



УДК 543.54:547.973

ЖИМОЛОСТЬ ГОЛУБАЯ – СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПЛОДОВ, ВЫРАЩЕННЫХ В БЕЛГОРОДЕ И В МОСКВЕ

**А.Н. Чулков, С.Л. Макаревич
В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека,
С.А. Сазонов, В.Н. Сорокопудов**

Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет, 308015 г. Белгород,
ул. Победы 85.

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Методами ВЭЖХ и спектрофотометрии исследовано накопление антоцианов в плодах *Lonicera caerulea* L., выращенных в Подмосковье и в Белгороде. Установлено, что содержание антоцианов в плодах составило $0,738 \pm 0,025$ и $0,422 \pm 0,034$ г на 100 г плодов, соответственно, что указывает на более благоприятные условия для выращивания жимолости в Подмосковье. С использованием прибора «Цвет Яуза 01-АА» определена емкостная антиоксидантная активность плодов, которая также различалась практически вдвое – $13,1 \pm 1,5$ и $6,3 \pm 0,8$ ммоль ё на 100 г, соответственно.

Ключевые слова: жимолость голубая, *Lonicera caerulea* L., антоцианы, антиоксидантная активность, ВЭЖХ, «Цвет Яуза 01-АА»

Введение

Растения семейства жимолостные (*Caprifoliaceae*), объединяющего около 15 родов и до 500 видов, – листопадные или вечнозеленые кустарники, иногда вьющиеся, реже невысокие деревья или травы [1]. В этом семействе жимолость (*Lonicera*) представлена 180 видами, из которых в нашем регионе для озеленения используются жимолость татарская – *L. tatarica* L. и жимолость обыкновенная (волчья ягода) – *L. xylosteum* L. Но в отличие от этих видов с несъедобными плодами известна и дикорастущая жимолость съедобная (*Lonicera edulis* Turcz. ex Freyn). Строго говоря, жимолость съедобная или жимолость голубая (*L. caerulea* L.), – это собирательный термин, включающий несколько растений с характерными плодами темно-синего цвета различной формы: камчатская (*L. kamtschatica* (Sevast.) Pojark.), съедобная (*L. edulis* Turcz.), Турчанинова (*L. turczaninowii* Pojark.), Регеля (*L. regeliana* Bochkarn.), Алтайская (*L. altaica* Pall.). Наибольшей популярностью это растение пользуется в восточных регионах России. С целью интродукции этого полезного растения в Ботаническом саду БелГУ собрана обширная коллекция сортов жимолости, включающая 20 сортов.

Синяя окраска плодов жимолости обусловлена накоплением антоцианов – водорастворимых веществ класса флавоноидов, кроме окраски обеспечивающих высокие антиоксидантные свойства плодам и связанную с ними разнообразную биологическую активность. При этом уровень накопления антоцианов может быть следствием условий выращивания растений. По данным чешских исследователей в жмыхе плодов жимолости содержалось 0.625–1.736 г/100 г антоцианов, и примерно в три раза меньше – в соке [2]. Но в «Энциклопедии фруктов и орехов» приводятся значительно меньшие содержания антоцианов – от 0.116 до 0.339 мг на 100 г [3]. Примерно такой же показатель по накоплению антоцианов был найден польскими исследователями (0.235 г на 100 г) [4]. Но в публикации канадских ученых сообщается о максимальном содержании до 1.081 г на 100 г плодов в пересчете на цианидин-3-глюкозид [5]. Даже в Таиланде удается вырастить плоды с довольно высоким содержанием антоцианов – 0.116–0.593 г/100 г [6]. Плоды жимолости, собранные в Ботаническом саду Новосибирского государственного университета, содержали от 0.186 до 0.961 г на 100 г антоцианов [7].

Таким образом, приведенные данные, будучи чрезвычайно неоднородными, свидетельствуют о возможной зависимости уровня накопления антоцианов в плодах от ряда факторов, включающих сорт растений и место произрастания. А поскольку именно антоцианы отвечают за основную антиоксидантную активность, то их опре-



деление является важнейшим параметром, определяющим целесообразность интродукции растений в новые регионы. Оценка этих параметров и стала задачей настоящего исследования.

