
РОЗЧИННІ ФОРМИ КВЕРЦЕТИНУ У ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ЗБЕРІГАННЯ РИБНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Фалько О. В., Клочков В. К., Чижевський В. В.
DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-695-9-8>

ВСТУП

Невід’ємною частиною продовольчої безпеки будь якої країни є збереження харчової продукції. Виходячи з реалій сьогодення та війни в Україні, наші дослідження були спрямовані на можливість використання флавоноїдів для зберігання їжі, а саме рибної продукції. В умовах війни питання продовольчої безпеки та права людей на адекватне харчування стикаються з величезними ризиками. Тому пошук засобів гарантованого та біобезпечного довгострокового зберігання продуктів харчування, набувають першочергового значення.

Риба має високу поживну цінність, за рахунок вмісту легкозасвоюваних білків, повного набору незамінних амінокислот, вмісту ненасичених жирів та наявності значної кількості мікроелементів.

Проте рибна продукція через високий вміст води, ненасичених жирів та амінокислот схильна до більш швидкого псування, у порівнянні з продукцією тваринного походження^{1, 2}. Короткі строки збереження змушують промисловців використовувати для подовження терміну придатності риби синтетичні консерванти, навіть застосовувати лід із додаванням антибіотиків, найчастіше групи тетрацикліну³. Але при застосуванні деяких синтетичних антиоксидантних речовин, таких як трет-бутилгідрокінон (E319), пропілгаллат (E310), бутилгідроксіанізол (E320), дибутилгідрокситолуол (E321) і сорбат калію (E202) існують певні біологічні ризики (Soladoye et al, 2015). Означені сполуки спричиняють загрозу виникнення онкологічних захворювань, тератогенезу тощо. Тому для створення безпечних і в водночас ефективних засобів зберігання

¹ Dasong Liu, Li Liang, Wenshui Xia, Joe M, 2013

² Luan, Fu, Yuan, Ishimura, et al. 2017

³ Mykola Kukhryn, Zoya Malimon, Volodymyr Salata, Igor Rogalsky, et al., 2022

продуктів харчування перспективним є використання природних фітохімічних речовин.

Флавоноїди міцно утримують провідні позиції серед природних рослинних речовин, які використовуються в медицині, фармацевтиці та харчових технологіях. Загально відомим є широкий спектр їх біологічної активності від антиоксидантних властивостей до спроможності моделювати активність ферментів^{4, 5}.

У зв'язку з обмеженнями використання синтетичних консервантів, флавоноїди рослинного походження розглядаються як перспективна альтернатива для зберігання харчових продуктів. Флавоноїди (кверцетин, катехіни, нарингенін, рутин тощо) демонструють виражену антиоксидантну активність, знижуючи утворення пероксидів ліпідів та вторинних продуктів окиснення у рибі. Природні антиоксиданти, в тому числі флавоноїди, широко досліджуються при низькотемпературному зберіганні продукції аквакультури, зокрема промислової риби⁶. Проте кверцетин, як деякі інші флавоноїди, має низьку розчинність у воді, тому для підвищення їх біодоступності застосовуються методи мікрокапсуляції, наносистеми доставки, мікроемульсії, ферментативне метилювання флавоноїдів, зокрема глікозиди кверцетину мають значно більшу біодоступність у порівнянні з його нативною формою^{7, 8}.

Пошуки можливості підвищити розчинність кверцетину привернули нашу увагу до циклодекстрину, а саме β -циклодекстрину, який являє собою циклічний олігосахарид, що складається з 7 субодиниць глюкози та широко застосовується у фармакології, харчовій, хімічній промисловості у якості комплексоутворювача. β -циклодекстрин у фармакології виконує адресну доставку ліків та збільшує їх біодоступність. Суттєво, що означена речовина зареєстрована в якості харчової добавки E459.

Виробництво циклодекстринів перевищує 10 000 метричних тонн (information from «Roquette», France), з яких 20% використовується у харчовій промисловості; класична роль означених сполук – це «носії» для стабілізації біоактивних сполук⁹.

Отже метою нашої роботи було вивчення захисних властивостей супрамолекулярного комплексу включення, кверцетину з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином у порівнянні з нативним кверцетином для тривалого

⁴ A. N. Panche, A. D. Diwan and S. R. Chandra, 2016

⁵ Yanping Wu, Ling Jiang, Wenyi Ran et al., 2024

⁶ Zhiliang Huang, Qi Wang, Jun Cao, et al., 2024

⁷ Surangi H Thilakarathna, H P Vasantha Rupasinghe, 2013

⁸ Lei Chen, Hui Cao, Qun Huang et al., 2022

⁹ Adrián Matencio, Silvia Navarro-Orcajada et al., 2020

збереження рибної продукції в умовах позитивних низьких температур (4 ± 1 °C) без заморожування.

