

УДК 634.22:581.192

СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛОДАХ АЛЫЧИ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ

О.А. ГРЕБЕННИКОВА, В.Н. ЕЖОВ

*Никитский ботанический сад — Национальный научный центр Национальной академии аграрных наук Украины
98648 Ялта, пгт Никита, Автономная Республика Крым
e-mail: oksanagrebennikova@yandex.ru*

Изучены состав и содержание фенольных соединений в процессе созревания плодов алычи сортов Оленька и Красномясая из коллекции плодовых культур НБС — ННЦ. В плодах идентифицировано 15 компонентов, относящихся к 4 группам веществ фенольной природы. Установлено преимущественное содержание в плодах сорта Красномясая антоцианов и фенольных кислот, в плодах сорта Оленька — катехинов и рутина.

Ключевые слова: *Prunus cerasifera* subsp. *macrocarpa* Egem. et Gargov., плоды, фенольные вещества, флавоноиды.

Фенольные соединения (ФС) принимают участие во всех жизненно важных процессах, протекающих в растениях: росте, развитии, дыхании, фотосинтезе, а также защите от действия стрессовых факторов биотического и абиотического происхождения [3, 8, 10, 13]. Кроме того, ФС ингибируют рост или размножение многих патогенных микроорганизмов [2, 8]. Однако наибольший интерес при исследовании ФС вызывает их принадлежность к биологически активным веществам (БАВ), оказывающим на организм человека самое разнообразное фармакологическое действие: антимикробное, адаптогенное, Р-витаминное (капилляроукрепляющее), противоопухолевое, стимулирующее и др. [1, 2, 9, 12, 17, 18].

В настоящее время ведется поиск новых источников БАВ, в том числе ФС, среди которых наиболее перспективны культуры с плодами, сочетающими хорошие вкусовые качества с высоким содержанием БАВ. В их перечень включают и алычу крупноплодную — *Prunus cerasifera* subsp. *macrocarpa* Egem. et Gargov. [6]. Преимущества алычи перед другими косточковыми культурами состоят в высокой адаптационной способности, быстром вступлении в фазу плодоношения, регулярной урожайности, продолжительном периоде наличия зрелых плодов, разнообразных по вкусу и окраске [4]. Вместе с тем плоды алычи перспективны как источник БАВ, в частности ФС [5, 7, 11]. Известно, что в плодах различных сортов алычи накапливается более 700 мг/100 г ФС, среди которых особенно важны флавонолы, катехины, антоцианы [6]. Более того, уровень последних в плодах некоторых сортов алычи коллекции Никитского ботанического сада достигает 990 мг/100 г [5]. В то же время имеющиеся сведения о ФС плодов алычи разрозненны, практически отсутст-

вуют сведения о динамике их накопления в процессе созревания плодов, поэтому невозможно объективно оценить уровень их концентрации на разных стадиях созревания.

Целью настоящей работы было изучение состава и содержания ФС в процессе созревания плодов алычи в связи с оценкой возможности их использования в качестве источника БАВ.

Методика

Объектом исследования служили плоды двух сортов алычи из коллекции НБС—ННЦ: Оленька (сорт селекции НБС—ННЦ, внесенный в Государственный реестр сортов растений, пригодных к распространению в Украине) и Красномясая (сорт, отличающийся повышенным содержанием фенольных соединений). Плоды для анализа собирали в процессе их созревания (с 26 июня по 24 июля 2008 г.) через каждые 7 сут.

Компонентный состав ФС определяли методом ВЭЖХ на хроматографе «Agilent Technologies» (модель 1100). Для анализа использована хроматографическая колонка 2,1 × 150 мм, заполненная октадецилсилильным сорбентом с размером частиц 3,5 мкм, «Zorbax» SB-C18. Режимы хроматографирования были следующими: скорость подачи подвижной фазы — 0,25 см³/мин; рабочее давление элюента — 240—300 кПа; температура термостата колонки — 35 °С; объем пробы — 5 мкл; длины волн — от 280 до 525 нм в зависимости от группы идентифицируемых компонентов; масштаб измерений — 1,0; время сканирования — 2 с; параметры снятия спектра — каждый пик 190—600 нм. Элюенты: А — 0,6 %-й водный раствор трифторуксусной кислоты, В — метанол, С — 0,6 %-й раствор трифторуксусной кислоты в 70 %-м водном растворе метанола.

Идентификацию ФС производили по временам удерживания стандартов и спектральным характеристикам, которые сравнивали с литературными данными [14—16].

