

Ірина ГАЙДАЙ

ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ПЛОДІВ ДЕРЕНУ

Доведено, що сік із плодів дерену володіє антиоксидантними властивостями завдяки наявності в ньому вільних фенольних сполук. Встановлено, що термічна обробка дерену з водою при співвідношенні 1 : 1 протягом 48 год сприяє переходу антоціанів до екстракту й порівняно зі свіжовіджатим соком підвищує їх концентрацію у 25 разів.

Ключові слова: дерен, антиоксиданти, фенольні сполуки, флавоноїди, антоціани, флавоноли.

Проблема пошуку та поглибленого вивчення інгредієнтів рослинної сировини, багатой біологічно активними речовинами (БАР), які підвищують неспецифічну резистентність організму до дії несприятливих факторів навколишнього середовища, попереджаючи розвиток низки хронічних захворювань, завжди залишається актуальною.

Рослинна сировина містить антиоксидантну систему, сформовану натуральними компонентами. Останні, потрапляючи до організму, проявляють антиоксидантні властивості, протистоять дії надлишку вільних радикалів, тобто молекул окисників. Ці нестабільні молекули виникають в організмі в результаті біохімічного обміну речовин у клітинах тканин й існують досить короткий час. У стресових ситуаціях, під дією фізичних факторів чи захворювань їх кількість

© Ірина Гайдай, 2012

різко зростає. У цей час вільні радикали починають пошкоджувати мембрани клітин. При цьому активізуються процеси старіння організму. Захисною ж дією володіють харчові протектори рослин, зокрема аскорбінова кислота, фенольні сполуки, каротиноїди та ін. [1; 2].

Антиоксидантна активність фенольних сполук пояснюється тим, що вони зв'язують іони важких металів у стійкі малоактивні комплекси, а також слугують акцепторами, утвореними під час аутооксидації вільних радикалів, тобто фенольні сполуки здатні гасити вільнорадикальні процеси [3–7].

Джерелом біологічно активних фенольних сполук поряд із традиційними є малопоширені плоди та ягоди, які можна знайти в промислових насадженнях – вже відселекціоновані сорти в дикому чи напівдикому станах (дерен, калина, шипшина, глід, бузина тощо) [5; 8]. Однак всебічні дослідження фенольного комплексу проведені переважно з виноградом і низкою інших культурних фруктів, соків і вин на їхній основі [1]. Урожай нетрадиційних культур, у тому числі дерену, практично недосліджений. Так, В. Петровою [8] та С. Клименко [5] встановлено вміст деяких груп фенольних сполук у плодах різних сортів і гібридних форм дерену, а результати досліджень [3] показали високу антиоксидантну активність його етанольного екстракту, який містив флавоноли. Це наводить на висновок, що плоди дерену є носіями натуральних антиоксидантів фенольної природи.

Дерен належить до родини деренових (*Cornaceae Dumort*), яка об'єднує 49 видів рослин. В Україні культивують дерен чоловічий (*Cornus mas*).

Мета роботи – вивчення кількісного та якісного складу фенольного комплексу плодів дерену для встановлення його як носія антиоксидантних сполук.

Експериментальні дослідження проведено в 2005–2007 рр. у лабораторіях Уманського національного університету садівництва, НДІ садівництва НААН, Національного інституту винограду та вина "Магарач".

Як сировину для отримання соків і екстрактів використано плоди дерену чоловічого (*Cornus mas*) дикої форми, середнього строку достигання, вирощені в Уманському районі Черкаської області. Плоди темно-червоного кольору з блискучою шкіркою, бочкоподібної форми, масою 2.6–3.5 г (маса кісточки 11.7–12.0 % маси плоду).

Для збільшення виходу соку та БАР плоди дерену попередньо обробляли ферментами – пектиназою та фруктозимом у кількості 0.03 % від маси м'язги.

Проведено комплексне дослідження у трикратній повторюваності щодо впливу різних чинників на вміст і якісний склад фенольних сполук у соку та екстрактах із плодів дерену. Для аналізування результатів дослідження відібрано варіанти соку (№ 1) та екстрактів (№ 2–6):

1. Свіжовіджятий сік із плодів дерену (контроль);
2. М'язга з водою (1 : 1) підігріта до 50 °С і настояна 20 хв;
3. М'язга з водою (1 : 1) підігріта до 70 °С і настояна 20 хв;
4. М'язга залита гарячою (50 °С) водою (1 : 1) і настояна 6 год;
5. М'язга з водою (1 : 1) підігріта та настояна в термостаті при температурі 60 °С протягом 24 год;
6. М'язга з водою (1 : 1) підігріта та настояна в термостаті при температурі 60 °С протягом 48 год.

