapevine under Challenging Environments. *Int. J. Mol. Sci*., 14(9), 18711–18739.

Tita, O., Lengyel, E., Stegarus, D., Savescu, P., Ciubara, A.,Constantinescu, M., Tita, M., Rata, D., Ciubara, A. (2021) Identification and Quantification of Valuable Compounds in Red Grape Seeds, *Appl. Sci.*, 11, 5124. https://doi.org/10.3390/app11115124

Zhou, K., Raffoul, J. (2012) Potential Anticancer Properties of Grape Antioxidants. *Journal of Oncology*, ID 803294, 8-14. doi:10.1155/2012/803294