Пробу для анализа готовили следующим образом: в мерной пробирке на 23 см³ взвешивали 11,0 г перетертой мякоти с точностью до 0,1 г и доводили до метки 95 %-м раствором метанола, подкисленным соляной кислотой (0,01 %-й раствор). После 30 мин выдержки в ультразвуковой бане раствор фильтровали сквозь мембранный тефлоновый фильтр с размером пор 0,45 мкм. Измерения проводили в трех повторностях.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований в плодах изучаемых сортов алычи идентифицированы 15 компонентов, принадлежащих к 4 группам ФС: фенольные кислоты, флавонолы, антоцианы, катехины (табл. 1, 2). Оказалось, что как суммарное содержание фенолов, так и отдельных кислот на каждом этапе созревания было значительно выше в плодах сорта Красномясая (в 2,4—3,1 раза). Для плодов обоих сортов характерно существенное преобладание хлорогеновой кислоты, доля которой в плодах сортов Оленька и Красномясая составляла на разных этапах созревания плодов соответственно 49—54 и 48—51 % суммы фенольных кислот. Концентрация фенольных кислот и ферулоилгексозы в процессе созревания плодов алычи, за исключением *n*-кумаровой кислоты, постепенно уменьшалась, особенно перед достижением зрелости; в зрелых плодах их оставалось 39—40 % исходного содержания.

ТАБЛИЦА 1. Состав и содержание фенольных соединений в плодах алычи сорта Оленька

Фенольное соединение	Содержание ФС, мг/100 г сухого вещества, по датам отбора плодов					
	26.06.08	3.07.08	10.07.08	17.07.08	24.07.08	
Неохлорогеновая кислота	44,13±2,07	34,49±1,62	29,82±1,89	25,91±1,99	17,52±1,45	
Хлорогеновая кислота	73,15±3,56	58,08±2,46	52,21±3,88	52,30±3,56	28,87±1,22	
<i>п</i> -Кумаровая кислота	7,90±0,35	5,71±0,34	5,15±0,34	5,73±0,44	3,27±0,0	
Ферулоилкетоза	21,05±1,55	18,65±0,88	14,91±0,90	13,55±1,11	9,13±0,87	
Биозид	2,73±0,01	4,49±0,23	5,21±0,22	6,51±0,34	12,61±0,88	
Рутин	33,15±1,28	50,51±3,45	50,86±3,97	52,60±4,55	64,59±4,23	
Рамнозид	4,06±0,10	4,94±0,22	4,60±0,33	4,36±0,34	2,96±0,0	
Кверцетин-3-О-гликозид	26,29±1,44	31,79±3,56	28,16±1,34	25,25±0,98	16,68±0,98	
Циандин-3-О-галактозид	1,40±0,02	4,23±0,45	5,58±0,21	11,88±0,67	36,78±2,33	
Циандин-3-О-гликозид	0,14±0,0	0,58±0,0	0,86±0,02	2,45±0,0	8,13±0,77	
Циандин-3-О-арабинозид	1,12±0,0	6,79±0,41	10,00±0,8	29,73±2,10	86,28±4,46	
Циандин-3-О-рутинозид	0,07±0,0	0,32±0,0	0,43±0,03	1,31±0,0	4,38±0,23	
Циандин-3-О-ацетилгалактозид	—	0,06±0,0	0,06±0,0	0,24±0,0	0,37±0,0	
(+)- <i>D</i> -Катехин	117,27±6,89	118,72±6,79	120,80±7,87	129,55±8,97	70,82±4,57	
(-)-Эпикатехин	45,73±3,11	49,87±4,10	48,96±4,23	44,60±3,11	25,91±1,45	

СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ТАБЛИЦА 2. Состав и содержание фенольных соединений в плодах айвы сорта Красномясая