Материалы и методы исследования

Экстракты получали настаиванием плодов в 0.1 М водном растворе HCl при разминании плодов до сравнения окраски остатка с окраской раствора, что обеспечивало более чем 98%-ное извлечение антоцианов.

Спектры экстрактов записывали с использованием спектрофотометра СФ-56 в кварцевых или стеклянных кюветах относительно водно-спиртовой смеси. Перед измерением оптической плотности растворы разбавляли в необходимое число раз и фильтровали через бумажный фильтр. Содержание антоцианов приводили в пересчете на цианидин-3-глюкозид, используя литературное значение коэффициента молярного погашения, $\epsilon = 26900$ л/(моль·см) [8].

Измерение АОА производили на приборе Цвет Яуза 01-АА с вольт-амперометрическим детектором при постоянстве напряжении 1,3В в постоянно-токовом режиме (АД п.т.). В качестве элюента использовали раствор ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,0022 моль/л. Скорость подачи элюента 1,2 см³/мин.

Для ВЭЖХ использовали комплект оборудования фирмы Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Колонка: 250×4.6 мм Symmetry C18, 5 мкм; термостатирование при 40°C. Подвижная фаза: 8 об.% ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде, скорость подачи – 1 мл/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование большой партии плодов жимолости синеплодной (30 сортов), выращенной в Мичуринске в 2005 году, показало, что уровень накопления антоцианов был неодинаковым для полученных образцов и варьировал в необычно широких пределах – от 0.104 г (сорт Гжелка ранняя) до 1,064 г (Сорт Баночка №3) на 100 свежих плодов, причем 2/3 сортов превзошли уровень 0.500 мг. При этом оставалось сомнение в том, что при транспортировке плодов в Белгород не возникали артефакты, искажившие результат. Дело в том, что рекордсменами по накоплению антоцианов считаются черника и бузина, накапливающие обычно порядка 1 г на 100 г свежих плодов и ни в одном из справочных изданий жимолость в рекордсменах не упоминается. Через год, когда началось плодоношение растений из коллекции жимолостей в ботаническом саду БелГУ, исследования были продолжены. И первые же результаты оказались весьма умеренными: в плодах сорта «Голубое веретено», например, было найдено лишь 0,329 г (2006 г.) и 0,300 г (2007 г.) на 100 г действительно свежих плодов (анализ выполняли не позже, чем через 1 ч после сбора плодов) против 0,734 г для плодов, приведенных из Мичуринского ботанического сада. В целом накопление антоцианов в плодах сортов жимолости из коллекции Ботанического сада БелГУ более чем вдвое уступало параметрам, найденным при первом исследовании (2005 г.), причем с явной тенденцией к уменьшению этого показателя по годам: например, для плодов сорта «Морена» - от 0.522 г (2006) до 0.215 г (2007 г.); сорта «Синяя птица» - от 0,340 г до 0,255 г на 100 г свежих плодов. Для сорта «Длинноплодная» накопление антоцианов составило 0,677 г (2005 г.), 0,337 г (2006 г.) и 0,240 (2007 г.) на 100 г плодов. Следует, правда оговориться, что снижение концентрации антоцианов, возможно, связано с климатическими изменениями – ростом летних температур, уменьшением уровня снегового покрова зимой и количеством осадков во время вегетации растений. Поэтому представляло интерес повторное исследование плодов жимолости из регионов с другими (по сравнению с Белгородом) климатическими условиями.

В 2011 году из одного из приусадебных хозяйств Подмосковья были привезены в замороженном состоянии плоды двух неизвестных сортов жимолости синеплодной и они были сопоставлены с плодами одного из местных сортов, также хранившихся в замороженном состоянии.

Спектрофотометрический анализ экстрактов плодов в 0.1 М водном растворе HCl показал, что уровень накопления антоцианов в плодах из Подмосковья



($0,738 \pm 0,025$ г на 100 плодов) оказался примерно вдвое больше, чем в плодах местного происхождения ($0,422 \pm 0,034$ г на 100 г.). Спектры экстрактов были качественно неразличимыми (рис. 1).

