

УДК 544.342-14:547.814.5

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АНТОЦИАНОВ С ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

© М.С. Лапинова, В.И. Дейнека*, Л.А. Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский
университет, ул. Победы, 15, Белгород, 308015 (Россия),
e-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе спектрофотометрический метод, включая разностные спектры, был использован для исследования комплексообразования антоцианов с гидроксипропил- β -циклодекстрином. Для анализа этого процесса использовано также компьютерное моделирование методом ММ+. При этом теоретически предсказана и экспериментально подтверждена возможность образования комплексов включения антоцианов во флавилиевой форме, при которой в полость «хозяина» внедряется кольцо В. Показано, что устойчивость комплексов зависит от стерических факторов в комплексах, определяемых размером гликозидных заместителей в положении 3; при этом благодаря изменению геометрии ближайшего окружения атома углерода в положении 2 (при замене типа гибридизации $sp^2 \rightarrow sp^3$) такие напряжения ослабевают, что позволяет образовываться более устойчивым комплексам между циклодекстрином и полуацетальной формой антоцианов, сопровождающийся потерей окраски растворов. Показано, что медленный выход в стационарное состояние характерен не только для системы, содержащей циклодекстрин, но и при его отсутствии, и этот эффект связан с медленным установлением равновесия между полуацетальной и халконными формами, роль которых в образовании комплексов включения представляется небольшой.

Ключевые слова: антоцианы, гидроксипропил- β -циклодекстрин, комплексы включения, электронные спектры, константы комплексообразования.

Введение

Антоцианы (I) – природные соединения, являющиеся гликозидами неустойчивых в обычных условиях антоцианидинов. Эти соединения в кислой среде ($pH < 1$) существуют в виде окрашенного флавилиевого иона (Ia). Антоцианы обладают высокой биологической активностью, что объясняет большой интерес к этим соединениям – колорантам для пищевой и медицинской промышленности. Особенность антоцианов – изменение форм с ростом pH (рис. 1). Так, при $pH = 4,5$ окраска антоцианов практически исчезает из-за образования псевдооснования (Ib), которое находится в равновесии с двумя *цис*- (Ic) и *транс*- (Id) халконными формами [1]. При дальнейшем росте pH (Ib) превращаются в незаряженные, но окрашенные, хиноидные структуры.

Антоцианы относятся к химически лабильным соединениям, поэтому в ряде случаев их стабильность желательно увеличить. Одним из решений этой проблемы могло бы стать образование комплексов включения с подходящим «хозяином». В качестве безопасного, разрешенного к применению в пищевой и медицинской промышленности «хозяина» широко используются циклодекстрины – макроциклические соединения, в которых остатки D-(+)-глюкопиранозы объединены в макроциклы α -D-1,4-гликозидными связями. В образующейся структуре (при шести, семи или восьми молекулах глюкозы в цикле, что соот-

ответствует α -, β - и γ -циклодекстринам) имеется полость тороидальной формы, которая может быть заполнена подходящими по размеру молекулами «гостей» [2]. Но если в целом опубликованных работ по исследованию комплексообразования флавоноидов с циклодекстринами много, то этого нельзя сказать об антоцианах.

Лапинова Мария Сергеевна – аспирант,
e-mail: 139793@bsu.edu.ru

Дейнека Виктор Иванович – профессор кафедры общей химии биолого-химического факультета,
e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Дейнека Людмила Александровна – доцент кафедры общей химии биолого-химического факультета,
e-mail: deyneka@bsu.edu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

