

## ЕКСТРАГУВАННЯ КСАНТОГУМОЛУ ТА ГІРКИХ РЕЧОВИН З ХМЕЛЮ

**Р.І. РУДИК**, кандидат сільськогосподарських наук  
*Інститут сільського господарства Полісся НААН*

Досліджено кількісний вміст ксантогумолу в сортах хмелю української селекції. Встановлено, що максимальний вміст ксантогумолу міститься в шишках хмелю сортів Руслан та Ксанта, відповідно 1,14 та 1,05%,. Визначено, що максимальне поглинання світла ксантогумолом відбувається за довжини хвилі 370 нм. Повнота екстракції ксантогумолу із хмелю досягається при застосуванні 90-100%-ного метанолу та 65-95%-ного етанолу. З'ясовано, що  $\beta$ -кислоти водними розчинами етанолу і метанолу екстрагуються гірше, ніж  $\alpha$ -кислоти, про що свідчать дані відношення кількості  $\beta$ -кислот до  $\alpha$ -кислот.

**Ключові слова:** *хміль, поліфеноли, ксантогумол,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислоти, метанол, етанол.*

Однією із характерних особливостей вищих рослин є їх здатність утворювати і накопичувати речовини вторинного обміну, серед яких найчисельніші – фенольні сполуки. Фенолами називаються ароматичні сполуки, які мають гідроксильну групу безпосередньо зв'язану з бензольним ядром [1].

Застосовуючи хроматографічні методи досліджень, встановлено, що поліфеноли хмелю складаються із проантоціанідинів, катехинів, флавонол-глікозидів та фенолкарбонових кислот. В останні два десятиліття в шишках хмелю ідентифіковано понад 20 пренільованих флавоноїдів, серед яких найбільше значення має ксантогумол [1,2].

Поліфеноли хмелю – активні метаболіти клітинного обміну також є однією із основних груп біологічно активних сполук, які визначають його

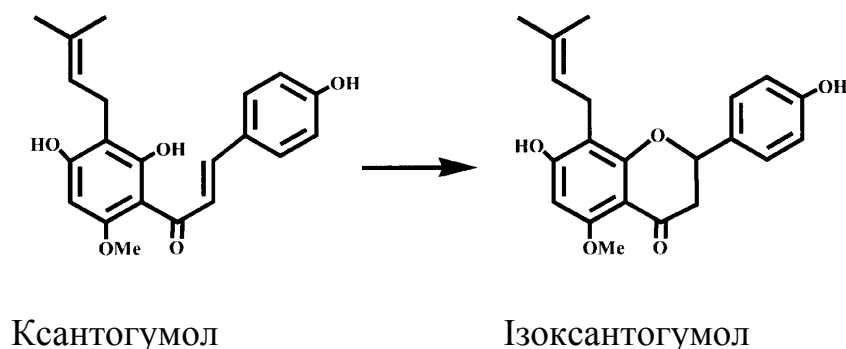
лікувальні властивості. Відомо, що поліфеноли хмелю зосереджені головним чином в пелюстках шишок.

До найбільш вивчених сполук серед флавонолів хмелю належать кверцетин, глікозид кверцетину – рутин і кемферолу – астрагалін. Кверцетин виконує роль коензиму в метаболічних процесах міокарду, понижує кров'яний тиск. Американські вчені, які досліджували протиракові речовини рослинного походження, констатували, що кверцетин досить активний при лікуванні новоутворень і практично не токсичний для організму людини. Рутин має Р-вітамінну активність, він ефективний при підвищеній кровоносних судин, запобігає атеросклерозу. Лейкоантоціанідіни і катехіни хмелю мають досить високу Р-вітамінну активність і майже повністю знешкоджують вплив на організм стронцію-90. Нині показано жовчогінну дію ферулової, кофейної та хлорогенової кислот [3].

За останніми даними зарубіжними вченими особлива увага приділяється дослідженню пренільованому флавоноїду хмелю – ксантогумолу, що виявляє антиоксидантні, антивірусні, антимікробні, протизапальні властивості та антиканцерогенну дію. Ця сполука накопичується в шишках хмелю в лупуліні і має значний лікувальний потенціал [4-6]. Відомо, що до пренілфлавоноїдів хмелю належать понад 20 сполук: ксантогумол, 6-пренілнарінгенін, 8-пренілнарінгенін, 6-геранілнарінгенін, десметилксантогумол, дегідроциклоксантогумол та ін [7,8]. За даними Stevens et al., найбільше значення має ксантогумол, вміст якого в хмелі становить 80-90 % від загальної маси пренілхалконів, на частку десметилксантогумолу припадає 2-3%, дегідроциклоксантогумолу – 2-4%. Під час виробництва етанольного екстракту в ньому залишається мінімум 90% пренілфлавоноїдів хмелю, а при виробництві вуглекислотного екстракту ці речовини практично не екстрагуються і залишаються у відходах [2].

