

ФОРМУВАННЯ ВМІСТУ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ РЕЧОВИН У ПЛОДАХ ЧОРНОЇ СМОРОДИНИ ПРОТЯГОМ ДОСТИГАННЯ

Н.М. ОСОКІНА, кандидат сільськогосподарських наук

Уманський державний аграрний університет

Наведено результати дослідження вмісту деяких поліфенольних речовин у плодах чорної смородини протягом досягання, показано кон'югований стан флавоноїдів у плодах.

Чорна смородина, антоціани, флавоноли, фенолкарбонові кислоти

Серед природних джерел плоди чорної смородини відрізняються високим вмістом антоціанів – до 1% [5,11,12]. Вони представлені антоціанідинами – ціанідин і дельфінідин, які зв'язані із цукрами глюкозою і рутинозою. Цукрові залишки знаходяться у положенні 3 [10]. Ціанідин-3-рутинозид і дельфінідин-3-рутинозид є основними антоціанами чорної смородини [7].

У формуванні забарвлення плодів беруть участь: рН (ціанідин у кислому розчині чорної смородини має червоний колір); аглікони (сама стійка форма у дельфінідинових похідних); вид гліколізу (глікозування у C₃, як у чорної смородини, дає більш інтенсивне забарвлення); комплексоутворення із металами (наявність металів Al⁺³, Mg⁺², Mo⁺³, Fe⁺³, Ca⁺² посилює сині тона, К – червоні) [9].

Із флавонолів у плодах поширений кверцетин. Він знаходиться у вигляді глікозиду рутину – кверцетин-3-рутинозиду. Рутин найпоширеніший глікозид у рослинному світі і слугує еталоном при каталітичному визначенні групи флавонолів [5].

Важлива роль у плодах належить фенолкарбоновим кислотам. Вони здатні утворювати ефіри із кислотами (хінною, яблучною, молочною, винною), цукрами, антоціанами. Такі сполучення мають виняткове значення як для

розвитку плоду, так і для створення кольору, смаку, запаху при переробці. Фенолкарбонові кислоти, беручи участь в ацилюванні антоціанів, можуть обумовлювати нюанс забарвлення при відсутності металів й інших сопігментів. Вони мають антимікробну активність [3]. Цис-форми кислот здатні до утворення кумаринів [10].

Враховуючи виняткову біологічну цінність плодів чорної смородини перед нами була поставлена мета дослідити формування компонентів фенольної природи протягом їх досягання та встановити форми їх зв'язку у плодах.

Матеріали та методика досліджень. Робота виконана в 2004 р. в умовах кафедри технології зберігання та переробки продукції рослинництва Уманського державного аграрного університету та біохімічної лабораторії НДІ екогігієни і токсикології ім. Медвідя. Об'єктами дослідження були плоди чорної смородини сортів Минай Шмирьов та Білоруська солодка, які відбирали на плантації навчально-наукової станції Уманського державного аграрного університету.

Вміст антоціанів, флавонолів, фенолкарбонових кислот визначали методом високоефективної рідинної хроматографії із діодноматричним детектором (хроматограми зі спектрами поглинання) на приладі Waters (США) у режимі обернено-фазової хроматографії із градієнтною зміною складу рухомої фази [1,2,7].

Результати досліджень. Вміст компонентів фенольної природи визначається ступенем стиглості плодів чорної смородини.

За даними таблиці накопичення антоціанів у шкірочці плодів починається із моменту появи бурого забарвлення. В дуже невеликих кількостях вони представлені глікозидом дельфінідин-3-рутинозидом. При цьому у плодах сорту Минай Шмирьов його були у 2,5 раза більше. До моменту досягання плодів вміст антоціанів різко збільшувався. Вміст дельфінідин-3-рутинозиду підвищувався у 280-650 разів та ідентифікувався глікозид – ціанідин-3-рутинозид, вміст якого в 1,7-1,9 разів нижчий.

Вміст компонентів поліфенольного складу в плодах чорної смородини, мг/кг

| Сорт | Стадія стиглості плодів | Антоціани | | Флавоноли в перерахун-ку на рутин | Фенолкарбонові кислоти | | pH |
|--------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------|--------|------|
| | | дельфінідин-3-рутинозид | ціанідин-3-рутинозид | | хлорогенова | кавова | |
| Минай Шмирьов | Початок забарвлення (бурі) | 16,4 | Не ідентифіковано | 45,20 | 52,0 | 12,0 | - |
| | Споживча стиглість | 4630,0 | 2790,0 | 94,5 | 77,3 | 30,0 | 3,11 |
| Білоруська солодка | Початок забарвлення (бурі) | 6,3 | Не ідентифіковано | 19,1 | 85,6 | 12,0 | - |
| | Споживча стиглість | 4070,0 | 2120,0 | 94,2 | 60,6 | 22,6 | 2,95 |
| НІР ₀₅ | | 14,94 | | 3,81 | 3,60 | | |

Із флавонолів у плодах чорної смородини ідентифікований кверцетин. Він накопичувався у вигляді глікозиду рутину – кверцетин-3-рутинозиду. Здатність агліконів флавонолів до утворення глікозидів свідчить про їх високу активність.

