



УДК 543.54:547.973

## АНТОЦИАНЫ ПЛОДОВ ЧЕРНОЙ СМОРОДИНЫ МОСКВЫ И САНКТ-ПЕТЕРБУРГА<sup>1</sup>

**Л.А. Дейнека<sup>1</sup>, И.П. Анисимович<sup>1</sup>  
Е.И. Шапошник<sup>1</sup>, А.Н. Чулков<sup>1</sup>  
В.И. Дейнека<sup>1</sup>, О.Н. Аладина<sup>2</sup>  
С.В. Акимова<sup>2</sup>, Г.А. Фирсов<sup>3</sup>  
Д.В. Дейнека<sup>4</sup>  
В.Н. Сорокопудов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет,  
308015 г. Белгород, ул.Победы 85

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

<sup>2</sup> РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева,  
127550 г. Москва, ул. Тимирязевская, 49

<sup>3</sup> Ботанический институт им. В.Л. Комарова  
РАН, 197022, г. Санкт-Петербург  
ул. Профессора Попова, 2,

<sup>4</sup> ООО «ФЛОРА-БАВ», 308015 г. Белгород,  
ул.Победы 85

Методами ВЭЖХ и спектрофотометрии исследовано накопление антоцианов в плодах *Lonicera caerulea* L., выращенных в Москве и Санкт-Петербурге. Установлено, что основные компоненты антоцианового комплекса те же, что и для сортов из ботанического сада БелГУ: дельфинидина и цианидина 3-глюкозиды и 3-рутинозиды, строение которых подтверждено спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим методами. Установлено, что уровень накопления антоцианов в плодах практически не зависит от условий выращивания, а определяется сортом (происхождением) растения. Для российских сортов средний показатель уровня накопления составляет 0.182 г на 100 г свежих плодов при довольно большом разбросе по сортам - порядка  $\pm 0.120$ . А для сорта скандинавского происхождения, выращенного в Санкт-Петербурге, получен существенно более высокий результат - 0.445 – 0.455 г на 100 г.

Ключевые слова: плоды, черная смородина, сорта, антоцианы, ВЭЖХ, ESI/MS

### Введение

Экспансия офтальмологических препаратов на основе плодов черники на аптечном рынке во многих странах мира связана с положительным влиянием антоцианов, накапливаемых в больших количествах в этих плодах, на зрительный аппарат человека [1]. При этом, по всей видимости, этот эффект связан с антиоксидантным действием антоцианов, а эта активность высока у всех обычных природных антоцианов [2, 3]. Поэтому не удивительно, что и антоцианы плодов черной смородины также проявили высокую активность в этом отношении [4]. Следовательно, в ряде регионов (в том числе и в Центральном Черноземье) с неподходящим для выращивания черники климатом можно рекомендовать употребление для профилактики офтальмологических заболеваний плодов черной смородины, или экстракты из плодов использовать для приготовления соответствующих готовых форм.

Хорошо известно, что уровень накопления биологически активных веществ (и антоцианов в том числе) может зависеть от сорта [5 - 7], степени созревания [8, 9] и условий произрастания. Однако работ по сопоставлению накопления биологически активных веществ в различных регионах мира (или хотя бы России) для одного и того же не только сорта, но даже и вида растений, по крайней мере по антоцианам, нами в литературе не обнаружено.

Имея большой опыт по определению уровня накопления антоцианов в плодах черной смородины в условиях Белгорода [7, 8], мы решили сопоставить эти уровни с накоплением антоцианов в плодах черной смородины, выращенной в Москве и в Санкт-Петербурге. Это важная технологическая задача, решение которой необходимо для организации производства натуральных колорантов из растительного сырья.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., госконтракт № П508 от 14.05.2010 «Разработка технологии изостатического прессования продуктов растительного происхождения».



### Материалы и методы исследования

Плоды черной смородины были привезены из учебно-опытного хозяйства РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева урожая 2011 года (в замороженном состоянии) и из Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН.

Экстракты антоцианов 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].