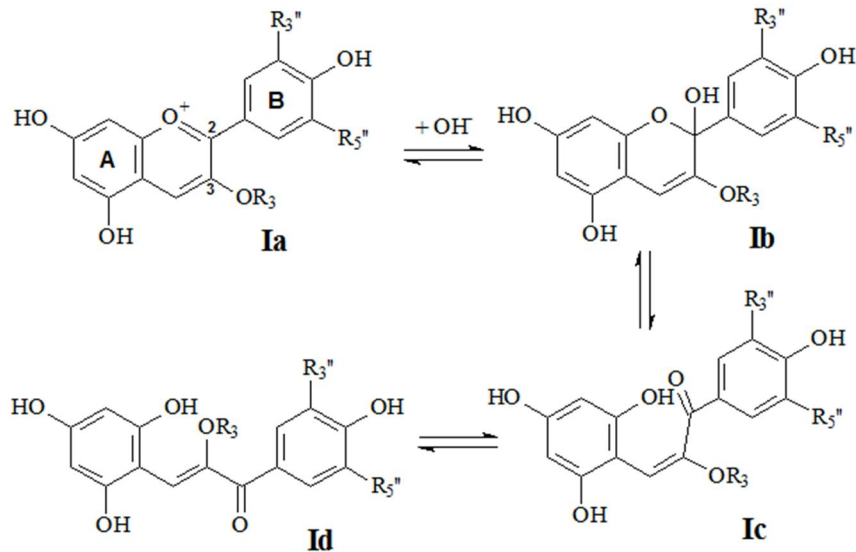


Рис. 1. Схема превращения антоцианов

В 1980 году была опубликована одна из немногих работ по комплексам включения антоцианов с циклодекстринами [3]. В этой работе было найдено, что окраска растворов цианидин-3-глюкозида ($R_3'' = \text{OH}$, $R_5'' = \text{H}$, рис.1, Су3G) и пеларгонидин-3-глюкозида ($R_3'' = R_5'' = \text{H}$, рис.1, Pг3G) в водных растворах при pH = 2 ослабевала по мере добавления в раствор β -циклодекстрина (bCD). При добавлении α -циклодекстрина (aCD) в раствор Су3G не было обнаружено изменений, хотя в случае Pг3G ослабление окраски было заметно, хотя и в меньшей степени, чем в случае bCD. Эти эффекты и необходимость длительного времени для достижения равновесия (более 2 ч) авторы объяснили двухстадийностью процессов. Предполагалось, что на первом этапе образуется комплекс включения за счет внедрения Ia в полость bCD, а на второй стадии Ia в полости циклодекстрина превращается в Ib, образующее более прочный комплекс. Обесцвечивание тех же антоцианов при комплексообразовании с bCD в другой работе [4] также объясняли большей склонностью к внедрению в полость «хозяина» неокрашенных форм антоцианов по сравнению с флавилиевой формой. Однако, для пеларгонидина, который, как и другие антоцианидины, довольно быстро обесцвечивается даже в кислой среде, добавки циклодекстринов, наоборот, уменьшают скорость этого процесса [5], причем в случае bCD антоцианы внедряются в полость «хозяина» кольцом B, тогда как γ -циклодекстрин (gCD) имеет полость, достаточную для внедрения в нее бензопирилеевой части антоцианидина. Наконец, совсем необычны выводы о том, что добавление bCD к соку аронии черноплодной приводит к снижению потерь антоцианов при пастеризации и последующем хранении [6].

Цель настоящей работы – исследование закономерностей комплексообразования антоцианов с гидроксипропил- β -циклодекстрином спектрофотометрическим методом с применением техники получения разностных спектров.

Экспериментальная часть

Антоцианы экстрагировали из растительного материала (цианидин-3-глюкозид – из плодов восковницы красной *Myrica rubra* Siebold and Zucc., пеларгонидин-3-глюкозид – из плодов барбариса обыкновенного *Berberis vulgaris* L. и цианидин-3-рутинозид – из плодов черной смородины, *Ribes nigrum* L.), настаиванием в 0,1 М водном растворе HCl, отделяя экстракт от остатка фильтрованием через бумажный фильтр. Для получения агликона экстракт гидролизovali в 10% растворе серной кислоты кипячением на водяной бане в течение 30 мин. Затем экстракты очищали методом твердофазной экстракции на патронах ДИАПАК С18 (БиоХимМак СТ, Москва) и из полученных частично очищенных концентратов выделяли фракции индивидуальных антоцианов и определяли их состав методом ВЭЖХ, используя хроматографическую систему Agilent Infinity 1200 с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами. В работе использовали колонку 250×4,0 мм Reprosil-Pur C18-AQ (5 мкм) при температуре термостата 40 °С с элюентом состава 10 об.% CH₃CN и 10 об. % HCOOH. Контроль элюата осуществляли при 515 нм. При выделении индивидуальных

