

Н.В. Макарова, Д.Ф. Валиулина, В.В. Бахарев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕТНИХ СОРТОВ ЯБЛОК В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ

Изучались 3 сорта летних яблок, собранных на территории Самарской области. Определяли содержание растворимых сухих веществ, массовую долю титруемых кислот, содержание мякоти, редуцирующих сахаров, содержание фенольных веществ, флавоноидов, а также антирадикальную и антиоксидантную активности, восстанавливающую силу. Показано, что данные показатели значительно различаются в зависимости от сорта яблок.

Яблоки, сорт, антиоксидантная активность, фенолы, флавоноиды, физико-химические показатели.

Введение

Последние годы характеризуются стойким ухудшением показателей здоровья населения России: снижается средняя продолжительность жизни, увеличивается общая заболеваемость, смертность.

Окисление – сложный процесс, идущий по радикально-цепному механизму. Он происходит в клетках нашего организма. Начальными продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды, вторичными продуктами – спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и их производные. Этот процесс можно замедлить соединениями, называемыми антиоксидантами. Среди антиоксидантов наиболее известными являются α -токоферол, аскорбиновая кислота, лимонная кислота, кверцетин. При недостаточном синтезе и содержании подобных веществ в организме необходимо восполнить их запас поступлением с пищей и прежде всего продуктами, которые постоянно присутствуют в рационе любого человека. К числу таких пищевых продуктов специалисты относят: чай, овощи и фрукты. Среди фруктов в Российской Федерации выделяются яблоки как наиболее доступные и широко распространенные. Исследованием яблок занимаются многие ученые.

Так, китайские исследователи [1] при изучении 8 сортов коммерческих яблок (Delicious, Golden Delicious, Ralls, Fuji, Qin Guan, Jonagold, Granny Smith, Orin) обнаружили значительные количественные различия в содержании кислот, сахаров и фенольных соединений. Четыре сорта рекомендуются авторами как содержащие наибольшее количество биологически активных катехинов и процианидинов.

Бельгийские ученые [2] предложили новый автоматический метод ферментного определения общего содержания сахаров (глюкозы, фруктозы, сахарозы) и кислот в соках яблок сорта Jonagold, Jonagored, Pink Lady. Данные, полученные этим методом, сравнимы по своей точности с результатами, определенными с помощью ВЭЖХ.

Российские ученые уделяют большое внимание получению из яблок продуктов с функциональными свойствами: пюре, кремов, нектаров, коктейлей [3], сока, обогащенного пектином [4], биологически активных добавок: помал и випом [5]. Научным сообществом России [6] создаются новые генотипы яблок с повышенным содержанием витамина С для получения продуктов питания с функциональными

свойствами.

В КубГТУ [7] разработана технология получения БАД из выжимок яблок с применением метода механико-химической активизации. Медико-биологические исследования разработанной БАД «Яблоко» подтвердили ее высокую физиологическую активность, наличие ряда медико-биологических свойств: антиоксидантных, антитоксических, гепатопротекторных, радиопротекторных, иммуномоделирующих.

Исследователями Сибирского края были проанализированы яблоки местных сортов, в ходе изучения которых было установлено, что и сырье и выжимки представляют ценность как источник аскорбиновой кислоты, полифенольных веществ, пектиновых веществ [8].

Ряд ученых пытаются обнаружить и другие функциональные свойства яблок. Проводятся исследования по анализу на наличие антиоксидантной активности и среди яблок. Так, например, в 9 сортах яблок (Braeburn, Red Delicious, Crisp Pink, Granny Smith, Royal Gala, Bramley, Golden Delicious, Fuji, Empire) определяли общие фенолы [9], восстанавливающую силу. Результаты показывают, что в рамках изученной группы эти данные различаются в зависимости от сорта яблок.

Голландские ученые при анализе 4 сортов яблок (Jonagold, Golden Delicious, Cox's Orange, Elstar) методом ВЭЖХ обнаружили, что наиболее высокое содержание флавоноидов и антиоксидантная активность наблюдаются для яблок сорта Jonagold [10].

