

СТАТЬЯ

УДК 615.322



CC BY 4.0

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ВЛИЯНИЕ ЕГО ДЕРИВАТОВ
НА КОМПОНЕНТЫ ПИЩИ В ПРОЦЕССЕ ПИЩЕВАРЕНИЯ****Колдаев В. М.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный научный центр
биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Владивосток, Российская Федерация, e-mail: kolvm42@rambler.ru*

Пигменты зеленых растений, хлорофиллы, снижают риски многих заболеваний и ежедневно потребляются с пищей, однако процессы их переваривания изучены недостаточно полно. Цель работы состояла в анализе публикаций о превращениях хлорофиллов и влиянии их дериватов на компоненты пищи при пищеварении. В обзоре суммирована информация из библиографических баз Web of Science, Scopus, Google Scholar, Library о трансформациях хлорофиллов, всасывании в желудочно-кишечном тракте и биодоступности. Оральный отдел пищеварительной цепи хлорофиллы проходят без существенных изменений, в кислой среде желудка центральный тетрапиррольный атом магния замещается двумя протонами и хлорофилл превращается в феофитин, который в щелочной среде тонкого кишечника теряет фитол и деградирует до феофорбида. Хлорофилл-*a* превращается в феофорбид в 2,5–9 раз эффективнее, чем хлорофилл-*b*. Нерастворимые в воде продукты превращения хлорофиллов образуют гидрофильные мицеллы, которые всасываются эпителиальными клетками кишечника, а затем с током крови доставляются к органам-мишеням. Кроме того, продукты превращения хлорофиллов снижают активность амилазы и панкреатической липазы, подавляют переваривание полисахаридов и липидов. В дальнейшем было бы целесообразно изучить влияние хлорофиллов на переваривание сопутствующих компонентов пищевого комка.

Ключевые слова: антиоксидант, феофитин, феофорбид, фитол, всасывание, биодоступность

**TRANSFORMATION OF CHLOROPHYLL AND INFLUENCE
OF ITS DERIVATIVES ON FOOD COMPONENTS
IN THE PROCESS OF DIGESTION****Koldaev V. M.**

*Federal State Budgetary Institution of Sciences Federal Scientific Center
of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russian Federation, e-mail: kolvm42@rambler.ru*

Green plant pigments, chlorophylls, reduce the risks of many diseases and are consumed daily in food, but the processes of their digestion have not been fully studied. The purpose of the work was to analyze publications on the transformation of chlorophylls and the influence of their derivatives on food components during digestion. The review summarizes information from the bibliographic databases Web of Science, Scopus, Google Scholar, Library on chlorophyll transformations, absorption in the gastrointestinal tract and bioavailability. In the oral part of the digestive chain, chlorophylls pass through without significant changes; in the acidic environment of the stomach, the central tetrapyrrole magnesium atom is replaced by two protons and chlorophyll is converted into pheophytin, which in the alkaline environment of the small intestine loses phytol and degrades to pheophorbide. Chlorophyll-*a* is converted into pheophorbide 2.5 – 9 times more efficiently compared to chlorophyll-*b*. Water-insoluble chlorophyll conversion products form hydrophilic micelles, which are absorbed by intestinal epithelial cells and then delivered through the bloodstream to target organs. In addition, the products of chlorophyll transformation reduce the activity of amylase and pancreatic lipase and suppress the digestion of polysaccharides and lipids. In the future, it would be advisable to study the effect of chlorophylls on the digestion of accompanying components of the bolus.

Keywords: antioxidant, pheophytin, pheophorbide, phytol, absorption, bioavailability

Введение

Хлорофиллы – зеленые пигменты, по химической природе циклические тетрапирролы с центральным атомом металла, обеспечивают процессы фотосинтеза в высших растениях в двух структурно близких модификациях хлорофилл-*a* и хлорофилл-*b*, отличающихся лишь радикалами во втором пирроле [1]. В составе зеленых овощей хлорофиллы (Хл) ежедневно потребляются с пищей [2], в организме человека прояв-

ляют антиоксидантную активность (АОА), уменьшают риски различных заболеваний [3]. Хотя Хл (табл. 1) являются компонентами повседневного питания и полезны для здоровья, однако процессы их переваривания изучены недостаточно полно.

Результаты исследования превращений Хл в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) представлены в разнообразных публикациях, анализ которых требует специальных подборок, что и послужило поводом к написанию настоящей статьи.

