



УДК 543.54:547.973

АНТИОКСИДАНТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ: АНТОЦИАНЫ ПЛОДОВ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *BERBERIDACEAE*

ВУ ТХИ НГОК АНЬ
В.И. ДЕЙНЕКА
Л.А. ДЕЙНЕКА
С.Л. МАКАРЕВИЧ
В.Н. СОРОКОПУДОВ
В.Ю. ЖИЛЕНКО

*Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет*

e-mail: deineka@bsu.edu.ru.

В работе оценены содержание антоцианов, кислотность и антиоксидантная активность плодов некоторых видов барбарисов из коллекции Ботанического сада НИУ «БелГУ», сохранившихся на растениях по окончании зимы. Установлено, что уровень антоцианов, представленных в основном пеларгонидин-3-глюкозидом и цианидин-3-глюкозидом составляет 0.092-0.145 г на 100 г плодов. При этом сохраняется высокая антиоксидантная активность плодов, что позволяет использовать их для переработки с целью получения функциональных продуктов питания.

Ключевые слова: *Berberis*, плоды, антоцианы, кислотность, антиоксидантная винной кислотами.

Барбарис обыкновенный (*Berberis vulgaris* L.) введен в перечень лекарственных растений как в народной, так и официальной медицине [1]. Основным действующим началом готовых форм на его основе считаются алкалоиды [2], наивысший уровень накопления которых найден в коре растения. В плодах большей части барбарисов концентрация алкалоидов невелика [3], что позволяет использовать их в кулинарии. При этом экспериментально установлено, что плоды барбарисов обладают высокой биологической активностью [4], что может быть связано с накоплением в них антоцианов и других антиоксидантов. Антоцианы особенно интересны вследствие существования в кислой среде в окрашенной флавилиевой форме [5], что позволяет рассматривать их в качестве природных колорантов для пищевой и медицинской промышленности. Поэтому, например, антоцианы плодов барбариса *Berberis boliviana* L. используются для подкрашивания йогурта [6].

Исследованию антоцианов плодов некоторых видов барбарисов и магонии (*Mahonia aquifolia* (Pursh) Nutt.) были посвящены наши предыдущие исследования [7, 8]. При этом было установлено, что видовой состав антоциановых комплексов может изменяться от преобладания производных пеларгонидина (для плодов типичной алой окраски), до практически полного перехода к компонентам цианидинового и дельфинидинового рядов (для плодов с синей окраской и с существенно более высоким уровнем суммарного накопления антоцианов). Следовательно, для растений рассматриваемого семейства характерны различный уровень активности 3'-гидроксилазы и 3'.5'-гидроксилазы. Характер гликозилирования антоцианидинов относительно прост – антоциановые комплексы представлены в основном 3-глюкозидами, которые могут быть дополнены 3-рутинозидами.

Известно, что уровень накопления биологически активных веществ может существенно зависеть от погодных условий, поэтому окончательные выводы по продуктивности любых растений можно сделать только на основе многолетних наблюдений. А в случае барбарисов наблюдается еще одна особенность – по окончании зимы кусты барбариса по-прежнему украшены ярко красными плодами, свойства которых по нашим данным не исследовались. Поэтому цель настоящей работы – продолжение исследования антоциановых комплексов плодов барбарисов, с акцентом на плоды, сохранившихся на кустах после перезимовки.

Материалы и методы. В работе использовали плоды барбарисов, выращенные в сезоне 2012 года в Ботаническом саду НИУ «БелГУ». Плоды собирали в стадии технической спелости и ранней весной – после схода снега. Количественное определение суммы антоцианов в экстрактах плодов проводили спектрофотометрическим методом.

Экстракты готовили настаивание плодов в 0,1 М водном растворе соляной кислоты до полного обесцвечивания исходного материала.

Для ВЭЖХ определения индивидуального состава антоцианового комплекса экстракт очищали методом твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК С18. Условия ВЭЖХ определения: хроматограф Agilent 1200 Infinity с ди-одно-матричным детектором (диапазон спектра 370–600 нм, хроматограммы записывали при 515 нм); колонка 250×4 мм Reprosil-Pur C18-AQ, 5 мкм; подвижная фаза: 10 об.% ацетонитрила (для ВЭЖХ) и 10 об.% муравьиной кислоты в дистиллированной воде.

Кислотность плодов определяли методом кислотно-основного титрования с потенциометрическим контролем точки эквивалентности. Измерение АОА производили на приборе «Цвет Яуза 01-АА» с вольт-амперометрическим детектором при постоянстве напряжения 1,3В в постоянно-токовом режиме (АД п.т.). В качестве элюента использовали 2.2 мМ раствор ортофосфорной кислоты. Скорость подачи элюента 1.2 см³/мин.