фракций антоцианов объем вводимой автосамплером пробы – 100 мкл (при контроле индивидуальности выделенных фракций – 20 мкл). Идентификацию антоцианов проводили по электронным спектрам с анализом масс-спектрометрических данных (записанных в режиме электрораспыления, MS ESI).

Концентрированные фракции антоцианов делили на несколько частей, в одной из которых доводили pH до $1,0 \pm 0,1$, а в других – до pH $3,0 \pm 0,1$ добавлением раствора NaOH; доводили до метки в мерной колбе на 10 мл и вновь контролировали pH перед спектрофотометрическим исследованием, навески циклодекстрина добавляли непосредственно в кювету спектрофотометра. В работе использовали pH-метр pH-150МИ с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603. Спектры растворов записывали в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см на спектрофотометре СФ-56 при комнатном термостатировании (27°C). Сохраненные результаты поточечных измерений переносили в Excel 2010 для ручной обработки. Разностный спектр получали поточечным вычитанием из интенсивностей абсорбции конечного спектра (с добавкой циклодекстрина) интенсивности абсорбции начального спектра со вручную подбираемым понижающим коэффициентом.

В работе использовали гидроксипропил- β -циклодекстрин KLEPTOSE®, HP β CD (Roquette).

Обсуждение результатов

Выполненные нами исследования показали, что добавление HP β CD к растворам Су3G приводит к заметному ослаблению интенсивности окраски, если pH > 1. В сильноокислых растворах Су3G в электронных спектрах при добавлении HP β CD наблюдаются минимальные изменения – максимум абсорбции батохромно смещается на 1 нм (от 511 до 512 нм), а интенсивность падает не более чем на 1,5% (при экспериментальной погрешности около 0,75%).

Полость HP β CD рассматривается как липофильная, а при добавлении органических растворителей к водным растворам антоцианов (увеличение липофильности среды) обычно наблюдается батохромный, зависящий от изменения полярности растворителя, сдвиг максимума абсорбции. Поскольку изменение полярности ближайшего окружения при переходе антоцианов из раствора в полость циклодекстрина неизвестно, то лишь по изменению электронных спектров судить о надежности комплексообразования Су3G с HP β CD трудно. Отметим, однако, что в случае агликона (цианидина) при добавлении в раствор HP β CD спектральные параметры изменяются более чем очевидно – батохромное (подтверждающее липофильность полости циклодекстрина) смещение максимума абсорбции достигает 8–10 нм (рис. 2). Таким образом, комплексообразование между цианидином и HP β CD легко осуществляется даже в сильноокислой среде (pH < 1). К сожалению, авторы работы [5] не обратили внимания на изменение электронных спектров при комплексообразовании пеларгонидина с β CD.

Следовательно, наличие заряда на внедряемой частице не является препятствием к комплексообразованию, тогда удивительно, что в случае Су3G изменения в электронных спектрах минимальны, поскольку молекулы фенольных кислот с кольцом, аналогичным строению кольца В антоцианов (замещенные бензойные и коричные кислоты, включая хлорогеновые кислоты), легко образуют комплексы включения, если не заняты оба *мета*-положения по отношению к карбоксильной группе: только в этом случае внедрение фенольного радикала в полость β CD оказывается стерически затрудненным [7, 8]. Кстати, именно поэтому нельзя было рассчитывать на образование комплексов включения между β CD и мальвидин-3-глюкозидом ($R_{3''} = \text{OCH}_3$, $R_{5''} = \text{OCH}_3$, рис.1, Mv3G) при любых pH, установленное в работе [4].