Таблица 1

Содержание хлорофилла в зеленых овощных растениях

Наименование	Хлорофилл, мг/100 г		Наименование	Хлорофилл, мг/100 г	
	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>
Шпинат	24–94	14,7–29	Зеленый перец	4,1–5,8	2,8–3,8
Петрушка	47,8	15,4	Зеленый горошек	3,9–7,3	1,2–2,8
Салат латук	18,5–19,9	4,6–10,4	Артишок	3,7–5,3	1,2–10,5
Лук порей	6,63–16,7	2,07–10,3	Огурец с кожурой	2,57	1,02
Фасоль	5,8–24,4	1,67–13	Брюссельская капуста	2,3–5,0	0,9–2,8
Цуккини	4,91	6,8	Сельдерей	1,78	0,52
Китайская капуста	4,1–11,5	1,6–4,7	Брокколи	1,6–12,0	0,5–0,3

Примечание: составлена автором на основе источника [4].

Цель исследования – анализ публикаций о трансформации, биодоступности, всасывании хлорофиллов и влиянии их дериватов на сопутствующие составляющие пищи при переваривании.

Материалы и методы исследования

Для достижения цели произведен поиск в библиографических базах данных Web of Science, Scopus, Google Scholar, Library, просмотрено 52 источника, для анализа отобрано 15 публикаций, достаточно освещающих результаты исследования по заявленной тематике.

Результаты исследования и их обсуждение

Ввиду важности проблем пищеварения учеными из более чем 45 стран в рамках программы финансирования Европейского сотрудничества в области науки и технологии разработан специальный так называемый протокол INFOGEST, являющийся наиболее широко используемой *in vitro* моделью ЖКТ, имитирующей три фазы: «оральную» (нейтральная среда, слюна), «желудочную» (соляная кислота, pH ≈ 2/пепсин) и «кишечную» (щелочная, pH ≈ 8, желчь/панкреатин). Протокол INFOGEST ориентирован на использование стандартного лабораторного оборудования и растворов, что делает его доступным и обеспечивает сопоставимость результатов исследований [5]; большинство опубликованных в последнее время работ по пищеварению Хл и его биодоступности выполнено на указанной модели.

Первые исследования *in vitro* с использованием листьев шпината [6] выявили, что в «оральной» фазе каких-либо заметных изменений молекул Хл не наблюдается; в «желудочной» фазе в течение одного часа происходит замена центрального атома Mg на два протона H и образование феофитина

почти в 100 % потребленного зеленого пигмента. Поскольку желудочный pH здоровых людей натошак составляет примерно 2–2,5, то предполагается, что обнаруживаемый в фекалиях человека дериват Хл феофитин образуется преимущественно в «желудочной» фазе. Аналогичные исследования *in vitro* на моделях последовательного переваривания свежего и термически обработанного пюре из шпината показали [4], что образовавшиеся феофитины далее в щелочной среде «кишечной» фазы (pH около 8) с отщеплением цепочки полиизопренового хлорофиллового радикала фитола трансформируются в феофорбиды.

Приведенные результаты выявили основные стадии трансформации Хл в ЖКТ, а последующие работы уточняли и расширяли вышесказанное. Так, Chen K. и Rosa M. [7] с целью изучения зависимости переваривания Хл от структуры тетрапиррольного кольца в опытах *in vitro*, используя три вида съедобных водорослей: нори (*Porphyra umbilicalis*), морской салат (*Ulva spinulosa*) и комбу (*Laminaria ochroleuca*), с преимущественным содержанием Хл-*a*, Хл-*a* с Хл-*b* и Хл-*a* с Хл-*c* соответственно, получили, что Хл-*a* трансформируется в феофитин-*a* быстрее в 2,5 и 9 раз по сравнению с более устойчивыми хлорофиллами других модификаций.

Хлорофилл и продукты его трансформации в воде нерастворимы, поэтому вполне естественно в недавнем прошлом возникали сомнения относительно их биодоступности и усвоения людьми. Затем было обнаружено, что дериваты Хл феофитины и феофорбиды способны образовывать в водной среде гидрофильные мицеллы, которые поглощаются, например, клетками Сасо-2 монослойной культуры клеток кишечника до 5–10 % от изначального количества производных Хл [6].

