

Влияние технологии экстракции на антиоксидантную активность экстрактов плодов черноплодной рябины

Традиционная технология производства экстрактов заключается в дроблении и дефростации плодового сырья, отжиме сока и экстрагировании жома. Эти методы обладают низкой эффективностью, которую возможно существенно повысить с помощью некоторых альтернативных методов. Одним из таких методов может быть экстракция при инфракрасном облучении или ультразвуковая экстракция. Целью исследования является сравнение антиоксидантной активности, общего содержания фенольных соединений, флавоноидов и антоцианов экстрактов черноплодной рябины, полученных методом традиционной мацерации, экстракции при инфракрасном (ИК) облучении и ультразвуковой (УЗ) экстракции. В качестве объекта исследования выбраны плоды черноплодной рябины, произрастающей на территории Самарской области. Использовались различные методы определения уровня антиоксидантной активности: содержание общего количества фенольных соединений (эквивалент галловой кислоты), флавоноиды (эквивалент катехина), антоцианы (эквивалент цианидин-3-гликозида), антирадикальная способность с использованием свободного радикала DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразила), восстанавливающая сила по методу FRAP (ferric reducing antioxidant power), антиоксидантная активность в системе линолевой кислоты. Значительное число методов оценки антиоксидантной активности соединений систематизировано по способу регистрации параметров, в том числе количественно. Результаты исследования показывают, что технология получения существенно влияет на состав получаемых экстрактов. Обнаружены существенные различия в общем содержании фенольных веществ (от $1\ 013 \pm 12$ до $1\ 310 \pm 18$ мг галловой кислоты/100 г исходного сырья), общего содержания флавоноидов (от 434 ± 11 до 452 ± 9 мг катехина/100 г исходного сырья) и антирадикальной активности по методу DPPH (от $7,2 \pm 0,8$ до $4,2 \pm 0,4$ мг/см³). Использование УЗ- и ИК-экстракции позволяет увеличить антиоксидантную активность получаемых экстрактов черноплодной рябины.

Ключевые слова: черноплодная рябина, инфракрасная экстракция, ультразвуковая экстракция, антиоксидантная активность.

Введение

Черноплодная рябина (черноплодная арония) принадлежит к семейству розоцветных (*Rosaceae*), подсемейство яблоневых (*Maleae*). Это растение привезено в Россию, а затем в другие страны Европы из Северной Америки. Черноплодная рябина по сравнению с другими плодами содержит небольшое количество витамина С, однако богата полифенолами, такими как флавоноиды (флаван-3-олы > антоцианы >> флавонолы) и фенольные кислоты (неохлорогеновая и хлорогеновая кислоты) [1]. Горький вкус плодов обусловлен наличием значительного количества полифенолов, в частности проантоцианидина, а олигомеры полифенолов имеют высокое сродство к белкам, вызывая их расщепление, которое придает ощущение сухости во рту [2].

Плоды черноплодной рябины могут быть отнесены к природным лекарствам. Арония оказывает положительное воздействие при лечении заболеваний сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта благодаря высокому содержанию биологически активных соединений [3]. Это связано с тем, что арония и ее продукты имеют самую высокую антиоксидантную активность, которая превосходит антиоксидантную активность черники, клюквы, черной и красной смородины, малины, бузины и клубники. Так, вино из черноплодной рябины имеет более высокую антиоксидантную активность, чем вина из винограда [4]. Сок аронии считается натуральным антибиотиком и может быть использован при лечении заболеваний желудка, атеросклероза, простудных заболеваний и пищевых отравлений [5]. Эти плоды полезны при контроле веса из-за высокого содержания полифенольных соединений и пищевых волокон [6]. Биологически активные вещества черноплодной рябины позволяют регулировать уровень глюкозы в крови и оказывают благотворное влияние на липолиз и липидный обмен, а также позволяют контролировать аппетит. Кроме того, соединения, содержащиеся в черноплодной рябине, предотвращают повреждение β -клеток поджелудочной железы, которые отвечают за выработку инсулина. Биологическая ценность плодов определяется не только ее энергетической ценностью, но и высоким содержанием пектиновых веществ, макро- и микроэлементов, а также витаминов, которые играют важную роль в профилактике таких заболеваний, как цинга, бери-бери и т. д. [7].

Из-за специфичного вкуса плоды черноплодной рябины редко употребляются в сыром виде. В основном ее перерабатывают на соки, где терпкий вкус менее заметен. Высокое содержание пектина позволяет перерабатывать черноплодную рябину в джемы, желе и мармелад. При этом из-за высокого содержания антоцианов арония может быть использована для получения натуральных пищевых красителей.

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к биоактивным соединениям с полезными для здоровья человека свойствами, к которым относятся полифенольные соединения и флавоноиды. Поэтому поиск наиболее эффективных и экологически чистых методов для экстракции из натуральных продуктов остается актуальной задачей.

Современный темп научно-технического прогресса и генерация новых идей постоянно изменяет их будущее практическое применение. Результаты научных исследований в различных областях знаний, в том числе в пищевой промышленности, получают применение в новых технологиях [8].