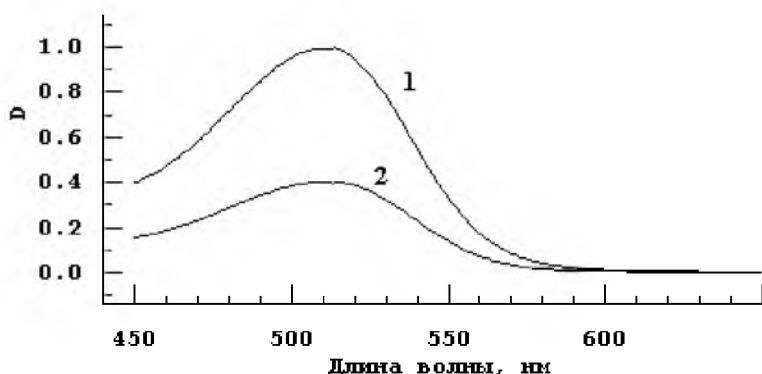


Рис. 1. Спектры экстрактов плодов жимолости синеплодной, выращенных в Подмоскowie (1) и в Белгороде (2)

Не было принципиальных различий и в качественном антоциановом составе, определенным методом ВЭЖХ: во всех случаях в полном соответствии с литературными данными [9], в экстракте обнаруживаются: основной компонент – цианидин-3-глюкозид (пик №2); в меньших количествах – цианидин-3-рутинозид (пик №4) и цианидин-3,5-диглюкозид (пик №1), наконец, детектируются и некоторые минорные компоненты – 3-глюкозиды пеларгонидина (пик №5) и пеонидина (пик №6), рис. 2.

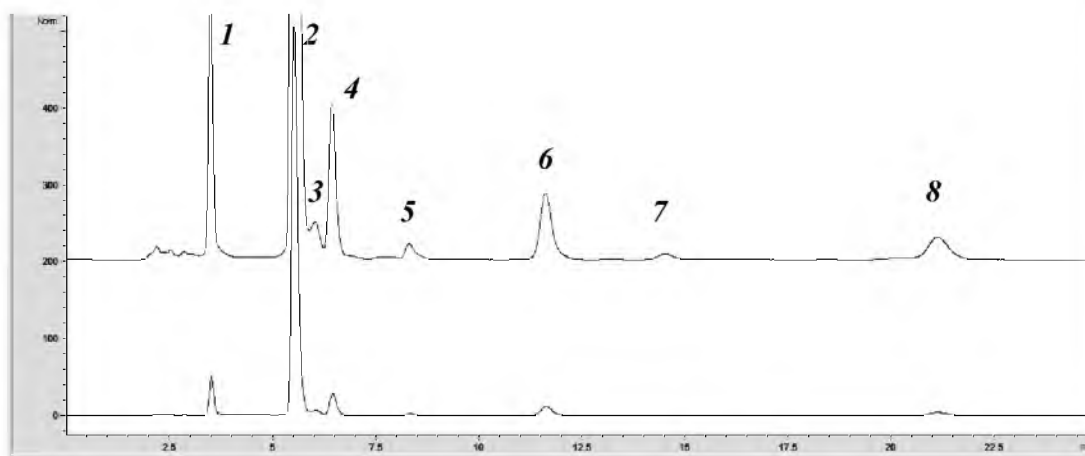


Рис. 2. Разделение антоцианов экстракта *Lonicera caerulea* L.

В дополнение к этим пикам в минорных количествах найдены пеонидин-3,5-диглюкозид (пик №3), пеонидин-3-рутинозид (пик №7) и еще один компонент неустановленного строения со спектральными параметрами цианидина или пеонидина.

Для идентификации соединений использовали совпадение времен удерживания пиков с компонентами экстрактов плодов черной смородины (содержавшего среди прочих антоцианов цианидин-3-глюкозид и цианидин-3-рутинозид), плодов винограда (содержавшего среди прочих антоцианов цианидин-3-глюкозид и пеонидин-3-глюкозид), барбариса (содержавшего в качестве основного вещества пеларгонидин-3-глюкозид) и лепестков цветков розы (содержавшего в качестве основного вещества цианидин-3,5-диглюкозид), состав которых был определен спектральными исследованиями в видимой области электромагнитного света (рис. 3) и масс-спектрометрическим (ESMS) изучением соответствующих пиков.