Фенольное соединение	Содержание ФС, мг/100 г сухого вещества, по датам отбора плодов				
	26.06.08	3.07.08	10.07.08	17.07.08	24.07.08
Неохлорогеновая кислота	106,32±7,67	93,75±8,45	90,68±4,67	87,18±4,37	34,93±2,11
Хлорогеновая кислота	172,50±11,23	161,92±12,89	157,86±8,97	153,61±8,88	70,57±4,23
<i>п</i> -Кумаровая кислота	57,11±3,46	48,23±4,12	51,29±2,44	53,98±3,11	25,92±1,34
Ферулоилглюкоза	27,04±1,34	18,20±2,12	15,40±0,46	9,29±0,45	8,39±0,45
Биозид	2,04±0,0	2,31±0,0	2,19±0,04	1,95±0,0	4,93±0,23
Рутин	14,41±0,71	17,92±0,34	18,41±0,77	25,44±1,13	45,07±2,22
Рамнозид	3,62±0,12	4,11±0,12	3,78±0,02	3,54±0,03	7,63±0,33
Кверцетин-3-О-гликозид	17,89±1,11	19,49±0,87	19,01±0,88	20,90±0,57	29,29±1,12
Цианидин-3-О-галактозид	24,28±1,45	66,54±3,12	106,16±6,23	343,69±21,22	252,84±18,34
Цианидин-3-О-гликозид	8,16±0,76	29,52±1,13	79,01±3,11	196,33±12,45	147,39±6,78
Цианидин-3-О-арабинозид	37,43±2,12	107,27±5,78	261,32±18,34	802,08±35,44	648,67±33,67
Цианидин-3-О-рутинозид	1,84±0,0	4,56±0,23	7,84±3,44	43,02±2,33	29,34±1,34
Цианидин-3-О-ацетилгалактозид	0,72±0,34	2,70±0,0	8,50±3,68	19,72±1,12	9,86±0,67
(+)- <i>D</i> -Катехин	13,62±0,97	16,85±0,77	12,60±0,45	10,40±0,88	6,64±0,34
(-)-Эпикатехин	75,66±4,56	71,49±3,45	71,12±4,12	69,18±3,56	33,65±2,12

Содержание флавонолов, которые в изученных сортах представлены исключительно гликозидами кверцетина, на всех этапах созревания в плодах сорта Оленька в 1,1–2,1 раза выше. Преобладающим компонентом этой группы ФС в плодах обоих сортов является рутин, доля которого в зависимости от этапа созревания составляет 50–67 (сорт Оленька) и 38–52 % (сорт Красномясая) общей концентрации флавонолов. Этот гликозид обладает рядом ценных фармакологических свойств, в медицине применяется в составе препаратов, укрепляющих капилляры. Флавонолы в плодах алычи накапливаются неравномерно, процесс имеет два максимума, которые по времени для обоих сортов совпадают. При этом концентрация собственно рутина в ходе созревания постоянно увеличивается.

Концентрация антоцианов на всех этапах созревания значительно выше в плодах сорта Красномясая (в 8–30 раз). В изученных сортах алычи антоцианы образованы исключительно одним агликоном — цианидином, а их разнообразие обеспечивается только различными видами заместителей. Преобладающим компонентом этой группы ФС в обоих сортах является цианидин-3-О-арабинозид, составляющий более 50 % суммы антоцианов. Содержание антоцианов в плодах алычи в процессе созревания постоянно увеличивается; в зрелых плодах они являются доминирующим компонентом фенольного комплекса. При этом в плодах сорта Красномясая преобладание антоцианов начинается с момента, когда они приобретают характерную окраску, а при полном созревании их концентрация достигает 76 % общего содержания идентифицированных ФС. В сорте Оленька концентрация антоцианов незначительно превосходит содержание флавонолов и катехинов только в полностью зрелых плодах (на других этапах созревания преобладают катехины).

Концентрация катехинов выше в плодах алычи сорта Оленька (в 1,8–2,4 раза). Компонентный вклад для этой группы ФС различен: в плодах сорта Оленька доминирует (+)-*D*-катехин, в плодах сорта Красномясая — (–)-эпикатехин. Катехины обладают высокой Р-витаминной активностью, по своей эффективности в этом отношении они превосходят другие флавоноидные соединения. Катехины в плодах рассмотренных сортов алычи накапливаются по-разному. В плодах сорта Оленька в процессе созревания их содержание повышается и достигает максимума за неделю до созревания, после чего в зрелых плодах — значительно снижается. В сорте Красномясая содержание катехинов в процессе созревания плодов постоянно уменьшается.

Известно, что ФС присуща таксономическая специфичность, которая обусловлена различием ферментных систем, участвующих в процессе их биосинтеза [8]. Поэтому для изученных сортов, несмотря на их различное происхождение (сорт Красномясая относится к группе грузинской алычи, сорт Оленька — гибридная алыча, полученная с участием китайской сливы), характерен сходный качественный состав фенольного комплекса. Кроме того, в обоих сортах алычи среди различных групп ФС преобладают одни и те же компоненты за исключением катехинов. Что касается сортовых особенностей, они проявляются в количественном содержании тех или иных групп фенолов: сорт Красномясая превосходит сорт Оленька по содержанию антоцианов и фенольных кислот, сорт Оленька — отличается высоким содержанием катехинов и рутина.

