

УДК 664.8.014/019

Н.В. Макарова, А.В. Зюзина**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЯБЛОК
РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ**

В статье представлены результаты экспериментального спектрофотометрического исследования антиоксидантной активности методами FRAP (восстанавливающей силы), FIC (хелирующей активности) и фосфомолибдатным методом в соке и мезге трех сортов летних («Конфетное», «Мальт», «Монтет»), трех сортов осенних («Спартак», «Куйбышевское», «Жигулевка») яблок Поволжского региона и яблочных асептических концентратов, полученных из летних и осенних сортов яблок.

Яблоки, яблочный концентрат, антиоксиданты, осенние сорта, летние сорта, FRAP, хелирующая активность, фосфомолибдатный метод.

Введение

Реакции с участием свободных радикалов происходят как в человеческом организме, так и в пищевых системах. Именно антиоксиданты блокируют действие свободных радикалов. Антиоксиданты используются в пищевых продуктах для предотвращения потери цвета, остановки прогоркания, появления неприятных запахов, возникающих за счет реакций автоокисления. Антиоксиданты не только останавливают или существенно замедляют процессы окисления, но и, что гораздо важнее с медицинской точки зрения, предотвращают образование в результате окисления токсичных для организма веществ. До недавнего времени в пищевой промышленности широко использовались синтетические вещества, предотвращающие процессы окисления. Однако в последние годы некоторые ученые показали, что синтетические антиоксиданты могут быть причиной раковых изменений клетки [1]. Поэтому в XXI веке начинаются интенсивные исследования антиоксидантного действия пищевых систем.

Среди всех методик по определению антиоксидантного действия важное место занимают методики по изучению восстанавливающей силы и хелирующей активности. Это связано с тем, что процессы окисления эффективно катализируются ионами железа или меди. Ряд исследователей доказали, что ионы железа заметно катализируют процессы липидного перокисления, разрушения нуклеиновых кислот и протеинов [2].

Целью наших исследований было изучение антиоксидантной активности по методам FRAP (ferric-reducing antioxidant power), FIC (ferrous-ion chelating) и общей антиоксидантной силы по фосфомолибдатному методу яблок различных сортов, выращиваемых на территории Самарской области.

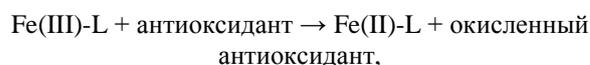
Объекты и методы исследований

Для исследований нами выбраны три сорта летних яблок («Мальт», «Монтет», «Конфетное») и три сорта осенних яблок («Куйбышевское», «Спартак», «Жигулевка»). Мы исходили из предположения, что разные сорта яблок будут иметь различную антиоксидантную активность, поэтому было бы интересно проследить разницу в поведении яблок летних и осенних сортов. Для всех сортов яблок мы определяли антиоксидантное действие экстракта сока яблок. Кроме того, для

двух сортов: летнего – «Конфетное», осеннего – «Спартак» – аналогичные показатели определены и для экстракта мезги яблок. Также в качестве объектов исследования нами были выбраны два яблочных концентрата летних и осенних яблок производства ОАО «Кошелевский посад». Концентраты вызвали наш интерес, так как они могут быть основой производства восстановленных яблочных соков.

Переход ионов металлов может служить эффективным катализатором, провоцирующим образование радикалов, инициирующих цепь реакции окисления. Железо – это важный элемент для нормальной жизнедеятельности организма человека. Однако его избыток за счет участия в реакциях окисления может привести к разрушению клеток. Поэтому среди методик по исследованию антиоксидантной активности играет важную роль методика по определению восстанавливающей силы и хелирующей активности.

Сущность метода FRAP заключается в восстановлении комплекса Fe(III)-2,4,6-трипиридил-*s*-триамина в комплекс Fe(II)-2,4,6-трипиридил-*s*-триамин под действием редуцтантов по следующей схеме [3]:



где L – железоселективный хромогенный лиганд 2,4,6-трипиридил-*s*-триамина

Реакция заключается в переносе электрона от молекулы антиоксиданта к молекуле окислителя. Восстановительная емкость соединений является эффективным индикатором их потенциальной антиоксидантной активности [4]. FRAP реагент готовится путем смешения ацетатного буфера, 2,4,6-трипиридил-*s*-триамина, FeCl₃. Затем реагент смешивается с экстрактом исходных продуктов. Экстракт исходных продуктов готовится путем экстрагирования 50%-м водным спиртом при соотношении спирт:исходное сырье как 10:1 при температуре 37°C в течение 2 ч.

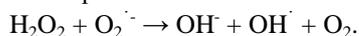
Определение хелирующей активности как один из методов исследования антиоксидантной активности также широко используется для исследования пищевых систем.