Таблица 2

Состав пищевых продуктов в эксперименте

Пищевой продукт	Клетчатка (%)	Суммарное содержание (%)		
		Жиры	Белки	Углеводы
Оливковое масло	–	100	–	–
Хумус с базиликом	–	23	7	9
Шпинат со сливками	1,4	4,3	1,4	3,7
Овощная паста	–	1,5	11	72
Соус песто	2,6	33	6,5	10
Шоколад с зеленым чаем	–	35	4	58
Сок авокадо	–	2	0,4	8,7
Сок киви	0,6	0,1	0,4	11,4

Примечание: составлена автором на основе источника [15].

Аналогичные данные получены [8] и в опытах с экстрактами сладкого перца на *in vitro* модели, воспроизводящей в общих чертах «желудочную» и «кишечную» фазы пищеварения, а также в экспериментах по перевариванию и всасыванию продуктов распада Хл-а на мидиях *Mytilus edulis* L., потребляющих водоросли *Phaeodactylum tricornutum* [9], на веслоногих рачках-копеподах *Calanus pacificus*, питающихся зелеными микроводорослями [10]. Предварительная термическая обработка хлорофилл-содержащих водорослей нори (преимущественно Хл-а), морского салата (Хл-а и Хл-б) и комбу (Хл-с), как показано на пищеварительной модели *in vitro* [11], практически не влияет на образование мицелл производными Хл-б и Хл-с и снижает производными Хл-а. Кроме того, в опытах по перевариванию экстрактов из листьев шпината (*Spinacia oleracea* L.) мышами разного возраста получено, что микрофлора толстого кишечника способствует образованию феофорбидов и, соответственно, мицеллизации [12].

Поскольку хлорофиллы проявляют антиоксидантные свойства [2], то могут, вероятно, вовлекаться как реагенты в химические пищеварительные процессы. Вопросы взаимодействия Хл с сопутствующими компонентами пищи в условиях ЖКТ только начинают изучаться. Например, Wang X. и соавт. [13] в эксперименте *in vitro* изучали влияние Хл-а и его производного феофитина-а на переваривание крахмала и показали, что они значительно уменьшают выход продуктов гидролиза полисахарида, снижая активность α -амилазы и α -глюкозидазы. При этом с помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что Хл абсорбируется на поверх-

ности крахмальных гранул, спектроскопический анализ и молекулярный докинг продемонстрировали, что фитоловая полиизопреновая цепочка Хл образует двойную спиральную структуру с крахмалом и тем самым препятствует его контактам с ферментами; вместе с тем, порфириновое кольцо Хл, взаимодействуя с аминокислотными остатками α -амилазы и α -глюкозидазы, ингибирует их активность. Авторы полагают, что полученные результаты могут использоваться в разработках богатых Хл крахмалистых продуктов для диабетиков и людей с гипергликемией.

В другом исследовании [14] показано, что добавление Хл в потребляемые пищевые продукты снижает высвобождение жирных кислот, а также уменьшает активности липаз поджелудочной железы на моделях, имитирующих среду ЖКТ. Обнаружено, что ингибирование активности панкреатической липазы в «кишечной» фазе пищеварения вызывается связыванием феофитина с этим ферментом с высокой аффинностью. Исследование показало также, что Хл не только снижает активности липаз, но может уменьшать потребление жиров. Последнее, по мнению авторов, открывает перспективы разработки специальных продуктов для применения в диетах, направленных на профилактику ожирения.

В некоторых работах приводятся также сведения о возможном в процессе пищеварения связывании хлорофиллами и металлохлорофиллами различных токсинов. Например, показано [4] на животных и людях, что производные Хл способствуют выведению диоксинов с фекалиями. Аналогичные данные получены в отношении гетероциклических ароматических аминов, полиароматических углеводородов (образу-

ются, например, при копчении, обжаривании мяса) и микотоксинов, продуцируемых *Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus* (плесневые грибки, способные вызывать рак печени). В совокупности имеющиеся данные свидетельствуют о снижении уровня токсинов производными Хл и металлохлорофиллинов за счет прямого связывания, что, как считают авторы, представляет интерес для токсикологии.

Проводились исследования [15] с использованием широкого ассортимента приобретенных в супермаркетах различных коммерческих продуктов (табл. 2), выбор которых основывался на содержаниях белков, жиров и углеводов. Показано на моделях *in vitro*, что переваривание продуктов с высоким содержанием белка сопровождается наибольшим, а жиросодержащих – низким процентом мицеллизации хлорофиллов и их дериватов. При этом стабильность Хл варьирует от 15 до 85 % независимо от пищевой матрицы, но коррелирует с концентрацией содержащейся в продуктах поваренной соли.