Единственной причиной отсутствия или малой эффективности комплексообразования в случае флавилиевого иона 3-глюкозидов могут быть стерические затруднения – из-за наличия глюкозидного радикала в положении 3.

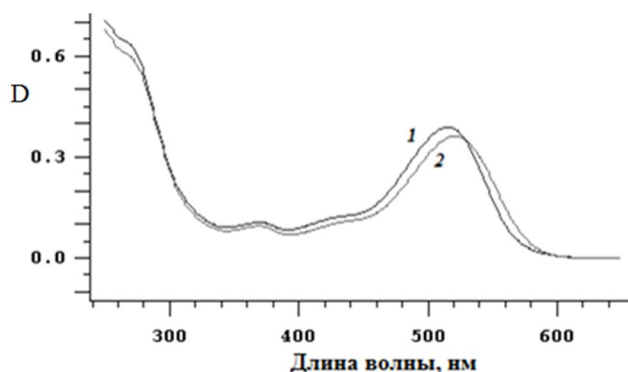


Рис. 2. Изменение электронного спектра цианидина при добавлении в раствор гидроксипропил- β -циклодекстрина pH = 0,95: 1 – без добавления HP β CD; 2 – с HP β CD (0,00189 моль/л)

Однако расчет по методу молекулярной механики (ММ+), выполненный в среде HyperChem 8.0, показал, что комплексообразование возможно, по крайней мере, для одной из конформаций Су3Г (рис. 3а). На представленных рисунках агликон (рис. 3б) внедряется в полость бСД заметно более полно. При этом вращение всего гликозидного радикала в случае цианидин-3-глюкозида (рис. 3а) должно приводить к выталкиванию антоциана из полости бСД. Очевидно, что преобразование типа гибридизации атома углерода №2 антоцианового каркаса ($sp^2 \rightarrow sp^3$) изменяет геометрию верхней части структуры, допуская более свободное вращение гликозидного радикала без извлечения кольца В из полости «хозяина». Тогда понятно, почему при повышении рН, сопровождающемся увеличением доли полуацетала Ia, создаются более благоприятные условия для комплексообразования. Кстати, переход к обеим халконным формам не должен способствовать комплексообразованию, поскольку геометрия критических частей структуры не отличается от геометрии соответствующих частей флавилиевого иона.

Таким образом, можно предполагать, что в случае 3-гликозидов антоцианов комплексы включения образуют структуры Ib, внедряясь в пустоту бСД кольцом В.

Как указывалось в работе [1], стабилизация электронного спектра после добавления циклодекстрина требует значительного времени – через 2 часа оптическая плотность достигает уровня, лишь немногим более высокого по сравнению со значением, найденным через 24 часа (рН = 2; 18 °С). В нашем исследовании мы также установили медленный выход на стационарный режим (около 3 ч, рис. 4), хотя температура была выше (25 °С) даже при отсутствии добавок циклодекстрина, причем достижение равновесных уровней оптической плотности во всех случаях происходит примерно за одно и то же время. Очевидно, что найденные изменения спектров указывают на медленное установление равновесия между флавилиевой и иными формами антоцианов, возникающими при повышении рН раствора. Для уточнения роли каждой из структур (рис. 1) можно воспользоваться методом контроля разностных спектров.

Если в системе несколько веществ, имеющих различные электронные спектры, то суммарный спектр является суперпозицией индивидуальных спектров (при отсутствии копигментации, – обычной для растворов с концентрацией антоцианов, приемлемой для записи спектров поглощения):

$$D_{\Sigma}(\lambda) = \sum_i \alpha(i) \cdot \varepsilon_i^{\lambda} \cdot c_0, \quad (1)$$

где $D_{\Sigma}(\lambda)$ – оптическая плотность раствора при заданной длине волны; $\alpha(i)$ – доля формы антоциана в растворе с начальной концентрацией c_0 ; ε_i^{λ} – коэффициент молярного поглощения формы i на длине волны излучения λ .