Особо можно обратить внимание на то, что спектр цианидин-3,5-диглюкозида отличается от спектра цианидин-3-глюкозида не только гипсохромным смещением максимума абсорбции на 2 нм, но и исчезновением полосы в районе 420 ÷ 460 нм. Добавление второго углеводного радикала в каркас уже существующего в положении 3 глюкозидного радикала приводит, наоборот, к батохромному смещению максимума абсорбции на те же 2 нм, но указанная полоса при этом не исчезает. В научной литературе на этот момент особого внимания не обращали, что не удивительно, поскольку обычно используемый градиентный режим элюирования в современных работах нивелирует такие различия вследствие влияния концентрации органических растворителей и на положение полос абсорбции, и на коэффициенты экстинкции.

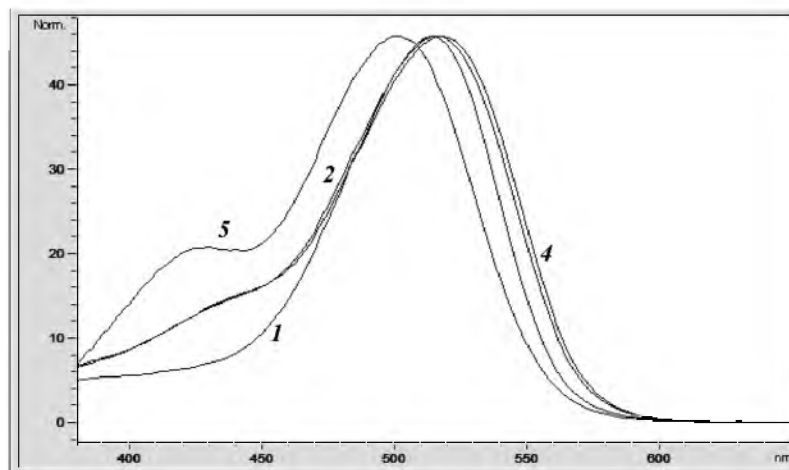


Рис. 3. Спектры некоторых производных цианидина
Цифры – номера пиков на рис.2: 1 – 3,5-диглюкозид; 2 – 3-глюкозид, 3 – 3-рамнозилглюкозид (3-рутинозид) цианидина и 5 – пеларгонидин-3-глюкозид

Поскольку антоцианы относятся к важнейшим антиоксидантам, то изменение их уровня накопления может сказаться и на этом важнейшем для потребителя показателе. Поэтому в настоящей работе были сопоставлены и антиоксидантные свойства плодов жимолости (точнее ее экстрактов) с использованием прибора «Цвет-Яуза-01». Вольтамперметрический метод, использованный при создании прибора [9], позволяет определять емкостной параметр [10] антиоксиданта, который может быть выражен в эквивалентной массовой доле аскорбиновой кислоты. Такое отнесение, как и пересчет на TROLOX (на 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту), или галловую кислоту [11], на самом деле не совсем конкретно, - емкостной параметр точнее выражать в числе моль электронов, которые может отдать рассматриваемый антиоксидант по реакции с рассматриваемым окислителем.

В настоящей работе антиоксидантную активность плодов жимолости определяли относительно витамина С (аскорбиновой кислоты), которая при окислении отдает только два электрона, превращаясь в неактивную для дальнейших превращений дегидроаскорбиновую кислоту, что позволило использовать это вещество для расчета параметров антиоксидантной активности жимолости. Для экстракции антиоксидантов навеску плода жимолости экстрагировали 0.1 М водным раствором соляной кислоты и затем перед измерением разбавляли в 0,0022 М растворе ортофосфорной кислоты.

В результате проведенных исследований было установлено, что емкостная антиоксидантная активность жимолости голубой, привезенной из Москвы, составила 13.1 ± 1.5 ммоль электронов на 100 г плодов и для плодов, выращенных в Белгороде, была примерно вдвое ниже – 6.3 ± 0.8 (ммоль электронов на 100 г), что соответствует антиоксидантной активности в более привычном выражении – 1150 и 550 г аскорбиновой кислоты на 100 г плодов, соответственно. Этот уровень согласуется с данными, полученными для плодов жимолости, выращенной в Чехии, с использованием дифе-



нилпикрилгидразида [2] и с рядом других. Отметим, что по антиоксидантной активности плоды жимолости голубой сопоставимы с такими популярными плодами, как голубика, ежевика и черная смородина [12].