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

#### Качественный состав

Качественный состав антоциановых комплексов плодов для всех исследованных образцов оказался довольно простым – основные компоненты 3-глюкозиды и 3-рутинозиды дельфинидина и цианидина превращали процедуру ВЭЖХ исследования в монотонную рутинную работу – менялись только соотношения между этими четырьмя антоцианами, рис. 1. Это полностью соответствовало литературным данным по антоцианам черной смородины [10 - 11] и подтверждает справедливость предложения использовать плоды черной смородины, хорошо сохраняющие антоцианы и доступные в настоящее время круглый год (зимой – в замороженном состоянии) в качестве стандартизованного источника для хроматографических метчиков [12].

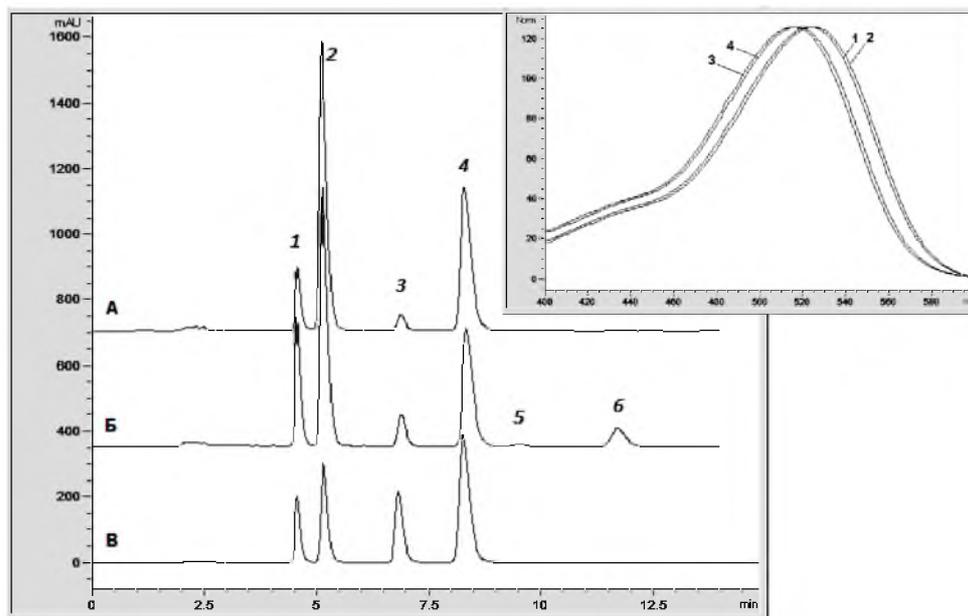


Рис. 1. Разделение антоцианов плодов черной смородины

1 – Dp-3-Glu, 2 – Dp-3-Rut, 3 – Cy-3-Glu, 4 – Cy-3-Rut. Колонка: 4.6×250 мм Symmetry C18; подвижная фаза – 7 об.% CH<sub>3</sub>CN и 10 об.% HCOOH в воде; 1 мл/мин; 515 нм. Плоды сортов: А – Зуша, Б – Нара и В – Алтайская ядреная.

Подтверждением правильности отнесения антоцианов могут служить, во-первых, спектральные характеристики пиков, записанные непосредственно в ячейке детектора. Причем для обоих антоцианидинов переход от 3-глюкозида к 3-рутинозиду сопровождается батохромным смещением максимума абсорбции на ~2 нм, рис.1. Наконец, во-вторых, масс-спектры этих веществ полностью подтверждают предложенное на рис.1 отнесение – по  $M/z$  молекулярных ионов и конечного продукта фрагментации – молекулярных ионов агликонов – цианидина (287) и дельфинидина (303), рис.2.

