

Научная статья
УДК: 612.397.24: 543.6:634.18
DOI 10.24888/2541-7835-2023-20-26

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИЦЕРИНА ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ И ФЛАВОНОЛОВ ИЗ ПЛОДОВ РЯБИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Данилин Сергей Иванович¹, Троянов Алексей Григорьевич²,
Кольцов Владимир Александрович³✉

^{1,2}Мичуринский государственный аграрный университет, Мичуринск, Россия

³Федеральный научный центр имени И.В. Мичурина, Мичуринск, Россия

¹danilin.7022009@mail.ru

²troyanov-48@mail.ru

³kolcov.mich@mai.ru✉

Аннотация. Плоды рябины обыкновенной являются ценным источником неохлорогеновой и хлорогеновой кислот. Цель наших исследований состояла в изучении выхода гидроксикоричных кислот и флавонолов при водно-глицериновой экстракции из сушеных плодов рябины обыкновенной. В качестве объектов исследований использовали сушеные плоды рябины обыкновенной сорта Титан. Исследования содержания гидроксикоричных кислот и флавонолов проводили спектрометрическим способом. В исследованиях в качестве экстракционных смесей использовали 70% этиловый спирт, водно-глицериновые растворы в соотношении 30/70, 50/50, 70/30. Перед экстракцией сушеные плоды рябины измельчали до фракции 1,0-2,0 мм. Экстракцию проводили на водяной бане при температуре 55 °С и 70 °С. Содержание гидроксикоричных кислот в плодах рябины обыкновенной составляло 294,5 ± 7,5 мг/100 г, а флавонолов – 136,4 ± 4,9 мг/100 г. При использовании гидромодуля 1/40 содержание целевых соединений в экстракте было на 2,7-3,6 % ниже по сравнению с использованием гидромодуля 1/60. В целях экономии растворителя целесообразно использовать гидромодуль 1/40. Уравнивание кривых экстракций выхода целевых соединений при температуре процесса 55 °С наступило после 140 минут экстракции, при температуре 70 °С после 100 минут. Наибольший выход гидроксикоричных кислот и флавонолов наблюдали при использовании в качестве экстракционных смесей 70% этанола (73,4 % и 71,9 %) и 80 % водного раствора глицерина (74,9 % и 72,3 %) при температуре экстракции 70 °С. Выход гидроксикоричных кислот и флавонолов из сушеных плодов рябины обыкновенной при использовании в качестве экстракционной смеси водно-глицериновых растворов в соотношении 50/50 и 20/80 при температуре экстракции 55 °С и 70 °С сопоставим с использованием в качестве экстрагента 70 % этанола.

Ключевые слова: рябина обыкновенная, глицерин, экстракция, флавонолы, гидроксикоричные кислоты.

Для цитирования: Данилин С.И., Троянов А.Г., Кольцов В.А. Оценка использования глицерина для экстракции гидроксикоричных кислот и флавонолов из плодов рябины обыкновенной // Агропромышленные технологии Центральной России. 2023. № 2(28). С. 20-26. <https://doi.org/10.24888/2541-7835-2023-28-20-26>.

Original article

EVALUATION OF THE USE OF GLYCEROL FOR THE EXTRACTION OF HYDROXYCINNAMIC ACIDS AND FLAVONOLS FROM THE FRUITS OF COMMON MOUNTAIN ASH

Sergey I. Danilin¹, Alexey G. Troyanov², Vladimir A. Koltsov³✉

^{1,2}Michurinsk State Agrarian University, Michurinsk, Russia

³I.V. Michurin Federal Scientific Center, Michurinsk, Russia

¹danilin.7022009@mail.ru

²troyanov-48@mail.ru

³kolcov.mich@mai.ru✉

Abstract. The fruits of common mountain ash are a valuable source of neochlorogenic and chlorogenic acids. The aim of our research was to study the yield of hydroxycinnamic acids and flavonols during water-glycerine extraction from dried fruits of common mountain ash. Dried fruits of common mountain ash of

