

УДК 620.197.3

В.І. Воробйова, канд. техн. наук
О.Е. Чигиринець, д-р техн. наук
В.Г. Єфімова, канд. техн. наук
Т.М. Пилипенко, канд. техн. наук
І.М. Трус, канд. техн. наук
НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ПОРІВНЯЛЬНЕ ОЦІНЮВАННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ЕКСТРАКТІВ ШИШОК ХМЕЛЮ АРОМАТИЧНОГО І ГІРЬКОГО СОРТІВ

В.И. Воробьева, канд. техн. наук
Е.Э. Чигиринец, д-р техн. наук
В.Г. Ефимова, канд. техн. наук
Т.М. Пилипенко, канд. техн. наук
И.Н. Трус, канд. техн. наук
НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ШИШЕК ХМЕЛЯ АРОМАТИЧЕСКОГО И ГОРЬКОГО СОРТОВ

Viktoriia Vorobiova, PhD in Technical Sciences
Olena Chyhyrynets, Doctor of Technical Sciences
Veronika Yefimova, PhD in Technical Sciences
Tetiana Pylypenko, PhD in Technical Sciences
Inna Trus, PhD in Technical Sciences
NTUU "KPI", Kyiv, Ukraine

COMPARATIVE EVALUATION OF THE COMPOSITION OF HOP CONES EXTRACT OF AROMATIC AND BITTER VARIETIES

Методом газової хромато-мас-спектрометрії визначено компонентний склад ізопропанольного екстракту шишок хмелю ароматичного та гіркого сортів. Встановлено, що в екстракті сорту хмелю «Ароматичний» преважують поліфенольні сполуки (кемпферол, кверцетин, тимол, карвакрол, ванілін), карбонові та фенолкарбонові кислоти, а в екстракті гіркого сорту – α - та β -кислоти й терпенові сполуки. Зроблено висновок про можливість використання екстракту для створення продукції з високою біологічною цінністю.

Ключові слова: шишки хмелю, ізопропанольний екстракт, хромато-мас-спектрометрія, леткі сполуки.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии определен компонентный состав изопропанольного экстракта шишек хмеля ароматического и горького сортов. Установлено, что в экстракте сорта хмеля «Ароматический» преобладают полифенольные соединения (кемпферол, кверцетин, тимол, карвакрол, ванилин), карбоновые и фенол-карбоновые кислоты, а в экстракте горького сорта – α - и β -кислоты и терпеновые соединения. Сделан вывод о возможности использования экстракта для создания продукции с высокой биологической ценностью.

Ключевые слова: шишки хмеля, изопропанольный экстракт, хромато-масс-спектрометрия, летучие соединения.

By gas chromatography-mass spectrometry determined component composition isopropanol extract of hops aromatic and bitter varieties. It is found that the extract of hops "Aromatic" prevail polyphenolic compounds (kaempferol, quercetin, thymol, carvacrol, vanillin), and phenol-carboxylic acid, and the extract of bitter varieties – α and β – acids and terpene compounds. The conclusion about the possibility of using the extract to create products with high biological value.

Key words: hop cones, 2-propanol extract, gas chromatography-mass spectrometry, volatile compounds.

Вступ. Останнім часом у рецептурах косметичних композицій широко використовують різноманітні біологічно активні добавки (БАД). Як БАД використовують вітаміни, ферменти, фосфоровмісні речовини та інші. Однак рослинна сировина, як і раніше, посідає значне місце у парфумерній, фармацевтичній, харчовій та інших галузях про-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

мисловості і залишається одним з найважливіших джерел для отримання БАД. Екстракти рослин становлять значний інтерес завдяки їх дешевизні, доступності, широкому спектру корисних компонентів, що в ній міститься, та високій ефективності дії. Виходячи з цього, актуальним питанням є вивчення нових перспективних видів рослинної сировини з достатньою сировинною базою для отримання БАД. До таких видів належать рослини роду хмелю. Хміль звичайний – *Humulus lupulus L.*, родини конопцеві – *Cannabaceae*, природно розповсюджений на території України у дикому вигляді та широко культивується [1].

На сьогодні в нашій країні вирощується 14 селекційних сортів хмелю ароматичного і гіркового типів, що відрізняються за своїм хімічним складом, головним чином, кількістю і складом гірких речовин, а, як наслідок, і вмістом ефірної олії та фенольних сполук [2].