Заключение

Библиография последнего десятилетия свидетельствует, что зеленые овощные растения все шире используются в пищевых рационах, чему немало способствуют и рекомендации диетологов; полезные для здоровья Хл становятся неперенным компонентом питания, и, конечно, возникает необходимость исследования превращений в ЖКТ и влияния этих зеленых пигментов на переваривание сопутствующих компонентов различного состава пищи.

Для исследования с этой целью разработаны специальные «пищеварительные» модели. Используя модель, имитирующую *in vitro* процессы пищеварения в желудке и тонком кишечнике, продемонстрировано, что потребляемые с пищей природные Хл в кислой среде желудка превращаются в производные, не содержащие металлов феофитины, а в кишечнике – в лишенные фитолов феофорбиды.

Судя по результатам исследований, превращения Хл-а в феофетин происходят в несколько раз быстрее по сравнению Хл-б вопреки теоретическим представлениям энергетической выгоды замены атома Mg на два протона H. Очевидно, реакционная способность Хл зависит не только от структуры макроцикла, но и от периферических групп. Так, при одинаковой структуре макроцикла Хл-а и Хл-б имеют разные радикалы во втором пирроле, и, вероятно, по сравнению с метильной группой, формильная снижает восприимчивость атомов

азота N в макроцикле в силу своих более активных электроакцепторных свойств, поэтому Хл-б в меньшей степени подвержен феофитизации (замещению Mg на 2H) и, соответственно, по сравнению с Хл-а, оказывается более стабильным в ЖКТ.

Наиболее существенным достижением исследований трансформации Хл в ЖКТ является обнаружение гидрофильной мицеллизации нерастворимых в воде продуктов деградации хлорофиллов, благодаря чему они могут поглощаться энтероцитами кишечника.

Сложный профиль хлорофиллов съедобных водорослей позволил изучить различное поведение при переваривании хлорофилловых производных с разной структурой макроциклов. В процессе переваривания *in vitro* Хл-а более склонны к феофитинизации, по сравнению с Хл-б. Предполагается, что реакции окисления происходили легче для хлорофиллов, хелатированных металлами, чем нехелатированных. Согласно значениям скорости восстановления, возможно, что внеклеточный матрикс водорослей является определяющим фактором скорости восстановления хлорофиллов после имитированного пищеварения. Таким образом, химическая структура фитохимических веществ, как и природа пищевой матрицы, имеют решающее значение для стабильности при переваривании Хл *in vitro*.

Поскольку Хл имеют высокую АОА, то принимают участие в химических процессах пищеварения. Однако информация о влиянии Хл на сопутствующие компоненты пищи в ЖКТ пока довольно ограничена, в силу чего сделать какие-либо конструктивные выводы не представляется возможным, но, безусловно, представляет интерес в будущем, восполняя этот пробел, направить усилия исследователей на изучение взаимодействия Хл в условиях ЖКТ с главными компонентами пищи – белками, углеводами и жирами.

В целом в публикациях последних лет намечены основные пути переваривания и метаболизма Хл при потреблении с пищей, остается детализация для практического применения.

В завершение можно сделать следующие выводы:

1. В кислой среде «желудочной» фазы пищеварения центральный атом Mg тетрапиррольного цикла зеленого пигмента замещается двумя протонами и Хл превращается в феофетин, который в щелочной среде «кишечной» фазы с отщеплением полиопренового фитола трансформируется в феофорбид.

2. Гидрофильная мицеллизация нерастворимых в воде дериватов Хл обеспечива-ет их поглощение энтероцитами.

3. В будущем следует направить усилия на исследование участия Хл в переварива-нии сопутствующих компонентов пищи.