Titan variety were used as research objects. The content of hydroxycinnamic acids and flavonols was studied spectrometrically. 70% ethyl alcohol, water/glycerol solutions in the ratio 30/70, 50/50, 70/30 were used as extraction mixtures in the studies. Before extraction, dried rowan fruits were crushed to a fraction of 1.0-2.0 mm. Extraction was carried out in a water bath at 55 °C and 70 °C. The content of hydroxycinnamic acids in common mountain ash fruits was 294.5 ± 7.5 mg/100 g and flavonols was 136.4 ± 4.9 mg/100 g. When using hydromodule 1/40 the content of the target compounds in the extract was 2.7-3.6 % lower compared with using hydromodule 1/60. In order to save solvent it is reasonable to use the hydromodule 1/40. Equilibration of extraction curves of the yield of target compounds at a process temperature of 55 °C occurred after 140 minutes of extraction, at a temperature of 70 °C after 100 minutes. The highest yield of hydroxycinnamic acids and flavonols was observed when 70% ethanol (73.4% and 71.9%) and 80% glycerol aqueous solution (74.9% and 72.3%) were used as extraction mixtures at 70 °C. The yield of hydroxycinnamic acids and flavonols from dried fruits of common mountain ash when used as an extraction mixture of 50/50 and 20/80 glycerin solutions at an extraction temperature of 55 °C and 70 °C is comparable with the use of 70% ethanol as an extractant.

Keywords: *Sorbus aucuparia* L., glycerin, extraction, flavonols, hydroxycinnamic acids.

For citation: Danilin S.I., Troyanov A.G., Koltsov V.A. Evaluation of the use of glycerin for the extraction of hydroxycinnamic acids and flavonols from the fruits of mountain ash. *Agro-industrial technologies of Central Russia*. 2023. No. 2(28). pp. 20-26. <https://doi.org/10.24888/2541-7835-2023-28-20-26>.

Введение

Рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia* L.) произрастает повсеместно в диком и культурном виде, отличается достаточно высокой зимостойкостью, скороплодностью, иммунитетом, высоким потенциалом продуктивности, накоплением в плодах высокого уровня биологически активных соединений, в частности гидроксикоричных кислот, антоцианов и флавонолов. Неохлорогеновая и хлорогеновая кислоты являются основными фенольными соединениями плодов рябины обыкновенной [5, 6]. Препятствием широкому потреблению плодов красноплодной рябины в свежем виде является горьковатый и терпкий вкус, что обусловлено наличием дубильных веществ [2]. Имеющиеся технологии переработки и обработки плодов рябины не всегда эффективны и требуют немалых затрат времени и ресурсов. Производство из плодов рябины обыкновенной экстрактов и создание на их основе продуктов питания позволит создать продукт с высоким уровнем содержания фенольных соединений [3].

Экстракцию фенольных соединений обычно проводят с использованием гидрофобных растворителей, таких как ацетон, этилацетат, толуол, диэтиловый эфир, гексан или смеси углеводородных растворителей. Учитывая современный уровень исследований в области выделения биологически активных веществ из растительного сырья, интересным аспектом исследований является поиск альтернативных растворителей для экстракции компонентов с оздоровительной ценностью, что обеспечит получение продуктов соответствующего качества и безопасности [7, 9]. Глицерин - это трехгидроксильный спирт, нетоксичный, характеризуется сладким вкусом и низким гликемическим индексом, обладает консервирующими свойствами, а также дешев и легко доступен. Работ, посвященных использованию глицерина для экстракции биологически активных веществ, немного, хотя в последнее время можно наблюдать определенный интерес к этой теме и появление исследований по кинетике процесса экстракции с использованием систем вода-глицерин, особенно в аспекте зеленой химии и темы извлечения ценных компонентов из лекарственных растений [1, 10].

Цель наших исследований состояла в изучении выхода гидроксикоричных кислот и флавонолов при водно-глицериновой экстракции из сушеных плодов рябины обыкновенной.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследований использовали сушеные плоды рябины обыкновенной сорта Титан. Сушку плодов рябины осуществляли конвекционным способом при температуре теплоносителя 60 °C до конечной влажности продукта 7-8 %. Исследования содержания гидроксикоричных кислот и флавонолов проводили спектрометрическим способом согласно методикам Сулейманова Ф.Ш. и др. (2019) [4] и Heraldetal. (2012) [8] соответственно.