Турецкие исследователи в более поздней работе [11] также определяли индивидуальный химический состав яблок и антиоксидантную активность для 7 сортов. Суммируя данные статей [10, 11], можно сделать вывод, что сорт яблок является решающим фактором, определяющим уровень антиоксидантной активности.

Таким образом, анализ зарубежной и отечественной литературы доказывает целесообразность использования яблок в качестве сырья для производства продуктов питания функционального назначения с направленным антиоксидантным действием. Однако, как показывают примеры, химический состав сырья и его технологические свойства значительно различаются в зависимости от сорта, условий и местности произрастания. Поэтому необходим анализ технологических и антиоксидантных показателей яблок определенного сорта, выращенных в

конкретных условиях, что и является целью настоящей работы.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований были выбраны летние сорта яблок, выращиваемые на территории Самарской области («Золотое», «Конфетное», «Куйбышевский Бельфлер») и собранные летом 2011 года. При анализе был использован не только сок яблок, но и их мякоть, так как из литературных данных [12] известно, что мякоть может быть более богата антиоксидантными веществами, чем сок. Впервые в качестве объектов изучения антиоксидантной активности выступают летние сорта яблок. Работы по целенаправленному исследованию антиокислительных свойств для российских сортов яблок не проводятся, а зарубежные исследователи [9–11] получили данные для осенних и зимних сортов яблок. Однако летние сорта яблок составляют значительную долю от общего урожая.

Для анализа химического состава и определения антиоксидантной активности были использованы следующие методы химического анализа: измерение общего содержания фенольных веществ с помощью реактива Folin-Ciocalteu, общего содержания флавоноидов, уровня улавливания свободных радикалов DPPH (2,2'-дифенил-1-пикрилгидразила), общей антиоксидантной силы по методу FRAP (ferric reducing antioxidant power с реагентом 2,4,6-трипиридил-*s*-триазином) и измерение антиоксидантной активности в системе линолиевая кислота.

Основной методикой для определения фенольных веществ во фруктовых соках и напитках является спектрофотометрический метод с реактивом Folin-Ciocalteu [13]. Содержание флавоноидов определяют нитроалюминиевым колориметрическим методом, при котором нитрат алюминия взаимодействует с кетогруппой флавоноидов, образуя стабильный кислотный комплекс, показывающий устойчивую спектрально-поглощательную способность при 415 нм [14].

Одним из способов оценки антиоксидантной активности является колориметрия свободных радикалов. Данный метод основан на реакции DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразила), растворенного в этаноле, с образцом антиоксиданта, содержащегося в овощном экстракте [15].

Метод определения железовосстанавливающей (антиоксидантной) способности основан на реакции восстановления Fe (III)-2,4,6-трипиридил-*s*-триазина до Fe (II)-2,4,6-трипиридил-*s*-триазина, которое имеет ярко-синее окрашивание и полосу поглощения $\lambda = 593$ нм [16].

Метод на модели с линолиевой кислотой основан на окислении линолиевой кислоты, при этом образуются пероксиды, эти соединения окисляют Fe (II) до Fe (III). Ион Fe (III) образует комплекс с ионом SCN⁻, который имеет максимальную спектральную поглощательную способность при 500 нм. Таким образом, высокая степень спектральной поглощательной способности является индикатором образования большого количества пероксидов [17].

Массовая доля растворимых сухих веществ является важным показателем на сегодняшний день. Именно по содержанию растворимых сухих веществ определяют принадлежность напитка к нектару, соку восстановленному либо к соку 100 % первого отжима. Для исследования данного показателя производят косвенное определение показателя преломления растворимых нелетучих веществ. Определение осуществляется с помощью рефрактометра по ГОСТ 28562-90.

Главное место в составе яблок занимают сахара. Как правило, к ним относятся исключительно гексозы – глюкоза (виноградный сахар) и фруктоза (фруктовый сахар), которые часто обозначают как «редуцирующие сахара» и/или «инвертные сахара», а также сахароза (свекловичный или тростниковый сахар), соединение, образованное двумя предыдущими моносахаридами. В данной работе была исследована массовая концентрация сахара по ГОСТ 13192-73.

