

КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ АНТОЦИАНОВОГО РЯДА ПЛОДОВ ГОЛУБИКИ

Деева А.М., к.б.н., ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», Минск, Республика Беларусь.

Шутова А.Г., к.б.н., ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», Минск, Республика Беларусь.

Решетников В.Н., д.б.н., академик, ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», Минск, Республика Беларусь

Отличительной особенностью плодов голубики является накопление значительного количества антоциановых пигментов. Для оценки качественного состава данных соединений применяли ВЭЖХ-метод, для точной идентификации антоцианов использовали метод масс-спектрометрии. По результатам анализа все изученные таксоны были условно объединены в 3 различные группы по соотношению площадей пиков галактозидов и глюкозидов соответствующих агликонов, отражающие различия в концентрации этих веществ.

Ключевые слова: *Vaccinium corymbosum* L., *Vaccinium uliginosum* L., антоциановые пигменты, ВЭЖХ, кластерный анализ

Многолетние исследования показали, что антоцианы проявляют широкий спектр биологической активности, включая антиоксидантное, противовоспалительное, противомикробное, антиканцерогенное действия [1-3], поэтому поиск новых доступных фитоисточников данных соединений является актуальной задачей.

Плоды голубики, как *Vaccinium corymbosum* L., так и *Vaccinium uliginosum* L., характеризуются содержанием широкого круга биологически активных веществ [4]. Отличительной особенностью данных плодов является накопление значительного количества антоциановых пигментов, качественный и количественный состав которых может отличаться между таксонами одного вида. Для оценки качественного состава данных соединений применяли ВЭЖХ-метод, с помощью которого определили компонентный состав и оценили количественно каждого из соединений антоцианового комплекса в плодах *Vaccinium uliginosum* L. и 10 таксонов *Vaccinium corymbosum* L. (Bluecrop, Blueray, Caroline Blue, Jersey, Patriot, Concord, Coville, Darrow, Duke, Nelson), для точной идентификации антоцианов использовали метод масс-спектрометрии [5]. По результатам эксперимента было получено, что для всех исследуемых таксонов 71 % концентрации антоцианов в плодах приходится на гликозиды мальвидина и дельфинидина. При анализе хроматографических профилей и масс-спектрометрических данных для антоцианов

различных сортов голубики высокорослой было выявлено, что все сорта условно можно разделить на две группы по соотношению площадей пиков галактозидов и глюкозидов соответствующих агликонов, отражающие различия в концентрации этих веществ. Практически одинаковое соотношение галактозидов и глюкозидов было характерно для сортов Bluecrop, Blueray, Caroline Blue, Jersey, Patriot. Пониженное содержание глюкозидов по сравнению с галактозидами наблюдалось для сортов Concord, Coville, Darrow, Duke, Nelson. Дикорастущая *V. uliginosum* отличалась от всех проанализированных сортов повышенным содержанием глюкозидов для каждого агликона [5]. Также для выявления отдельных групп сортов голубики высокой, полувисокой и топяной по содержанию антоцианидин-гликозидов была построена дендрограмма на основе расчета относительного содержания антоцианидин-галактозидов к антоцианидин-глюкозидам, исключая дельфинидин-гликозид по причине отсутствия дельфинидин-глюкозида у сортов Concord и Duke (рисунок 1).

В состав кластера I, который делится на несколько узких подкластеров, входят сорта Bluecrop, Blueray, Caroline Blue, Jersey, Patriot и *V. uliginosum*. В пределах данного кластера на первом шаге группируются сорта Blueray и Jersey, образуя кластер с минимальным расстоянием между объектами, примерно равным 1,5.