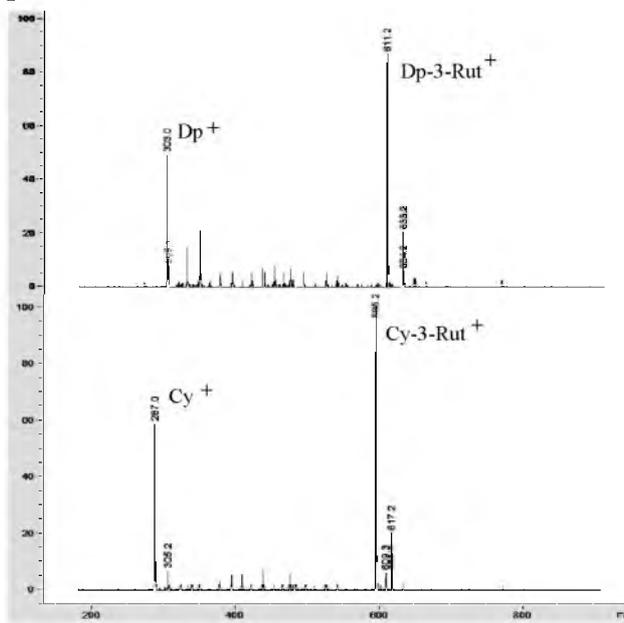


Рис. 2. ESI/MS спектры 3-рутинозидов дельфинидина (Dp-3-Rut) и цианидина (Cy-3-Rut)

Следует отметить, что хроматографическая картина разделения четырех основных антоцианов плодах черной смородины характеристична, и мало зависит как от состава подвижной фазы так и от марки стационарной фазы, поэтому нет смысла каждый раз подтверждать состав этих компонентов специальными и не всегда доступными методами. Необходимо только помнить, что в слишком медленных элюентах возможны проблемы в разделении Dp-3-Rut и Cy-3-Glu, а в очень быстром элюенте могут возникнуть проблемы в разделении Dp-3-Glu и Dp-3-Rut. Все указанные проблемы легко решаются анализом карты разделения [13], для построения которой достаточно записи хроматограмм в двух различных составах подвижных фаз, рис. 3.

Строго говоря, кроме четырех основных антоцианов в плодах обычно в следовых количествах обнаруживаются еще много соединений, но только в сорте «Нара» заметен вклад производных петунидина (0.7 % - 3-глюкозида и 5.9% - 3-рутинозида). В целом, для большинства сортов доля производных дельфинидина выше доли производных цианидина и вклад 3-рутинозидов превышает вклад 3-глюкозидов, табл. 1, что соответствует данным по плодам, выращенным в Белгороде.

К сожалению сорта черной смородины из Главного ботанического сада (г. Москва) и из Ботанического сада БелГУ мало пересекаются, но для одноименных сортов уровень накопления антоцианов по полученным в работе результатам не зависит от региона произрастания (в отличие от жимолости синеплодной – по нашим предварительным данным), табл. 2.