Список литературы

1. Pareek S., Sagar N. A., Sharma S., Kumar V., Agarwal T., González-Aguilar G. A., Yahia E.M. Chlorophylls: Chemistry and Biological Functions // *Fruit and vegetable phytochemicals*. 2017. P. 269–284. DOI: 10.1002/9781119158042.ch14.
2. Yang Z., Li F., Shen S., Wang X., Ibrahim A. N., Zheng H., Zhang J., Ji X., Liao X., Zhang Y. Natural chlorophyll: a review of analysis methods, health benefits, and stabilization strategies // *Critical reviews in food science and nutrition*. 2025. Vol. 65. Is. 16. P. 3069–3083. DOI: 10.1080/10408398.2024.2356259.
3. Колдаев В. М. Лечебно-профилактические эффек-ты хлорофиллов при наиболее угрожающих патологиче-ских состояниях // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2025. № 5. С. 25–29. DOI: 10.17513/mjpf.13725.
4. Zhong S., Bird A., Kopec R.E. The metabolism and potential bioactivity of chlorophyll and metallo-chlorophyll derivatives in the gastrointestinal tract // *Molecular nutrition food research*. 2021. Vol. 65. Is. 7. P. 1–11. DOI: 10.1002/mnfr.202000761.
5. Minekus M., Alming M., Alvito P., Ballance S., Bohn T. et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus // *Food and function*. 2014. Vol. 5. Is. 6. P. 1113–1124. DOI: 10.1039/c3fo60702j.
6. Ferruzzi M. G., Failla M. L., Schwartz S. J. Assessment of degradation and intestinal cell uptake of carotenoids and chlorophyll derivatives from spinach puree using an *in vitro* digestion and Caco-2 human cell model // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2001. Vol. 49. Is. 4. P. 2082–2089. DOI: 10.1021/jf000775r.
7. Chen K., Roca M. *In vitro* digestion of chlorophyll pigments from edible seaweeds // *Journal of functional foods*. 2018. Vol. 40. P. 400–407. DOI: 10.1016/j.jff.2017.11.030.
8. Roca M. *In vitro* digestive stability and uptake by Caco-2 human intestinal cells of nonfluorescent chlorophyll catabolites // *Food chemistry*. 2012. Vol. 30. Is. 1. P. 134–138. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.07.016.
9. Hawkins A. J. S., Bayne B. L., Mantoura R. F. C., Llewellyn C. A., Navarro E. Chlorophyll degradation and absorption throughout the digestive system of the blue mussel *Mytilus edulis* L. // *Journal of experimental marine biology and ecology*. 1986. Vol. 96. Is. 3. P. 213–223. DOI: 10.1016/0022-0981(86)90204-2.
10. Penry D. L., Frost B. W. Chlorophyll a degradation by *Calanus pacificus*: dependence on ingestion rate and digestive acclimation to food resources // *Limnology and oceanography*. 1991. Vol. 36. Is. 1. P. 147–159. DOI: 10.4319/lo.1991.36.1.0147.
11. Chen K., Roca M. Cooking effects on bioaccessibility of chlorophyll pigments of the main edible seaweeds // *Food chemistry*. 2019. Vol. 295. P. 101–109. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.05.092.
12. Li Y., Lu F., Wang X., Hu X., Liao X., Zhang Y. Biological transformation of chlorophyll-rich spinach (*Spinacia oleracea* L.) extracts under *in vitro* gastrointestinal digestion and colonic fermentation // *Food research international*. 2021. Vol. 139: 109941. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109941.
13. Wang X., Yang Z., Shen S., Ji X., Chen F., Liao X., Zhang H., Zhang Y. Inhibitory effects of chlorophylls and its derivative on starch digestion *in vitro* // *Food chemistry*. 2023. Vol. 413. P. 135377. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2022.135377.
14. Wang X., Li Y., Shen S., Yang Z., Zhang H., Zhang Y. Chlorophyll inhibits the digestion of soybean oil in simulated human gastrointestinal system // *Nutrients*. 2022. Vol. 14. Is. 9. P. 1749. DOI: 10.3390/nu14091749.
15. Viera I., Herrera M., Roca M. Influence of food composition on chlorophyll bioaccessibility // *Food chemistry*. 2022. Vol. 386. P. 132805. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132805.

Конфликт интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The author declares that there is no conflict of interest.

Финансирование: Статья соответствует общей тематике ФНИЦ ДВО РАН «Интродукция, эко-логия и охрана флоры и фауны юга Дальнего Востока России», работа выполнена согласно госу-дарственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 124012200183-8).

Financing: The article corresponds to the general theme of the Federal Scientific Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, e-mail: kolvm42@rambler.ru RAS “Introduction, ecology and protection of flora and fauna of the southern Far East of Russia”, completed according to the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. 124012200183-8).