1. Засоби та методи реалізації мети

У роботі використовували кверцетин (виробник – публічне акціонерне товариство «Науково-виробничий центр «Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод») та 2-гідроксипропіл β -циклодекстрин – CAS NO: 128446-35-5 (Китай)

Супрамолекулярний водорозчинний комплекс кверцетину з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином (клатрат кверцетину) було вироблено у Науково-технологічному комплексі «Інститут монокристалів» Національної академії наук України.

Задля оцінки та порівняння складу розчинів кверцетину та його клатратної форми вимірювали спектри поглинання досліджуваних розчинів з використанням спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина). Вимірювання проводили в кюветках з оптичного кварцу товщиною 0,2–5,0 см, таким чином, щоб значення оптичної густини, що вимірюється, не виходило за межі області від 0,1 до 1,3 одиниць. Температура всередині кюветного відділення спектрофотометра становила $25\pm 0,25$ °C. Вимірювання спектрів поглинання проводилися проти розчинів, що не містять досліджуваних компонентів.

Оцінку середнього гідродинамічного діаметра частинок проводили за динамічним світлорозсіюванням (ДСР) методом фотон-кореляційної спектроскопії (PCS) на аналізаторі ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corp., США) при куті розсіювання 90° . Як джерело світла використовували гелій-неоновий лазер (довжина хвилі випромінювання 659 нм). Вимірювання проводили у спеціальних полістирольних кюветках (BI-SCP). Перед початком вимірювань досліджувані розчини термостатували за температури 25 °C. Вимірювання проводили у гідрозоях заданої концентрації, що забезпечує надійне одержання достовірних результатів.

В експерименті використовували м'язову тканину (філе) коропа (*Cyprinus carpio*), вирощеного у природних водоймищах Харківської області, із свіжовиловленої риби вагою 1,5–2 кг вилучали філе розміром 2x3x3 см. Дослідження стану м'язової тканини коропів дзеркальних починалось через декілька годин після вилову й транспортування.

Підготовлені фрагменти тканини занурювали в водні розчини нативного кверцетину окремо у концентраціях 0,4 та 2 г/л (група порівняння) і у розини супрамолекулярного комплексу кверцетину з 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрином (клатрат кверцетину) за тих же концентрацій кверцетину в ньому, (експериментальна група) та витримували 20 хвилин.

Час витримки обрано експериментальним шляхом. Витримка тканини більш ніж 20 хвилин приводила до розшарування і набухання тканини (Рис. 1).



Рис. 1. Дослідні зразки м'язової тканини коропа (*Surginus carpio*) у розчині кверцетину (1) та клатрату кверцетину (2)(підготовка риби до зберігання)

Зразки зберігали упакованими у поліетиленових пакетах за температури 4 ± 1 °С в побутовому холодильнику протягом 9 діб. Окремо за тих же часових і температурних умов зберігалися аналогічні зразки м'язової тканини коропа без обробки хімічними речовинами (контрольна група). Що три доби зберігання проводили оцінку стану збереженості за філе за органолептичними показникам та вмістом сечової кислоти.

Вимірювання сечової кислоти здійснюють за методом¹⁰.

Отримані таким чином значення вмісту сечової кислоти зразків представлено в табл. 1. у вигляді $AAA\pm\Delta AAA$, де AAA – середнє значення вмісту сечової кислоти зразка та ΔAAA – довірчий інтервал вмісту сечової кислоти. Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програми Microsoft Excel.

Виконувалась органолептична оцінка свіжості риби, яка ґрунтувалася на аналізі її зовнішнього вигляду, кольору, консистенції, запаху (ДСТУ 4823.2:2007(загальні вимоги).

2. Результати та аналіз

2.1. Метод синтезу та фізико-хімічні властивості супромолекулярного комплексу кверцетину з 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрином

Супромолекулярний комплекс кверцетину з 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрином (клатрат кверцетину) отримували шляхом змішування

¹⁰ Ушакова, Г.О., 2015

спиртових розчинів кверцитину 5,4 вага % та 2-гідроксипропіл β -циклодекстрину 94,6 вага %. Вистоювання розчину 24 години та випарювання насухо на роторному випарнику. В результаті було отримано порошок, що містить 5,4% кверцитину. Порошок добре розчинний у воді (Рис. 2).

Циклодекстрини являють собою конічний циліндр амфифільного характеру з гідрофільною зовнішньою частиною (утвореною гідроксильними групами) та переважно ліпофільною порожниною, яка може містити воду. Хоча як неорганічні, так і органічні солі та нейтральні молекули можуть утворювати комплекси з циклодекстринами, вони частіше використовуються для комплексоутворення погано розчинних лікарських препаратів або біоактивних сполук, створюючи так звані «комплекси включення». Завдяки такій структурі «комплекси включення», захоплюють всередину молекули інших речовин, що робить його незамінним компонентом у промисловості¹¹.