Широко распространенными растворителями при производстве экстракции в пищевой промышленности являются вода и этиловый спирт. Анализ литературных источников показал, что наиболее оптимальным растворителем полифенольных соединений из растительной матрицы является 70% этиловый спирт. Глицерин представляет собой вязкую жидкость, что затрудняет использование его в качестве растворителя. С целью повышения проницаемости экстракционных смесей на основе глицерина его смешивали с водой и повышали температуру экстракции выше 50 °С. В исследованиях в качестве экстракционных смесей использовали 70% этиловый спирт, водно/глицериновые растворы в соотношении 30/70, 50/50, 70/30.

Перед экстракцией сушеные плоды рябины измельчали до фракции 1,0-2,0 мм. Экстракцию проводили на водяной бане при температуре 55 °С и 70 °С.

Математическую обработку полученных данных проводили с помощью пакета программ Microsoft Excel 2010.

Результаты исследований и их обсуждение

Содержание целевых соединений в экстракционной смеси является основным показателем качества экстракта из растительного сырья. Известно, что экстрагирование целевых соединений из растительной матрицы зависит от различных технологических параметров. На выход гидроксикоричных кислот и флавонолов в процессе экстракции сушеных плодов рябины обыкновенной исследованы следующие технологические параметры: состав экстракционной смеси, соотношение растительного материала и растворителя, температура и продолжительность экстракции. Исследования химического состава сушеных плодов рябины показали, что содержание гидроксикоричных кислот составляло $294,5 \pm 7,5$ мг/100 г, а флавонолов – $136,4 \pm 4,9$ мг/100 г. Исследование по влиянию соотношения растительного материала и растворителя проводили при температуре 55 °С путем настаивания в течение 2 часов на водяной бане. В качестве гидромодуля использовали соотношения растительного материала и растворителя 1/10, 1/20, 1/40, 1/60, 1/100. Наибольший выход целевых соединений из плодов рябины обыкновенной установлен при использовании гидромодуля 1/60 независимо от используемой экстракционной смеси (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения гидромодуля на выход целевых соединений

Экстракционная смесь	Гидромодуль				
	1/10	1/20	1/40	1/60	1/100
Гидроксикоричные кислоты, мг/100 г					
30 % глицерин	73,6	82,9	150,3	153,4	110,5
50% глицерин	86,1	97,1	174,1	177,5	124,1
80% глицерин	85,4	96,1	177,8	180,9	128,1
70 % спирт	87,1	99,1	179,1	183,5	132,1
Среднее значение, \bar{x}	74,24	83,82	149,66	155,32	110,66
Доверительный интервал	20,45	23,21	41,75	43,07	30,27
Ошибка средней арифметической, S(x)	9,14	10,38	18,67	19,26	13,53
Флавонолы, мг/100 г					
30 % глицерин	34,2	38,4	69,4	71,2	51,3
50% глицерин	41,6	46,8	84,1	86,6	62,4
80% глицерин	44,3	49,8	89,5	92,2	66,4
70 % спирт	45,9	51,6	93,8	95,6	68,8
Среднее значение, \bar{x}	37,28	41,9	74,5	77,6	55,8
Доверительный интервал	10,4	11,7	20,9	21,7	15,6
Ошибка средней арифметической, S(x)	4,67	5,26	9,35	9,74	7,01

При использовании гидромодуля 1/40 содержание гидроксикоричных кислот и флавонолов в экстракте было на 2,7-3,6 % ниже по сравнению с использованием гидромодуля 1/60. В целях экономии растворителя в процессе экстракции и незначительных различиях содержания целевых соединений в экстракте целесообразно использовать соотношение растительного материала и растворителя 1/40.

Повышение температуры экстракции позволяет повысить выход целевых соединений и сократить время производственного процесса. Многие полифенольные соединения, содержащиеся в плодах и ягодах, под действием высоких температур разрушаются. Влияние температуры на выход целевых соединений в процессе экстракции плодов рябины обыкновенной изучали при температурном режиме 55 °С и 70 °С. Экстракцию проводили в стеклянных колбах на водяной бане. Использовали гидромодуль 1/40. Результаты исследований экстракции плодов рябины обыкновенной при 55 °С представлены на рис. 1 и рис. 2.