В таком случае из суммарного спектра можно поточечно вычлест спектр флавилиевой формы антоцианов (единственной формы при рН < 1) с подбираемым вручную коэффициентом $\alpha(Ia)$ (что легко реализуется в программе MS Excel), равным доле флавилиевой формы в исследуемом растворе, так, чтобы в некоторой области спектра остаточное поглощение было равным нулю.

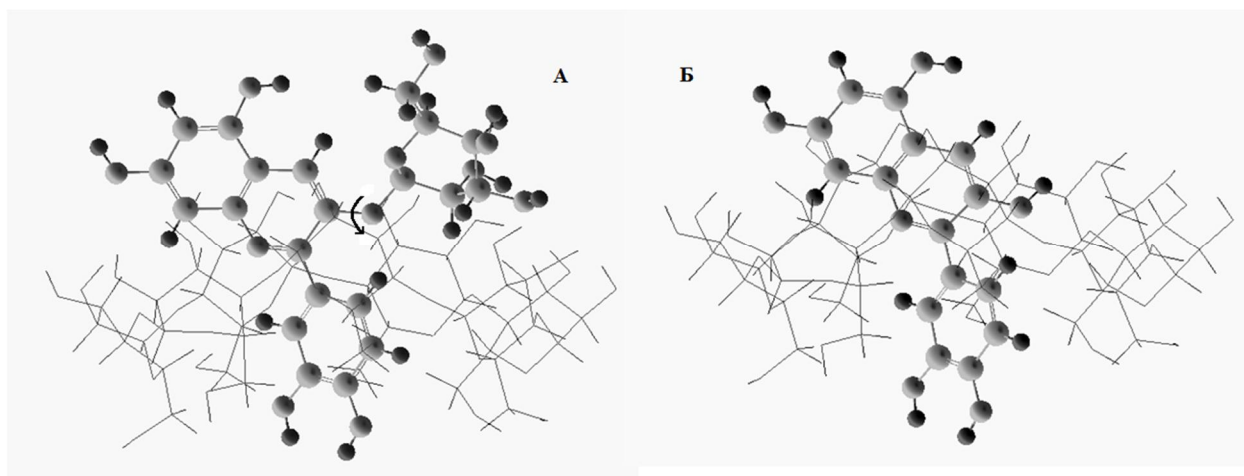


Рис. 3 Комплексы включения цианидин-3-глюкозида (А) и цианидина (Б) с β -циклодекстрином (моделирование произведено в среде HyperChem 8.0 методом ММ+)

При использовании такой техники было установлено, что при выходе раствора антоцианов при $\text{pH} > 1$ без добавок циклодекстрина разностный спектр имеет пологую полосу с относительно длинноволновым максимумом абсорбции около 350 нм, характерным для халконных форм. Следовательно, равновесие между Ia и Ib устанавливается достаточно быстро, а падение абсорбции антоцианов связано с постепенным медленным переходом полуацетала в халконные формы, приводящим к уменьшению концентрации флавилиевой формы и интенсивности окраски раствора. Разностный спектр между конечной формой с добавкой циклодекстрина и того же начального спектра без добавки циклодекстрина имеет принципиально иной вид (на рис. 5 масштабирован в 3 раза): относительно коротковолновый максимум в районе 270 нм свидетельствует о том, что комплекс включения образован, как и предполагалось выше, именно полуацетальной формой. При этом в длинноволновой части спектра всегда обнаруживается слабый максимум, который можно интерпретировать как образование (но в небольшой степени) комплекса включения и флавилиевой формы с ожидаемым при этом bathochromным сдвигом максимума абсорбции: с 513 до 550 нм.

Таким образом, из представленных данных следует, что антоцианы во флавилиевой форме образуют неустойчивые комплексы включения с HP- β -CD, но комплексообразование антоцианов усиливается при переходе флавилиевого иона в полуацеталь, что объясняет обесцвечивание растворов антоцианов по мере добавления циклодекстринов.