Залежно від генотипу хмелю та складу гірких речовин усі селекційні сорти хмелю поділяються на тонко ароматичні, ароматичні та гіркі. Кількість ефірної олії при цьому також варіюється від 0,005 до 4,2 %. Гіркі речовини у шишках хмелю є сумішшю кислот і смоляних речовин, які ще мають назву «загальні смоли». Залежно від сорту хмелю в них може міститись від 5 до 52 % загальних смол. Саме за рахунок вмісту значної кількості різних класів біологічно активних речовин, таких як флавоноїди, гідроксикоричні кислоти, дубильні речовини, органічні кислоти, вітаміни шишки хмелю використовуються у парфумерній, фармацевтичній, харчовій та інших галузях промисловості.

Тому метою цієї роботи стало проведення порівняльного оцінювання компонентного складу БАД спиртового екстракту шишок хмелю ароматичного і гіркового типу.

Методика експерименту. Компонентний склад летких речовин екстрактів вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі “FINIGAN FOCUS” з капілярною колонкою HP-5MS довжиною 30 m та діаметром 0,25 mm за таких умов: температура інжектора +250 °C; детектора +280 °C; товщина фази 0,25 μm; газ-носії – гелій; потік газоносія 1,5 ml/min; температурний режим хроматографування (програма): початкова температура колонки 100 °C, швидкість її нагріву (градієнт температури) 10 °C/min до 280 °C; діапазон мас 30...500 а.о.м; вводили пробу з поділом потоку (Split; Split Flow) 15 ml/min; об’єм проби 2 μl. Ідентифікували компоненти, зіставляючи час утримування піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів “NIST-5”. Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час дослідження компонентного складу ізопропанольного екстракту шишок хмелю сорту «Ароматичний» в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 40 сполук (рис. 1, табл. 1), серед яких домінують фенольні сполуки, представлені флавоноїдами, а саме кемпферол (1,1 %) та кверцетин (2,5 %), тимол (12,3 %); карвакрол (3,7 %), ванілін (7,0 %); карбонові та фенолкарбонові кислоти: масляна (1,3 %), валер’янова (4,7 %), лінолева (0,3 %), олеїнова (3,1 %). Також в екстракті шишок хмелю наявні в значній кількості терпеноїди та терпени: ментол (7,4 %), лімонен (5,0 %), гераніол (5,5 %), гумулен (0,4 %), каріофілен (0,4 %), β та γ-ситостерол (2,4 %), фарнезен (0,3 %), цедрен (0,2 %), α-терпінен; сапоніни та тритерпенові сапоніни: лупеол (0,2 %) та d – глюкоза (2,4 %), α та β – амірин (3,5 %); кетони: ундекан-2-он (2,0 %), 3-гідроксиметил (0,5 %), 2-гексанол, 2,3-диметил (6,4 %), 2-тридеканон (2,4 %), спирти (гераніол, 1-докосанол).

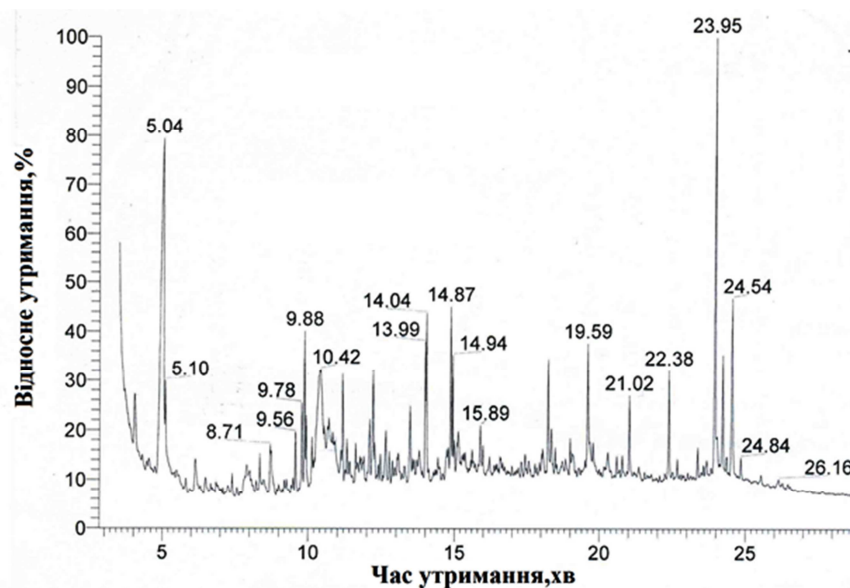


Рис. 1. Хроматограма ізопропанольного екстракту шишок хмелю сорту «Ароматичний»