Задля оцінки та порівняння складу досліджуваних розчинів вимірювали спектри поглинання розчинів кверцитину та створеного супромолеулярного комплексу. Як бачимо спектри поглинання кверцитину та його клатратної форми співпадають (Рис. 3).

Комплекс кверцитину з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином, отриманий у вигляді порошку добре розчинного у воді, містить 5,4% кверцитину. На нашу думку, у порівнянні зі слабо розчинним у воді кверцитином його супромолекулярний комплекс повинен мати більш високу біодоступність, що дозволить використовувати кверцитин з нижчими концентраціями для досягнення еквівалентного чи навіть більшого біологічного ефекту. Задля підтвердження цього припущення нами було виконано серію біологічних експериментів.

Кверцитин практично не розчиняється у холодній воді. Для підвищення розчинності використовують нагрівання розчинів до 45–50 °С або як розчинники використовують водно-спиртові розчини¹². Розчинність кверцитину у вигляді комплексів включення

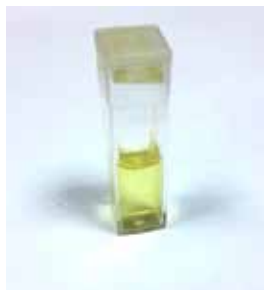


Рис 2. Водний розчин клатрату кверцитину з 2-гідроксипропіл – циклодекстрином, що містить 0,2% (2г/л) кверцитину

¹¹ G. Astray, C. Gonzalez-Barreiro et al., 2009

¹² Michael H. Abraham, William E. Acree Jr., 2014

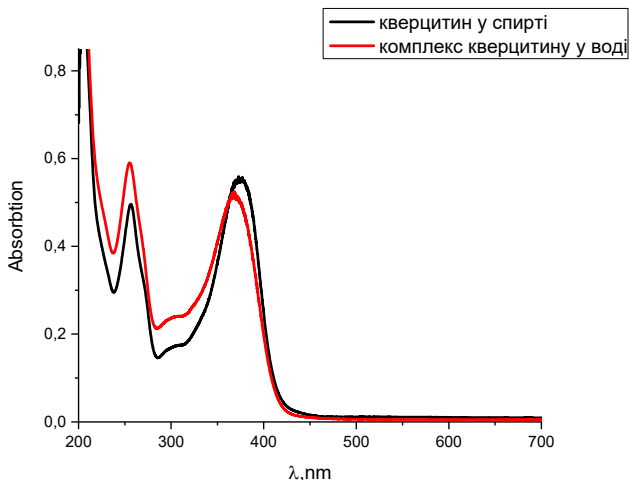


Рис 3. Спектри кверцетину в спирті та комплексу кверцетину з 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрином з 0,2% (2 г/л) розчинів, розбавлені у 25 разів

з гідроксипропіл- β -циклодекстрином зростає більш ніж у 50 разів (Комплекси включення кверцетину з β -циклодекстринами: ультрафіолетова та інфрачервона спектроскопія, квантово-хімічне моделювання. Згідно з нашими дослідженнями, розчинність кверцетину має кластерний характер, причому розміри агрегатів залежать від концентрації комплексу у воді. Так, вимірювання гідродинамічного діаметра протягом години після розведення розчинів з концентрацією кверцетину 10, 100, 200 г/л до концентрації 1,0 г/л гідродинамічний діаметр частинок становить 180, 480, 1500 нм відповідно. Однак через 24 години агрегати руйнуються, і чим менша концентрація комплексу в розчині, тим менші розміри агрегатів у вигляді комплексів включення кверцетину з гідроксипропіл- β -циклодекстрином. Таким чином, при приготуванні розбавлених розчинів з порошків або розчинів з високою концентрацією необхідно враховувати агрегатний стан частинок і часовий фактор, що впливає на розміри частинок комплексу.

2.2. Дослідження дії кверцетину та його клатратної форми на збереженість філе корона (*Suprinus carpio*) під час гіпотермічного зберігання (4 ± 1 °C) за органолептичними показниками та вмістом сечової кислоти

В Україні питання збереження якості риби та рибної продукції традиційно розглядається у контексті холодового зберігання,

заморожування та використання антиоксидантних добавок у складі маринадів або глазурувальних середовищ.

