

ПЛОДЫ *ROSA SPINOSISSIMA* – ЦЕННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАПИТКОВ С ВЫСОКИМ АНТИОКСИДАНТНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

С.Л. МАКАРЕВИЧ¹
А.Н. ЧУЛКОВ¹
В.И. ДЕЙНЕКА¹
М.Ю. ТРЕТЬЯКОВ¹
Л.А. ДЕЙНЕКА¹
В.И. ШАТРОВСКАЯ²

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

² Ботанический сад Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина

В настоящей работе в качестве альтернативы сушеным бутонам суданской розы, *Hibiscus sabdariffa* (чая «Каркадэ»), для приготовления «травяного чая» предлагаются плоды шиповника с черными плодами, *Rosa spinosissima*. Установлено, что содержание антоцианов в плодах шиповника составило 731 мг на 100 г свежих плодов, что лишь немногим меньше этого показателя для «Каркадэ» - 770 мг / 100 г. С использованием прибора «Цвет Яуза 01-АА» сопоставлена антиоксидантная активность напитков, которая для шиповника оказалась примерно в полтора раза выше, чем для «Каркадэ», - 90 и 60 ммоль электронов на 100 г (в пересчете на исходный растительный материал), соответственно.

Ключевые слова: антоцианы, *Hibiscus sabdariffa*, *Rosa spinosissima*, ВЭЖХ, антиоксидантная активность, «Цвет Яуза 01-АА».

Введение. Собранные в период полного созревания плоды шиповника (*Fructus rosae*) были включены в официальную фармакопею СССР как сырье для приготовления холосаса, каротолена и сиропов [1], при этом контролю (кроме внешних параметров) подлежит содержание аскорбиновой кислоты и суммы органических кислот. В то же время химический состав плодов шиповника разнообразен [2], что обеспечивает им высокую биологическую активность. В народной медицине применяют чай из плодов шиповника, напар и водный настой, в которые должны переходить водорастворимые биологически активные соединения, основными из которых являются аскорбиновая кислота, по содержанию которой (1200 ÷ 1500 мг %, [2]) плоды шиповника уступают лишь плодам acerолы [3], иные водорастворимые витамины, включая флавоноиды, и ряд других соединений. Любопытно, что для приготовления холосаса, обладающего желчегонным и общеукрепляющим действием, используют сгущенный водный экстракт низковитаминных сортов и видов шиповника.

С другой стороны, для приготовления чая «Каркадэ», популярного в последнее время, используются высушенные бутоны цветков гибискуса *Hibiscus sabdariffa*. По фармакологическому действию такой напиток напоминает чай из плодов шиповника [4]. Но если в обычных плодах шиповника красного цвета основные пигменты – каротиноиды (ликопин, β-каротин и др.) – не растворимы в воде при настаивании, то чай «Каркадэ» характеризуется интенсивной красной окраской, обусловленной экстракцией водорастворимых антиоксидантов – антоцианов. Содержание витамина С в высушенных бутонах гибискуса (140 мг/100 г) на порядок меньше, чем в шиповнике, но уровень накопления антоцианов, представленных в основном 3-самбубиозидами дельфинидина и цианидина, заметно выше, чем аскорбиновой кислоты (620 мг/ 100 г [5]), поэтому антиоксидантные свойства напитка обусловлены именно антоцианами.

Однако кроме разнообразных «обычных» видов и сортов шиповника с характерной для ликопина красной окраской плодов, известны растения, плоды которых имеют почти черный цвет [6], обусловленный накоплением антоцианов, идентифицированных как 3- глюкозиды и 3,5-диглюкозиды дельфинидина и цианидина. При довольно высоком уровне накопления витамина С (668 мг/ 100 г) в плодах вида *R. spinosissima*, например, выращенных в Польше [7], найдено значительное содержание суммы антоцианов – 544 мг/ 100 г, лишь немногим уступающих по этому показателю бутонам гибискуса. Поэтому чай из такого шиповника может обладать более высокой антиоксидантной активностью по сравнению с напитком из каркаде.

Данная работа посвящена исследованию некоторых свойств плодов шиповника *R. spinosissima* и приготовленного из него напитка в сравнении с чаем «Каркадэ».