Характерно, що рутин синтезується інтенсивніше ніж антоціани. Його рівень перевищує вміст антоціанів у бурих плодах в 2,8-3 рази. Проте до моменту досягання плодів вміст рутину в плодах збільшувався лише у 2-5 разів. Різниця між сортами коливається. А тому його кількість у 65-80 разів менша від суми антоціанів.

Порівняння хроматограм за сортами вказує на те, що у плодах сорту Білоруська солодка має місце більш гідрофобний характер як антоціанів, так і флавонолів. Це підтверджує більший час утримання.

За даними таблиці в зелених плодах чорної смородини домінують фенолкарбонові кислоти при незначній кількості антоціанів та флавоноїдних глікозидів, що відповідає даним інших дослідників [6].

Вміст хлорогенової кислоти переважає вміст кавової у 4-7 разів на початку забарвлення ягід та в 2,6-2,7 раза в стиглих плодах.

Протягом досягання плодів вміст кавової кислоти збільшувався в 2-2,5 раза, а хлорогенової у плодах сорту Минай Шмирьов в 1,5 раза, а в плодах сорту Білоруська солодка, навпаки, зменшувався приблизно у стільки ж разів.

Очевидно це пов'язано із високою реакційною здатністю оксикоричних кислот.

Ймовірно, і співвідношення між досліджуваними кислотами пов'язане із залученням кавової кислоти до синтезу хлорогенової. Зниження ж вмісту хлорогенової кислоти у стиглих плодах може бути пов'язане із ацилюванням її з антоціанами.

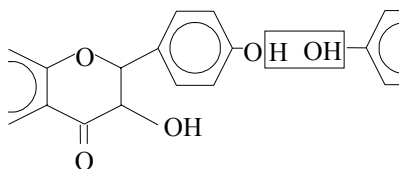
Із накопиченням і локалізацією флавоноїдів змінюється забарвлення плодів смородини. Їм завдячують плоди у забарвленні шкірочки від бурого до чорного, м'якуша – від рожевого до червоного кольору. Відтінки у забарвленні залежать від зміни кислотності клітинного соку.

Особливість будови антоціанідинів полягає у тому, що кисень у пірановому кільці має вільну валентність. Завдяки вільному позитивному заряду антоціанідини у кислому розчині ведуть себе як аніони і утворюють солі із основами. Залежно від рН середовища змінюється забарвлення антоціанів. У випадку із плодами чорної смородини (рН 3,0-3,1) солі катіонів антоціанів забарвлені у червоний колір різних відтінків: фіолетово-червоний (ціанідин), синюватий (дельфінідин). Цьому сприяє і посилення ступеню гідроксилування бокового кільця В (збільшення числа груп ОН до 3) у молекулі дельфінідину.

В клітині антоціани знаходяться комплексно, у сполученні із металами, від цього гамма природних барв ще більше збагачується. Наявність у плодах чорної смородини кальцію, алюмінію, магнію, заліза посилює сині тона, а калію червоні. Наявність жовтих флавонолів надає жовто-коричневих відтінків. На початку забарвлення шкірочка плодів чорної смородини має бурий колір. Це зумовлюється більш інтенсивним синтезом рутину – пігменту жовтого кольору. Протягом досягання плодів посилюється синтез дельфінідину і ціанідину, збільшується кислотність і колір шкірочки перетворюється на синьо-червоно-фіолетовий. А оскільки дельфінідин переважає ціанідин, синій колір на фоні червоно-фіолетового дає чорне забарвлення шкірочки (екзокарпію). Інтенсивність кольору м'якуша, в основному, мезокарпія зумовлюється присутністю ціанідину.

Наявністю тільки глікозидів не вичерпується різноманітність флавоноїдів. Вона зумовлюється ще й присутністю інших речовин, що можуть приєднуватись до аглікону, типом хімічного зв'язку, місцем їх приєднанням.