Важливо, що згідно з ДСТУ 814-96 «Риба охолоджена. Технічні умови» можливий термін зберігання ставкової риби, упакованої без льоду, за температури **+4...+6 °C становить не більше 2 діб.**

Дослідження українських наукових колективів (Інститут рибного господарства НААН України, Одеська національна академія харчових технологій, НУБіП України) показали, що основними факторами погіршення якості охолодженої прісноводної риби є інтенсивне перекисне окиснення ліпідів, деградація білків та розвиток психротрофної мікрофлори, насамперед *Pseudomonas* spp. та *Shewanella* spp.¹³

Харчова промисловість постійно впроваджує інновації для покращення привабливості продукції, терміну придатності та споживчого досвіду. Особлива увага приділяється інгредієнтам, здатним підсилювати смак, маскувати небажані присмаки або захищати делікатні сполуки. У цьому контексті 2-гідроксипропіл-бета-циклодекстрин (HP- β -CD) виділяється як універсальна та ефективна харчова добавка, що надає значні переваги виробникам та розробникам продуктів у питаннях збереження харчової якості продуктів¹⁴.

Наші дослідження властивостей безпечних природних речовин для використання при збереженні рибної продукції тривають вже досить довгий час. З великого різноманіття флавоноїдів для дослідження нами було обрано кверцетин, чому саме він?

Кверцетин є представником вітамінів групи P, біологічні та хімічні властивості цієї речовини достатньо вивчені. Завдяки своїм антиоксидантним властивостям кверцетин є поширеним інгредієнтом у багатьох нутрицевтичних та космецевтичних продуктах. Кверцетин, як і багато інших флавоноїдів має антимікробні властивості проти широкого спектра харчових патогенних мікроорганізмів¹⁵. Нарешті кверцетин здатний підтримувати конформацію білка та уповільнювати денатурацію й деградацію білка, захищаючи структуру рибного філе при частковому заморожуванні¹⁶. За результатами власних досліджень ми впевнились, що кверцетин та його супрамолекулярний комплекс з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином чинить бактеріостатичний вплив на мікрофлору та уповільнює аутолітичні процеси у рибному філе. На перших етапах вивчення нами використовувались великий розбіг за концентраціями

¹³ Богатко Н., Полтавченко Т.В., Будник З.М., та ін., 2022

¹⁴ Antia Gonzalez Pereira, Maria Carpena, Paula Garcia Oliveira et al., 2021

¹⁵ Safa Hussein Baqer, Sarmad Ghazi Al-Shawi, Zena Kadhim Al-Younis, 2024

¹⁶ Peiyu Wei, Kexue Zhu, Jun Cao, 2021

кверцетину та його клатратних форм, за різних температурних режимів зберігання. Нами велись пошуки адекватних методів оцінки збереженості рибного філе при використанні кверцетину та його похідних за умов позитивних низьких температур¹⁷.

Грунтуючись на результатах попереднього етапу досліджень ми зупинились на необхідності детального вивчення захисних властивостей кверцетину та комплексу кверцетину з 2-гідроксипропіл β-циклодекстрином (кверцетин у концентраціях 0,4 і 2 г/л) при зберіганні рибного філе за температури 4±1 °С. За нашим досвідом найбільш адекватними та інформативними для оцінки збереженості харчової якості риби у нашому випадку були показники вмісту сечової кислоти та органолептичний аналіз.

Як було зазначено вище, у наших попередніх дослідженнях було з'ясовано, що кверцетин та його супрамолекулярний комплекс з 2-гідроксипропіл β-циклодекстрином спроможні подовжити термін харчової придатності філе коропа (*Cyprinus carpio*) при гіпотермічному зберіганні. Але показники вмісту аміно-аміачного азоту, які ми досліджували в якості критеріїв ступеню збереженості рибної продукції, для зразків рибного філе під захистом кверцетину, не виходили за межі припустимих стандартів протягом усього терміну зберігання. Тому для оцінки збереженості рибного філе від руйнації внаслідок аутолітичних процесів нами було обрано вміст сечової кислоти у складі м'язової тканини риби. Були відсутні відомості про ступінь проникнення кверцетину у м'язову тканину риби та фізико-хімічні особливості дії його супрамолекулярного комплексу. Все це змусило нас продовжити дослідження здатності водних розчинів кверцетину захищати біологічні тканини від ушкоджуючої дії факторів руйнування при тривалому гіпотермічному зберіганні.

Вочевидь, що впродовж зберігання відбуваються зміни фізико-хімічні процесів у біологічній тканині, інтенсивність яких залежить від умов навколишнього середовища основним чином температурних і які впливають на харчову якість риби. Як уже зазначалось, харчову якість риби оцінювали за вмістом сечової кислоти, яка є маркером інтенсивності аутолітичних процесів та не має перевищувати рівень 1,26 мг% тканини¹⁸ та органолептичними показниками (колір, запах, консистенція риби), а саме риба повинна мати рожевий або блідо-рожевий колір, свіжий запах та бути щільною та пружною за консистенцією. У таблиці 1 наведено вміст сечової кислоти в тканині риби протягом гіпотермічного зберігання (4±1 °С).