Ксантогумол при охмелінні сусла перетворюється у ізоксантогумол (рис.1). У пиві розчиняється до 4 мг/дм<sup>3</sup> ксантогумолу. У більшості

комерційних сортів пива знаходиться до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> ксантогумолу і до 2 мг/дм<sup>3</sup> ізоксантогумолу.



**Рис. 1. Структурні формули ксантогумолу хмелю та ізоксантогумолу пива.**

Серед названих пренілфлавоноїдів найбільшого значення має ксантогумол, наявність якого в хмелі було встановлено в 1967 році. Однак через те, що ця сполука знаходилась у фракції твердих смол, які вважали небажаними серед гірких речовин при виготовленні пива, їй не приділяли належної уваги і практично не досліджували. Враховуючи той факт, що ксантогумол має інтенсивне золотисто-жовте забарвлення, він надає лупуліновим залозкам хмелю жовтого кольору. Варто відзначити, що кількість ксантогумолу в шишках хмелю не залежить від вмісту загальних смол,  $\alpha$ -й  $\beta$ -кислот [1].

Ксантогумол досить ефективний при лікуванні хвороб, спричинених грибками, стафілококами, стрептококами, вірусами герпесу і гепатиту. Ксантогумол також вивчають як потенційний протираковий засіб [7,8]. У біологічних тестах він виявився найактивнішою сполукою серед пренілфлавоноїдів, особливо за дії на ракові клітини у хворих на рак товстого кишечника, молочної залози, яєчників, простати і крові, при цьому на здорові клітини впливу не виявлено. Stevens and Miranda дослідили, що ксантогумол пригнічує ракові клітини молочної залози в 200 раз активніше порівняно з ресвератролом, який міститься в червоному вині [6, 7]. Така оцінка дії ксантогумолу підтверджена в Німецькому протираковому Центрі. Антиканцерогенна дія ксантогумолу пов'язана з його антиоксидантними

властивостями. Ця сполука активує ферменти, що перешкоджають росту пухлин, знешкоджує ракові клітини і стримує ріст метастаз [7, 8].

На відміну від 8-пренілнарінгеніну, ксантогумол не показав естрогенної активності. У Німеччині розроблена технологія одержання з хмелю чистого екстракту ксантогумолу, який може використовуватись як лікарський препарат та для профілактики захворювань, шляхом додавання до продуктів харчування [9].

Враховуючи велике значення ксантогумолу для профілактики ракових захворювань важливо вивчити його повне екстрагування з шишок та гранул хмелю різними органічними розчинниками.

**Мета дослідження** полягала у вивченні кількісного та якісного складу  $\alpha$ -,  $\beta$ -кислот і ксантогумолу у шишках українських сортів хмелю, повноту його екстракції з шишок та гранул за допомогою органічних розчинників різної концентрації, що важливо для подальшої розробки технології одержання екстракту цього компонента.

**Методика досліджень.** Дослідження проводили в атестованій лабораторії відділу біохімії хмелю та пива Інституту сільського господарства Полісся НААН України (далі Інститут). Вивчали зразки шишок хмелю ароматичних сортів: Клон 18, Злато Полісся, Слов'янка, Національний, Заграва, Гайдамацький і гірких – Поліський, Альта, Руслан, Ксанта, вирощених на дослідному полі Інституту. Зразки хмелю кожного сорту відбирали у фазі повної технічної стиглості не менше, ніж з 10 кущів із середнього ярусу рослин, згідно з чинним стандартом [10, 11]. Маса середньої проби для ідентифікації і біохімічних досліджень становила не менше 1 кг сухого хмелю. Зразки хмелю висушували до стандартної вологості 9–12 %.