Помимо сахаров и ароматобразующих веществ, вкусовые свойства яблокам и, соответственно, яблочным сокам придают нелетучие кислоты. Как и большинство их солей, они растворимы в воде и большая их часть участвует в кислотном обмене фруктов. Доминирующей кислотой в семечковых фруктах является яблочная. Мы определяли массовую долю титруемых кислот по ГОСТ 51434-99.

Определение мякоти в яблочном соке осуществлялось методом отделения мякоти от жидкости в процессе центрифугирования и последующим весовым определением количества мякоти по осадку по ГОСТ 51442-99.

Результаты и их обсуждение

Анализируя технологические показатели выбранных объектов, мы получили результаты, представленные в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследования антиоксидантной активности яблок летних сортов

Сорт яблок	Показатель		
	Общее содержание флавоноидов, мг катехина/100 г сырья	E_{c50} , мг/см ³	Антиоксидантная активность в системе линолиевая кислота, % ингибирования окисления линолиевой кислоты
«Золотое», сок	235	65,0	6,9
«Золотое», мякоть	760	33,0	8,4
«Конфетное», сок	51	88,0	10,7
«Конфетное», мякоть	53	68,0	12,0
«Куйбышевский Бельфлер», сок	135	92,0	10,3
«Куйбышевский Бельфлер», мякоть	160	70,0	14,5

На примере трех сортов, выращенных на территории Самарской области в течение 2011 года, было показано, что сорт является главным фактором, определяющим химический состав и антиоксидантную активность яблок. Изучая полученные экспериментальные данные табл. 1, можно определить, какие сорта яблок являются наиболее перспективными по уровню поглощения радикалов DPPH. Наиболее высокую антирадикальную активность проявляет мякоть яблок «Золотое». Данный сорт также является явным лидером по общему содержанию флавоноидов. Рассматривая показатели в системе линолевая кислота, можно наблюдать обратную картину – в лидерах находятся яблоки сорта «Конфетное» и «Куйбышевский Бельфлер», а «Золотое» уступает.

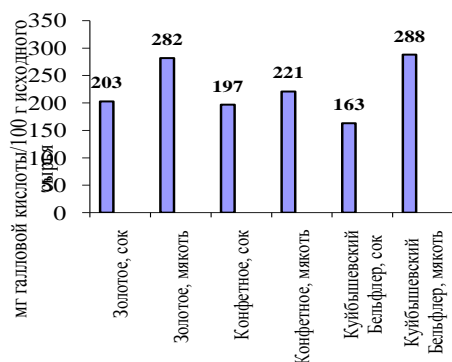


Рис. 1. Общее содержание фенольных веществ в яблоках

Из рис. 1 четко прослеживается явная зависимость показателей от используемого сырья – в мякоти яблок содержится большее количество фенольных веществ, нежели в соке.

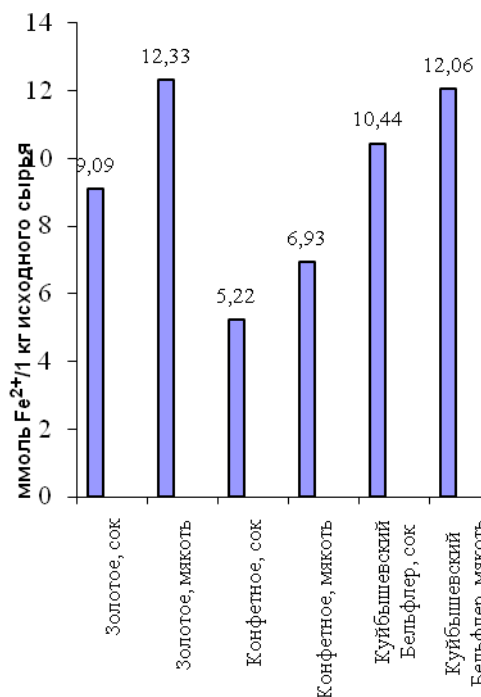


Рис. 2. Восстанавливающая сила по методу FRAP

Изучая данные рис. 2, можно заметить, что показатели сортов яблок «Золотое» и «Куйбышевский Бельфлер» находятся на одинаковом уровне (12,06–12,33 ммоль Fe²⁺/1 кг исходного сырья). Данные показатели в 2 раза превосходят по восстанавливающей силе сорт яблок «Конфетное» (6,93 ммоль Fe²⁺/1 кг исходного сырья).