Для количественного описания процесса комплексообразования пренебрежем комплексообразованием флавилиевой формы с циклодекстрином; в таком случае при постоянной суммарной концентрации всех форм антоцианов аналитический сигнал (оптическая плотность) определяется степенью перехода флавилиевого иона в полуацеталь:



с кажущейся константой равновесия:

$$K_{hydr} = \frac{[Ib] \cdot [H^+]}{[Ia]} \quad (3)$$

Рис. 5. Электронные спектры цианидин-3-глюкозида. Спектры записаны при $\text{pH} = 3,00$: 1 – в начальный момент; и 2 – через 3 ч без добавки HP- β -CD; 3 – при добавке HP- β -CD (0,0023 моль/л) после 3 ч выдержки. Разностные спектры: 4 – из спектра 2 вычтен спектр 1 с понижающим коэффициентом; 5 – из спектра 3 вычтен спектр 2 с понижающим коэффициентом (масштабирован в 3 раза)

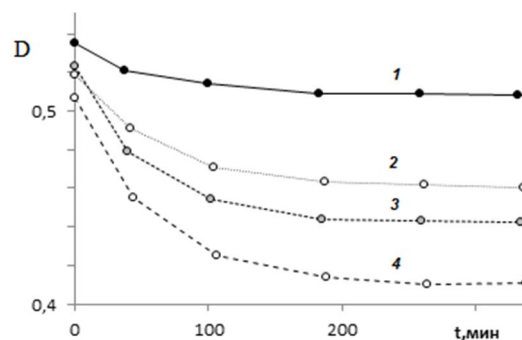
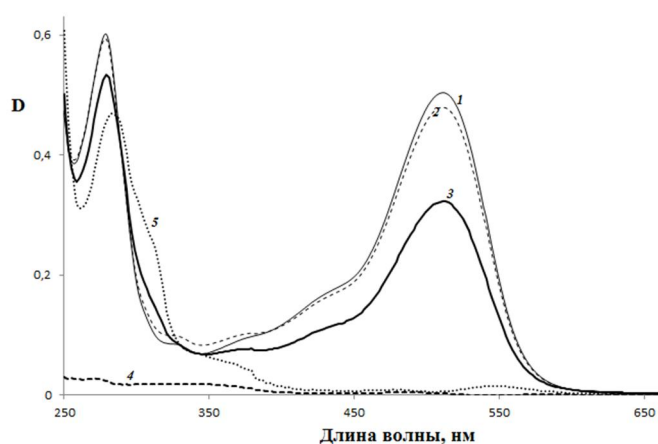


Рис. 4. Развитие систем при изменении pH и добавлении гидроксипропил- β -циклодекстрина. Концентрации HP β CD: 1 – 0; 2 – 0,0017; 3 – 0,0023; 4 – 0,0039 моль/л



Пусть комплексообразование полуацетала с циклодекстрином осуществляется в мольном соотношении 1 : 1:



с кажущейся константой равновесия:

$$K_{compl} = \frac{[IbCD]}{[Ib] \cdot [CD]} \quad (5)$$

В растворе существуют флавилиевая форма Ia, полуацеталь Ib, и комплекс полуацетала с циклодекстрином IbCD:

$$c_0 = [Ia] + [Ib] + [IbCD] \quad (6)$$

Преобразуем уравнение (5), используя соотношения (2) и (4):

$$c_0 = [Ia] + [Ia] \frac{[H^+]}{K_{hydr}} + [Ia] \frac{[H^+]}{K_{hydr}} \cdot K_{compl} \cdot [CD]. \quad (7)$$

Тогда может быть определена концентрация флавилиевой формы:

$$[Ia] = c_0 / \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{hydr}} + \frac{[H^+]}{K_{hydr}} \cdot K_{compl} \cdot [CD] \right). \quad (8)$$

С учетом того, что начальная концентрация флавилиевой формы (при pH = 1) равна c_0 , соотношение оптических плотностей составит:

$$\frac{A_0}{A_i} = \frac{[Ia]_0}{[Ia]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{hydr}} + \frac{[H^+]}{K_{hydr}} \cdot K_{compl} \cdot [CD]. \quad (9)$$