Эффективность экстракции биологически активных компонентов из растительных материалов зависит от различных факторов, таких как технология экстракции, природа растворителя, время, температура, модуль, т. е. соотношение растительного материала и растворителя и многие другие [9]. Однако оптимальная технология экстракции имеет решающее значение для обеспечения эффективного извлечения целевых компонентов из растительного материала. Обычные технологии экстракции, такие как экстракция в аппарате Сокслета и мацерация, несмотря на большой расход растворителя, затратность по времени и энергии, до сих пор широко используются. Тем не менее в течение последних десятилетий активно внедряются некоторые новые технологии экстракции, в том числе ультразвуковая и микроволновая, которые являются энергосберегающими и экологически чистыми, с получением высококачественных экстрактов. Теоретически оптимальная технология экстракции должна быть простой, безопасной, воспроизводимой, недорогой и подходить для промышленного применения [10].

Инфракрасное (ИК) облучение становится все более популярным в перерабатывающих отраслях промышленности в качестве эффективного и экологически чистого способа активации процессов. Это обусловлено высокой тепловой эффективностью и быстрой скоростью нагрева по сравнению с конвективным нагревом. Метод также удобен из-за легкого контроля температуры нагрева, простоты применения, значительной экономии пространства и потребления энергии. ИК-аппараты работают по принципу прямого нагрева, где тепло передается непосредственно в центр материала в виде электромагнитных волн без нагрева окружающей среды. Применение энергии инфракрасного излучения для нагрева растворителя при контакте с растительным сырьем в большинстве случаев может улучшить эффективность экстракции по сравнению с обычными методами. Кроме того, по сравнению с другими современными методами экстракции ИК-облучение проще в использовании, дешевле и экологически чище [11].

Таким образом, ИК-излучение может непосредственно нагревать смесь растворителя с растительным сырьем без нагрева окружающего воздуха, в то время как при обычном нагревании необходимо время для нагрева сосуда перед тем как тепло передается к раствору. ИК-излучение используется для повышения эффективности экстракции растворителем биоактивных компонентов растительного сырья [12]. Время экстракции с использованием ИК-облучения при этом значительно снижается по сравнению с обычной экстракцией (с нескольких часов до нескольких минут).

Ультразвуковая инициация экстракции используется для экстракции растительных компонентов [13]. Это приводит к сокращению времени экстракции, расхода растворителя, повышается выход и качество экстрактов. Методика ультразвуковой экстракции особенно привлекательна своей простотой и низкой стоимостью оборудования. Она основана на использовании энергии, получаемой от ультразвука на частотах выше диапазона слышимых для человека (звуковых волн с частотой выше 20 кГц), облегчающей извлечение активных веществ из растительного сырья растворителем [14]. Это приводит к разрушению клеточных стенок растений, и как следствие, увеличивается проницаемость растворителя в растительную клетку. Происходит облегчение перехода активных компонентов в растворитель. Обычно общее время экстракции уменьшается от 3 до 10 раз. В последние годы экстракция с использованием ультразвука для извлечения биологически активных компонентов все больше находит свое применение: экстракции чувствительного ароматического вещества из чеснока [15], выделение масла из оливок [16], экстракции фенольных соединений из клубники [17].

В работе [18] изучалась возможность использования ультразвуковой экстракции в качестве альтернативного метода классической мацерации для извлечения фенольных веществ, танинов и антоцианов из красных ягод винограда. Экстрагирование проводилось водно-спиртовой смесью (50 : 50), содержащей соляную кислоту (рН 2.0), при температуре 0–75 °С в течение 3–15 мин. Авторы статьи отмечают, что при увеличении времени экстрагирования увеличивается количество общих фенольных веществ, а наиболее оптимальной температурой является 10 °С. Установлено, что применение ультразвуковой активации позволяет увеличить выход экстрактивных веществ в получаемом экстракте.

Сербские ученые в своей работе [19] проводили сравнение методов экстракции по выходу экстракта, химическому составу, антиоксидантной активности, общему содержанию фенольных веществ и флавоноидов из плодов лавровишни. Было проведено сравнение классической мацерации и экстракции при ультразвуковом излучении. Ультразвуковая экстракция проводилась при температуре 65 °С в течение 15 мин, в качестве экстрагента использовали метанол. Экстракция методом мацерации проводилась аналогично без применения ультразвуковой ванны. Авторы отмечают, что применение ультразвуковой активации позволяет увеличить выход экстракта, антиоксидантную активность и общее содержание фенольных веществ в получаемых экстрактах.

Корейские ученые проводили исследования по определению химического состава экстрактов из семян винограда [20], полученных под действием инфракрасного излучения. Изучались наиболее оптимальные условия для экстракции при действии инфракрасного излучения. Установлено, что наиболее

оптимальной является экстракция 50%-м метанолом в течение 30 мин. Сравнение инфракрасной экстракции с классической экстракцией и экстракцией под действием ультразвукового излучения показывает, что ИК-экстракция является наиболее оптимальным методом для извлечения активных веществ из семян винограда.

Целью данного исследования является сравнение антиоксидантной активности, общего содержания фенольных соединений, флавоноидов и антоцианов экстрактов, получаемых из плодов черноплодной рябины методами мацерации, экстракции при инфракрасном облучении и ультразвуковой экстракции.