Экспериментальная часть

Плоды шиповника *R. spinosissima* были собраны в сентябре 2011 года в ботаническом саду Харьковского государственного университета. Пакетированный чай «Каркадэ» был приобретен в розничной торговле.

Экстракты для определения антоцианов получали настаиванием растительного материала в 0.1 М водном растворе HCl. Для количественного определения использовали дифференциальный спектрофотометрический метод с пересчетом на цианидин-3-глюкозид [8]. Перед качественным анализом антоциановых комплексов экстракты очищали методом твердофазной экстракции на патронах ДИАПАК C18. ВЭЖХ определение антоцианов проводили как указано в работе [9]. Масс-спектры записывали на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 6130 LC/MS в режиме ESI (ионизация распылением в электрическом поле) с позитивным режимом сканирования в диапазоне масс 250-1200. Напряжение на фрагментаторе – 200 В. Ток на короне составлял 4 мкА. Давление газа-распылителя 2 бар, скорость газа осушителя 10 л/мин, температура газа осушителя 350 °С, температура испарителя 250 °С.

Измерение АОА производили на приборе «Цвет Яуза 01-АА» с вольт-амперометрическим детектором при постоянстве напряжении 1,3В в постоянно-токовом режиме (АД п.т.). В качестве элюента использовали раствор ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 2.2 ммоль/л. Скорость подачи элюента 1,2 см³/мин.

Результаты и обсуждения

По количественному содержанию антоцианов исследованные в настоящей работе свежие плоды шиповника (731 мг / 100 г) лишь немногим уступают сушеным бутонам розы суданской (770 мг / 100 г). Отметим, что при высушивании концентрация антоцианов в плодах шиповника может существенно увеличиться, если удастся предохранить эти соединения от разрушения. В качественном отношении антоциановый состав исследуемых образцов оказался различным. В составе антоцианового комплекса лепестков суданской розы найдены 3-самбубиозиды цианидина-3 (Cy-3-Sam) и дельфинидина-3 (Dp-3-Sam). Антоциановый состав плодов шиповника представлен преимущественно двумя производными цианидина – цианидин-3,5-диглюкозидом (Cy-3,5-diGlu) цианидин-3-глюкозидом (Cy-3-Glu) рис. 1.

Для идентификации индивидуальных компонентов на рис. 1 мы использовали сопоставление удерживания с антоцианами плодов черной смородины (состав которой представлен производными цианидин-3- и дельфинидин-3- глюкозидами и рутинозидами [10]) на основе спектральных характеристик компонентов, записанных в ячейке диодно-матричного детектора (рис.2). Для идентификации использовано характеристическое изменение спектров при гликозилировании положения 5 – исчезновение полосы при 420-450 нм [11], смещение максимума абсорбции на 1-2 нм при добавлении второго углеводного радикала к уже существующему в положении 3 (переход от 2-глюкозидов к 3-самбубиозидам [12]).