Результаты физико-химических исследований для яблок летних сортов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований физико-химических показателей яблочного сока летних сортов

Показатель	Яблоки	
	Золотое	Куйбышевский Бельфлер
Массовая доля титруемых кислот в пересчете на яблочную кислоту, %	0,6	0,9
Массовая доля растворимых сухих веществ, %	11,5	14,0
Содержание мякоти, %	3,9	3,8
Массовая доля редуцирующих сахаров, %	8,2	8,5
Сокоотдача, %	3,4	3,5
Сахарокислотный индекс	13,67	9,44

Анализируя полученные данные (см. табл. 2), можно заявить, что в целом по технологическим показателям летние сорта находятся примерно на одинаковом уровне. Определяющим фактором является отношение массовой доли редуцирующих сахаров к

титруемой кислотности. Здесь за счет высокой кислотности сорта яблок «Куйбышевский Бельфлер» при сравнительно одинаковом количестве сахара наблюдается снижение сахарокислотного индекса до 9,44. Считается, что наибольшую гармоничность вкуса имеют, как правило, плоды при сахарокислотном индексе от 13–15 до 25–27. Сорта с сахарокислотным индексом, значительно превышающим 25 и ниже 10, обычно малоперспективны. Они имеют пресный вкус, получают низкую дегустационную оценку при потреблении в свежем виде и мало пригодны для технической переработки.

Таким образом, из представленных экспериментальных исследований, произведенных для различных сортов летних яблок Поволжского региона в период августа 2011 года, можно сделать следующие выводы.

1. На примере трех популярных в Самарской области сортов яблок доказано резкое отличие в химическом составе. Так, например, по содержанию таких веществ, как фенолы и флавоноиды, сорт «Золотое» превосходит «Куйбышевский Бельфлер» в 1,5–5 раз, а «Конфетное» в 4–14 раз.

2. По способности улавливать свободные радикалы также лидирует сорт яблок «Золотое».

3. Изученные сорта яблок также имеют и различные показатели восстанавливающей силы. Однако по данному показателю сорта яблок «Золотое» и «Куйбышевский Бельфлер» находятся практически на одном уровне, а вот сорт «Конфетное» уступает им почти в 2 раза.

4. На примере отечественных сортов летних яблок подтверждены данные, полученные для импортных сортов осенних и зимних яблок, о том, что мякоть яблок содержит больше фенольных веществ и имеет более высокую антиоксидантную активность.

5. На основе исследований химического состава и антиоксидантной активности можно рекомендовать сорт летних яблок «Золотое».

Представленные результаты имеют большое практическое значение, так как:

1) дают возможность целенаправленного выбора сортов яблок с наивысшими антиоксидантными показателями как сырья для производства продуктов функциональной направленности;