Материалы и методы

Экспериментальная работа проводилась на кафедре технологии и организации общественного питания Самарского государственного технического университета.

В качестве объекта исследования выбраны плоды черноплодной рябины (*Aronia melanocarpa*), произрастающие на территории Самарской области (53° 12' N и 50° 06' E) урожая 2016 г. из коллекции НИИ "Жигулевские сады".

Химические вещества и реагенты. Этанол, дистиллированная вода. Реактив Folin – Ciocalteu (Фолин – Чеколтеу), галловая кислота приобретены у фирмы Fluka (Германия). DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил), нитрит натрия, хлорид алюминия, карбонат натрия, линолевая кислота – фирма Sigma-Aldrich Chem. 2,4,6-три(2-пиридил)-s-триазин (TPTZ) – фирма Fluka Chemicals (Spain). Соляная кислота, хлорид калия, уксусная кислота, ацетат натрия, фосфат натрия, хлорид железа (II), хлорид железа (III), роданид аммония.

Общее содержание фенольных соединений. Содержание общих фенолов в водно-этанольных фруктовых экстрактах оценивали с помощью модифицированной версии метода Folin – Ciocalteu [21]. Галловую кислоту использовали в качестве стандарта, водный раствор галловой кислоты (200 мг в 1 л) разбавляли дистиллированной водой, чтобы получить соответствующие концентрации для калибровочной кривой. Для анализа использовали 0,50 мл водно-этанольного плодового экстракта или стандарта галловой кислоты, 4,00 мл дистиллированной воды, 0,25 мл реактива Folin – Ciocalteu и 0,25 мл насыщенного водного раствора карбоната натрия. Образцы встряхивались и выдерживались в темноте в течение 30 мин при комнатной температуре. Коэффициент поглощения измеряли при 725 нм на спектрофотометре. Результаты выражали в мг эквивалента галловой кислоты в 100 г сухого веса.

Общее содержание флавоноидов. Содержание флавоноидов в водно-этанольных экстрактах измеряли с использованием модифицированного метода [22]. Экстракт или стандартный раствор катехина в объеме 0,50 мл добавляли в мерную пробирку объемом 10 мл. Затем добавляли 2,50 мл дистиллированной воды, в нулевой момент времени – 0,15 мл 5%-го нитрита натрия, через 5 мин – 0,30 мл 10%-го хлорида алюминия и выдерживали еще 5 мин. Коэффициент поглощения измеряли при 510 нм. Содержание флавоноидов выражали в мг эквивалента катехина в 100 г сухого веса.

Определение антоцианов. Определение общего содержания антоцианов, присутствующих в анализируемом экстракте, проводили путем измерения коэффициента поглощения при двух различных pH (1,0 и 4,5) при 515 и 700 нм¹. Содержание антоцианов выражали в мг эквивалента цианидин-3-гликозида в 100 г сухого вещества.

Антиоксидантная активность в системе линолевой кислоты. Антиоксидантную активность в системе линолевой кислоты определяли следующим образом [23]: к 1,0 мл анализируемого экстракта добавляли 0,5 мл этилового спирта, 0,5 мл дистиллированной воды, 1 мл линолевой кислоты и 2 мл фосфатного буфера (pH 7,0). Смесь выдерживали при 40 °C 120 ч. Затем от полученной смеси брали аликвотную часть (0,1 мл). К аликвоте добавляли 9,7 мл 75 % этилового спирта, 0,1 мл 30%-го раствора роданида аммония, выдерживали 4 мин и добавляли 0,1 мл раствора хлорида железа (II) (0,2 М в 3,5 % HCl). Измеряли оптическую плотность при 500 нм на спектрофотометре. Контрольная проба должна содержать все реагенты за исключением исследуемого экстракта. Антиоксидантная активность выражается в процентах ингибирования окисления линолевой кислоты.

Антиоксидантная активность по методу DPPH. Антиоксидантная активность образцов измерялась в соответствии с методом [24]. Методика основана на способности антиоксидантов исходного сырья связывать стабильный хромоген-радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидрозил (DPPH). DPPH (4 мг) растворяли в 100 мл этанола. Аликвоты исследуемого экстракта (0,05; 0,10; 0,40; 0,80; 1,00 и 5,00 мл) растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Затем 2,0 мл каждого раствора добавляли к 2,0 мл раствора DPPH при 20 °C и выдерживали в темноте в течение 30 мин. Определяли коэффициент пропускания при 517 нм. Антирадикальную активность выражали в виде концентрации исходного экстракта в мг/мл, при которой происходило связывание 50 % радикалов.

Метод FRAP. Восстанавливающую силу исследуемого экстракта определяли по методу FRAP [25]. Для анализа использовали свежеприготовленный раствор FRAP: смешивали 10 мл ацетатного буфера (pH 3,6), 1 мл 10 % раствора хлорида железа (III) и 1 мл раствора TPTZ (10 ммоль/л TPTZ в 40 ммоль/л HCl)

¹ ГОСТ Р 53773-2010. Продукция соковая. Методы определения антоцианинов. М., 2010. 20 с.