Відбір проб і підготовку до аналізу проведено за ГОСТ Р 51144–98 [9].

Масову концентрацію фенольних сполук визначено колориметричним методом із використанням реактиву Фоліна-Чокальтеу [6]; мономерні форми – методом високоефективної рідинної хроматографії в обернено-фазовому варіанті з фотометричним детектуванням в умовах визначення фенолокислот, флавоноїдних глікозидів і агліконів. Для визначення антоціанів детектування проведено при довжині хвилі 525 нм [10].

За даними С. В. Клименко, плоди дерену містять 1.0–1.5 % флавоноїдів [5]. Нашими дослідженнями встановлено, що вони у значних кількостях містять фенольні сполуки, які відносяться до найбільш біологічно активних – антиоксидантів, зокрема: гідрооксібензойні та гідрооксікоричні кислоти та їх похідні, флаван-3-оли й антоціани. Оксібензойні та оксікоричні кислоти належать до фенольних кислот, які є одними із суттєвих компонентів раціону харчування людини, оскільки частка їх становить 1/3 усіх поліфенолів, що поступають з їжею [2; 9].

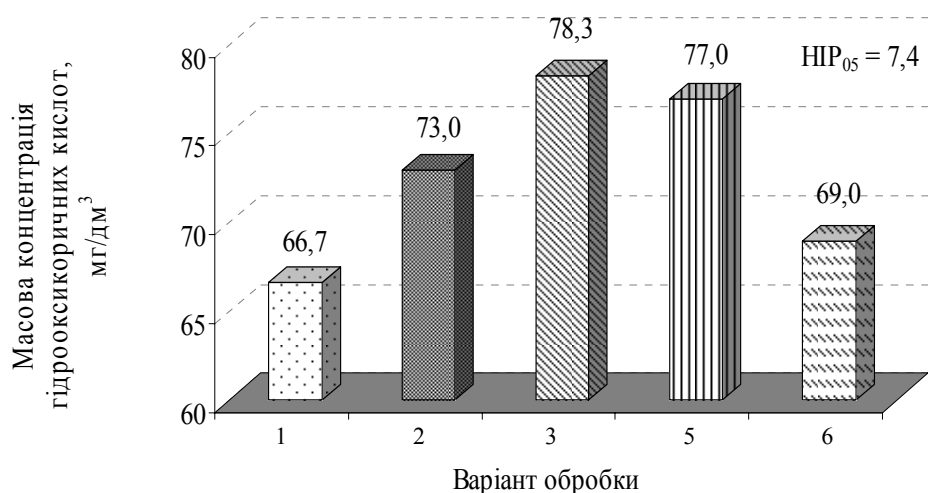
Вільні гідрооксібензойні кислоти представлено галовою, елаговою, бузковою та ваніліною, загальний вміст яких, залежно від варіанту дослідження, коливався в межах 272–631 мг/дм³. Також виявлено ванілоїлгексозу як в соку, так і у водних екстрактах із плодів дерену. Сумарний вміст гідрооксібензойних кислот у дереновому соку становить 528 мг/дм³, однак в екстрактах м'язги з водою у співвідношенні 1 : 1, які отримано нагріванням до 60 °С і витриманням у термостаті при цій же температурі 24 і 48 год (вар. 5 і 6), він вищий на 103 і 48 мг/дм³ відповідно (табл. 1).

Гідрооксікоричні кислоти (ГКК) дерену представлено хлорогеновою, кавовою, кафтаровою, П-кумаровою, 1,4-дикавоїлхінною, 3,5-дикавоїлхінною і П-кумарової кислоти 4-0-глікозидом. Їх сумарні кількості в соку та екстрактах перебувають в межах 67–78 мг/дм³ (рисунки). Саме нагрівання водного екстракту з м'язги та води у співвідношенні 1 : 1 до температури 70 °С упродовж 20 хв зумовило вилучення із плодів дерену максимальну кількість ГКК серед дослідних варіантів.

Таблиця 1

Вміст гідрооксibenзойних кислот у соку та екстрактах із плодів дерену залежно від способу отримання (середні дані за 2005–2007 рр.), мг/дм³

Номер варіанта досліджу	Галова	Елагова	Бузкова	Ванілінова	Ванілоіл-гексоза	Сума
1	301	108	97	10	12	528
2	139	90	33	0	10	272
3	149	93	43	0	14	299
4	178	59	42	3	14	296
5	218	257	135	0	21	631
6	176	279	109	0	12	576
<i>HP₀₅</i>	–					7.4



Вміст гідрооксикоричних кислот у соку та екстрактах із плодів дерену залежно від способу отримання (середні дані за 2005–2007 рр.)