¹⁷ Свляш В. В., Газзаві-Рогозіна Л. В., Пілюгіна І. С., Фалько О. В., Чижевський В. В., 2023

¹⁸ Kaneko K, Aoyagi Y, Fukuchi T., et al., 2014

Таблиця 1

**Вміст сечової кислоти у м'ясі коропа охолодженого (мг/100 г)
при різних термінах зберігання та різних концентраціях розчинів
кверцетину при температурі зберігання 4 ± 1 °C (n=5, P=0,95)**

№ групи	Вміст сечової кислоти в тканині риби, мг/100 г тканини, відповідно доби зберігання		
	3	7	9
Група 1 Кверцетин 2,0 г/л	1,276±0,02	2,157±0,03	3,44±0,03
Група 2 Клатрат кверцетину (кверцетин -2,0 г/л)	0,861±0,01	1,859±0,02	1,96 2,06±0,04
Група 3 Кверцетин 0,4 г/л	0,680±0,01	1,266±0,02	1,99±0,02
Група 4 Клатрат кверцетину (кверцетин -0,4 г/л)	0,106±0,01	0,424±0,02	1,012±0,01
Група 5 Контроль	1,574±0,02	2,303±0,04	4,28±0,02

В таблиці 2 наведені показники органолептичної оцінки рибного філе на різних строках гіпотермічного зберігання.

Таблиця 2

**Показники органолептичної оцінки м'язової тканини коропа
за різними термінами зберігання та різних концентраціях розчинів
кверцетину при температурі зберігання 4 ± 1 °C**

Параметр оцінки (риби)	Група 1 кверцетин 2,0 г/л	Група 2 клатрат кверцетину (кверцетин -2,0 г/л)	Група 3 кверцетин 0,4 г/л	Група 4 клатрат кверцетину (кверцетин -0,4 г/л)	Група 5 риба без обробки
3 доби					
Колір	жовтий	блідо-жовтий	блідо-жовтий	блідо-рожевий	блідо-сірий
Запах	рибний	рибний	рибний	свіжий, рибний	насичений рибний
консистенція	м'яка	м'яка	м'яка	щільна, пружна	рихла
7 діб					
Колір	жовтий	блідо-жовтий	блідо-жовтий	блідо-рожевий	сірий
Запах	кислий	рибний	рибний	свіжий, рибний	кислий
консистенція	рихла	м'яка	м'яка	щільна, пружна	рихла
9 діб					
Колір	жовто-сірий	жовтий	жовтий	блідо-рожевий	сірий
Запах	кислий	кислий	кислуватий	свіжий рибний	неприємний, тухлий
консистенція	рихла	рихла	рихла	щільна, пружна	повна втрата форми і пружності зразка

Отже, використання розчину клатрату кверцетину з концентрацією кверцетину 0,4 г/л для попередньої обробки коропа дзеркального дає змогу збільшити термін зберігання риби за температури $+4\pm 1$ °C до 9 діб при нормі не більше 2 діб та може розглядатись як потенційний спосіб тривалого збереження харчової якості риби.

3. Пошук пояснень нетривіальних (незрозумілих) результатів

За нашими даними була відсутня лінійна залежність між концентрацією кверцетину у клатраті кверцетину та ступеню збереженості рибного філе. На відміну від цього, більші концентрації кверцетину чи кверцетину у його клатратній формі не були тією ж мірою ефективні для збереження харчової якості риби, як у випадку використання розчину клатрату кверцетину, де кверцетин є був концентрації 0,4 г/л. Єдиним поясненням цього феномену могла бути ступінь проникності біологічно активної речовини (кверцетину) до всього об'єму м'язової тканини риби та фізико-хімічні особливості дії його супрамолекулярного комплексу. Все це змусило нас продовжити дослідження здатності водних розчинів флавоноїдів захищати біологічні тканини від пошкоджуючої дії тривалого зберігання за позитивних температур.

Відомо, що хлорид заліза(III) (FeCl_3) використовується як реагент для якісного виявлення кверцетину, оскільки він утворює забарвлені комплексні сполуки з фенольними гідроксильними групами флавоноїдів. При додаванні розчину до кверцетину спостерігається зміна кольору від світло-жовтого (властивого самому кверцетину) до темно-зеленого, чорно-зеленого або синьо-чорного¹⁹.

Фрагменти м'язової тканини коропа витримували у розчинах №№ 1-6 протягом 20 хвилин (Рис. 4). Потім поміщали у пластикові контейнери і залишали 12 годин при температурі 12 °C.