Для встановлення, у якій формі знаходяться флавоноїди, було проведено кислотний гідроліз з метою усунення глікозидних фрагментів – вуглеводів та ін. Порівняння результатів на хроматограмах свідчить про те, що після гідролізу час утримання флавоноїдів не змінився. Якби фрагменти були глікозовані вуглеводами, час утримання збільшувався б через зменшення гідрофільності молекул. Не змінився також і характер спектрів поглинання. Все це вказує на те, що аглікони глікозовані антоціанами, причому не водневими зв'язками, а із утворенням ковалентних зв'язків:



Такі зв'язки стійкіші в кислому середовищі на відміну від глікозидних. Про те, що саме такі кон'югати присутні у досліджуваних зразках чорної смородини свідчить порівняння хроматограм [12].із хроматограми авторів

Як і у них, має місце наявність чотирьох хроматографічних піків, але співвідношення між ними інше. Це пов'язано із тим, що у їх випадку аглікони глікокозовані глюкозою і рутинозою, у нашому– антоціанами.

Для підтвердження кон'югованого стану флавоноїдів є ще два моменти:

- вільні антоціани не екстрагуються органічними розчинниками (вони несуть позитивний заряд), у нашому випадку має місце екстракція;
- кон'югати флавоноїдів із вуглеводами після гідролізу збільшують агліконів, у нашому випадку встановлено зменшення, як флавонолів, так і антоціанів на одну і ту ж кількість (2,40-2,65).

ВИСНОВОК

Протягом досягання та зміни забарвлення плодів чорної смородини формується вміст флавоноїдів – антоціанів, представлених глікозидами дельфінідин-3-рутинозидом, ціанідин-3-рутинозидом, флавонолів у вигляді рутину та фенолкарбонових кислот, представлених кавовою і хлорогеновою кислотами. Встановлений кон'югований стан флавоноїдів, що має важливе теоретичне і практичне значення. Реакції поліконденсації у плодах та продуктах із них позначаються на вмісті та динаміці флавоноїдів при їх переробці та зберіганні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 1334. Плодовые и овощные соки / П. Даскалов, Р. Асланян, Р. Тенов, М. Живков, Р. Бояджиев: Пер. с болгар. М.Е. Солоид; Под ред. Я.М. Гольденберга, А.Ф. Фан-Юнга, Б.Л. Флауменбаума. – М.: Пищевая промышленность, 1969. – 421 с.
2. Andrade P., Forveres F., Amaral M.T. analysis of hovey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterization // J. Liquid Cromatogr. Relat. Technol. – 1977. – Vol. 20. – №14. – P. 2281-2288.
3. Andrade P.B., Seabra R.M., Valentao P., Azeias F. / Simultaheous detevmination of flavonoids phenolic acids, and coumarins in Seven medical specias by HPLC/diode-array detector // J. Liquid Cromatogr. Relat. Technol. – 1988. – Vol. 21. – №18. – P. 2813-2820.
4. Heinonen I., Marina I., Zehtonen P., Hapia A.I. Antioxidant activity of berry and fruit wines and liquors // J. Agr. and food Chein. – 1998. – 46. – №1. – P. 25-31.
5. Joifton J.P., Mouly P.P., Jaydou E.M. Determination of Anthocyanins by High-Performance Liquid Chomotography // Anal. Cnim. Aeta, 1999. – Vol. 382. – P. 39.
6. Mevken H.M., Bacher G.R. Measurennt of food flavonoids by HPLC. A. Review. // J. Agric. and Food Chem. – 2000. – Vol. 48. – №3. – P. 577-599.

7. Roberts K., Antonovich M. Analytical chemistry of fruit bioflavonoids A. Review // Analyst. 1977. – Vol. 122. – P. 11R-34R.
8. Георгиевский В.П., Комисаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, 1990. – 333 с.
9. Дейнека В.И., Григорьев А.М. Определение антоцианов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Некоторые закономерности удерживания // Аналитическая химия.– 2004. – Т. 59. – №3. – С. 305-309.
10. Казаков А.Л., Хацуков Б.Х. Биологически активные вещества целебных и пищевых растений и их фармакологическая активность. – Нальчик: Из-во КБНЦРАН, 2000. – 68 с.
11. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 301 с.
12. Химический состав пищевых продуктов: У двух томах / Под ред. И.М. Скурихина, М.Н. Волгарева. – Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот и углеводов. – М.: Агропромиздат, 1987. – Т. 2. – 360 с.

***Формирование содержания полифенольных веществ
в плодах черной смородины при созревании***

Н.М.Осокина, кандидат с.-х. наук

Приведены результаты исследования содержания некоторых полифенольных веществ в плодах черной смородины при созревании, показано конъюгированное состояние флавоноидов в плодах

Черная смородина, антоцианы, флавонолы, фенолкарбоновые кислоты

***The formation of the content of polyphenol substance
in black currants in the process of ripening***

N.M. Osokina

The results of the research aimed at studying the content of some polyphenol substances in black currants in the process of ripening were presented in this paper. A conjugated condition of flavonoides in black currant fruits was shown

Black currants, antocianes, flavonols, phenolcarbon acids