Ксантогумол,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислоти з шишок хмелю екстрагували органічними розчинниками: метанолом і етанолом та їх водними розчинами різної концентрації. Співвідношення між масою шишок хмелю та екстрагентом становило 1:10. Кількість ксантогумолу,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот визначали методом

високоєфективної рідинної хроматографії. Хроматографування здійснювали за допомогою рідинного хроматографа Ultimate 3000 з УФ детектором за температури 35<sup>0</sup> С [10]. Використовували колонку розміром 100 x 2.1 мм, що була заповнена сорбентом Pinnacle ДВ С18 3 мк. Як рухомих фаз використовували розчин метанолу, води та ацетонітрилу в співвідношенні 38:24:38. Для кількісного визначення ксантогумолу використовували стандарт-еталон ксантогумолу з вмістом цієї сполуки 99,8%, для  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот – міжнародний еталон ICF-3.

**Результати досліджень.** Кількість ксантогумолу в сортах хмелю української селекції коливалось від 0,17 до 1,14%. Найвищий вміст його встановлено у шишках гірких сортів хмелю Руслан і Ксанта. Слід відзначити, що в шишках гіркого сорту Альта міститься найбільша кількість  $\alpha$ -кислот, проте концентрація ксантогумолу в них найменша (0,17%), що свідчить про відсутність кореляційної залежності між вмістом  $\alpha$ -кислот і ксантогумолу. Кількісний вміст ксантогумолу в шишках селекційних сортів хмелю є сортовою ознакою і може бути одним із біохімічних критеріїв їх ідентифікації.

Вміст ксантогумолу в сортах хмелю української селекції за роки досліджень наведено в табл. 1.

### 1. Вміст ксантогумолу в сортах хмелю української селекції, %

Сорт	Рік			
	2011	2012	2013	Середнє
Ароматичний тип хмелю				
Клон 18	0,27	0,23	0,22	0,24
Злато Полісся	0,31	0,24	0,26	0,27
Слов'янка	0,46	0,38	0,40	0,41
Національний	0,55	0,52	0,59	0,55
Заграва	0,49	0,50	0,44	0,48
Гайдамацький	0,34	0,27	0,29	0,30
Гіркий тип хмелю				
Поліський	0,34	0,31	0,30	0,32
Альта	0,21	0,17	0,19	0,19
Руслан	1,14	0,94	1,10	1,06
Ксанта	1,05	0,90	0,92	0,96

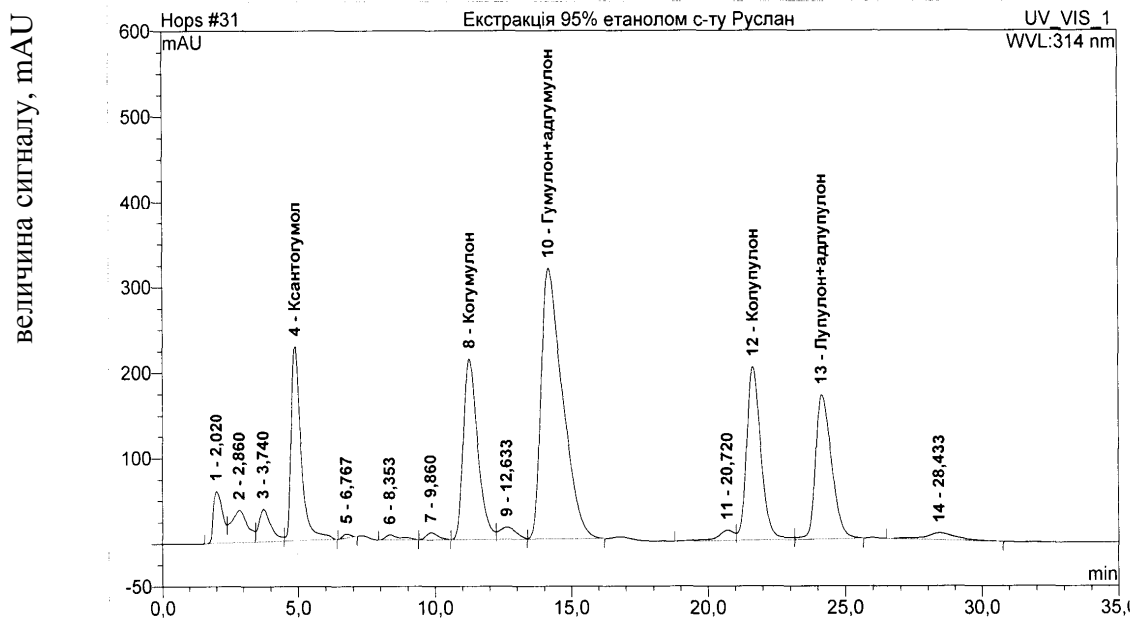
Нами також були проведені дослідження із вивчення поглинання світла ксантогумолом за різної довжини хвиль. З'ясовано, що максимальне поглинання світла ксантогумолом відбувається за довжини хвилі 370 нм. Висота піка на хроматограмі за цієї довжини хвилі була в 20 разів більшою, ніж при 270 нм, а площа збільшилась у 25 разів (табл. 2).