и выдерживали 10 мин при температуре 37 °С. К анализируемому экстракту (0,1 мл) добавляли 3,0 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора FRAP. Смесь выдерживали в течение 4 мин при температуре 37 °С. Измеряли оптическую плотность при 593 нм. Восстанавливающую силу определяли по калибровочному графику и выражали в ммоль Fe²⁺ / 1 кг исходного сырья.

Все эксперименты проводились в трехкратном повторении.

Результаты и обсуждение

Условия проведения экстракции были выбраны на основании литературных данных [26]. В качестве растворителя использована смесь этанола и воды в соотношении 1 : 1 [19]. Несмотря на частое использование метанола в промышленных условиях, нами этот растворитель не был рассмотрен из-за его высокой токсичности. Метанол опасен для окружающей среды. Температура оказывает влияние на содержание фенольных веществ, флавоноидов и антоцианов независимо от используемой технологии экстракции. Тем не менее существует оптимальное значение температуры, выше которого извлекаемые фенольные соединения разрушаются. Чтобы оптимизировать технологию экстракции, были выбраны рабочие условия, близкие к оптимальным. В исследовании оптимальной является температура около 35 °С [27]. Для того чтобы избежать термического разложения антиоксидантов, температура установки при экстракции поддерживалась на уровне 35 ± 1 °С.

Получено три образца экстрактов следующими методами:

1. Контроль. Экстракция методом мацерации: измельченные свежие плоды черноплодной смородины (2 г) с 10 мл этанола и 10 мл дистиллированной воды поместили в круглодонную колбу и выдержали при температуре 35 ± 1 °С в течение 2 час. По окончании экстракции жидкая фаза отделена от твердого остатка фильтрацией.

2. ИК. Экстракция при инфракрасном облучении: измельченные свежие плоды черноплодной смородины (2 г) с 10 мл этанола и 10 мл дистиллированной воды поместили в круглодонную колбу и выдержали в течение 2 ч под ИК-лампой мощностью 275 Вт (Anndesum IR lamp) при температуре 35 ± 1 °С. По окончании экстракции жидкая фаза отделена от твердого остатка фильтрацией.

3. УЗ. Экстракция при ультразвуковом излучении: измельченные свежие плоды черноплодной смородины (2 г) с 10 мл этанола и 10 мл дистиллированной воды поместили в круглодонную колбу и выдержали в течение 2 ч в ультразвуковой ванне (ПСБ-2835-05, частота 35 кГц) при температуре 35 ± 1 °С. По окончании экстракции жидкая фаза отделена от твердого остатка фильтрацией.

Общее содержание фенолов, флавоноидов, антоцианов, восстанавливающая сила, антиоксидантная и антирадикальная активность в экстрактах черноплодной рябины, полученных при различных условиях, представлены в таблице.

Таблица. Общее содержание фенолов, флавоноидов, антоцианов, восстанавливающая сила, антиоксидантная и антирадикальная активность экстрактов плодов черноплодной рябины, полученной методом мацерации (контроль), под действием ИК- и УЗ-излучения

Table. The total content of phenols, flavonoids, anthocyanins, restoring force, antioxidant and antiradical activity of chokeberry fruits extracts obtained by maceration (control), under the action of IR radiation and ultrasound

Показатель	Контроль	ИК	УЗ
Общее содержание фенолов, мг галловой кислоты/100 г исходного сырья	1 013 ± 12	1 066 ± 14	1 310 ± 18
Общее содержание флавоноидов, мг катехина/100 г исходного сырья	434 ± 11	452 ± 9	442 ± 7
Общее содержание антоцианов, мг цианидин-3-гликозида/100 г исходного сырья	790,89 ± 7,26	379,07 ± 9,43	859,76 ± 11,74
FRAP значение, ммоль Fe ²⁺ /1 кг сырья	18,36 ± 2,11	24,48 ± 3,05	19,98 ± 2,78
Антиоксидантная активность в системе линолевой кислоты, % ингибирования окисления линолевой кислоты	27,6 ± 12,69	22,5 ± 15,45	39,9 ± 17,33
Антирадикальная активность, E _{c50} , мг/см ³	7,2 ± 0,8	4,2 ± 0,4	6,5 ± 0,5

Для наглядной количественной оценки совокупности полученных данных по каждому параметру применялся критериальный подход. По всем показателям экстракту, полученному методом мацерации, присваивается значение 1, далее производится пересчет каждого показателя и объекта в доле от наивысшего, т. е. от 1. Таким образом, можно наблюдать, во сколько раз увеличиваются или уменьшаются различные показатели в изучаемых экстрактах.

Общее содержание фенольных веществ определяли фотоколориметрическим методом с помощью реактива Folin – Ciocalteu. Методика основана на окислении фенольных групп исследуемого спиртового экстракта реактивом Folin – Ciocalteu в среде насыщенного карбоната натрия. Использование ИК- и УЗ-экстракции увеличивает содержание фенольных соединений. Влияние ультразвукового излучения

было изучено при 35 ± 5 °С. Метод был сравнен с экстракцией методом мацерации в качестве контроля. Оказалось, что использование ультразвукового излучения увеличивает содержание фенольных соединений в 1,29 раз, что можно связать с распространением волн ультразвукового давления через растворитель и образованием кавитационного пузырька. Кавитационный пузырек может быть образован вблизи поверхности растительного материала. Во время сжатия он создает высокое давление и температуру, которые способны разрушить клеточные стенки матрицы растений и тем самым извлечь содержимое клеток и перевести в растворитель [28]. В случае ИК-экстракции увеличение общего содержания экстракта практически незначительно (в 1,05 раз).