Таблиця 1

Компонентний склад та відносна кількість летких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю сорту «Ароматичний» за результатами газової хромато-мас-спектрометрії

Компоненти	Час утримання, t, хв	Відносна кількість, %
1	2	3
Ундекан-2-он	4,17	2,0
2-гексанол, 2,3-диметил	5,04	6,4
фурфурол	5,10	2,1
гумулен	6,14	0,5
3-гідроксиметил	6,48	0,5
олеамід	7,90	0,4
цедрен	8,23	0,1
2-тридеканон	8,62	2,4
валер'янова кислота	8,71	4,7
фарнезен	8,85	0,3
каріофілен	9,56	0,4
карвакрол	9,78	3,7
тимол	9,88	12,3
ванілін	10,11	7,0
ментол	10,24	7,4
масляна кислота	10,31	1,3
бузковий альдегід	10,42	5,5
d-маноза	10,56	2,5
лімонен	11,17	5,0
кумарин	11,24	6,7
гераніол	11,54	5,5
кверцетин	12,21	2,5
фітол	12,64	1,0
A-герпінен	12,87	1,5
ледол	13,99	3,7
d-глюкоза	14,04	2,4
олеїнова кислота	14,87	3,1

Закінчення табл. 1

1	2	3
кемпферол	14,94	1,3
лінолева кислота	15,59	0,3
фенретинід	18,36	1,0
1-докосанол	19,04	0,3
лупеол	19,59	0,2
кампестерол	22,38	1,1
γ-ситостерол	23,95	2,1
β-амірин	24,22	1,5
α-амірин	24,54	2,0
гумулон	24,55	0,4
β-ситостерол	24,84	0,3

Під час дослідження компонентного складу екстракту шишок хмелю сорту «Гіркий» порівняно з екстрактом ароматичного сорту хмелю в індивідуальному стані виділено дещо менша кількість сполук. Ідентифіковано близько 30 сполук (рис. 2, табл. 2), серед яких домінують саме гіркі речовини, представлені α та β – кислотами. Слід зазначити, що у екстракті переважають сесквітерпеноїди: гумулен (4,0 %), каріофілен (4,0 %), які і обумовлюють біологічну активність ефірної олії, що міститься в отриманому екстракті. Серед моноциклічних монотерпеноїдів визначені феландренепокси, а саме α -терпінеол (3,2 %). У значних кількостях містяться ациклічні монотерпеноїди – нерол (6,7 %) та ліналоол (6,3 %). В отриманому екстракті не ідентифіковано фарнезен, що підтверджує належність досліджуваного сорту до гіркого типу хмелю. Порівняно з екстрактом ароматичного сорту хмелю в ньому міститься значно менша кількість флавоноїдів, а саме кемпферолу, тимолу, карвакролу та карбонових кислоти – олеїнової (2,4 %) і лінолевої (6,1 %).

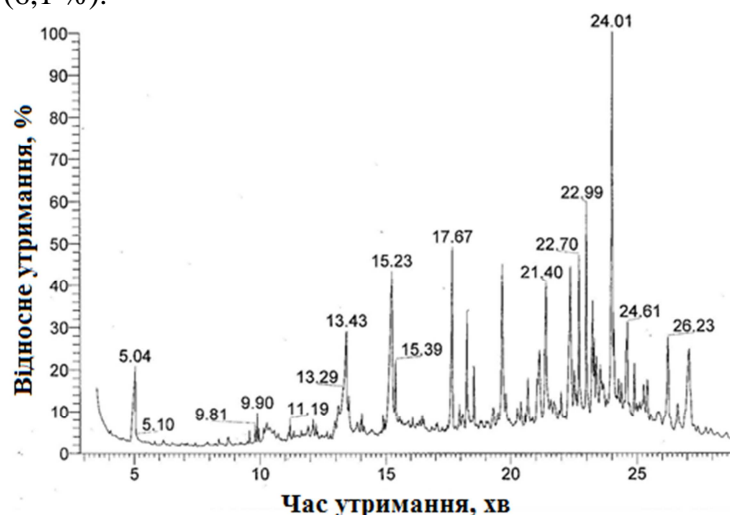


Рис. 2. Хроматограма ізопропанольного екстракту шишок хмелю сорту «Гіркий»

Таблиця 2

Компонентний склад та відносна кількість летких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю за результатами газової хромато-мас-спектрометрії

Компоненти	Час утримання, t, хв	Відносна кількість, %
1	2	3
2-метил-2-бутанол	5,04	2,5
фурфурол	5,10	1,2
гумулон	9,01	0,6