У відповідності з нашими початковими дослідженнями у поточному дослідженні було розширено кількість варіантів дослідних груп:

1. Кверцетин нативний 2,0 г/л
2. Кверцетин нативний 0,4 г/л
3. Клатрат кверцетину, кверцетин у концентрації 2,0 г/л
4. Клатрат кверцетину, кверцетин у концентрації 1,0 г/л
5. Клатрат кверцетину, кверцетин у концентрації 0,4 г/л
6. Клатрат кверцетину, кверцетин у концентрації 0,2 г/л

¹⁹ Katarzyna Godlewska, Paweł Pacyga, Agnieszka Najda, Izabela Michalak, 2023



Рис. 4. Підготовка до експерименту стосовно з'ясування ступеню глибини проникнення кверцетину в об'ємі рибного філе

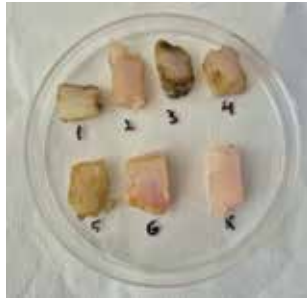


Рис. 5. Розрізані фрагменти рибного філе після нанесення 3% розчину хлористого заліза (FeCl_3)



Рис. 6. Розрізані фрагменти рибного філе група контролю та експериментальна № 5 після нанесення 3% розчину хлористого заліза (FeCl_3)

К. Контроль

Після цього фрагменти розрізали скальпелем в поперек шматочку навпіл та для забарвлення і виявлення кверцетину наносили на зріз розчин хлористого заліза (FeCl_3) (3%). Витримували 5 хвилин, після чого візуально оцінювали ступінь фарбування/глибину проникнення кверцетину (Рис. 5, 6).

Як бачимо, (Рис. 5, 6) фрагменти рибного філе дослідних груп №№ 1, 3, 4, 6 – забарвлені на периферії, найбільш забарвлена периферія шматочка № 3 (концентрація кверцетину 2,0 г/л у розчині клатрату кверцетину); фрагмент 5-ї дослідної групи (концентрація кверцетину 0,4 г/л у розчині клатрату кверцетину) забарвлено по усій площі зрізу. Контрольний зразок не має забарвлення. Тобто виходячи з отриманих результатів можливо зробити попередні загальні висновки, що кверцетин у концентрації 0,4 г/л з розчину клатрат кверцетину здатен проникати у всьому об'ємі м'язової тканини коропа. В інших досліджених варіантах концентрації кверцетину та кверцетину у його клатратній формі, кверцетин здатен проникати тільки на невелику глибину фрагментів рибного філе, а кверцетин у концентрації 2 г/л з розчину клатрату кверцетину накопичується на периферії в найбільшій концентрації. Цілком зрозуміло, що отримано переконливий якісний результат проникнення кверцетину, але в подальшому існує потреба у проведенні фізико-хімічних досліджень з використанням можливо хроматографічних методів або методів, заснованих на спектрофотометрії комплексів флавоноїдів з іонами металів для отримання чисельних характеристик вмісту кверцетину на різній глибині м'язової тканини риби.

Для розуміння можливого механізму ступеню проникнення кверцетину нами було висловлено припущення, що оскільки комплекс кверцетину з 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрином являє собою молекулярну дисперсію, в якій частинки мають нанорозміри, то за різної концентрації кверцетину вони можуть мати різний розмір, що у свою чергу дозволяє частинкам меншого діаметру глибше проникати у м'язову тканину. Задля підтвердження цієї гіпотези було проведено експеримент з визначення гідродинамічного діаметру часток розчинів клатрату кверцетину з різною концентрацією кверцетину. Отримані результати представлено на Рис. 7.

Як бачимо, на жаль наша гіпотеза не підтвердилась: частинки при концентраціях кверцетину 0,4 та 1,0 г/л у розчинах клатрату кверцетину мають практично однаковий розмір, але ступінь проникнення їх до товщі м'язової тканини діаметрально різняться. Очевидно, що для розуміння механізму дії супромолекулярного комплексу кверцетину

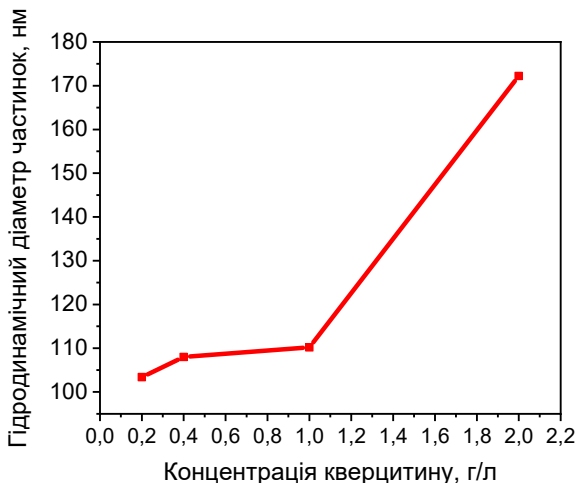


Рис. 7. Гідродинамічний діаметр часток розчинів клатрату кверцетину різної концентрації кверцетину (0,2; 0,4; 1,0 та 2,0 г/л)

