

БАКЛАЖАНЫ КАК ИСТОЧНИК АНТОЦИАНОВ – ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ¹

**А.Н. Чулков, В.И. Дейнека,
Л.А. Дейнека**

Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет, Россия, 309015,
г. Белгород, ул. Победы, 85

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

В настоящей работе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен антоциановый состав кожуры 9 сортов баклажанов выращенных на приусадебном участке на территории Белгородской области. Установлено, что сорта «Сиреневый ранний», «Кашалот» и «Король рынка» относятся к «японскому» типу, для которых характерен биосинтез антоциана с высокой биологической активностью – насунина. Остальные сорта накапливали более простое производное дельфинидина – 3-рутинозид. Уровень суммарного накопления антоцианов оказался выше для первых трех сортов; при этом установлено, что антиоксидантная активность экстрактов кожуры определяется не только антоцианами.

Ключевые слова: антоцианы, баклажан, хроматография, насунин, аанаантиоксидантная активность.

Введение

Одним из направлений реализации современных программ «Пищевого дизайна» является селекция, направленная на увеличение уровня накопления веществ с высокими пищевой и/или лечебно-профилактической функциями. В этом плане антоцианы представляют особый интерес как природные колоранты, не имеющие в отличие от синтетических аналогов непредсказуемого (и чаще всего отрицательного) для здоровья последствия, но являющиеся одними из мощнейших водорастворимых антиоксидантов [1]. Именно антиоксидантные свойства антоцианов определяют множественное проявление их биологической активности. Употребление большого количества антоцианов объясняет «французский парадокс» (уменьшение частоты заболеваний сердечно-сосудистой системы вследствие регулярного умеренного употребления красного сухого вина), благоприятное влияние черники и препаратов на ее основе на зрительный аппарат; антоцианы способствуют выводу из организма холестерина, обладают антисептическими и антибактериальными свойствами, препятствуют развитию воспалительных процессов. Характерная черта присутствия антоцианов в большом количестве – интенсивно красная, синяя или фиолетовая (до черной) окраска плодов, цветков и других частей растений. Плоды баклажанов (*Solanum melongena* L.) обычно характеризуются интенсивной темно-фиолетовой окраской, обусловленной накоплением антоцианов.

До недавнего времени во всех исследованных нами образцах как популярных среди садоводов сортов, так и доступных на рынке баклажанов основным антоцианом был дельфинидин-3-рутинозид (I). В то же время в мировой научной литературе исследовался другой антоциан, названный насунином (II), обладавший уникальной биологической активностью [2]. При этом утверждалось, что насунин является основным компонентом антоцианового комплекса плодов баклажана. Это указывало на то, что пути биосинтеза антоцианов в плодах баклажанов могут различаться вследствие наследования способности синтезировать различные наборы ферментов, контролирующие биосинтез антоцианов.

Наконец, в одной из опубликованных работ [3] было найдено, что среди 123 образцов плодов баклажана обнаруживаются четыре типа антоциановых комплексов. При этом большинство из исследованных образцов относились к двум типам – к «японскому», для которого характерно накопление насунина (II, дельфинидин-3-(*para*-кумароилрутинозид)-5-глюкозида), и к «неяпонскому» типу с более простым по строению антоцианом (I). В коже одного из образцов был обнаружен еще более простой антоциан – дельфинидин-3-глюкозид, III, а в двух образцах основной антоциан был построен даже на другом антоцианидине – петунидин-3-(*para*-кумароилрутинозид)-5-глюкозид, IV. Следовательно, для перехода от типа III к типу I необходима активация рамнозилтрансферазы, для перехода от типа I к типу II необходимо наследование способности биосинтеза еще двух ферментов – обеспечивающих ацилиро-

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ «Государственное задание вузу на 2012 г, проект № 3.1785.2011».

вание *para*-кумаровой кислотой и введение глюкозидного фрагмента в положение 5 антоцианидина. Наконец, антоциан **IV** может быть синтезирован из антоциана **II** за счет избирательного действия метилтрансферазы по одной из гидроксильных групп кольца В, рис.1.