Общее содержание флавоноидов измеряли фотоколориметрическим методом по интенсивности протекания реакции с растворами нитрита натрия и хлорида алюминия. Коэффициент пропускания определяли при длине волны 510 нм. Общее содержание флавоноидов определяли по калибровочной кривой и выражали в мг катехина на 100 г исходного сырья. Использование ИК и УЗИ практически не приводит к изменению содержания флавоноидов в исследуемых экстрактах – в 1,04 и 1,02 соответственно.

Определение общего содержания антоцианов проводится путем измерения оптической плотности при двух разных значениях pH (1,0 и 4,5). Коэффициент пропускания определяли при длине волны 515 и 700 нм. Общее содержание антоцианов определяли по калибровочной кривой и выражали в мг цианидин-3-гликозида на 100 г исходного сырья. Аналогично флавоноидам, общее содержание антоцианов остается практически неизменным при обработке получаемых экстрактов ультразвуковым излучением. В случае же ИК-экстракции наблюдается уменьшение общего содержания антоцианов в экстракте в 2 раза, что может быть связано с деструкцией термонестабильных соединений под действием энергии инфракрасного излучения, используемого для нагрева растворителя.

Антирадикальную активность определяли по методу DPPH. Методика основана на способности антиоксидантов исходного сырья связывать стабильный хромоген-радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH). Реакция протекала в течение 30 мин в темноте при температуре 20 °С, после чего определяли коэффициент пропускания при 517 нм. Антирадикальную активность выражали в виде концентрации исходного экстракта в мг/мл, при котором происходило связывание 50 % радикалов. Способность тормозить действие свободных радикалов DPPH при экстракции в условиях инфракрасного и ультразвукового излучения для черноплодной рябины увеличивается в 1,1 и 1,7 соответственно.

Восстанавливающую силу изучаемых объектов определяли по методу FRAP. Методика основана на способности активных веществ исходного экстракта восстанавливать трехвалентное железо. Реакция исходного спиртового экстракта с FRAP-реагентом (2,4,6-трипиридил-*s*-триазином) протекает при 37 °С в течение 4 мин. Коэффициент пропускания измеряется при длине волны 593 нм. Восстанавливающую силу определяли по калибровочному графику и выражали в ммоль Fe^{2+} / 1 кг исходного сырья. Анализ результатов уровня восстанавливающей силы экстрактов, полученных при действии ИК-излучения, показывает, что изученный показатель растет по сравнению с экстрактами, полученными методом мацерации и при УЗ-облучении.

Антиокислительную активность образцов определяли в системе линолевой кислоты. Методика основана на способности антиоксидантов изучаемого сырья ингибировать процессы окисления линолевой кислоты при условиях, приближенных к состоянию живой клетки. Процесс проводится в модельной системе при температуре 40 °С при pH 7,0 в течение 120 ч, после чего проводится измерение степени окисления по образованию гидроперекисей, реагирующих с растворами NH_4SCN и $FeCl_2$ в HCl . Антиоксидантная активность выражается в процентах ингибирования окисления линолевой кислоты. Для экстрактов черноплодной рябины обработка УЗИ позволила увеличить способность ингибирования линолевой кислоты в 1,33.

В наших исследованиях для оценки эффективности экстракции сравнивали мацерацию, экстракцию под действием ИК- и УЗ-излучения. Результаты показали, что экстракция под действием ИК- и УЗ-излучения превосходит классический способ экстракции. Это возможно благодаря механизму действия ИК- и УЗ-излучения на растительную клетку, что отличается от механизма экстракции при мацерации. Длина волны при инфракрасном излучении соответствует характеристикам поглощения растворителем и активных веществ в черноплодной рябине. Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение внутриклеточных тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе, что также приводит к увеличению целевых соединений в экстракте.

Антирадикальная активность по методу DPPH при мацерации составляет $7,2 \pm 0,8$ мг/мл, при УЗ-экстракции – $4,2 \pm 0,4$ мг/мл, что свидетельствует о ее увеличении.

Заключение

Таким образом, из полученных результатов можно сделать выводы:

1) использование ИК- и УЗ-излучения при экстракции позволяет увеличить содержание фенольных веществ по сравнению с классической экстракцией; применение ИК- и УЗ-излучения практически не приводит к изменению содержания флавоноидов, однако ИК-излучение приводит к деструкции антоцианов в водно-спиртовых растворах;

2) антирадикальная активность по методу DPPH наиболее высокая при экстракции с инициацией ультразвуковым излучением (увеличение в 1,7 раз); восстанавливающая сила по методу FRAP при ИК- и УЗ-излучении увеличивается; антиоксидантная активность в системе линолевой кислоты увеличивается при использовании ИК-излучения.