Строго говоря, в уравнении (9) фигурирует не исходная концентрация циклодекстрина, а равновесная, но при большом избытке циклодекстринов (концентрация циклодекстринов в наших экспериментах

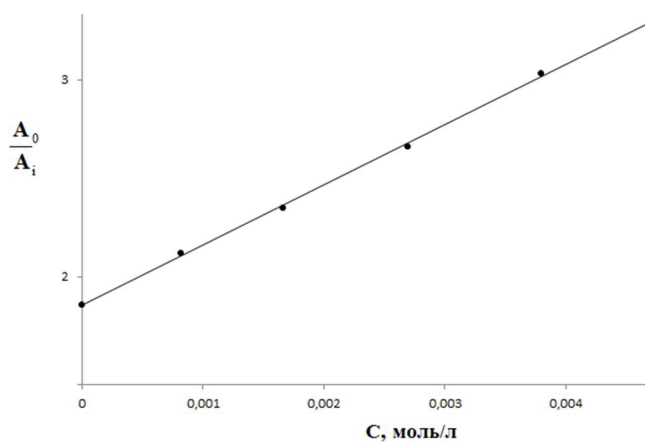


Рис. 6. Зависимость отношения оптических плотностей растворов цианидин-3-глюкозида от концентрации гидроксипропил-β-циклодекстрина. Раствор СуЗГ при pH = 3,02.

была на 1÷2 порядка выше концентрации антоцианов) вместо равновесной концентрации можно использовать начальную. И действительно, экспериментально всегда получаются прямолинейные зависимости между концентрацией циклодекстринов в растворе и обратным соотношением оптических плотностей раствора по уравнению (9).

Предложенный подход позволил рассчитать константы комплексообразования НРbCD с цианидин-3-глюкозидом ($K_{compl} = 476$), цианидин-3-рутинозидом ($K_{compl} = 342$) и с пеларгонидин-3-глюкозидом ($K_{compl} = 823$). Сравнивая данные, полученные для производных цианидина, можно видеть, что увеличение размера гликозидного радикала при

переходе от 3-глюкозида к 3-рутинозиду (6''-рамнозилглюкозиду) приводит к уменьшению константы, что подтверждает значимость объемного фактора заместителя в положении 3 на устойчивость комплексов. С другой стороны, снижение констант комплексообразования в ряду однотипных производных (3-глюкозидов) пеларгонидина – цианидина находится в полном соответствии с изменением аналогичных констант в рядах фенольных кислот с заполнением *мета*-положения в фенольных кольцах, что подтверждает определяющую роль кольца В с процессе комплексообразования с циклодекстринами.

Выводы

1. Методом молекулярной механики показано, что возможно комплексообразование антоцианов во флавилиевой форме с циклодекстринами. При этом гликозидный радикал при свободном вращении уменьшает стабильность комплекса. Более устойчивые комплексы также во флавилиевой форме могут образовывать агликоны.

2. Экспериментально показано, что более устойчивые комплексы с гидроксипропил- β -циклодекстрином антоцианы образуют в форме полуацеталей, причем устойчивость комплексов снижается при удлинении гликозидного радикала.

3. Экспериментально показано, что антоцианы действительно образуют неустойчивые комплексы включения с гидроксипропил- β -циклодекстрином.

4. Халконные формы антоцианов не образуют устойчивых комплексов с циклодекстринами, но медленность установления их равновесия с полуацетальной формой определяет необходимость длительной выдержки (более 2 ч) для выхода на стационарный уровень окраски антоцианов после добавления циклодекстринов.

Авторы выражают благодарность компании РОКЕТТ РУС за предоставление образца гидроксипропил- β -циклодекстрина.