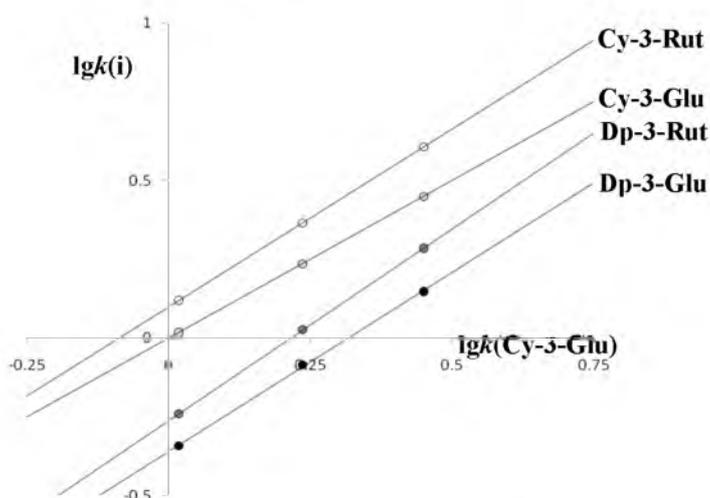


Рис. 3. Карта разделения основных антоцианов плодов черной смородины

Таблица 1

**Антоцианы и антиоксидантная активность плодов черной смородины  
из Главного ботанического сада (Москва, 20011 г.)**

№	Сорт	с*(ант.)	АОА**, мМ(е <sup>-</sup> )/г	Доля антоциана, % (по площади пиков)			
				Dp-3-Glu	Dp-3-Rut	Cy-3-Glu	Cy-3-Rut
1	Пигмей	0.175	0.0319	12.7	54.3	3.4	26.7
2	Софья	0.188	0.0243	8.3	53.5	2.6	33.1
3	Экзотика	0.192	0.0285	5.8	55.3	1.9	35.0
4	Велой	0.258	0.0454	20.6	39.5	8.1	29.7
5	Сокровище	0.152	0.0476	11.5	48.6	4.0	34.0
6	Зуша	0.250	0.0347	8.1	50.9	2.8	36.2
7	Ажурная	0.119	0.0357	12.3	46.6	5.2	34.5
8	Нара	0.259	0.0347	15.9	41.7	5.3	27.0
9	Лентяй	0.204	0.0368	14.3	41.6	7.3	36.0
10	Вологда	0.112	0.0275	15.1	40.3	8.4	33.5
11	Гулливер	0.114	0.0233	13.4	40.6	5.6	34.9
12	Гармония	0.146	0.0240	10.8	43.0	4.8	38.3
13	Навля	0.136	0.0240	21.5	30.3	10.2	36.0
14	Ксюша	0.152	0.0191	6.2	31.8	4.8	52.1
15	Алтайская ядреная	0.116	0.0323	12.0	21.9	18.5	46.0

\* - концентрация антоцианов в пересчете на Cy-3-Glu, г/100 г плодов; \*\* - емкостной параметр водного экстракта плодов, в моль электронов на 1 г плодов.

Таблица 2

**Сопоставление уровня накопления антоцианов  
при выращивании в различных регионах**

Сорт	Содержание антоцианов, г на 100 г		
	Белгород	Москва	СПб
Селеченская	0.156 ± 0.038	0.177	-
Белорусская сладкая	0.221 ± 0.031	-	0.164
Муравушка	0.173 ± 0.046	0.152	-
Нара	0.248 ± 0.062	0.259	-
Гулливер	0.114 ± 0.052	0.114	-
Журавушка	0.173 ± 0.046	0.152	-
Среднее значение*	0.182 ± 0.120	0.173	0.182

\* - для всех изученных сортов



В таком случае определяющим уровень накопления антоцианов параметром может быть сорт и его происхождение, что подтверждается выводами литовских исследователей [9]. Приведенные в табл.2 данные лишь немногим уступают средним значениям, приводимым в литературе – 250 мг на 100 г свежих плодов [14]. Но по данным литовских ученых [9] в литовских сортах уровень накопления антоцианов заметно выше – от 274.9 до 499.1 мг/100 г, что соответствует этому показателю для скандинавских сортов (350 ÷ 450 мг на 100 г). Наконец, по рекламной информации новозеландских специалистов (<http://www.nzblackcurrants.com/blackcurrants-vs-bilberries-blueberries/>) в плодах местных сортов «Ben Rua» и «Ben Ard» накопление антоцианов сопоставимо с черникой, выращенной в Швеции (0.518 и 0.584 г на 100 г плодов, соответственно), при почти на два порядка более высокой концентрации витамина С. Первостепенная значимость сорта для получения продукции, обогащенной антоцианами, подтверждается и нашими данными о том, что плоды выращенной в Санкт-Петербурге черной смородины скандинавского происхождения действительно имели превосходный показатель – 0.445 – 0.455 г на 100 г.

### Выводы

Таким образом, в работе установлено, что уровень накопления антоцианов в плодах черной смородины зависит в основном от сорта растения, а не от климатических условий выращивания.