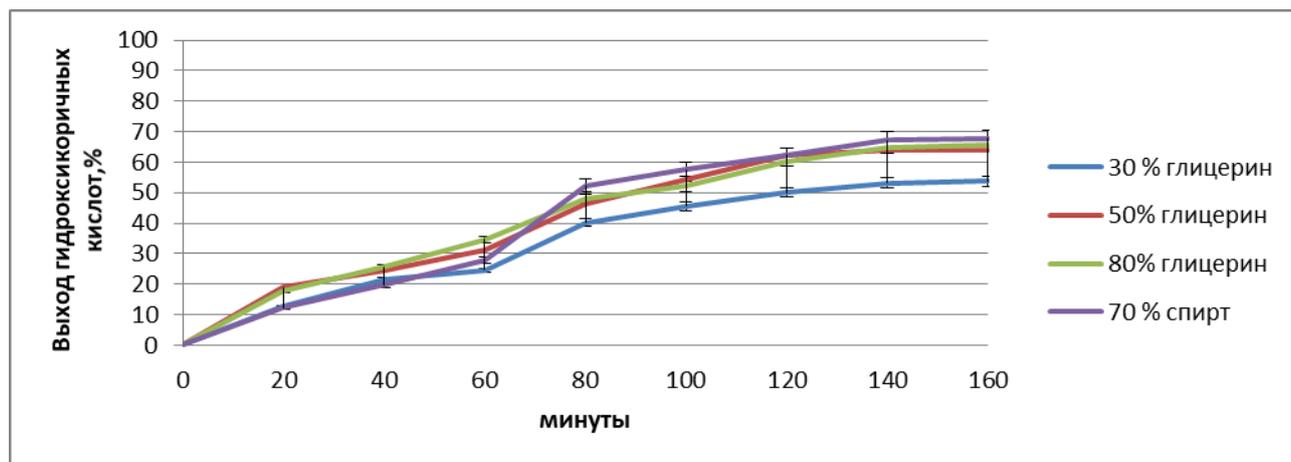


Рисунок 1. Выход гидроксикоричных кислот при температуре экстракции 55 °С плодов рябины обыкновенной

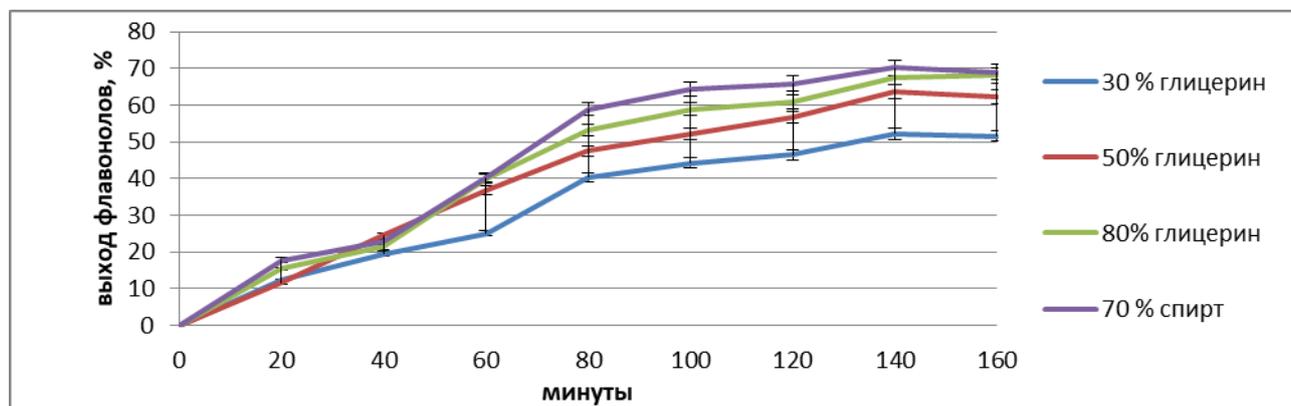


Рисунок 2. Выход флавонолов при температуре экстракции 70 °С плодов рябины обыкновенной

Уравновешивание кривых экстракций выхода целевых соединений при температуре процесса 55 °С наступило после 140 минуты экстракции. Наибольшая динамика выхода целевых соединений установлена в первые 80 минут экстракции, затем наблюдали снижение динамики выхода экстрагируемых веществ. Наименьший выход целевых соединений установлен при использовании в качестве растворителя 30 % водного раствора глицерина. Так выход гидроксикоричных кислот при использовании в качестве растворителя 30% водного раствора глицерина при температуре 55 °С составил 52,5 %, а флавонолов – 51,2 %. Увеличение доли глицерина в экстракционных смесях позволило повысить выход целевых соедине-

ний. Наибольший выход гидроксикоричных кислот и флавонолов наблюдали при использовании в качестве экстракционных смесей 70% этанола и 80 % водного раствора глицерина.