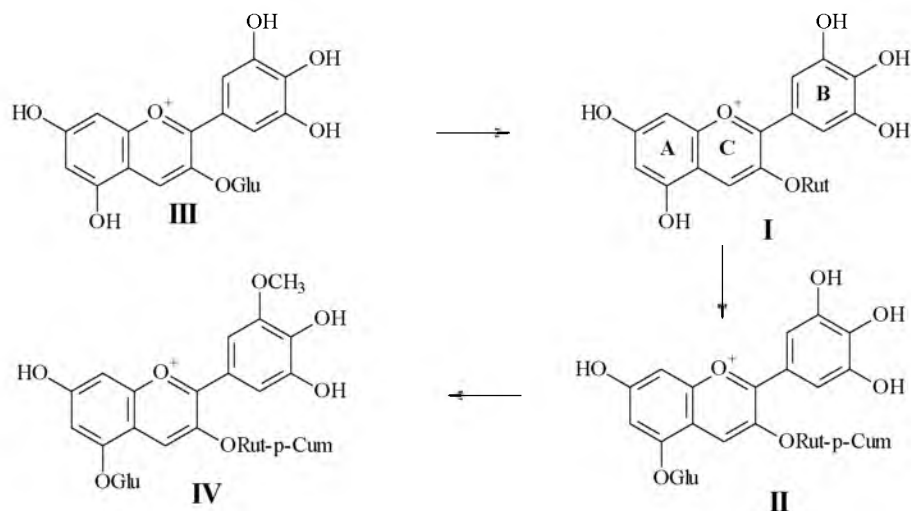


Рис. 1. Структура основных антоцианов кожуры плодов баклажанов

Усилиями селекционеров России постоянно обновляется набор сортов баклажанов для промышленного и любительского выращивания, но сведений об их антоциановом составе нами в литературе не обнаружено. Цель настоящей работы – изучение антоцианового состава плодов баклажана некоторых популярных среди садоводов сортов.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования стали 9 сортов баклажанов выращенных на приусадебном участке Белгородской области. Растения выращивали традиционным рассадным методом. Сбор плодов осуществляли в стадии технической спелости в конце июля начале августа 2011 года.

Суммарное содержание антоцианов в кожуре определяли упрощенным спектрофотометрическим методом. Навеску отделенной от мякоти кожуры баклажана помещали в химический стакан и приливали водный 0.1 М раствор соляной кислоты, тщательно разминали кожуру под слоем экстрагента и оставляли на 24 часа. Затем раствор отфильтровывали через бумажный фильтр в мерную колбу, доводили до метки 0.1 М раствором соляной кислоты, перемешивали и фотометрировали. Содержание антоцианов пересчитывали на цианидин-3-глюкозид с учетом коэффициента молярного погашения $\epsilon = 29600 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [4].

При определении видового состава антоцианов использовали метод жидкостной хроматографии на хроматографической системе Agilent Infinity 1200 с диодно-матричным и масс-спектрометрическим (в режиме ESI) детекторами. Хроматографическая колонка 4.6×250 мм Symmetry® C18; подвижная фаза 10 об.% муравьиной кислоты и 12 об.% ацетонитрила в воде (1 мл/мин.). Хроматограммы записывали при 510 нм. Перед хроматографированием экстракты очищали методом твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК C18.

Антиоксидантную активность (АОА) экстрактов оценивали на приборе Цвет Яуза 01-АА с амперометрическим детектором при напряжении 1.3 В по стандартной методике. АОА пересчитывали на аскорбиновую кислоту.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты анализов показали, что содержание антоцианов в кожуре различно и находится в диапазоне 40 ÷ 200 мг на 100 г кожуры, см. табл. Наименьший уровень накопления антоцианов найден для сорта «Матросик»; и это не удивительно, поскольку плод неоднородно окрашен, и на нем отсутствуют интенсивно окрашенные полосы.