## **2. Висота та площа піків ксантогумолу залежно від довжини хвилі світла**

Довжина хвилі, нм	Висота піка	Площа піка
270	15,3	4,6
290	45,7	21,2
314	102,6	41,5
330	155,5	61,5
370	309,3	115,6
390	232,0	86,7

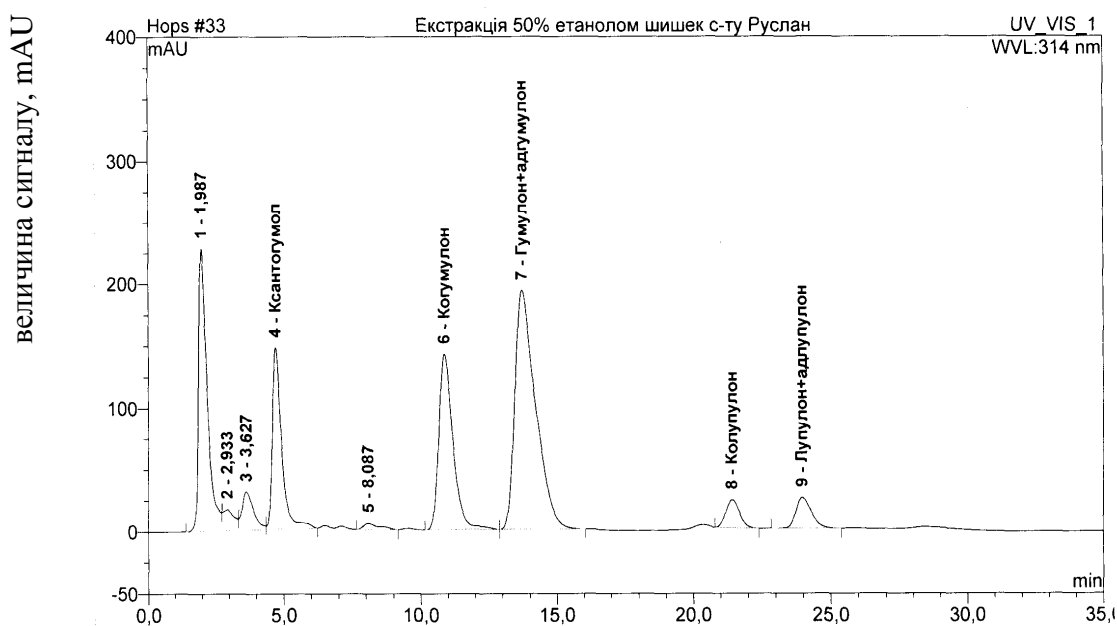
Отже, вміст ксантогумолу в екстрактах хмелю слід визначати за довжини хвилі світла 370 нм.

Методом високоефективної рідинної хроматографії встановлено кількісний вміст ксантогумолу та гірких речовин в екстрактах хмелю, одержаних екстрагуванням шишок органічними розчинниками: метанолом і етанолом та їх водними розчинами різної концентрації. Хроматограми складу ксантогумолу та гірких речовин в екстрактах хмелю наведено на рис. 2-4.



Час виходу компонентів гірких речовин, хв.

Рис.2. Хроматограма екстракту ксантогумолу та гірких речовин хмелю, одержаного при екстракції шишок 95%-ним етанолом



Час виходу компонентів гірких речовин, хв.