Среди всех металлов железо играет наиважнейшую роль в процессе липидного окисления благодаря своей высокой активности. Именно Fe²⁺ является самым

мощным прооксидантом среди всех других ионов металлов. Бивалентный переход ионов металлов катализирует окислительные процессы, так как приводит к образованию гидроксильных радикалов. Липидное окисление с образованием свободных радикалов ускоряется железом согласно реакции Фентона [5]:



или реакции Хабера-Висса



Восстановленное железо может образовывать высокорекреационные гидроксильные радикалы, которые вызывают глубочайший окислительный стресс в организме. Они могут разрушать клетки липидов, нуклеиновых кислот, протеинов. Если железо хелировать, то оно теряет свои прооксидантные свойства, что является эффективным предотвращающим средством оксидативного стресса организма.

Ион Fe^{3+} также катализирует образование радикалов, но в гораздо меньшей степени, чем ион Fe^{2+} . Феррозин используется как индикатор присутствия хелаторов в испытываемых системах. Он образует комплекс со свободным ионом Fe^{2+} и не образует комплекса с Fe^{2+} , связанным антиоксидантами экстракта. В присутствии хелирующих агентов образование комплекса между железом и феррозином снижается, что отражается на цвете и составляет сущность метода FIC.

Исследование общей антиоксидантной активности с использованием фосфомолибдатного метода основано на восстановлении Mo (VI) в Mo (V) антиоксидантом при реакции с реагентом, состоящим из серной кислоты, фосфата натрия, молибдата аммония, при этом образуется фосфомолибдатный (фосфат/Mo (V) комплекс, имеющий зеленую окраску и максимум поглощения при 695 нм. Результаты выражены в ммоль аскорбиновой кислоты на г исходного вещества, определены по калибровочной кривой и представлены на рис. 3.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального исследования антиоксидантной активности по методу FRAP для яблок и яблочных концентратов представлены на рис. 1.



Рис. 1. Восстанавливающая сила (FRAP) для яблок различных сортов и яблочных концентратов

В результате изучения антиоксидантной активности по методу FRAP сока и мезги яблок и асептических концентратов яблочного сока из летних и осенних сортов яблок получены очень интересные результаты:

1) сок летних сортов яблок («Мальт», «Монтет») имеет более высокие показатели FRAP, чем сок осенних сортов яблок («Жигулевка», «Куйбышевское», «Спартак»);

2) мезга яблок проявляет большую антиоксидантную активность, чем сок («Конфетное», «Спартак»);

3) однако концентрат из сока осенних сортов яблок на основе результатов испытаний по методу FRAP является лучшим антиоксидантом, чем из сока летних сортов яблок.

Для яблок и яблочных концентратов значения антиоксидантной активности, определенные по методу FRAP, превышают в 2–5 раз показатели FRAP для красных вин [6], находятся на уровне показателей для лекарственных растений [7, 8], в 4–10 раз выше, чем для растительных масел (оливкового, рапсового, рисового, подсолнечного, кукурузного) [3].

Таким образом, можно рекомендовать местные сорта яблок как основу профилактического питания против окислительного стресса в организме человека. При этом их положительным качеством является низкая стоимость.

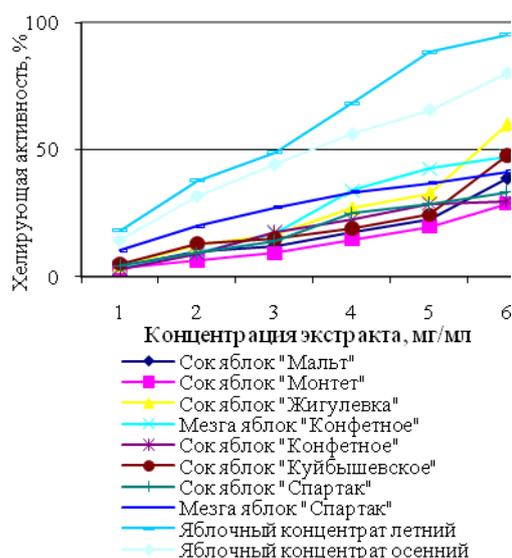


Рис. 2. Результаты определения хелирующей активности для яблок и яблочных концентратов

Результаты испытаний яблок различных сортов и яблочных концентратов на наличие хелирующей активности представлены на рис. 2.

Сок осенних сортов яблок («Жигулевка», «Куйбышевское») (см. рис. 2) имеют более высокую хелирующую активность, чем сок летних сортов яблок («Монтет», «Мальт», «Конфетное»). Мезга яблок также как в случае антиоксидантной активности по методу FRAP обладает более высокой хелирующей активностью, чем сок. А вот яблочный концентрат из сока летних сортов яблок более активен, чем из сока осенних сортов яблок.