1. Бандюкова В.А., Череватый В.С., Озимица И.И. Антибактериальная активность флавоноидов некоторых видов цветковых растений // Растительные ресурсы. — 1987. — 23, № 4. — С. 607–612.

СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2. *Барабой В.А.* Биологическое действие растительных фенольных соединений. — Киев: Наук. думка, 1976. — 260 с.
3. *Бленда В.Ф.* Распределение проантоцианидинов по тканям осевых органов проростков и семян плодовых растений // Физиология и биохимия культ. растений. — 1979. — **11**, № 4. — С. 365—369.
4. *Витковский В.Л.* Плодовые растения мира. — Санкт-Петербург: Лань, 2003. — 592 с.
5. *Ежов В.Н., Полонская А.К.* Биохимическое обоснование направлений переработки растений для получения лечебно-профилактических продуктов // Бюл. Главн. бот. сада. — 2003. — Вып. 186. — С. 214—226.
6. *Еремин Г.В.* Алыча. — М.: Агропромиздат, 1989. — 113 с.
7. *Еремин Г.В., Розмыслова А.Г., Алейникова О.Н.* Алыча — ценная культура для консервирования // Пищ. пром-сть. — 1988. — № 6. — С. 39—40.
8. *Запрометов М.Н.* Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. — М.: Наука, 1993. — 272 с.
9. *Кабиев О.К., Балмуханов С.Б.* Природные фенолы — перспективный класс противоопухолевых и радиопотенцирующих соединений. — М.: Медицина, 1975. — 189 с.
10. *Минаева В.Г.* Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. — Новосибирск: Наука, 1978. — 256 с.
11. *Петрова В.П.* Биохимия растущих плодово-ягодных растений. — Киев: Вища шк., 1986. — 287 с.
12. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты: способность и реакционная эффективность. — М.: Наука, 1988. — 247 с.
13. *Рубин Б.А., Арицховская Е.В., Аксенова В.А.* Биохимия и физиология иммунитета растений. — М.: Наука, 1975. — 320 с.
14. *Anderson D.W., Julian E.A., Kepner R.E., Webb A.D.* Chromatographic investigation of anthocyanin pigments of *Vitis vinifera* // Phytochemistry. — 1970. — **9**, N 1. — P. 1569—1578.
15. *Aasen S.* Flavonoid chemical markers as an adjunct for cultivar identification // Hort. Sci. — 1977. — **12**, N 5. — P. 447—448.
16. *Chen L.J., Hrazdina G.* Structural aspects of antho-cyanin-flavonoid complex formation in plant color // Phytochemistry. — 1981. — **20**. — P. 297—303.
17. *Hagerman A.E., Riedl K.M., Jones G.A.* High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants // J. Agr. Food Chem. — 1998. — **46**, N 5. — P. 1887—1892.
18. *Pietta P.* Flavonoids as antioxidants // J. Nat. Prod. — 2000. — **63**, N 7. — P. 1035—1042.

Получено 13.07.2010

ВМІСТ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК У ПЛОДАХ АЛИЧИ У ПРОЦЕСІ ДОСТИГАННЯ

О.А. Гребеннікова, В.М. Єжов

Нікітський ботанічний сад — Національний науковий центр Національної академії аграрних наук України, Ялта

Вивчено склад і вміст фенольних сполук у процесі достигання плодів аличі сортів Оленька та Красном'яса з колекції плодів культур НБС—ННЦ. У плодах ідентифіковано 15 компонентів, що належать до 4 груп речовин фенольної природи. Встановлено, що в плодах сорту Красном'яса переважають антоціани та фенольні кислоти, у плодах сорту Оленька — катехіни і рутин.

THE CONTENT OF PHENOLIC SUBSTANCES IN CHERRY-PLUM FRUITS DURING MATURING

O.A. Grebennikova, V.N. Ezhov

Nikita Botanical Garden — National Scientific Centre, National Academy of Agricultural Sciences of Ukraine
Yalta, Crimea, 98648, Ukraine

The individual components and summaring content of phenolic substances in cherry-plum fruits of varieties Olenka and Krasnomyasaya from fruit crops collection of NBG—NSC during maturing have been studied. 15 components, related to 4 groups of substances of phenolic nature, have been identified in fruits. The higher content of anthocyanines and phenolic acids in fruits of variety Krasnomyasaya and catechines and rutine in fruits of variety Olenka has been determined.

Key words: *Prunus cerasifera* subsp. *macrocarpa* Erem. et Garcov, fruits, phenolic substances, flavonoids.