Результаты и обсуждение. Обычно уровень накопления антоцианов может быть оценен визуально – по интенсивности окраски: чем темнее окраска, тем больше их содержание. Впрочем, известны и исключения – красные от антоцианов довольно твердые плоды калины гордовины (*Viburnum lantana* L.) в жаркую погоду за несколько часов становятся мягкими и черными, причем после почернения антоцианы из них уже не экстрагируются. Среди барбарисов имеются виды с красной окраской плодов и с темно-синей. Из более 580 видов барбариса в коллекции растений Ботанического сада НИУ БелГУ имеются только красноплодные виды, содержание антоцианов в зрелых плодах некоторых видов барбарисов (табл.1) принципиально такое же, как было найдено в предыдущих исследованиях [8]. Впрочем, в некоторых плодах вида *B. dielsiana* Fedde содержание антоцианов достигало среднего уровня, характерного для плодов черной смородины. Электронные спектры всех исследованных в настоящей работе экстрактов имели полосу с коротковолновым максимумом (менее 500 нм), характерным для гликозидов пеларгонидина, рис.1, табл.1.

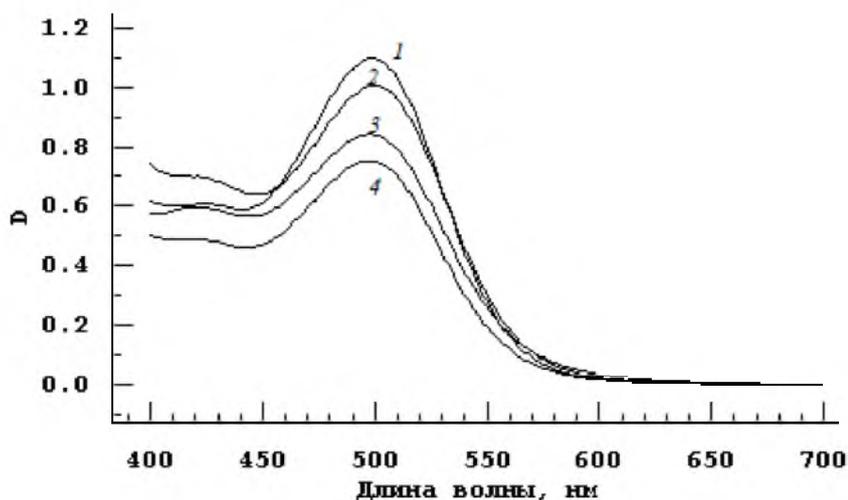


Рис.1. Электронные спектры экстрактов плодов некоторых барбарисов
Экстракты в 0.1 М растворе HCl; плодов 1 – барбариса Дильса, 2 и 3 – барбариса обыкновенного,
4 – барбариса корейского.

Таблица 1

Содержание антоцианов в плодах некоторых видов барбарисов коллекции Ботанического сада НИУ «БелГУ». Урожай 2013 г

№	Вид барбариса	Содержание антоцианов, г/100 г свежих плодов*
1	<i>B. dielsiana</i> Fedde	0.082 ÷ 0.216
2	<i>B. coreana</i> Palib.	0.058 ÷ 0.077
3	<i>B. vulgaris</i> L.	0.033 ÷ 0.058

*в пересчете на цианидин-3-гликозид хлорид

Методом ВЭЖХ было показано, что основа всех комплексов – пеларгонидин-3-гликозид (Pg3G), и основная примесь – цианидин-3-гликозид (Cu3G), рис.2.

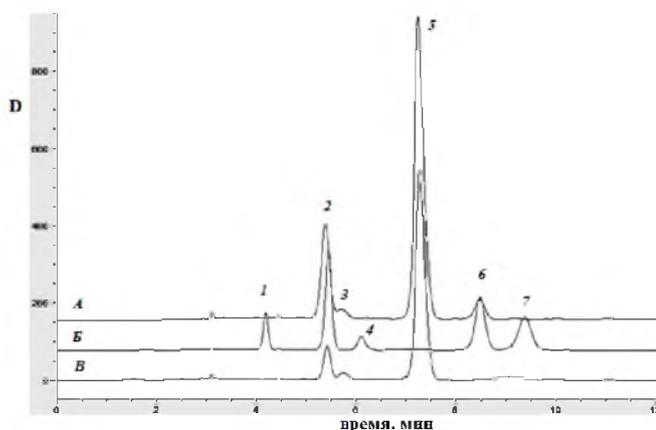


Рис.2. Разделение антоциановых комплексов барбарисов

Экстракты: А – плодов барбариса разноножкового, Б – листьев барбариса пурпурнолиственного, В – плодов барбариса обыкновенного. Антоцианы: 1 – дельфинидин-3-глюкозид, 2 – цианидин-3-глюкозид, 3 – не идентифицированное соединение; 4 – петунидин-3-глюкозид; 5 – пеларгонидин-3-глюкозид; 6 – пеонидин-3-глюкозид; 7 – мальвидин-3-глюкозид. Колонка 250×4.6 мм, Eternity C18, подвижная фаза 10% HCOOH, 10% CH₃CN в оде, 1 мл/мин. Хроматограммы записаны на длине волны 515 нм.