В целом использование методов УЗ- и ИК-экстракции позволяет увеличить антиоксидантную активность получаемых водно-спиртовых растворов черноплодной рябины. Однако в некоторых случаях, например при экстракции антоцианов, для ИК-экстракции наблюдается уменьшение показателей по сравнению с классической мацерацией. При использовании ультразвуковой экстракции отмечается исключительно положительная динамика увеличения показателей антиоксидантной активности экстрактов по сравнению с показателями экстрактов, полученных классической мацерацией, что может быть объяснено более мягкими условиями УЗ- и ИК-экстракции для термонестабильных соединений черноплодной рябины.

Библиографический список

1. Slimestad R., Torskangerpoll K., Nateland H. S. et al. Flavonoids from black chokeberries, *Aronia melanocarpa* // Journal of Food Composition and Analysis. 2005. V. 18, N 1. P. 61–68.
2. Taheri R., Connolly B. A., Brand M. H., Bolling B. W. Underutilized chokeberry (*Aronia melanocarpa*, *arbutifolia*, *prunifolia*) accessions are rich sources of anthocyanins, flavonoids, hydroxycinnamic acids, and proanthocyanidins // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013. V. 61. P. 8581–8588.
3. Kim B., Park Y., Wegner C. J. et al. Polyphenol-rich black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract regulates the expression of genes critical for intestinal cholesterol flux in Caco-2 cells // Journal of Nutritional Biochemistry. 2013. V. 24. P. 1564–1570.
4. McDougall G. J., Austin C., Van Schayk E., Salal M. P. *Gaultheria shallon* and aronia (*Aronia melanocarpa*) fruits from Orkney: Phenolic content, composition and effect of wine-making // Food Chemistry. 2016. V. 205. P. 239–247.
5. Kim J. H. et al. *Aronia melanocarpa* juice, a rich source of polyphenols, induces endothelium-dependent relaxations in porcine coronary arteries via the redox-sensitive activation of endothelial nitric oxide synthase // Nitric Oxide. 2013. V. 35. P. 54–64.
6. Wawer I., Wolniak M., Paradowska K. Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2006. V. 30, N 2. P. 106–113.
7. Petrov A. N., Maslennikova G. A. Physical and chemical aspects of vacuum drying of berry raw materials // Foods and Raw Materials. 2016. V. 4, N 1. P. 129–134.
8. Khrantsov A. G., Evdokimov I. A., Lodygin A. D., Budkevich R. O. Technology development for the food industry: a conceptual model // Foods and Raw Materials. 2014. V. 2, N 1. P. 22–26.
9. Терлецкая В. А., Рубанка Е. В., Зинченко И. Н. Влияние технологических факторов на процесс экстракции плодов рябины черноплодной // Техника и технология пищевых производств. 2013. № 4 (31). С. 127–131.
10. Vongsak B. et al. Maximizing total phenolics, total flavonoids contents and antioxidant activity of *Moringa oleifera* leaf extract by the appropriate extraction method // Industrial Crops and Products. 2013. V. 44. P. 566–571.
11. Cai Y., Yu Y., Duan G., Li Y. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds // Food Chemistry. 2011. V. 127. P. 1872–1877.
12. Мищенко Е. В. Обзор использования ультразвукового экстрагирования компонентов из растительного сырья // Вестник ОрелГАУ. 2015. Т. 53, № 2. С. 51–61.
13. Duana H., Chena Y., Chena G. Far infrared-assisted extraction followed by capillary electrophoresis for the determination of bioactive constituents in the leaves of *Lycium barbarum* Linn // Journal of Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 4511–4516.
14. Soni M., Patidar K., Jain D., Jain S. Ultrasound assisted extraction (UAE): A novel extraction technique for extraction of nutraceuticals from plants // Journal of Pharmacy Research. 2010. V. 3, N 3. P. 636–638.
15. Kimbaris A. S. et al. Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*) // Ultrasonics Sonochemistry. 2006. V. 13, N 1. P. 54–60.
16. Jimenez A., Beltran G., Uceda M. High-power ultrasound in olive paste pretreatment. Effect on process yield and virgin olive oil characteristics // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. V. 14, N 6. P. 725–731.
17. Herrera M. C., Lague De Castro M. D. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection // Journal of Chromatography A. 2005. V. 1100, N 1. P. 1–7.
18. Carrera C., Ruiz-Rodriguez A., Palma M., Barroso C. G. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes // Analytica Chimica Acta. 2012. V. 732. P. 100–104.