Рис.3. Хроматограма екстракту гірких речовин хмелю та ксантогумолу, одержаного при екстракції шишок 50%-ним водно-етанольним розчином

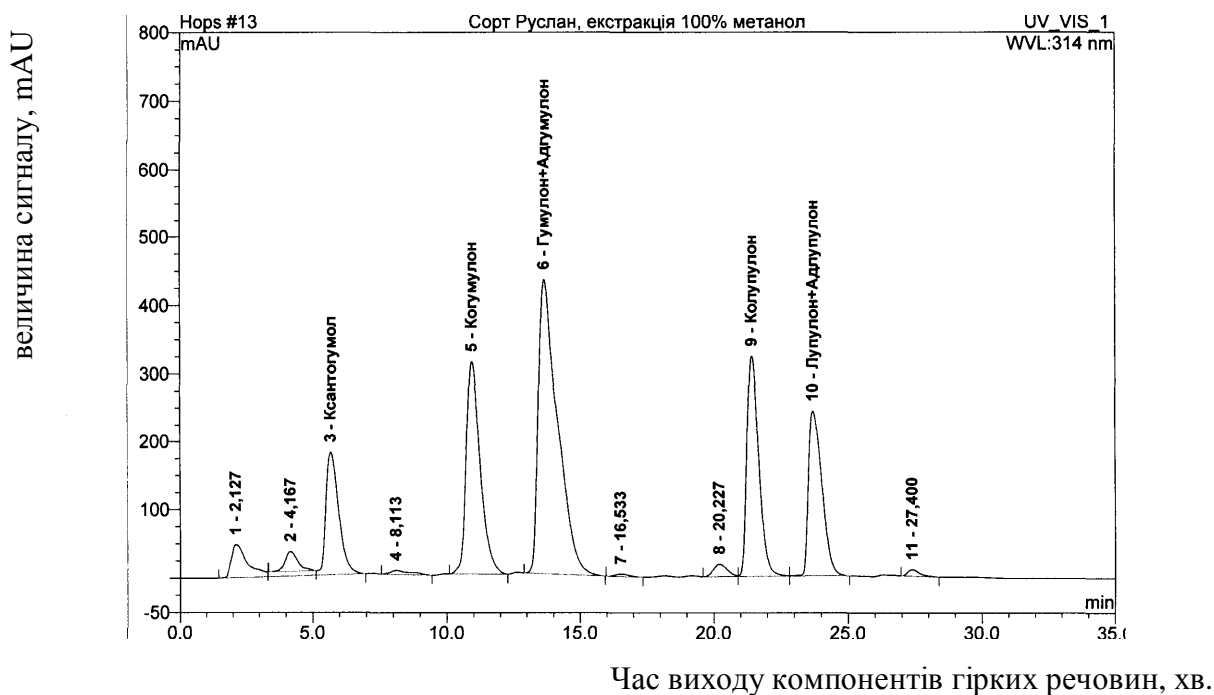


Рис.4. Хроматограма екстракту ксантогумолу та гірких речовин хмелю, одержаного при екстракції шишок 100%-ним метанолом

Хроматограми екстрактів хмелю, отриманих при екстракції 100%-ним метанолом і 95%-ним етанолом ідентичні. При екстрагуванні хмелю 50%-ним водним розчином етанолу на хроматограмі видно суттєве зменшення компонентів  $\beta$ -кислот порівняно з  $\alpha$ -кислотами.

Вміст ксантогумолу в екстрактах хмелю, одержаних при екстрагуванні шишок метанолом і етанолом та їх водними розчинами, наведено на рис. 5-6.

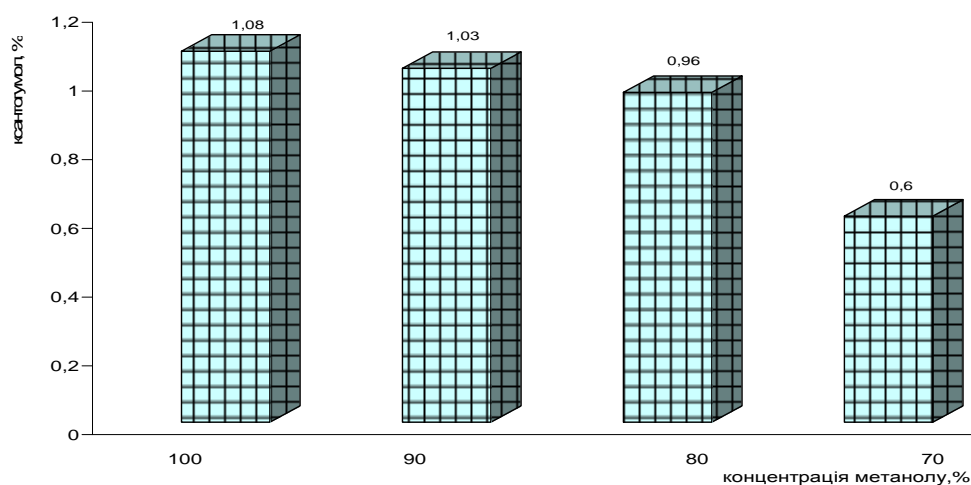


Рис. 5. Вміст ксантогумолу в хмелі при екстракції його метанолом різної концентрації