Увеличение температуры экстракции (70 °С) привело к уменьшению времени экстракционного процесса (рис. 3 и рис. 4). Уравновешивание кривых экстракций выхода целевых соединений при температуре процесса 70 °С наступило после 100 минут экстракции.

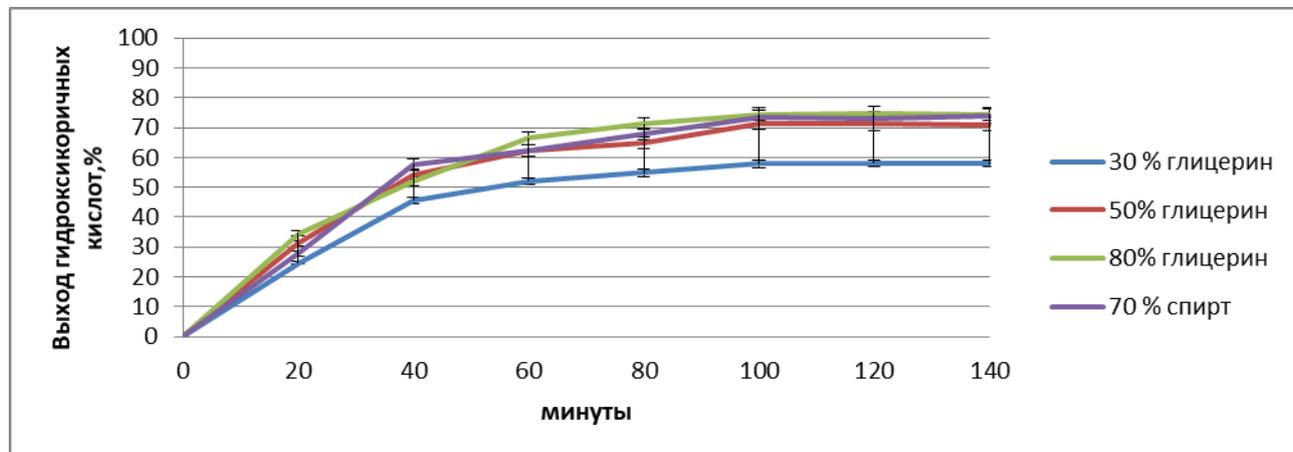


Рисунок 3. Выход гидроксикоричных кислот при температуре экстракции 70 °С плодов рябины обыкновенной