з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином на збереженість рибного філе потребує подальших більш глибоких досліджень. Наш невеличкий дослідницький колектив буде вдячний отримати думки та поради від колег для вирішення цієї проблеми.

ВИСНОВКИ

1. Розчинність комплексу кверцетину з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином перевищує природну розчинність кверцетину щонайменше у 250 разів.

2. Показано, що використання клатрату кверцетину з концентрацією кверцетину 0,4 г/л, дозволяє за температури 4 ± 1 °C зберегти протягом 9 діб харчову якість рибного філе.

3. Найбільш інформативними показниками харчової придатності риби в умовах гіпотермічного зберігання з використанням досліджених сполук є органолептична оцінка та вміст сечової кислоти у м'язовій тканині.

4. Кверцетин за концентрації 0,4 г/л у складі розчину клатрату кверцетину здатен проникати у всьому об'ємі м'язової тканини коропа.

АНОТАЦІЯ

Було створено супрамолекулярний комплекс кверцетину з 2-гідроксипропіл β -циклодекстрином. Отриманий комплекс має

у 250 разів вищу розчинність ніж природний кверцетин, що значно збільшує його проникність та дозволяє зменшити концентрацію необхідну для забезпечення довгострокового збереження риби. Максимальний термін придатності рибного філе за температури 4 ± 1 °C було досягнуто з використанням супрамолекулярного комплексу де концентрація кверцетину становила 0,4 г/л. На відміну від цього, більші концентрації кверцетину у розчинах його клатратної форми не були тією ж мірою ефективні для збереження харчової якості риби. Тобто була відсутня лінійна залежність між концентрацією кверцетину та ступеню збереженості рибного філе. Означений захисний ефект дії клатрату кверцетина з концентрацією кверцетину 0,4 г/л обумовлено тим, що лише у цьому випадку кверцетин проникав (виявлявся) у всьому об'ємі дослідної м'язової тканини. Але за результатом проведених нами досліджень не вдалося з'ясувати причини проникності кверцетину комплексу клатрату кверцетину у означеній концентрації до всього об'єму біологічної тканини, можливо це пов'язано із особливими властивостями β -циклодекстрину бути «транспортером» сполук для проникнення крізь біологічні мембрани.

Література

1. Dasong Liu, Li Liang, Wenshui Xia, Joe M Regenstein, Peng Zhou. Biochemical and physical changes of grass carp (*Ctenopharyngodonidella*) filets stored at -3 and 0 °C. *Food Chem.* 2013. Vol. 140. (1–2). P. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.034>
2. Luan, L. L., Fu, S. L., Yuan, C. H., Ishimura G., Chen, S. G., Chen, J. C. et al. Combined effect of superchilling and tea polyphenols on the preservation quality of hairtail (*Trichiurus haumela*). *International Journal of Food Properties.* 2017. Vol. 20, № 1. P. 992–1001. DOI:10.1080/10942912.2017.1325903
3. Mykola Kukhtyn, Zoya Malimon, Volodymyr Salata, Igor Rogalsky, et al. The Effects of Antimicrobial Residues on Microbiological Content and the Antibiotic Resistance in Frozen Fish. *World s Veterinary Journal.* 2022. Vol. 12, № 4. P. 374–381. DOI: 10.54203/scil.2022.vvj47
4. A. N. Panche A. D. Diwan and S. R. Chandra Flavonoids: an overview *Journal of Nutritional Science.* Vol. 5, 2016, e47. DOI: <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
5. Yanping Wu, Ling Jiang, Wenyi Ran, Kai Zhong, Yinglan Zhao, Hong Gao. Antimicrobial activities of natural flavonoids against foodborne pathogens and their application in food industry. *Food Chemistry.*, 2024. Vol. 460. Part 1. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140476>