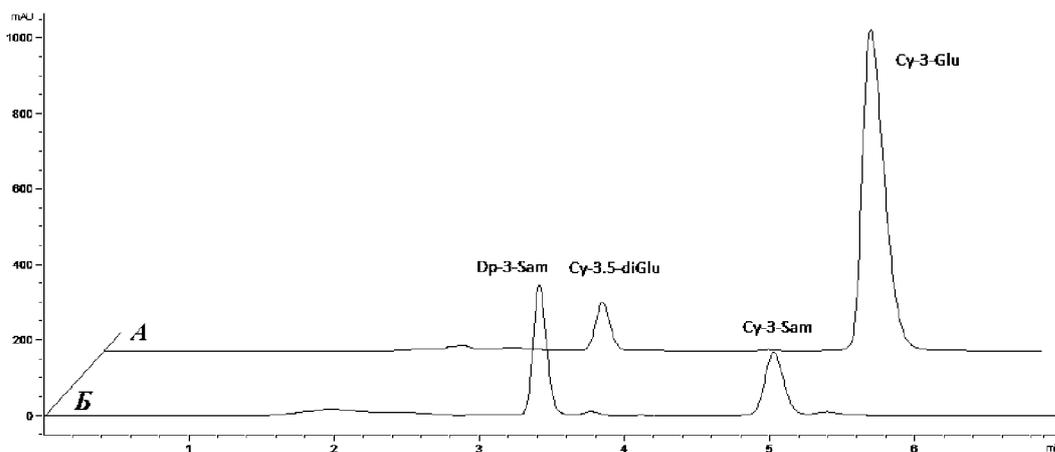


Рис. 1. Хроматограммы исследуемых образцов Антоцианы: А – *R. spinosissima*, Б – *H. sabdariffa*

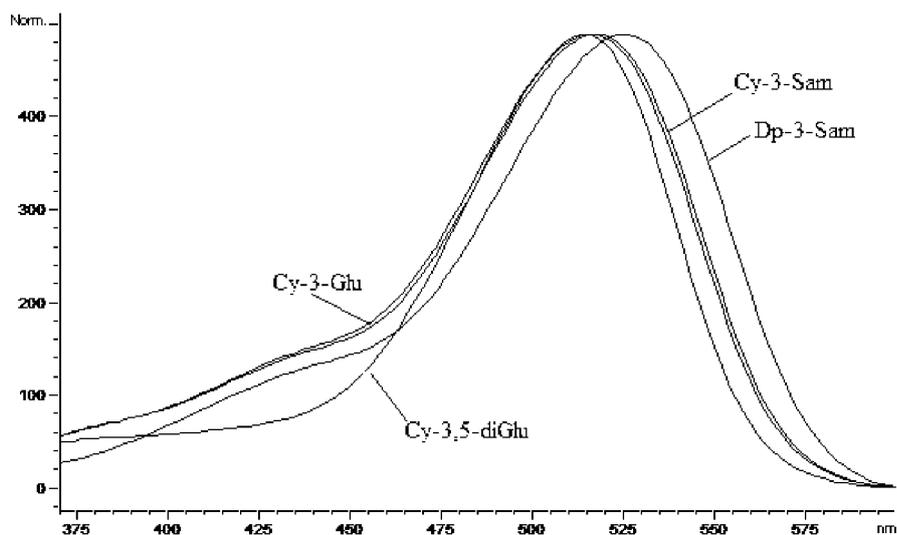


Рис. 2. Спектры компонентов антоцианов плодов *R. spinosissima* и бутонов *H. sabdariffa*

В случае «Каркадэ» при переходе от 3-самбубиозида цианидина к 3-самбубиозиду дельфинидина наблюдается типичное батохромное смещение максимума поглощения при переходе от цианидина-3-самбубиозида к дельфинидину-3-самбубиозиду на 10 нм с 1-2 нм батохромным смещением относительно дельфинидин-3-глюкозида. Наконец, такое отнесение было подтверждено записью масс-спектров в режиме электрораспыления (ESI) – по массам ионов агликонов и основных ионов, присутствующих одновременно на спектрах: $[M^+]$ для Cy-3-Glu: 287.0 и 449.1; Cy-3,5-diGlu: 287.0 и 611.2; Cy-3-Sam: 287.0 и 581.1 (рис.3); Dp-3-Sam: 303.0 и 597.1.

Антоцианы относятся к соединениям, обладающим не только окраской, но и высокой антиоксидантной активностью, которой по одной из версий приписывается, например, известный «Французский парадокс» [13, 14]. Поэтому определение антиоксидантной активности является практически обязательной характеристикой как растительных материалов, так и продукции, получаемой из них. В настоящей работе были сопоставлены антиоксидантные свойства водных напаров (экстрактов) плодов *R. spinosissima* и бутонов *H. sabdariffa* с использованием прибора «Цвет-Яуза-01». Для градуировки прибора в работе использовали витамин С (аскорбиновую кислоту), при окислении которой до дегидроаскорбиновой кислоты высвобождается два электрона. Наши исследования показали, что при использовании указанного прибора можно определить емкостную (по терминологии, предложенной в работе [15]) характеристику антиоксидантной активности, выраженную в моль электронов на единицу исходного материала.