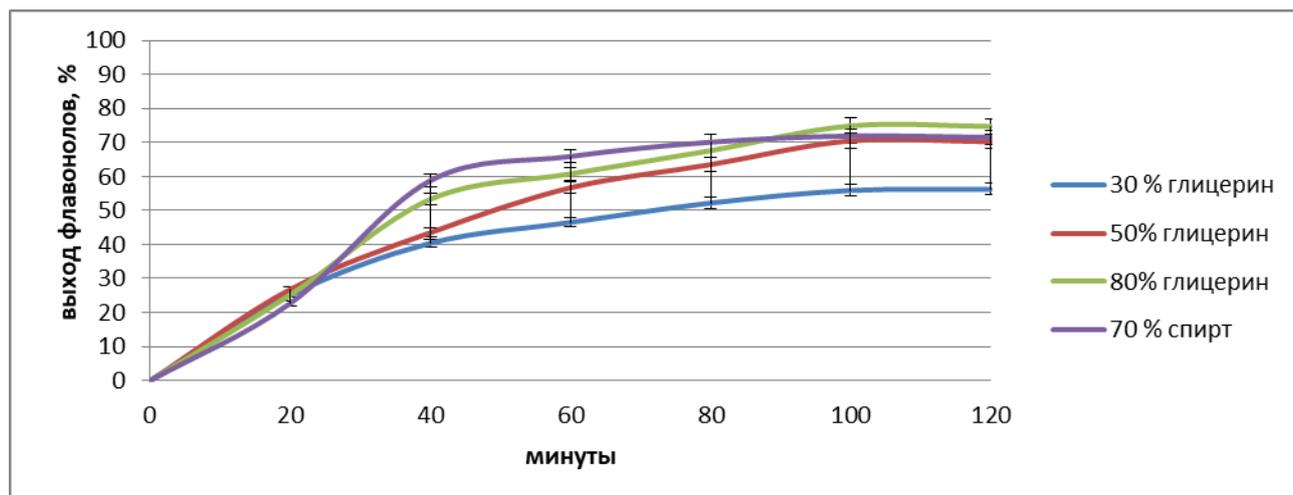


Рисунок 4. Выход флавонолов при температуре экстракции 70 °С плодов рябины обыкновенной

Наименьший выход целевых соединений установлен при использовании в качестве растворителя 30 % раствора глицерина. Наибольший выход гидроксикоричных кислот и флавонолов при температуре экстракции 70 °С наблюдали при использовании в качестве экстракционных смесей 70% этанола и 80 % водного раствора глицерина, что аналогично с экстракцией при 55 °С. При использовании в качестве экстракционных смесей 30 % и 50 % водного раствора глицерина и 70 % спирта в первые 40 минут экстракции наблюдается наибольшая динамика выхода гидроксикоричных кислот, а при использовании 80 % глицерина в первые 60 минут. Также в первые 40 минут экстракции при использовании 30% и 80% водного раствора глицерина и 70% спирта наблюдали наибольшую динамику выхода флавонолов с последующим уменьшением. Однако при использовании в качестве растворителя 50 % водного раствора глицерина наблюдали постепенное увеличение выхода флавонолов на протяжении 100 минут экстракции. Повышение температуры экстракции с 55 °С до 70 °С способствовало увеличению выхода гидроксикоричных кислот при использовании в качест-

ве растворителя 50% и 80% водного раствора глицерина на 7,2% и 10% соответственно, а флавонолов на 7% и 7,3%.

Выводы

1. Выход гидроксикоричных кислот и флавонолов из сушеных плодов рябины обыкновенной при использовании в качестве экстракционной смеси водно-глицериновых растворов в соотношении 50/50 и 20/80 при температуре экстракции 55 °С и 70 °С сопоставим с использованием в качестве экстрагента 70% этанола.

2. Установлено, что применение гидромодуля 1/40 позволяло получить высокий выход целевых соединений при минимальных затратах растворителя.

3. Установлено, что продолжительность экстракции при температуре 55 °С составила 140 минут. Повышение температуры экстракции до 70 °С позволило уменьшить продолжительность процесса до 100 минут.

4. Использование в качестве растворителя 80% водного раствора глицерина при температуре экстракции 70 °С позволило получить высокий выход гидроксикоричных кислот (74,9%) и флавонолов (72,3%) из сушеных плодов рябины обыкновенной.

Список источников

1. Переверткина И.В., Волков А.Д., Болотов В.М. Влияние глицерина на экстрагирование антоциановых пигментов из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 187-188.

2. Скочилова Е.А., Конюхова О.М., Мухаметова С.В. Показатели плодов рябины (*Sorbus L.*) и содержание в них вторичных метаболитов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. 2022. № 3 (55). С. 52-62.

3. Способы получения концентрированных форм функциональных ингредиентов на основе рябины красной обыкновенной / Е.Н.Соколова, Т.В.Юраскина, Н.А.Фурсова и др. // Пищевая промышленность. 2021. № 9. С. 52-54.

4. Разработка и валидация методики количественного определения фенолкарбоновых (гидроксикоричных) кислот в траве золотарника канадского (*Solidagocanadensis L.*) / Ф.Ш.Сулейманова, О.В.Нестерова, И.Н.Аверцева и др. // Химическая технология. 2019. № 6. С. 252-256.

5. Erbil N. Potential antibacterial effect and l-ascorbic acid and phenolic content profiles of wild rowanberry (*Sorbusaucuparia L.*). *Erwerbs-Obstbau*. 2022. Vol. 64. Pp. 725-732.