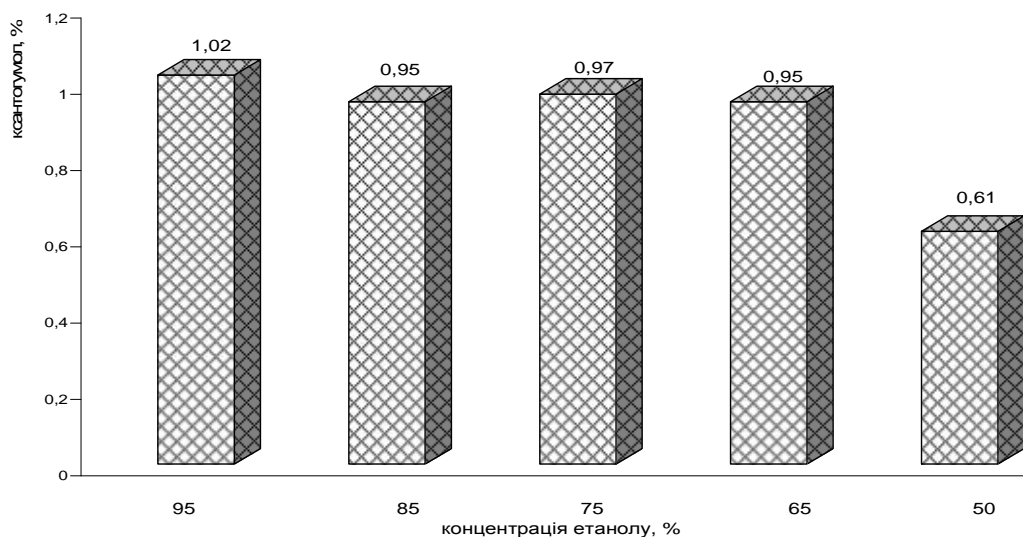


Рис. 6. Вміст ксантогумолу в хмелі при екстракції його етанолом різної концентрації

Дані рис. 5 та 6 показують, що повнота екстракції ксантогумолу досягається при використанні 90-100%-ного метанолу і 65-95%-ного етанолу. Водні розчини етанолу краще екстрагують з шишок хмелю ксантогумол порівняно з метанольними.

Результати досліджень повноти екстракції  $\alpha$ - й  $\beta$ -кислот із хмелю метанолом і етанолом різної концентрації наведено в табл. 3.

### 3. Екстракція $\alpha$ - і $\beta$ -кислот із хмелю метанолом і етанолом різної концентрації

Концентрація метанолу, %	$\alpha$ -кислоти		$\beta$ -кислоти		$\beta/\alpha$
	%	% від максимального	%	% від максимального	
Метанол					
100	9,2	100,0	5,9	100,0	0,64
90	8,7	94,6	5,6	94,9	0,64
80	7,9	85,9	4,6	78,0	0,58
70	5,2	56,5	1,6	27,1	0,31
Етанол					
95	7,0	100,0	4,7	100,0	0,68
85	6,5	92,8	4,3	91,5	0,67
75	6,7	95,7	4,4	93,6	0,66
65	6,7	95,7	4,2	89,4	0,63
50	4,3	61,4	0,6	12,8	0,13

З даних таблиці 3 видно, що водні розчини етанолу краще екстрагують  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислоти, порівняно з метанольними. Слід відзначити, що  $\beta$ -кислоти гірше екстрагуються із хмелю водними розчинами органічних розчинників.

### Висновки

1. Вміст ксантогумолу в шишках хмелю залежить від селекційного сорту: найвищий він у сортах Руслан і Ксанта, а найнижчий – у сорту Альта. Кількісний вміст ксантогумолу може бути одним із біохімічних критеріїв ідентифікації селекційного сорту хмелю.

2. Визначення ксантогумолу у екстрактах хмелю слід проводити за довжини хвилі світла 370 нм.