2) предоставляют основу для рекомендаций садоводам по посадке и выведению сортов яблок с наилучшими антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. Wu, J. Chemical compositional characterization of some apple cultivars / J. Wu, H. Gao, L. Zhao, X. Liao, F. Chen, Z. Wang, X. Hu // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 103. – № 1. – P. 88–93.
2. Vermeir, S. High-throughput microplate enzymatic assays for fast sugar and acid quantification in apple and tomato / S. Vermeir, B.M. Nicolai, K. Jans, G. Maes, J. Lammertyn // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 55. – № 9. – P. 3240–3248.
3. Стоянова, Л.А. Изменение состава фенольных и пектиновых веществ при комплексной переработке фруктового сырья / Л.А. Стоянова, Я.Г. Верхивкер, С.В. Стоянова // *Пищевая промышленность*. – 2005. – № 3. – С. 44–45.
4. Барашкин, Д.А. Комплексная переработка яблок на сок функционального питания / Д.А. Барашкин, Г.М. Зайко, А.Н. Бердина // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 2005. – № 1. – С. 49–51.
5. Симонян, А.В. Комплексная переработка промышленных отходов яблок / А.В. Симонян, А.А. Саламатов, А.А. Аванесян // *Фармация*. – 2007. – № 6. – С. 32–34.
6. Макаров, В.Н. Продукты питания функционального назначения на плодоовощной основе / В.Н. Макаров, Л.Н. Влазнева // *Пищевая промышленность*. – 2007. – № 1. – С. 20–21.
7. Мартовщук, Е.В. Химический состав и пищевая ценность БАД «Яблоко» / Е.В. Мартовщук, В.И. Мартовщук, Н.И. Альшева, Д.Ю. Кашкара, Е.А. Вербицкая // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 2009. – № 4. – С. 120–121.
8. Киселева, Т.Ф. Выявление предпосылок комплексной переработки плодово-ягодного сырья Сибирского региона / Т.Ф. Киселева, И.С. Зайцева, Д.Б. Пеков, Н.В. Бабий // *Техника и технология пищевых производств*. – 2009. – № 3. – С. 7–11.
9. Van der Sluis, A.A. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple: effect of cultivar, harvest year, and storage conditions / A.A. Van der Sluis, M. Dekker, A. de Jager, M.F. Jongen Wim // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2001. – Vol. 49. – № 8. – P. 3606–3613.
10. Karaman, S. Comparison of total antioxidant capacity and phenolic composition of some apple juices with combined HPLC–CUPRAC assay / S. Karaman, E. Tütem, K. Sözgen Baskan, R. Apak // *Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 120. – № 4. – P. 1201–1209.
11. Imeh, U. Distribution of Conjugated and Free Phenols in Fruits: Antioxidant Activity and Cultivar Variations / U. Imeh, S. Khokhar // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2002. – Vol. 50. – № 22. – P. 6301–6306.
12. Wolfe, K. Antioxidant Activity of Apple Peels / K. Wolfe, X. Wu, R. Hai Liu // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51. – № 3. – P. 609–614.
13. Aljadi, A.M. Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys / A.M. Aljadi, M.Y. Kamaruddin // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 85. – № 4. – P. 513–518.
14. Wu, L.C. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya / L.C. Wu, H.W. Hsu, Y.C. Chen, C.C. Chiu, Y.I. Lin, J.A. Annie Ho // *Food Chemistry*. – Vol. 95. – № 7. – P. 319–327.
15. Sun, T. Evaluation of the antioxidant activity of asparagus, broccoli and their juices / T. Sun, J.R. Powers, J. Tang // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 105. – № 1. – P. 101–106.
16. Mohammadzadeh, S. Antioxidant power of Iranian propolis extract / S. Mohammadzadeh, M. Shariatpanahi, M. Hamed, Y. Amanzadeh, S.E. Sadat Ebrahimi, S.N. Ostad // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 103. – № 3. – P. 729–733.
17. Liu, Q. Antioxidant activities of barley seeds extracts / Q. Liu, H. Yao // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 102. – № 3. – P. 732–737.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет»,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
Тел./факс: (846) 278-44-00
e-mail: postman@samgtu.ru

SUMMARY

N.V. Makarova, D.F. Valiulina, V.V. Bakharev

USE OF SUMMER VARIETIES OF APPLES AS AN ANTIOXIDANT

We studied the 3 varieties of apples summer, collected in the Samara region. The content of soluble solids, titratable acids, the mass fraction of the content of the pulp, reducing sugars, the content of phenolic compounds, flavonoids, as well as antiradical and antioxidant activity, the restoring force. It is shown that these figures vary considerably depending on the variety of apple.

Apples, variety, antioxidant activity, phenolics, flavonoids, physico-chemical parameters.

Samara State Technical University
244, Street Molodogvardeyskaya, Samara, 443100, Russia
Phone/Fax: +7(846) 278-44-00
e-mail: postman@samgtu.ru