При этом, если у экстрактов большинства исследованных плодов обнаруживались в основном обычные [8] антоцианы Pг3G и Су3G (табл.2), то в экстракте плодов барбариса Дильса к этим двум соединениям следует добавить и пеонидин-3-глюкозид, рис.2, и, наконец, еще один антоциан с необычным спектром, рис.3, элюируется вслед за Су3G.

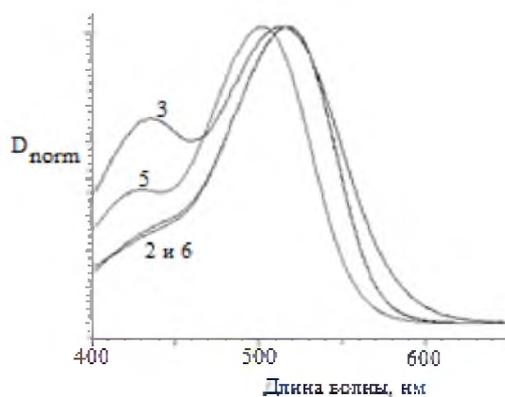


Рис.3. Спектры компонентов экстракта плодов барбариса Дильса

Спектры записаны в кювете диодно-матричного детектора в условиях разделения (см. подписи к рис.2.)

Вещества, соответствующие пику №2 и пику №6, имеют идентичные спектры, т.е. характеризуются одинаковым гликозилированием, но из-за различия в удерживании должны иметь различные основы – пеонидин отличается от цианидина метилированием ОН-группы в положении 3', в отличие от соединений пеларгонидинового ряда, не сказывающегося на положении максимума абсорбции. Спектр соединения, соответствующего пику №5, и по длине волны максимума абсорбции и по характерному по интенсивности и положению (425 нм) максимуму соответствует производному пеларгонидина. А вот спектр соединения №3 весьма необычен и, по всей вероятности, указывает на сложную и необычную структуру.

Но в настоящей работе особое внимание было обращено на перезимовавшие плоды, большей частью сохранившиеся на ветках растений. Такие плоды в природе очень важны, например, для питания птиц.

Антоциановый состав перезимовавших плодов барбарисов, найденный в настоящей работе, представлен в табл.2.



Таблица 2.

**Антоциановый состав плодов некоторых видов барбарисов из коллекции
Ботанического сада НИУ «БелГУ»**

		Основные антоцианы,			Содержание антоцианов, г/100 г свежих плодов**	АОА***, ± 15%	Кислотность**** *
		Рg3G	Сy3G	Ост.			
1	<i>B. coreana</i>	92.9	4.0	3.1	0.099 ± 0.011	1.42	6.6
2	<i>B. sphaerocarpa</i>	85.6	9.4	5.0	0.092 ± 0.015	1.98	3.8
3	<i>B. dielsiana</i>	91.2	7.3	1.5	0.145 ± 0.039	1.36	9.7
4	<i>B. vulgaris</i>	86.5	11.0	3.5	0.133 ± 0.011	1.35	9.5
5	<i>B. vulgaris f atropurpurea</i>	81.0	13.6	5.4	0.090 ± 0.015	2.05	4.7
6	<i>B. × ottawiensis</i>	90.6	7.6	1.8	0.112 ± 0.010	2.71	4.6
7	<i>B. heteropoda</i>	76.0	21.7	2.4	0.121 ± 0.025	2.98	9.2

* – расчет был выполнен по площадям пиков на хроматограмме; ** – в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид; *** – в пересчете на г аскорбиновой кислоты на 100 г плодов, **** – в пересчете на лимонную кислоту, г/100 г.