3. Повнота екстракції ксантогумолу з хмелю досягається при застосуванні як розчинника 90-100%-ного метанолу або 65-95%-ного етанолу, а для  $\alpha$ - та  $\beta$ -кислот при використанні 100%-ного метанолу і 95%-ного етанолу. Водні розчини метанолу та етанолу гірше екстрагують  $\beta$ -кислоти, ніж  $\alpha$ -кислоти.

### Список літератури

1. Ляшенко Н.И. Физиология и биохимия хмеля / Н.И. Ляшенко, Н.Г. Михайлов, Р.И. Рудык – Житомир: Полісся, 2004. – 408 с.
2. Ляшенко М.І. Пренілфлавоноїди хмелю та пива / М.І Ляшенко, Л.В. Проценко // Агропромислове виробництво Полісся. – 2009. – № 2. – С. 52-57.
3. Ляшенко М.І. Лікувальний потенціал хмелю і пива / М. Ляшенко, М. Михайлов // Агропромислове виробництво Полісся. – 2010. – № 3. – С. 50-54.
4. Biendl M. Anticancerogene Aktivitat - ein neuer Aspekt bei Hopfeninhaltsstoffen. / M. Biendl // Brauindustrie. – 1999. – N 84. – p. 502-504, 506-507.
5. Einsatz eines xanthohumolreichen Hopfenproduktes bei der Bierherstellung. / [M. Biendl, W. Mitter, U. Peters, F. Methner] // Brauwelt. – 2000. – N 46-47. – 2006-2011.

6. Piendl A. Uber die physiologische der Polyphenole und Hopfenbitterstoffe des Bieres. / A. Piendl, M. Biendl // Brauwelt. – 2000. – 13/14.
7. Stevens J. F. Chemistry and biology of hop flavonoids. / J. F. Stevens, C. L. Miranda, D. R. Buhler // Journal American Society Brewing Chemists. – 1998. – 56. – P. 136-145.
8. Stevens J. F. Fate of xanthohumol and related prenylflavonoids from hops to beer. / J. F. Stevens, A. W. Taylor, J. E. Clawson // Journal Agricultural Food Chemistry. – 1999. – 47. – p. 2421-2428.
9. Biendl M. Arzneipflanze Hopfen. Deutsches Hopfenmuseum Wolnzach./ M. Biendl, C. Pinzl, 1998. – 127 s.
10. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов / Н.И. Ляшенко. – Житомир: Полісся, 2002. – 388 с.
11. Хміль. Правила відбирання проб та методи випробування ДСТУ 4099:2009. – [Чинний від 2011-07-01] – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 32 с. – (Національний стандарт України)

**АННОТАЦИЯ**  
**ЭКСТРАГИРОВАНИЕ КСАНТОГУМОЛА И ГОРЬКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ**  
**ХМЕЛЯ**

*Рудык Р.И.*

Исследовано количественное содержание ксантогумола в сортах хмеля украинской селекции. Установлено максимальное содержание ксантогумола содержится в шишках хмеля сортов Руслан и Ксанта – 1,14 и 1,05 % соответственно. Определено, что максимальное поглощение света ксантогумолом происходит при длине волны 370 нм. Полнота экстракции ксантогумола из хмеля достигается при применении 90-100 %-ного метанола и 65-95 %-ного этанола.  $\beta$  - кислоты водными растворами этанола и метанола экстрагируются хуже, чем  $\alpha$  - кислоты, о чем свидетельствуют данные отношения количества  $\beta$  - кислот к  $\alpha$  - кислотам.

*Ключевые слова:* хмель, полифенолы, ксантогумол,  $\alpha$  - и  $\beta$  - кислоты, метанол, этанол.

**SUMMARY**  
**EXTRACTING OF XANTHOHUMOL AND BITTER SUBSTANCES**  
**FROM HOPS**

*Rudik R. I.*

*There was investigated the quantity of xanthohumol in different hop varieties of Ukrainian selection. It was found, that the maximal quantity of xanthohumol contain the cones of hop varieties “Ruslan” and “Ksanta” – 1,14% and 1,05% respectively. There was determined the maximal light absorption at the wave length of 380 nm. The full extraction of xanthohumol from hops is achieved with 90-100% methanol and 65-95% ethanol. Beta acids are being extracted with water solutions of methanol and ethanol not as good as alpha acids. This is evidenced by the correlation between  $\beta$ -acids and  $\alpha$ -acids.*

**Keywords:** *hops, polyphenols, xanthohumol,  $\beta$ -acids,  $\alpha$ -acids, methanol, ethanol*