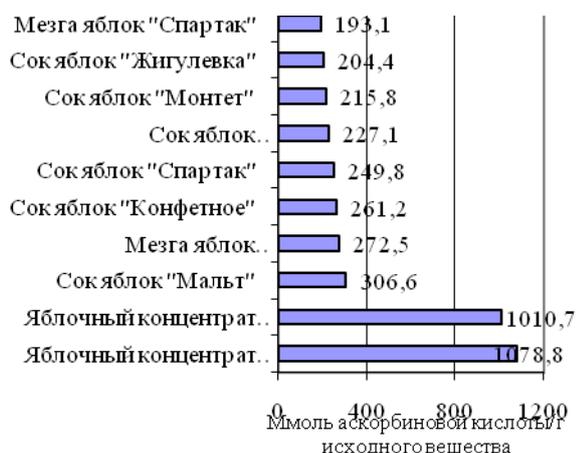


Рис. 3. Результаты исследования антиоксидантной активности яблок по фосфолибдатному методу

Исходя из данных рис. 3 по уровню общей антиоксидантной активности, определенной фосфолибдатным методом, все исследуемые объекты можно распределить в следующем порядке:

1) лок более активен, чем из осенних;

2) летние сорта яблок («Мальт», «Конфетное») имеют более высокий уровень антиоксидантной активности, чем осенние сорта яблок («Спартак», «Жигулевка», «Куйбышевское»).

Суммируя яблочный концентрат из летних сортов результаты исследований антиоксидантной активности по всем трем методам, можно выделить лидеры среди изученных объектов:

1) среди яблочных асептических концентратов – это концентрат из летних сортов яблок;

2) среди летних сортов яблок – это яблоки сорта «Мальт»;

3) среди осенних сортов яблок – это яблоки сорта «Жигулевка».

Полученные результаты антиоксидантного действия по методам FRAP, FIC и фосфолибдатным для сока и мезги летних и осенних сортов яблок позволяют дать рекомендации по выбору наиболее перспективных сортов с точки зрения антиоксидантной активности, а также выбрать яблочный концентрат для создания рецептуры сока со специальным антиоксидантным действием. Именно асептический яблочный концентрат из летних сортов яблок и можно рекомендовать как основу для получения соков с направленным функциональным действием по профилактике окислительного стресса.

Все три используемых для изучения антиоксидантной активности в данной работе метода достаточно широко используются в зарубежных исследованиях для анализа пищевых систем. Два метода FRAP и FIC являются достаточно простыми и быстрыми в применении. В среднем на анализ одного образца тратится около 10 мин. Тогда как фосфолибдатный метод требует выдержки образцов при температуре 95°C в течение 90 мин. что создает определенные трудности и общее время анализа составляет около двух часов. Поэтому можно рекомендовать для изучения ингибирования процессов взаимного перехода ионов $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ метод определения восстанавливающей силы FRAP и хелирующей активности FIC.

Список литературы

1. Yen, G.Ch. Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone /G.Ch. Yen, P.-D.Duh, D.-Y. Chuang // Food Chemistry. – 2000. – Vol. 70. – № 4. – P. 437–441.
2. Chvátalová, K. Influence of dietary phenolic acids on redox status of iron: ferrous iron autoxidation and ferric iron reduction. /K. Chvátalová, I.Slaninová, L.Březinová, J. Slanina // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 106. – № 2. – P. 650–660.
3. Szydłowska-Czerniak, A. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods /A. Szydłowska-Czerniak, C.Dianoczki, K. Recseg, G. Karlovits, E.Sztyk // Talanta. – 2008. – Vol. 76. – № 4. – P. 899–905.
4. Loo, A.Y. Antioxidant and radical scavenging activities of the pyrolytic acid from a mangrove plant, *Rhizophora apiculata* /A.Y. Loo, K.Jain, I. Darah // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 104. – № 1. – P. 300–307.
5. Juntachote, T. Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal / T.Juntachote, E. Bergerhofer // Food Chemistry. – 2005. – Vol. 92. – № 2. – P. 193–202.
6. Katalinić, V. Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin /V. Katalinić, M. Milos, D. Modun, I. Musić, M. Bodan // Food Chemistry. – 2004. – Vol. 86. – № 4. – P. 593–600.
7. Katalinic, V. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols /V. Katalinic, M. Milos, T. Kulisic, M. Jukic // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 94. – № 4. – P. 550–557.
8. Wong, C.-C. A systematic survey of antioxidant activity of 30 Chinese medicinal plants using the ferric reducing antioxidant power assay / C.-C.Wong, H.-B. Li, K.-W. Cheng, F. Chen // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 97. – № 4. – P. 705–711.

ГОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет»,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
Тел./факс: (846) 332-20-69
e-mail: fpp@samgtu.ru

SUMMARY

N.V. Makarova, A.V. Zyuzina

INVESTIGATION ON ANTIOXIDANT ACTIVITY OF DIFFERENT VARIETIES OF APPLES

The article presents the results of the spectrophotometric experimental investigation on antioxidant activity with FRAP (ferric reducing ability of plasma) and FIC (ferrous-ion chelating) and phosphomolybdate methods in the apple juice and pulp of three summer varieties («Konfetnoe», «Malt», «Montet»), three autumn varieties of the Volga region («Spartak», «Kuibyshevskoe», «Jigulevka») and apple aseptic concentrates produced from summer and autumn varieties.

Apples, apple concentrate, antioxidant, summer variety, autumn variety, FRAP, chelating activity, phosphomolybdate method.

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia
Phone/Fax: (846) 332-20-69
e-mail: fpp@samgtu.ru