Кавова кислота вважається найбільш поширеною у плодах і становить від 75 до 100 % сумарного вмісту масової концентрації ГКК. Вона зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді ефірів. Відмічено істотний вплив погодних умов на вміст кавової кислоти у дереновому соку. Сік із плодів врожаю 2005 р. містив кавової кислоти 12.8, хлорогенової 15.8 мг/дм³, а з плодів урожаю 2006 р. виявлено відповідно 221.0 і 31.0 мг/дм³ цих кислот.

Аналіз вмісту гідрооксикоричних кислот у соку та екстрактах свідчить про те, що кавова кислота присутня у вигляді похідних сполук – кавоїлхінної (кафтарової), 1,4-дикавоїлхінної та 3,5-дикавоїлхінної кислот. У вільному стані присутні хлорогенова, П-кумарова та П-кумаринової кислоти 4–0 глікозид.

Флаван-3-оли в соку та екстрактах дерену представлено (+) – катехіном і (–) – епікатехіном, масова концентрація їх 5.7–13.4 мг/дм³. При цьому переважав (–) – епікатехін. Його вміст був у 6.–8.6 разів більшим (залежно від варіанту), ніж (+) – катехіну (табл. 2).

Окислювальні перетворення катехінів відіграють важливу роль у виробництві чаю, виноробстві, консервуванні плодово-ягідних соків та інших продуктів переробки. Як і лейкоантоціанідини, катехіни є матеріалом для утворення дубильних речовин конденсованого ряду [4].

Таблиця 2

Вміст флаван-3-олів у соку та екстрактах із плодів дерену залежно від способу отримання, мг/100 г

Номер варіанта досліджу	(+) – Катехін	(–) – Епікатехін	Сума
1	1.0	8.0	9.0
2	0.7	5.0	5.7
3	0.7	5.0	5.7
4	0.7	6.0	6.7
5	1.4	12.0	13.4
6	1.5	11.0	12.5
<i>HIP₀₅</i>	0.48	0.18	0.36

За С. Клименко [5], вміст масової концентрації катехінів у плодах дерену різних сортів і форм коливається в межах 82–370 мг/100 г. Досліджуваний сік із дерену містив лише 9 мг/дм³ катехінів. Це пояснюється тим, що основна маса катехінів залишилась у м'яззі, бо катехіни добре розчиняються в органічних розчинниках – спиртах, ацетоні тощо [6]. Однак при розведенні м'язги 1 : 1 водою та довготривалому витримуванні їх кількість збільшується вдвічі, тобто в перерахунку на сік концентрація катехінів у дереновому соку перебуває на рівні 56 мг/дм³. Лейкоантоціанідини, які часто зустрічаються в плодах із катехінами, як правило, супроводжуються олігомерними та полімерними формами, що окрім легкого окислювання не сприяє їх виділенню та ідентифікації. На відміну від катехінів вони не розчиняються в діетиловому ефірі й відносяться до флаван-3,4-діолів [4]. Нами лейкоантоціанідини не визначались. Однак С. Клименко [5] вказує, що вміст лейкоантоціанів у плодах дерену різних сортів перебуває в межах 162–212 мг/100 г.

У соку й екстрактах з дерену ідентифіковано 3 форми флавонолів – рутин, аглікон кверцетину та глікозид кверцетин-3-глікозид (табл. 3). Останній виявився в найбільшій кількості (12–75 мг/дм³). Його вміст вищий від рутину в 3–10 разів залежно від варіанта, а від кверцетину в 3–12 разів. Крім того, в особливу групу слід виділити вперше ідентифіковану в дереновому соку флавоноїдну субстанцію силімарин у кількості 7.6 мг/дм³ (вар. № 1) та гіперозид – у масовій концентрації 56.5 мг/дм³ (вар. № 2 і 4)

Таблиця 3

Вміст флаванолів і їх похідних у соку та екстрактах із плодів дерену залежно від способу отримання (2007 р.), мг/дм³

Номер варіанта досліджу	Рутин	Кверцетин	Кверцетин-3-глікозид	Гіперозид	Силімарин	Сума
1	3.0	1.0	12.0	0.0	7.6	23.6
2	2.0	2.0	27.0	56.5	4.8	92.3
3	2.0	3.0	24.0	0.0	0.0	29.0
4	1.0	0.0	3.0	56.5	5.8	66.3
5	7.0	6.0	75.0	0.0	0.0	88.0
6	6.0	9.0	60.0	0.0	0.0	75.0
<i>HIP₀₅</i>						6.2

Барвні речовини плодів і ягід перебувають як у вільному стані – антоціанідини, так і у вигляді глікозидів – антоціани. Їхній колір залежить від рН середовища (від червоного до фіолетового). Основна маса антоціанів міститься в шкірці плодів дерену (670–850 мг/100 г), а в його м'якоті їх у 8–12 разів менше [3]. Ми переконалися, що вилучити антоціани з шкірки досить складно, про що свідчать дані *табл. 4*.