Как следует из результатов определения антоцианов методом ВЭЖХ, см. табл., три из девяти исследованных образцов имели в качестве основного антоциана насунин, но сортов баклажанов с преобладанием дельфинидин-3-рутинозида оказалось вдвое больше. Для желающих вырастить плоды растения, богатые уникальным биологически активным соединением – насунином, – можно рекомендовать сорта «Сиреневый ранний», «Кашалот» и «Король рынка». В дополнение можно отметить, что в плодах этих сортов уровень накопления антоциа-



нов заметно выше, чем в остальных, исследованных в настоящей работе. Если учесть что липофильность насунина (судя по существенному росту удерживания в условиях обращенно-фазовой хроматографии) заметно выше, чем у соединений I и II, то это расширяет рамки справедливости тезиса о том, что в случае каротиноидов рост липофильности (т.е. ацилирование) ксантофиллов способствует увеличению уровня их накопления.

Таблица

Основные компоненты антоциановых комплексов кожуры некоторых сортов *Solanum melongena*

Сорт	α^* , мг/100 г, $\pm 2\%$	Доля антоцианов в сумме, моль** %				АОА*** кожуры мг/г
		I + III	<i>транс</i> -II	<i>цис</i> -II	Ост.	
Неяпонский тип						
Альбатрос	98.0	91.7	0	0	8.2	1.62
Жизель	93.5	95.1	0	0	4.8	2.31
Черный красавец	69.6	91.8	0	0	8.1	2.68
Алмаз	66.0	86.9	0	0	13.0	2.19
Блэк бьюти	37.4	81.4	0	0	18.5	2.08
Матросик	6.0	98.7	0	0	1.2	0.96
Японский тип						
Кашалот	212	0.96	8.7	87.9	2.3	3.16
Король рынка	193.1	3.31	10.3	84.4	1.8	2.47
Сиреневый ранний	98.8	5.1	14.4	76.8	3.5	1.01

α^* – содержание антоцианов в пересчете на цианидин-3-глюкозид, моль** % – по площадям пиков на хроматограмме; АОА*** – в пересчете на аскорбиновую кислоту.

Хроматографическая дифференциация типов баклажанов осуществляется легко по существенному различию в удерживании соединений I и II, рис.2. Идентификация этих соединений была выполнена по электронным спектрам ($\lambda_{\max} = 526$ и 530 нм, соответственно) и по данным масс-спектрологии ($m/Z = 611$ и 919 , соответственно). Для образцов, содержащих ацилированный антоциан, на хроматограмме обнаружен еще один пик масс-спектра неотличимый от соединения II. Этот изомер присутствует в меньших количествах, элюируется до *транс*-насунина и в соответствии с литературными данными [5] рассматривался нами как *цис*-изомер (по радикалу кумаровой кислоты). Отметим, что что *цис*-изомер II имеет несколько большее значение λ_{\max} (532 нм).

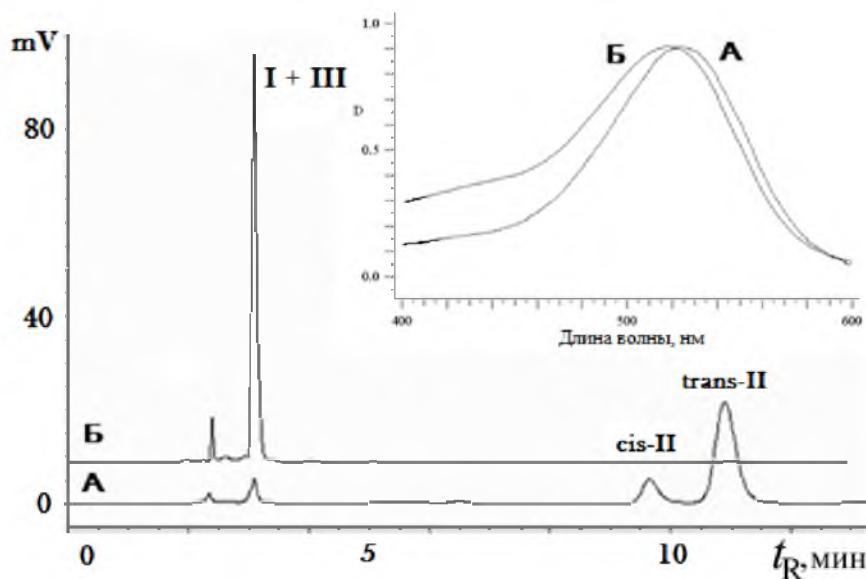


Рис. 2. Хроматограммы и спектры экстрактов кожуры баклажанов сорта: А – «Король рынка», Б – «Альбатрос». На рисунке компонент под цифрой «1» не идентифицирован