Выводы

Таким образом, плоды, привезенные из Подмосквья, оказались примерно вдвое более богатыми источниками антоцианов и, судя по также вдвое более высокой емкостной антиоксидантной активности, других антиоксидантов. Это может отражать более подходящие климатические условия для выращивания жимолости синеплодной в условиях Подмосквья и позволяет внести плоды жимолости в список наиболее богатых антоцианами растительных источников.

Список литературы

1. Гладкова В.Н. Семейство жимолостные (*Caprifoliaceae*) / Жизнь растений в шести томах. Под ред. акад. А.Л. Тахтаджана, М.: Просвещение, 1981. – С. 375.
2. Rop O., Řezníček V., Mlček J., Juríková T., Balík J., Sochor J., Kramářová D. Antioxidant and radical oxygen species scavenging activities of 12 cultivars of blue honeysuckle fruit // Hort. Sci. (Prague). – 2011. – V.38. – P. 63–70.
3. Encyclopedia of fruit and nuts. Ed. J. Janick and R.E. Paull. CAB International 2008. – P. 233.
4. Ochimian I., Grajkowski J., Skupien K. Yield and Chemical Composition of Blue Honeysuckle Fruit Depending on Ripening Time // Bulletin UASVM Horticulture. – 2010. – V.67. – P. 138–147.
5. Bakowska-Barczak A.M., Marianchuk M., Kolodziejczyk P. Survey of bioactive components in Western Canadian berries // Can. J. Physiol. Pharmacol. – 2007. – V.85. – P. 1139–1152.
6. Chaovanalikit A. Anthocyanins, total phenolics, and antioxidant capacity of bluehoneysuckles. In Abstracts of The 30th Congress on Science and Technology of Thailand, 19–21 October 2004. Impact Exhibition and Convention Center, Muang Thang Thani, Bangkok, Thailand. http://www.scisoc.or.th/stt/30/sec_c/paper/stt30_C0213.pdf
7. Боярских И.Г., Юшкова Ю.В., Черняк Е.И., Морозов С.В. Содержание биологически активных фенольных соединений в плодах *Lonicera caerulea* L. различного происхождения в условиях лесостепи Приобья // Вестник Алтайского гос. аграрн. университета. – 2011. – №3. – С. 39–45.
8. Giusti M.M, Ronald E. Wrolstad R.E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy // Current Protocols in Food Analytical Chemistry (2001) F1.2.1–F1.2.13.
9. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т.5. – С. 130–135.
10. Анисимович И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Фролов П.А., Мясникова П.А. Параметры антиоксидантной активности соединений: относительная антиоксидантная активность чая // Научные ведомости БелГУ – 2010 - №9(80). – С. 104–111.
11. Huang D., Ou B., Prior R.L. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays // J. Agric. Food Chem. – 2005. – V.53. – P. 1841–1856.
12. Chaovanalikit A., Thompson M.M., Wrolstad R.E. Characterization and Quantification of Anthocyanins and Polyphenolics in Blue Honeysuckle (*Lonicera caerulea* L.) // J. Agric. Food Chem. – 2004. – V.52. – P. 848–852.

BLUE HONEYSUCKLE – COMPARISON OF SOME FRUIT PROPERTIES GROWN IN BELGOROD AND MOSCOW

**A.N.Chulkov, S.I. Makarevitch
V.I. Deineka, L.A. Deineka,
S.A. Sazonov, V.N. Sorokopudov**

Belgorod National Research
University, 308015Belgorod,
Pobeda str. 85

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

By means of HPLC and spectrophotometry the fruit anthocyanins accumulation in blue honeysuckle grown in Moscow region and in Belgorod were investigated. Anthocyanin content of the fruits was found to be $0,738 \pm 0,025$ and $0,422 \pm 0,034$ g per 100 g of fresh fruits respectively, this revealed a more convenient conditions for *Lonicera* development in Moscow region. The «Tzvet Yausa-1-AA» device has been explored for fruits antioxidant capacity determination; the difference between the data was also almost twofold - 13.1 ± 1.5 and 6.3 ± 0.8 mmole of \bar{e} per 100 g, respectively.

Key words: blue honeysuckle, *Lonicera caerulea* L., anthocyanins, antioxidant activity, HPLC, «Tzvet Yausa 01-AA»