6. Zhiliang Huang, Qi Wang, Jun Cao, Dayong Zhou, Chuan Li. Mechanisms of polyphenols on quality control of aquatic products in storage: A review. *Crit Rev Food Sci. Nutr.* 2024. Vol. 64, № 18. P. 6298–6317. <https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2167803>
7. Surangi H Thilakarathna, H P Vasantha Rupasinghe. Flavonoid Bioavailability and Attempts for Bioavailability Enhancement. *Nutrients.* 2013 Vol. 5. № 9. P. 3367–3387. doi: 10.3390/nu5093367
8. Lei Chen, Hui Cao, Qun Huang, Jianbo Xiao, Hui Teng Absorption, metabolism and bioavailability of flavonoids: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2022. Vol. 62. 28, P. 7730–7742. DOI: 10.1080/10408398.2021.1917508
9. Adrián Matencio, Silvia Navarro-Orcajada, Francisco García-Carmona, José Manuel López-Nicolás. Applications of cyclodextrins in food science. A review. *Trends in Food Science & Technology.* 2020. Vol. 104, P. 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.009>
10. Ушакова, Г.О., Дёмшина, О.А. Лабораторный практикум к учебной дисциплине «Биохимия». Днепропетровск: Арбуз, 2015. 61 с.
11. G. Astray, C. Gonzalez-Barreiro, J.C. Mejuto a, R. Rial-Otero b, J. Simal-Gándara A review on the use of cyclodextrins in foods *Food Hydrocolloids* 2009. Vol. 23, № 7. P. 1631–1640. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.01.001>
12. Michael H. Abraham, William E. Acree Jr. / On the solubility of quercetin// *Journal of Molecular Liquids* 2014. Vol. 197, P. 157–159. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.006>
13. Богатко Н., Полтавченко Т.В., Будник З.М., та ін., 2022. Ризик-орієнтований контроль риби і рибопродуктів під час виробництва та обігу за впровадження системи НАССР. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування (серія «Сільськогосподарські науки» Т. 4, № 100, с. 20–37. DOI: <https://doi.org/10.31713/vs420220>
14. Antía Gonzalez Pereira, Maria Carpena, Paula García Oliveira, Juan Carlos Mejuto, Miguel Angel Prieto and Jesus Simal Gandara. Main Applications of Cyclodextrins in the Food Industry as the Compounds of Choice to Form Host–Guest Complexes. *International Journal of Molecular Sciences.* 2021. Vol. 22, № 3. 1339. <https://doi.org/10.3390/ijms22031339>
15. Safa Hussein Baqer, Sarmad Ghazi Al-Shawi, Zena Kadhim Al-Younis. Quercetin, the Potential Powerful Flavonoid for Human and Food: A Review *Front. Biosci. (Elite Ed).* 2024. Vol. 16, № 3, 30. <https://doi.org/10.31083/j.fbe1603030>
16. Peiyu Wei, Kexue Zhu, Jun Cao, Yue Dong, Mengzhe, Li, Xuanri, Shen Zhenhua, Duan Chuan Li. The inhibition mechanism of the texture deterioration of tilapia fillets during partial freezing after treatment with polyphenols.

Food Chemistry. 2021. Vol. 335, № 15. 127647. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127647>Get rights and content

17. Євлаш В. В., Газзаві-Рогозіна Л. В., Пілюгіна І. С., Фалько О. В., Чижевський В. В. Вплив флаво-ноїду кверцетину на мікроорганізми свіжовиловленої риби та вміст аміно-аміачного азо-ту при гіпотермічному зберіганні Наукові праці НУХТ 2023. Том 29, № 5 6, с. 99111 DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-5

18. Kaneko K, Aoyagi Y, Fukuuchi T, Inazawa K, and Yamaoka N. Total Purine and Purine Base Content of Common Foodstuffs for Facilitating Nutritional Therapy for Gout and Hyperuricemia. *Biol. Pharm.* 2014. Vol. 37, № 5. P. 709–721. DOI: 10.1248/bpb.b13-00967

19. Katarzyna Godlewska, Paweł Pacyga, Agnieszka Najda, Izabela Michalak. Investigation of Chemical Constituents and Antioxidant Activity of biologically Active Plant-Derived Natural Products. *Journals Molecules.* 2023. Vol. 28, № 14. 5572. doi: 10.3390/molecules28145572

Information about the authors:

Falko Oksana Valeriivna,

Candidate of Biological Sciences,
Senior Researcher at the Department of Cryopreservation
of Reproductive Systems
Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine
of the National Academy of Sciences of Ukraine
23, Pereyaslavskaya street, Kharkiv, Ukraine

Chyzhevskiy Viktor Vasylovych,

Candidate of Biological Sciences,
Senior Researcher at the Department of Cryopreservation
of Reproductive Systems
Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine
of the National Academy of Sciences of Ukraine
23, Pereyaslavskaya street, Kharkiv, Ukraine

Klochkov Volodymyr Kyrylovych,

Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher,
Department of Nanocrystalline Materials
Institute of Scintillation Materials
of the National Academy of Sciences of Ukraine
60, Nauky avenue, Kharkiv, Ukraine