Список литературы

1. Anthocyanins: Biosynthesis, Functions, and Applications / Ed. K.S. Gould, K.M. Davies, C. Winefield. Springer Science+Business Media, LLC. 2009. 337 p.
2. Del Valle E.M. Martin Cyclodextrins and their uses: a review // Process Biochem. 2003. Vol. 39. Pp. 1033–1046.
3. Yamada T., Komiya T., Akaki M. Formation of an inclusion complex of anthocyanin with cyclodextrin // Agric. Biol. Chem. 1980. Vol. 44. Pp.1411–1413.
4. Dangles O., Brouillard R. A spectroscopic method based on the anthocyanin copigmentation interaction and applied to the quantitative study of molecular complexes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1992. Pp. 247–257.
5. Matsui Y., Sunouchi A., Yamamoto T. Inhibitory Effect of Cyclodextrins on the Discoloration Reaction of an Anthocyanidin, Pelargonidin Chloride, in Acidic Media // J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem. 1998. Vol. 32. Pp. 57–67.
6. Howard L.R., Brownmiller C., Prior R.L., Mauromoustakos A. Improved Stability of Chokeberry Juice Anthocyanins by β -Cyclodextrin Addition and Refrigeration // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61. Pp. 693–699.
7. Анисимович И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Селеменев В.Ф. Модулирование селективности разделения сорбатов за счет образования супрамолекулярных комплексов в подвижной фазе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, вып. 3. С. 401–408.
8. Анисимович И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Исследование супрамолекулярных комплексов хлорогеновых кислот с β -циклодекстрином // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. 2011. №9(104). Вып. 15/2. С. 225–232.

Поступило в редакцию 8 ноября 2013 г.

После переработки 22 марта 2014 г.

Lapshova M.S., Deineka V.I.* , Deineka L.A. INVESTIGATION OF INCLUSION COMPLEXES OF SOME ANTHOCYANINS WITH HYDROXYPROPYL-B-CYCLODEXTRIN

Belgorod State University, ul. Pobedy, 15, Belgorod, 308015 (Russia), e-mail: deineka@bsu.edu.ru

In the present paper spectrophotometric (including electronic spectra differences) method has been used for investigation of complex formation between anthocyanins with hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD). For the system analysis also molecular mechanics method (MM+) has been explored. It enables to theoretically predict as well as to prove experimentally the possibility of complex formation of flavylium form by inserting of B ring into cyclodextrin cavity. Stability of complexes was shown to depend upon steric factors – the volume of glycosyl moiety in 3 position of the anthocyanin backbone; the change of hybridization type of carbon atom 2 ($sp^2 \rightarrow sp^3$) decrease steric hindrance; the latter is the reason of the most stable complexes for hemiacetal form leading to solution bleaching. The slow anthocyanin forms equilibration is a property of hemiacetal – chalkone transitions depending not upon HP β CD addition, the participation of the latter in complexation is negligible.

Keywords: anthocyanins, hydroxypropyl- β -cyclodextrin, inclusion complexation, electronic spectra, constants of complex stability

References

1. *Anthocyanins: Biosynthesis, Functions, and Applications*. Ed. K.S. Gould, K.M. Davies, C. Winefield. Springer Science+Business Media, LLC, 2009, 337 p.
2. Del Valle E.M. *Process Biochem.* 2003, Vol. 39, pp. 1033–1046.
3. Yamada T., Komiya T., Akaki M. *Agric. Biol. Chem.* 1980, vol. 44, pp.1411–1413.
4. Dangles O., Brouillard R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1992, pp. 247–257.
5. Matsui Y., Sunouchi A., Yamamoto T. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* 1998, vol. 32, pp. 57–67.
6. Howard L.R., Brownmiller C., Prior R.L., Mauromoustakos A. *J. Agric. Food Chem.* 2013, vol. 61, pp. 693–699.
7. Anisimovich I.P., Dejneka V.I., Dejneka L.A., Selemenev V.F. *Sorbcionnye i hromato-graficheskie processy*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 401–408. (in Russ.).
8. Anisimovich I.P., Dejneka V.I., Dejneka L.A. *Nauchnye vedomosti BelGU. Serija Estestvennye nauki.* 2011, no. 9(104), is. 15/2. pp. 225–232. (in Russ.).

Received November 8, 2013

Revised March 22, 2014

* Corresponding author.