19. Cheigh C. I., Chung E. Y., Chung M. S. Enhanced extraction of flavanones hesperidin and narirutin from *Citrus unshiu* peel using subcritical water // Journal of Food Engineering. 2012. V. 110. P. 472–477.
20. Celli G. B., Ghanem A., Su-Ling Brooks M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology // Ultrasonics Sonochemistry. 2015. V. 27. P. 449–455.
21. Alessandro L. G., Kriaa K., Nikov I., Dimitrov K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry // Separation and Purification Technology. 2012. V. 93. P. 42–47.
22. Rugina D., Scontxa Z., Leopold L. et al. Antioxidant activities of chokeberry extracts and the cytotoxic action of their anthocyanin fraction on HeLa human cervical tumor cells // Journal of Medicinal Food. 2012. V. 15, N 8. P. 700–706.
23. Oszmianski J., Wojdylo A. Aronia melanocarpa phenolics and their antioxidant activity // European Food Research and Technology. 2005. N 221. P. 809–813.
24. Демидова А. В., Макарова Н. В. Влияние режимов бланшировки на физико-химические свойства и антиоксидантную активность фруктового сырья на примере вишни, сливы, черноплодной рябины и клубники // Пищевая промышленность. 2016. № 2. С. 40–43.
25. Стрюкова А. Д., Макарова Н. В. Замороженные ягоды – эффективный антиоксидант в течение всего года // Пищевая промышленность. 2013. № 3. С. 28–31.
26. Karabegovic I. T. The effect of different extraction techniques on the composition and antioxidant activity of cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaf and fruit extracts // Industrial Crops and Products. 2014. V. 54. P. 142–148.
27. M'hiri N. N., Ioannou I., Mihoubi Boudhrioua N., Ghoul M. Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel // Food and Bioproducts Processing. 2015. V. 69. P. 161–170.
28. Rombaut N., Tixier A. S., Bily A., Chemat F. Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery // Biofuels Bioproducts & Biorefining. 2014. V. 8. P. 530–544.

References

1. Slimestad R., Torskangerpoll K., Nateland H. S. et al. Flavonoids from black chokeberries, *Aronia melanocarpa* // Journal of Food Composition and Analysis. 2005. V. 18, N 1. P. 61–68.
2. Taheri R., Connolly B. A., Brand M. H., Bolling B. W. Underutilized chokeberry (*Aronia melanocarpa*, *arbutifolia*, *prunifolia*) accessions are rich sources of anthocyanins, flavonoids, hydroxycinnamic acids, and proanthocyanidins // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013. V. 61. P. 8581–8588.
3. Kim B., Park Y., Wegner C. J. et al. Polyphenol-rich black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract regulates the expression of genes critical for intestinal cholesterol flux in Caco-2 cells // Journal of Nutritional Biochemistry. 2013. V. 24. P. 1564–1570.
4. McDougall G. J., Austin C., Van Schayk E., Salal M. P. *Gaultheria shallon* and aronia (*Aronia melanocarpa*) fruits from Orkney: Phenolic content, composition and effect of wine-making // Food Chemistry. 2016. V. 205. P. 239–247.
5. Kim J. H. et al. *Aronia melanocarpa* juice, a rich source of polyphenols, induces endothelium-dependent relaxations in porcine coronary arteries via the redox-sensitive activation of endothelial nitric oxide synthase // Nitric Oxide. 2013. V. 35. P. 54–64.
6. Wawer I., Wolniak M., Paradowska K. Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2006. V. 30, N 2. P. 106–113.
7. Petrov A. N., Maslennikova G. A. Physical and chemical aspects of vacuum drying of berry raw materials // Foods and Raw Materials. 2016. V. 4, N 1. P. 129–134.
8. Khrantsov A. G., Evdokimov I. A., Lodygin A. D., Budkevich R. O. Technology development for the food industry: a conceptual model // Foods and Raw Materials. 2014. V. 2, N 1. P. 22–26.
9. Terletsкая V. A., Rubanka E. V., Zinchenko I. N. Vliyanie tehnologicheskikh faktorov na protsess ekstraksii plodov ryabiny chernoplodnoy [Influence of technological factors on the process of black chokeberry extraction] // Tehnika i tehnologiya pischevykh proizvodstv. 2013. N 4 (31). P. 127–131.
10. Vongsak B. et al. Maximizing total phenolics, total flavonoids contents and antioxidant activity of *Moringa oleifera* leaf extract by the appropriate extraction method // Industrial Crops and Products. 2013. V. 44. P. 566–571.
11. Cai Y., Yu Y., Duan G., Li Y. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds // Food Chemistry. 2011. V. 127. P. 1872–1877.
12. Mischenko E. V. Obzor ispolzovaniya ultrazvukovogo ekstragirovaniya komponentov iz rastitelnogo syrja [Use of ultrasound for the extraction of components from plant materials – a review] // Vestnik OrelGAU. 2015. V. 53, N 2. P. 51–61.