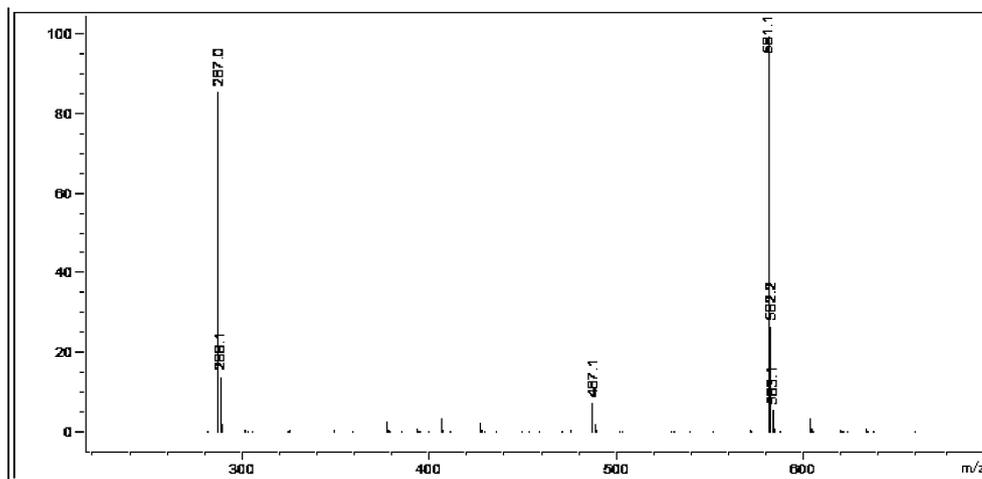


Рис. 3. Масс-спектр Cy-3-Sam

В результате проведенных исследований было установлено, что емкостная антиоксидантная активность плодов шиповника составила 90 ммоль электронов аскорбиновой кислоты на 100 г плодов, для лепестков каркаде она оказалась в полтора раза ниже – 60 (ммоль электронов аскорбиновой кислоты на 100 г). В пересчете на витамин С параметр антиоксидантной активности составляет 800 мг и 520 мг на один грамм сырья, соответственно. Поскольку антиоксидантная активность в обоих исследованных случаях является следствием присутствия не только антоцианов, но и витамина С и других компонентов, то интерес представляет оценка вклада отдельных компонентов в найденные суммарные параметры. В настоящей работе был использован следующий подход – при пропускании через концентрирующий патрон ДИАПАК С18 водных экстрактов происходит сорбция антоцианов и других относительно гидрофобных соединений, а аскорбиновая кислота практически не удерживается. Это позволило сопоставить антиоксидантные активности наиболее гидрофильных фракций исследуемых настоев. В результате такого сопоставления оказалось, что параметр антиоксидантной активности гидрофильных фракций настоя шиповника более чем в три раза выше аналогичной фракции «Каркаде» – 38 ммоль и 11 ммоль электронов на 100 г, соответственно; при этом антиоксидантная активность, приходившаяся на сорбированные компоненты, оказалась схожей (52 и 49 ммоль электронов на 100 г, соответственно), что согласуется с содержанием антоцианов в исследуемых образцах.

Заключение

Плоды шиповника с характерной для высокого уровня накопления антоцианов интенсивной, почти черной, окраской являются ценным материалом для приготовления настоев с высокой антиоксидантной активностью, связанной с высоким уровнем накопления антоцианов. По емкостной антиоксидантной активности такой материал в полтора раза превосходит популярный чай «Каркаде».

Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., государственный контракт № П508, государственный контракт № П425.