6. Gil-Izquierdo A., Mellenthin A. Identification and quantitation of flavonols in rowanberry (*Sorbusaucuparia L.*) juice. *European Food Research and Technology*. 2001. Vol. 213. Pp. 12-17.

7. Grigorakis S., Halahlah A., Makris, D.P. Hydroglycerolic solvent and ultrasonication pretreatment: A green blend for high-efficiency extraction of *Salvia fruticosa* polyphenols. *Sustainability*. 2020. 12. Pp. 40-48.

8. Herald T.J., Gadgil P., Tilley M. High-throughput micro plate assays for screening flavonoid content and DPPH-scavenging activity in Sorghum bran and flour. *Journal of the science of food and agriculture*. 2012. No. 92 (11). Pp. 2326-2331.

9. Metrouh-Amir H, Duarte C.M.M., Maiza F. Solvent effect on total phenolic contents, antioxidant, and antibacterial activities of *Matricaria pubescens*. *Industrial Crops and Products*. 2015. No. 67. Pp. 249-255.

10. Quispe C.A., Coronado C.J., Carvalho Jr.J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. No. 27. Pp. 475-493.

References

1. Pervertkina I.V., Volkov A.D., Bolotov V.M. Influence of glycerol on extraction of anthocyanin pigments from vegetable raw materials. Chemistry of plant raw materials. 2011. No 2. Pp. 187-188.
2. Skochilova E.A., Konyukhova O.M., Mukhametova S.V. Parameters of rowan (*Sorbus L.*) fruits and the content of secondary metabolites in them. Vesting of Volga State University of technology. Series: forest. Ecology. Nature management. 2022. No 3 (55). Pp. 52-62.
3. Methods of concentrated ingredients forms based on rowanberry (*sorbusaucuparia*) producing. E.N.Sokolova, T.V.Yuraskina, N.A. Fursova, E.S., Rodina, T.S. Ivan'kova, A. Yu. Sharikov, E.M. Serba. Food Industry. 2021. No 9. Pp. 52-54.
4. Development and validation of methods for quantitative determination of phenolcarboxylic (hydroxycinnamic) acids in canadian goldenrod herb (*Solidago canadensis L.*). F.Sh.Suleimanova, O.V.Nesterova, I.N.Avertseva et al. Chemical Technology. 2019. No 6. Pp. 252-256.
5. Erbil N. Potential antibacterial effect and l-ascorbic acid and phenolic content profiles of wild rowanberry (*Sorbusaucuparia L.*). Erwerbs-Obstbau. 2022. Vol. 64. Pp. 725-732.
6. Gil-Izquierdo A., Mellenthin A. Identification and quantitation of flavonols in rowanberry (*Sorbusaucuparia L.*) juice. European Food Research and Technology. 2001. Vol. 213. Pp. 12-17.
7. Grigorakis S., Halahlah A., Makris, D.P. Hydroglycerolic solvent and ultrasonication pretreatment: A green blend for high-efficiency extraction of *Salvia fruticosa* polyphenols. Sustainability. 2020. 12. Pp. 40-48.
8. Herald T.J., Gadgil P., Tilley M. High-throughput micro plate assays for screening flavonoid content and DPPH-scavenging activity in Sorghum bran and flour. Journal of the science of food and agriculture. 2012. No. 92 (11). Pp. 2326-2331.
9. Metrouh-Amir H, Duarte C.M.M., Maiza F. Solvent effect on total phenolic contents, antioxidant, and antibacterial activities of *Matricaria pubescens*. Industrial Crops and Products. 2015. No. 67. Pp. 249-255.
10. Quispe C.A., Coronado C.J., Carvalho Jr.J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. No. 27. Pp. 475-493.

Информация об авторах

С.И. Данилин – кандидат сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой технологии производства, хранения и переработки продукции растениеводства;

А.Г. Троянов – аспирант кафедры технологии производства, хранения и переработки продукции растениеводства;

А.В. Кольцов – кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник лаборатории передовых послеуборочных технологий.

Information about the authors

S.I. Danilin – candidate of agricultural sciences, professor, head of the department of production technology, storage and processing of crop production;

A.G. Troyanov – post-graduate student of the department of production technology, storage and processing of crop production;

V.A. Koltsov – candidate of agricultural sciences, senior researcher of the laboratory of advanced post-harvest technologies.