13. Duana H., Chena Y., Chena G. Far infrared-assisted extraction followed by capillary electrophoresis for the determination of bioactive constituents in the leaves of *Lycium barbarum* Linn // Journal of Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 4511–4516.
14. Soni M., Patidar K., Jain D., Jain S. Ultrasound assisted extraction (UAE): A novel extraction technique for extraction of nutraceuticals from plants // Journal of Pharmacy Research. 2010. V. 3, N 3. P. 636–638.
15. Kimbaris A. S. et al. Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*) // Ultrasonics Sonochemistry. 2006. V. 13, N 1. P. 54–60.
16. Jimenez A., Beltran G., Uceda M. High-power ultrasound in olive paste pretreatment. Effect on process yield and virgin olive oil characteristics // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. V. 14, N 6. P. 725–731.
17. Herrera M. C., Luge De Castro M. D. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection // Journal of Chromatography A. 2005. V. 1100, N 1. P. 1–7.
18. Carrera C., Ruiz-Rodriguez A., Palma M., Barroso C. G. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes // Analytica Chimica Acta. 2012. V. 732. P. 100–104.
19. Cheigh C. I., Chung E. Y., Chung M. S. Enhanced extraction of flavanones hesperidin and narirutin from *Citrus unshiu* peel using subcritical water // Journal of Food Engineering. 2012. V. 110. P. 472–477.
20. Celli G. B., Ghanem A., Su-Ling Brooks M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology // Ultrasonics Sonochemistry. 2015. V. 27. P. 449–455.
21. Alessandro L. G., Kriaa K., Nikov I., Dimitrov K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry // Separation and Purification Technology. 2012. V. 93. P. 42–47.
22. Rugina D., Scontxa Z., Leopold L. et al. Antioxidant activities of chokeberry extracts and the cytotoxic action of their anthocyanin fraction on HeLa human cervical tumor cells // Journal of Medicinal Food. 2012. V. 15, N 8. P. 700–706.
23. Oszmianski J., Wojdylo A. Aronia melanocarpa phenolics and their antioxidant activity // European Food Research and Technology. 2005. N 221. P. 809–813.
24. Demidova A. V., Makarova N. V. Vliyaniye rezhimov blansirovki na fiziko-himicheskie svoystva i antioksidantnyuyu aktivnost fruktovogo syrya na primere vishni, slivy, chernoplodnoy ryabiny i klubniki [Influence of blanching on the physical and chemical properties and antioxidant activity of fruit raw materials: cherries, plums, blank chokeberry, strawberry] // Pischevaya promyshlennost. 2016. N 2. P. 40–43.
25. Stryukova A. D., Makarova N. V. Zamorozhennyye yagody – effektivnyy antioksidant v techenie vsego goda [Frozen berries – an effective antioxidant throughout the year] // Pischevaya promyshlennost. 2013. N 3. P. 28–31.
26. Karabegovic I. T. The effect of different extraction techniques on the composition and antioxidant activity of cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaf and fruit extracts // Industrial Crops and Products. 2014. V. 54. P. 142–148.
27. M'hiri N. N., Ioannou I., Mihoubi Boudhrioua N., Ghouli M. Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel // Food and Bioproducts Processing. 2015. V. 69. P. 161–170.
28. Rombaut N., Tixier A. S., Bily A., Chemat F. Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery // Biofuels Bioproducts & Biorefining. 2014. V. 8. P. 530–544.

Сведения об авторах

Еремеева Наталья Борисовна – ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, Россия, 443100; Самарский государственный технический университет, аспирант; e-mail: rmvnatasha@rambler.ru

Еремеева Н. В. – 244, Molodogvardeiskaya Str., Samara, Russia, 443100; Samara State Technical University, Ph.D. Student; e-mail: rmvnatasha@rambler.ru

Макарова Надежда Викторовна – ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, Россия, 443100; Самарский государственный технический университет, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой; e-mail: makarovanv1969@yandex.ru

Makarova N. V. – 244, Molodogvardeiskaya Str., Samara, Russia, 443100; Samara State Technical University, Dr of Chem. Sci., Professor, Head of Department; e-mail: makarovanv1969@yandex.ru

N. B. Eremeeva, N. V. Makarova

The effect of extraction technology on antioxidant activity of black chokeberry

The traditional technology of extracts production comprises crushing and defrosting fruit raw materials, squeezing the juice and pulp extraction. These methods usually have low efficiency, which can be significantly enhanced by using some alternative methods. One of these methods may be extraction with infrared radiation, or ultrasonic extraction. The aim of this study is to compare the antioxidant activity, total phenolics, flavonoids and anthocyanins in chokeberry extracts received by traditional maceration, extraction at the infrared (IR) radiation and ultrasonic (US) extraction. As the object of study chokeberry fruits growing on the territory of the Samara region have been chosen. The various methods for determining the level of antioxidant activity have been used: the content of the total amount of phenolic compounds (gallic acid equivalent), flavonoids (catechin equivalent), anthocyanins (the equivalent of cyanidin-3-glucoside), antiradical capacity using free radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), the restoring force by the FRAP method (ferric reducing antioxidant power), antioxidant activity in the linoleic acid system. A significant number of methods for assessing the antioxidant activity of compounds has been systematized by the method of recording parameters, including quantitatively. The results have shown that the technology of preparation significantly influences the composition of the extracts obtained. The insignificant differences have been found in the total content of phenolic compounds ($1\ 013 \pm 12$ and $1\ 310 \pm 18$ mg of gallic acid / 100 g of raw material), the total content of flavonoids (from 434 ± 11 to 452 ± 9 mg catechin / 100 g of raw material), and the antiradical activity by the DPPH method (from 7.2 ± 0.8 to 4.2 ± 0.4 mg/cm³). Using US- and IR-extraction allow increase the antioxidant activity of the chokeberry extracts.

Key words: chokeberry, infrared extraction; ultrasonic extraction, antioxidant activity.