Барбарис обыкновенный, *B. vulgaris* L., представлен в ботаническом саду БелГУ несколькими различными формами, включая пурпурнолистную, *Berberis vulgaris f. atropurpurea* Regel. Суммарный уровень накопления антоцианов в плодах обеих форм оказался сопоставимым с Рg3G в качестве основного компонента при лишь незначительной доле, приходящейся на Сy3G, но существенно более высокой антиоксидантной активностью экстрактов плодов. Барбарис оттавский является гибридом барбариса Тунберга с пурпурнолистной формой барбариса обыкновенного (*B. × ottawiensis* Schneid), и его отличительная черта – высокая антиоксидантная активность, свидетельствующая о том, что это свойство в барбарисах определяется не только антоцианами, но и другими ингредиентами. Барбарис шароплодный,

B. sphaerocarpa Kar. Et Kir. (*B. heteropoda* Schrenk) который используют для защиты от вирусных заболеваний (желтухи [9]), по ряду данных (<http://www.plantarium.ru/page/view/item/6409.html>) имеет плоды фиолетовой окраски, однако нам для исследования были представлены плоды сферической формы, но красного – даже алого цвета, характерного для плодов с преобладанием производных пеларгонидина с относительно небольшим суммарным уровнем накопления антоцианов, табл.2. Антиоксидантная активность экстрактов плодов оказалась несколько выше, чем в случае барбариса обыкновенного. Высокая кислотность (3,8 % в пересчете на лимонную кислоту) объясняет сохранность ягод и антоцианов в них. Наивысший уровень антоцианов был найден в плодах барбариса Дильса, *Berberis dielsiana* Fedde при неожиданно низкой антиоксидантной активности. Наивысшей же антиоксидантной активностью обладал экстракт плодов барбариса разноножкового, *Berberis heteropoda* Schrenk. Объяснением причин сохранности плодов барбарисов со столь высокой биологической активностью может быть связано только с высокой кислотностью, заметно различающейся между различными видами.

Выводы. Таким образом, в плодах различных видов барбариса ранней весной сохраняется большое количество биологически активных соединений – антоцианов. Одной из причин сохранности плодов – их высокая кислотность. При этом все характеристики плодов довольно сильно варьируют в зависимости от вида барбариса. Однако в целом, такие плоды могут быть использованы для дальнейшей переработки с целью получения функциональных продуктов питания с высокой биологической активностью для лечебных и профилактических целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ «Государственное задание вузу на 2013 г, проект № 3 1785. 2011 г».

Литература

1. Javadzadeh S.M., Fallah S.R. Therapeutic application of different parts *Berberis vulgaris* // Internat. J. Agricult. Crop Sci. – V.4. – P. 404.
2. Терешина Н.С., Абрамов А.А., Маркарян А.А. Анализ гомеопатических препаратов барбариса хроматографическими методами // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. – 2006. – Т.47. – С. 346-349.



3. Minaian M., Ghannadi A., Mahzouni P., Jaffari-Shirazi E. Comparative Study of *Berberis vulgaris* Fruit Extract and Berberine Chloride Effects on Acetic Acid-Induced Colitis in Rats // Iranian J. Pharm. Res. – 2011. – V. 10. – P. 97-104.
4. Javadzadeh S.M., Fallah S.R. Therapeutic application of different parts *Berberis vulgaris* // Internat. J. Agric. Crop Sci. – 2012. – V.4-7. – P.404-408.
5. Pina F., Melo M.J., Laia C.A.T., Parola J., Lima J.C. Chemistry and applications of flavylum compounds: a handful of colours // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V.41. – P. 869–908.
6. Wallace T.C., Giusti M.M. Determination of Color, Pigment, and Phenolic Stability in Yogurt Systems Colored with Nonacylated Anthocyanins from *Berberis boliviana* L. as Compared to Other Natural/Synthetic Colorants // J. Food Chem. – 2008. – V.73. – P. C241-C248.
7. Сорокопудов В.Н., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Хлебников В.А. Барбарисы как источник биологически активных веществ // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. VI Международный симпозиум: Материалы конференции, Том. III. – М.: Изд-во РУДНб 2005.- С. 441-444.
8. Сорокопудов В.Н., Хлебников В.А., Дейнека В.И. Антоцианы некоторых растений семейства Berberidaceae // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С. 57-60.
9. Popov P.L. Plant Species, Using Against Virous Infections of Man and Animals: Regularities of the Distribution in the Phylogenetic classification System // J. Stress Physiol. Biochemistry. – 2008. – V.4. – P. 18-64.

ANTIOXIDANTS OF PLANT ORIGIN: SOME BERBERIS VARIETIES FRUITS ANTHOCYANINS

VU THI NGOC ANH
V.I. DEINEKA
L.A. DEINEKA
S.I. MAKAREVITCH
V.N. SOROCOPUDOV
V.Y. ZHYLENKO

*Belgorod National
Research University*

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

In the paper the content of anthocyanins, titrable acidity and antioxidant activity of some Belgorod National Research University Botanical garden *Berberis* varieties fruits has been estimated for that remained on the plant branches by the early spring. It has been determined that overall level of anthocyanins complex composed by mainly pelargonidin-3-glucoside and cyaniding-3-glucoside was 0.092-0.145 g per 100 g of fruits The high level of biologically active compounds proved the fruits to be suitable for functional food production.

Keywords: *Berberis*, fruits, anthocyanins, acidity, antioxidant activity