1	2	3
карвакрол	9,81	1,1
тимол	9,90	1,3
транс-ліналоолоксид	10,12	0,24
цис-ліналоолоксид	10,24	0,06
мірцен	10,26	2,4
лімонен	11,19	1,1
кумарин	13,29	5,1
герніарин	13,43	9,9
кемпферол	14,01	0,5
олеїнова кислота	14,87	2,4
лінолева кислота	15,23	6,1
α -терпеніол	15,39	3,2
нерол	17,67	6,7
карвон	19,87	4,0
ліналоол	18,01	6,3
цитранеол	18,24	6,2
каріофілен	19,69	4,0
гумулен	20,30	4,0
ксантогумол	21,40	5,9
A-амірин	22,70	8,5
кампестерол	22,99	6,1
каріофіленоксид	23,45	0,9
ситостерол	24,01	1,9
β -амірин	24,22	1,4
α -амірин	24,54	2,3
гумулон	24,61	3,1
β -ситостерол	26,23	1,0
Всього		100

Таким чином, екстракт сорту хмелю ароматичного порівняно з гірким містить збільшену кількість поліфенольних сполук та зменшену кількість твердих смол, α - та β -кислот і компонентів, що є складовою ефірної олії.

Ідентифіковані сполуки в екстрактах гіркого й ароматичного сортів хмелю широко використовуються для створення косметичної продукції. Так, встановлений карвакрол має виражені антибактеріальні та протигрибкові властивості, транс- та цис-ліналоолоксида, що знайдені лише в екстракті хмелю гіркого сорту, які використовуються у парфумерії [3]. Терпеновий вуглеводень каріофілен є незамінним компонентом для виготовлення парфумів, мила та інших косметичних засобів. Ліналоол – це спирт, який відноситься до терпеноїдів, має запах конвалії, використовують для створення парфумерних композицій, ароматизації мила та миючих засобів. Антимікробними властивостями характеризується монотерпеновий спирт α – терпінеол. Він також є компонентом харчових есенцій, має запах бузку. Тимол – монотерпеновий фенол, який має антигельмінтні та антисептичні властивості й використовується у фармації. Високий вміст карвону, що відноситься до монотерпенового кетону, має протигрибкову активність. Більш слабо виражену антимікробну активність, поряд з приємним запахом, має і лімонен. Більше того, деякі дослідники вважають, що антиоксидантні властивості екстракту хмелю обумовлені вмістом саме монотерпеноїдів – лімонену і карвону.

Отже, можна зробити висновок, що спиртові екстракти шишок хмелю ароматичного й гіркого типу містять широкий спектр органічних сполук і можуть використовуватись для створення різноманітних видів продукції з високою біологічною цінністю.

Висновки

1. Методом хромато-мас-спектрометрії досліджено якісний та кількісний склад біологічно активних сполук селекційних сортів шишок хмелю ароматичного та гіркого типу («Ароматичний» і «Гіркий»).

2. Встановлено, що в екстракті ароматичного сорту хмелю превалюють поліфенольні сполуки, а в екстракті гіркого сорту – α - та β -кислоти та терпенові сполуки.

3. Вияснено, що основними і цінними леткими компонентами гіркого і ароматичного сорту хмелю є карвон і лімонен. Проведені дослідження підтверджують можливість використання етанольного екстракту шишок хмелю для створення продукції з високою біологічною цінністю.

Список використаних джерел

1. *Rosendal I.* Hops and hop products terminology / I. Rosendal // Am. Society of Brewing chemists. – 1985. – P. 46–47.

2. *Ляшенко Н. И.* Биохимия хмеля и хмелепродуктов : монография / Н. И. Ляшенко. – Житомир : Полесье, 2002. – 388 с.

3. *Abdenour Ait-Ouazzoua* Evaluation of the chemical composition and antimicrobial activity of *Mentha pulegium*, *Juniperus phoenicea*, and *Cyperus longus* essential oils from Morocco / Ait-Ouazzoua Abdenou, Susana Lorána, Abdelhay Arakrakh, Amin Laglaouib, Carmen Rotaa, Antonio Herreraa, Rafael Pagána, Pilar Conchelloa // Food Research International. – 2012. – Vol. 45, Is. 1. – P. 313–319.

4. *Lina P Roldán* Composition and antibacterial activity of essential oils obtained from plants of the Lamiaceae family against pathogenic and beneficial bacteria / Lina P Roldán Gonzalo J Díaz, Jennifer M Durringer // Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias. – 2012. – Vol. 23. – P. 451–461.