Таблиця 4

Вміст антоціанів у соку та екстрактах із плодів дерену залежно від способу їх отримання (2007 р.), мг/100 г

Номер варіанта досліджу	Ціанідин-3-0-галактозид	Ціанідин-3-0-глікозид	Ціанідин-3-0-арабінозид	Ціанідин-3-0-рутинозид	Сума
1	0.4	0.6	0.0	0.0	1.0
2	0.4	0.5	0.0	0.0	0.9
3	3.0	2.0	0.3	0.0	5.3
4	2.0	2.0	0.3	0.0	4.3
5	9.0	8.0	1.0	0.6	18.6
6	12.0	12.0	1.0	0.6	25.6
<i>HIP₀₅</i>					3.3

Дослідженнями встановлено, що у свіжовіджатому соку (вар. № 1) вміст антоціанів становить 1 мг/100 г, тоді як підігрівання м'язги, змішаної з водою у співвідношенні 1 : 1 до 70 °С і настоювання 20 хв (вар. № 3) збільшує їх кількість до 5.3 мг/100 г. Найвища ж кількість антоціанів спостерігається у варіанті, де м'язгу підігріто й витримано при температурі 60 °С у термостаті протягом 48 год – 25.6 мг/100 г (вар. № 6).

Отже, плоди дерену є джерелом біологічно активних речовин, що володіють антиоксидантними властивостями. Зокрема, вміст антоціанів у водних екстрактах із плодів дерену становив 5.3–25.6 мг/100 г, а вільних поліфенолів – 272–631 мг/дм³.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антиоксидантная активность виноматериалов для вин катехинского типа и ее зависимость от фенольных соединений / М. Г. Бенжуашвили, М. Г. Месхи, Э. Р. Чкартишвили и др. // Виноделие и виноградарство. — 2005. — № 6. — С. 28 — 29.
2. Базарнова Ю. Г. Исследование антиокислительных свойств экстрактов фенольных соединений некоторых растений / Ю. Г. Базарнова, В. С. Колодязная // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2003. — № 8. — С. 66—71.
3. Антиокислительные свойства экстракта плодов кизила обыкновенного / Н. М. Варварина, Ю. О. Лесекина, В. А. Гнищевич и др. // Матеріали міжвуз. наук.-практ. конф. "Проблеми техніки і технології харчових виробництв". — Полтава : ПУСКУ, 2004. — С. 254—257.
4. Запрометов М. Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / М. Н. Запрометов. — М. : Наука, 1993. — 272 с.
5. Клименко С. В. Кизил на Украине. — К. : Наук. думка, 1990. — 164 с.
6. Гержикова В. Г. Методы техно-химического контроля в виноделии / Г. В. Гержикова. — Симферополь : "Таврида", 2002. — С. 90—93.
7. Огай Ю. А. Биологически активные свойства винограда и вина / Ю. А. Огай, В. А. Загоруйко // Виноградарство и виноделие. — 2000. — № 4. — С. 25—26.
8. Петрова В. П. Биохимия дикорастущих плодово-ягодных растений / В. П. Петрова. — К. : Вища шк. — 1986. — 287 с.
9. ГОСТ Р 51144–98. Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб. — Введ. 1999—01—01. — М. : Изд-во стандартов. — 6 с.
10. Justesen V. Quantitative analysis of flavonoids. Flavonones in fruits, vegetables and beverages by HPLC with photo-diode array and mass spectrometry detection / V. Justesen, P. Knuthsen, F. Lefh // J. Chromatogr. — 1998. — Vol. 799. — P. 101—110.

Стаття надійшла до редакції 08.02.2012.

Гайдай И. Фенольные соединения продуктов переработки плодов кизила. Доказано, что сок из плодов кизила обладает антиоксидантными свойствами, благодаря содержанию в нем свободных фенольных соединений. Установлено, что термическая обработка кизила с водой при соотношении 1:1 на протяжении 48 часов способствует переходу антоцианов в экстракт и по сравнению со свежееотжатым соком повышает их концентрацию в 25 раз.

Ключевые слова: кизил, антиоксиданты, фенольные соединения, флавоноиды, антоцианы, флавонолы.

Gayday I. Phenol compounds of cornel fruit products. It has been proven that cornel fruit juice contains antioxidants thanks to high concentration of free poly phenol compounds. It has been found that thermal processing of a cornel in water in the ratio of 1:1 for 48 hour ensures converting antioxidants into extract in comparison with fresh juice raises their concentration in 25 times.

Key words: cornel, antioxidants, phenol compounds, flavonoids, antocyanins, flavonols.