### Список литературы

1. Дейнека В.И., Григорьев А.М., Дейнека Л.А., Шапошник Е.И., Староверов В.М. Исследование антоцианов черники в плодах и препаратах на ее основе. // Зав. лаб. - 2006. - №3. - С. 16-20.
2. Wang H., Cao G., Prior R. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins // J. Agric. Food Chem. - 1997. - V.45. - P. 304-309.
3. Einbond L.S., Reynertson K.A., Luo X.-D., Basile M.J., Kennelly E.J. Anthocyanin antioxidants from edible fruits // Food Chem. - 2004. - V.84. - P. 23-28.
4. Nakaishi H., Matsumoto H., Tominaga S., Hirayama M. Effects of Black Currant Anthocyanoside Intake on Dark Adaptation and VDT Work-induced Transient Refractive Alteration in Healthy Humans // Altern. Med. Rev. - 2000. - V.5. - P. 553-562.
5. Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wrolstad R.E. Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes* // J. Agric. Food Chem. - 2002, - V.50. - P. 519-525.
6. Hellstrom J., Nietaranta T., Karhu S., Mattila P., Tiikkala T., Vetelainen M. High variability in anthocyanin content between different blackcurrant varieties // NJF Report. - 2010. - V.6. - P. 116-118.
7. Дейнека В.И., Л.А. Дейнека, Шапошник Е.И., Сорокопудов В.Н. Сиротин А.А. Антоцианы черной смородины: экстракция и сушка // Известия Вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2006. т.49. вып.11. С. 77-80.
8. Дейнека В.И., Григорьев А.М., Староверов В.М., Сиротин А.А. Основные антоцианы некоторых растений семейства *Grossulariaceae* // Химия природных соединений. - 2003. - №4. - С. 324-325.
9. Rubinskiene M., Viškelis P., Stanys V., Šikšnianas T., Sasnauskas A. Quality changes in black currant berries during ripening // Sci. Works Lithuan. Inst. Hort. Lithuan. Univer. Agric. So-din. Darž. - 2008. - V.27. - P. 235-243.
10. Slimestad R., Solheim H. Anthocyanins from Black Currants (*Ribes nigrum* L.) // J. Agric. Food Chem. - 2002. - V.50. - P. 3228-3231.
11. Nielsen I.L.F., Haren G.R., Magnussen E.L., Dragsted L.O., Rasmussen S.E. Quantification of anthocyanins in commercial black currant juices by simple high-performance liquid chromatography. Investigation of their pH stability and antioxidative potency // J. Agric. Food Chem. - 2003. - V.51. - P. 5861-5866.
12. Дейнека Л.А., Шапошник Е.И., Гостищев Д.А., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Се-леменев В.Ф. ВЭЖХ в контроле антоцианового состава плодов черной смородины // Сорбц. хром. процесс. - 2009. - Т.9, Вып.4. - С. 529-536.



13. Дейнека В.И. Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анализа удерживания в ВЭЖХ // Ж. физ. химии. - 2006. - Т.80, №3. - С. 511-516.

14. Sójka M., Guyot S., Kolodziejczyk K., Król B., Baron A. Composition and properties of purified phenolics preparations obtained from an extract of industrial blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) pomace // J. Hortic. Sci. Biotechnol. - 2009. - Special Issue. - P. 100-106.

## FRUIT ANTHOCYANINS OF MOSCOW AND ST.PETERBOURG BLACKCURRANTS

**L.A. Deineka<sup>1</sup>, I.P. Anisimovich<sup>1</sup>**

**E.I. Shaposhnik<sup>1</sup>, A.N. Chulkov<sup>1</sup>**

**V.I. Deineka<sup>1</sup>, O.N. Aladina<sup>2</sup>**

**S.V. Akimova<sup>2</sup>, G.N. Firsov<sup>3</sup>**

**D.V. Deineka<sup>4</sup>**

**V.N.Sorokopudov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belgorod National Research  
University, 308015 Belgorod Pobeda str.85

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

<sup>2</sup>Russian State Agricultural University-  
MTAA, 127550 Moscow, Timiriazeva str. 49.

<sup>3</sup>Ботанический институт им. В.Л. Кома-  
рова РАН, 197022, г. Санкт-Петербург  
ул. Профессора Попова, 2,

<sup>4</sup>«Flora-BAC» Ltd. 308015 Belgorod Pobeda  
str.85

Методами ВЭЖХ и спектрофотометрии исследовано накопление антоцианов в плодах *Lonicera caerulea* L., выращенных в Москве и Санкт-Петербурге. Установлено, что основные компоненты антоцианового комплекса те же, что и для сортов из ботанического сада БелГУ: дельфинидина и цианидина 3-глюкозиды и 3-рутинозиды, строение которого подтверждено спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим методами. Установлено, что уровень накопления антоцианов в плодах практически не зависит от условий выращивания, а определяется сортом (происхождением) растения. Для российских сортов средний показатель уровня накопления составляет 0.182 г на 100 г свежих плодов при довольно большом разбросе по сортам - порядка  $\pm 0.120$ . А для сорта скандинавского происхождения, выращенного в Санкт-Петербурге, получено существенно более высокий результат - 0.445 - 0.455 г на 100 г.

Key words: fruits, blackcurrant, *Ribes nigrum*, cultivars, anthocyanins, HPLC, ESI/MS.