Однако хроматографическое оборудование относится к дорогостоящим и малодоступным приборам. Поэтому для контроля продукции (новых сортов) желательно использование более простых методов. К таким методам можно отнести спектрофотометрию, которая в данном случае может быть использована с большой эффективностью. Дело в том, что из возможных основных антоцианов соединение III имеет самый коротковолновый максимум; переход к соединению I сопровождается небольшим bathochromным сдвигом максимума абсорбции (немногим более 1 нм). Переход в ряду соединений I → II приводит к заметно большему смеще-

нию максимума в том же направлении (на 6 нм). Этого вполне достаточно для прямого сопоставления спектров экстрактов для дифференциации сортов с основными типами набора антоцианов, рис.2.

Результаты определения антиоксидантной активности экстрактов кожуры баклажанов, определенные амперометрическим методом [6], приведены в таблице. Наибольшие значения АОА найдены для экстрактов кожуры плодов «Черный красавец», «Кашалот», «Алмаз» и «Король Рынка».

Выводы

Таким образом, антоциановый состав плодов исследованных сортов баклажанов представлен двумя типами производных дельфинидина, т.е. в практике выращивания баклажанов в России имеются сорта, накапливающие насунин: «Сиреневый ранний», «Кашалот» и «Король рынка». При этом высокий уровень накопления антоцианов в них дополняется высокой антиоксидантной активностью экстрактов, что позволяет рекомендовать эти сорта для выращивания высококачественных функциональных продуктов.

Список литературы

1. Anthocyanins. Biosynthesis, Functions, and Applications / Ed. Kevin Gould, Kevin Davies and Chris Winefield. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 323 p.
2. Kimura Y., Araki Y., Takenaka A., Igarashi K. Protective effects of dietary nasunin on paraquat-induced oxidative stress in rats // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1999. – Vol. 63. – P. 799-804.
3. Azuma K., Ohyama A., Ippoushi K, Ichianagi T, Takeuchi A., Saito T., Fukuoka H. Structures and Antioxidant Activity of Anthocyanins in Many Accessions of Eggplant and Its Related Species // J. Agric. Food Chem. - 2008. – V.56. – P. 10154-10159.
4. Giusti M., Ronald E. // Current Protocols in Food Analytical Chemistry. 2001. F1. 2.1- F1.2.13.
5. Ichianagi T., Kashiwada Y., Shida Y., Ikeshiro Y., Kaneyuki T., Tetsuya Konishi. Nasunin from Eggplant Consists of Cis-Trans Isomers of Delphinidin 3-[4-(p-Coumaroyl)-l-rhamnosyl (1→6)glucopyranoside]-5-glucopyranoside // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53. – P. 9472–9477.
6. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т.52, № 2. – С. 130-135.

EGGPLANTS AS A SOURCE OF ANTHOCYANINS – WATER SOLUBLE NATURAL ANTIOXIDANTS

**A.N. Chulkov,
V.I. Deineka,
L.A. Deineka**

*Belgorod State National Research
University, Pobedy St., Belgorod,
308015, Russia*

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Skin anthocyanin complexes of 9 eggplant varieties grown in Belgorod have been determined by means of high-performance liquid chromatography. Varieties “Sirenevyy ranniy”, “Kashalot” and “Korol’ rynka” were found to belong to “Japanese” type with characteristic biosynthesis of highly biologically active anthocyanin – nasunin. The other varieties accumulate simpler delphinidine derivative – 3-rutinoside. The level of overall anthocyanin accumulation was found to be greater for the former three varieties though antioxidant activity of skin extract is determined not only by anthocyanins.

Keywords: anthocyanins, eggplant, chromatography, nasunin, antioxidant activity.