Литература

1. Государственная фармакопея СССР. – 11-е изд. – Вып.2. – М.: Медицина, 1990. – С. 294-297.
2. Шнайндман Л.О. Производство витаминов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Пищевая промышленность. 1973. – С. 360-370.
3. De Freitas C.A.S., Maia G.A., De Sousa P.H.M., Brasil I.M., Pinheiro A.M. Storage stability of acerola tropical fruit juice obtained by hot fill method // Intern. J. Food Sci. Technol. – 2006. – V.41. – P. 1216–1221.
4. Саканян Е.И., Кабишев К.Э. Каркаде, или нечаянный чай / Е.И. Саканян, К.Э. Кабишев // Terra Medica Nova. – 2006. – № 3. – С. 41-42.
5. Azza A. Abou-Arab, Ferial M. Abu-Salem and Esmat A. Abou-Arab. Physico-chemical properties of natural pigments (anthocyanin) extracted from Roselle calyces (*Hibiscus subdariffa*) // J. Amer. Sci. – 2011. – V.7. – P. 445-456.
6. Новрузов А.Р. Антоцианы плодов двух видов рода *Rosa* / А.Р. Новрузов, Л.А. Шамсизаде // Химия природн. соедин. – 2011. – №.1. – С. 120-121.
7. Babis A., Kucharska A.Z. Przydatność owoców *Rosa spinosissima* i *Rosa hybrida* do produkcji wysokowitaminowych soków mętnych // Biul. Wydz. Farm. AMW. – 2004. – V.3. – P. 18-24.
8. Giusti M.M., Wrolstad R.E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy // Current Protocols in Food Analytical Chemistry (2001). – F1.2.1-F1.2.13.
9. Чулков А.Н., Антоцианы плодов шести видов *Amelanchier* sp. / А.Н. Чулков, В.И. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, Л.А. Дейнека, Ф.И. Степанова // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2011. – № 9 (104), Вып. 15/2. – С. 208-214.
10. Дейнека Л.А. ВЭЖХ в контроле антоцианового состава плодов черной смородины / Л.А. Дейнека, Е.И. Шапошник, Д.А. Гостищев, В.И. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, В.Ф. Селеменев // Сорбц. хром. процесс. – 2009. – Т.9, Вып.4. – С. 529-536.
11. Harborne J.B. Spectral Methods of Characterizing Anthocyanins // Biochem. J. – 1958. – V.70. – P. 22-28.



12. Чулков А.Н., Жимолость голубая – сопоставление некоторых свойств плодов, выращенных в Белгороде и в Москве / А.Н. Чулков, С.Л. Макаревич, В.И. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, Л.А. Дейнека, С.А. Сазонова // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2011. – №9 (104), вып.15/2. – С. 233-237.

13. de Leiris J., Boucher F. Does wine consumption explain the French paradox? // Dialogues Cardiovasc. Med. – 2008. – V.13, N.3. – P. 183-192.

14. Saint-Cricq de Gaulejac N., Glories Y., Vivas N. Free radical scavenging effect of anthocyanins in red wines // Food Res. Internat. – 1999. – V.32. – P. 327-333.

15. Анисимович И.П. Параметры антиоксидантной активности соединений: относительная антиоксидантная активность чая / И.П. Анисимович, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека, П.А. Фролов, П.А. Мясникова // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2010 – №9(80), вып.11. – С. 104-111.

ROSA SPINOSISSIMA FRUITS – VALUABLE MATERIAL FOR PREPARATION OF SOFT DRINKS WITH HIGH ANTIOXIDANT POTENTIAL

S.L. MAKAREVITCH¹

A.N. CHULKOV¹ V.I. DEINEKA¹

M.YU. TRET'AKOV¹

L.A. DEINEKA¹

V.I. SHATROVSKAYA²

¹ *Belgorod National
Research University*

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

² *Botanical Garden of Kharkov
National University by V.N. Karasin
Klochkovskaya str., 52, Kharkov,
61022, Ukraine*

In this paper, an alternative to traditional *Hibiscus sabdariffa* examines the use of the fruits of *Rosa spinosissima*. It is established, the content of anthocyanins in the fruits of wild rose was 731 mg/100 g of fresh fruits and in *R. spinosissima* 773 mg/100 g dried buds of *H. sabdariffa*. "Tzvet Yauza 01-AA" device has been explored to determine antioxidant capacity parameter being one and a half greater for *R. spinosissima* vs *H. sabdariffa* – 90 and 60 mmol of electrons per 100 g of plant sample.

Key words: anthocyanins, *Hibiscus sabdariffa*, *Rosa spinosissima*, HPLC, antioxidant activity, "Tzvet Yauza 01-AA".