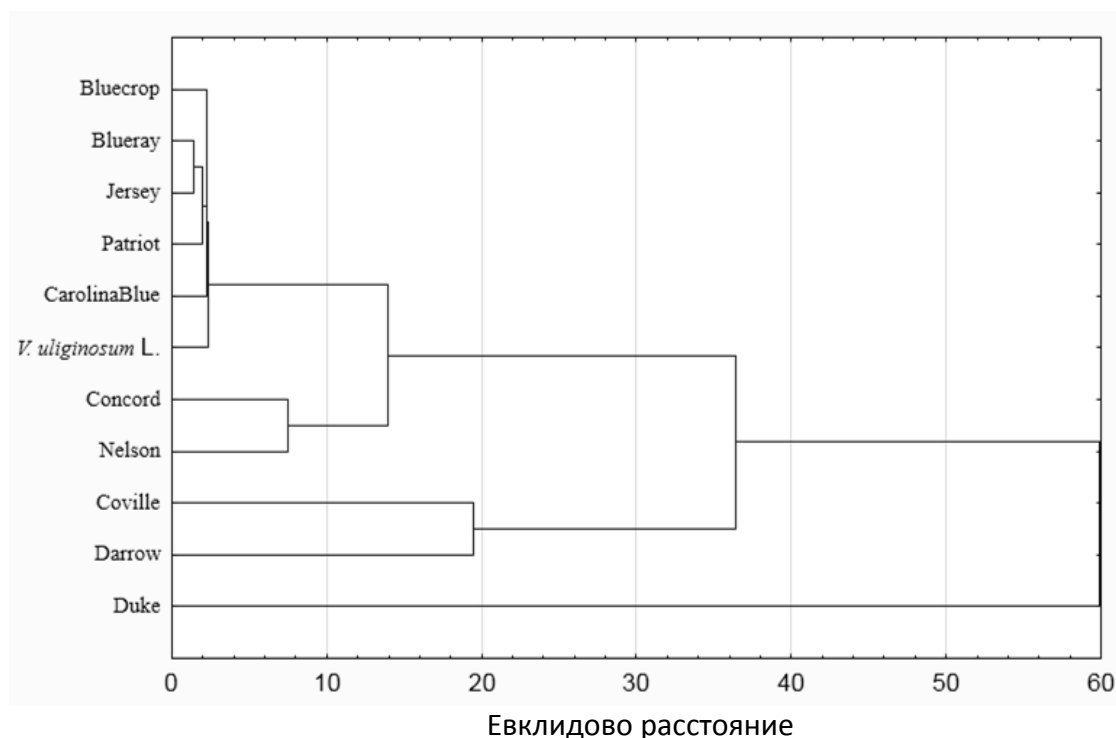


Рисунок 1 – Дендрограмма распределения сортов голубики по относительному содержанию антоцианидин-галактозид к антоцианидин-глюкозиду (исключая дельфинидин-гликозиды)

Затем на более высоком уровне (2,0) объекты Blueray и Jersey группируются с Patriot. При продвижении по шкале до значения примерно равного 2,5 данные кластеры объединяются с таксонами Caroline Blue, Bluecrop и *V. uliginosum*.

В пределах II кластера на первом шаге группируются сорта Concord и Nelson, образуя кластер с расстоянием между объектами, примерно равным 7,4. Дистанция между кластерами Bluecrop, Blueray, Caroline Blue, Jersey, Patriot и *V. uliginosum*, равная 14, позволяет сгруппировать их на том же уровне, что и Concord, Nelson; затем данные кластеры на расстоянии равном 19,6 группируются с таксонами Coville и Darrow. Затем данные подкластеры при более высоком значении расстояния (60,0) группируются с таксоном Duke.

По результатам анализа дендрограммы мы можем видеть, что в кластер №1 вошли таксоны 1 группы, характеризующиеся незначительными различиями в соотношении галактозидов и глюкозидов, и эндемичный вид *V. uliginosum*, отличающийся превышением содержания глюкозидов над галактозидами более, чем в 2 раза. Сорта 2 группы вошли во второй кластер, характеризующийся более низким содержанием глюкозидов в сравнении с галактозидами.

Для выявления различий в накоплении мальвидин-гликозидов (мальвидин-глюкозид, мальвидин-галактозид, мальвидин-арабинозид) у сортов голубики высокой и голубики топяной была построена дендрограмма, в которой выделяются три кластера (рисунок 2). Среднее содержание мальвидин-гликозидов колеблется в пределах от 5,5 до 33,5% от общего содержания антоцианов.

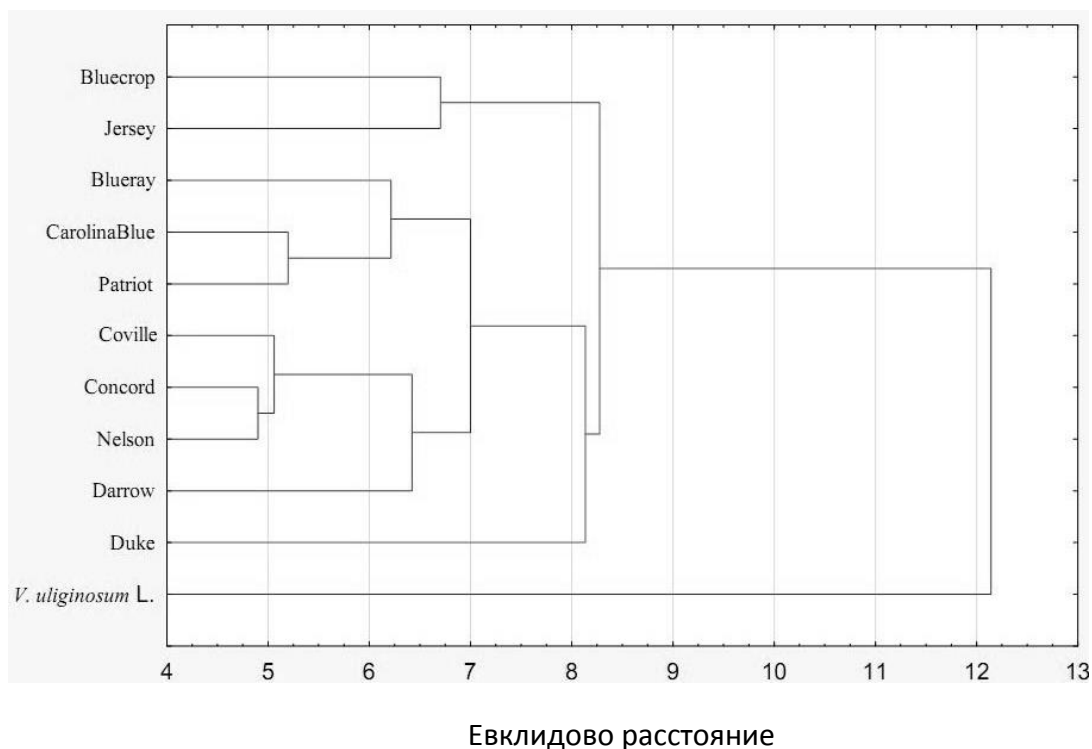


Рисунок 2 – Дендрограмма распределения сортов голубики по содержанию мальвидина в плодах

В состав кластера I, который делится на несколько мелких подкластеров, входят сорта Blueray, Caroline Blue, Patriot, Coville, Concord, Nelson и Darrow.

На начальном этапе в пределах кластера с расстоянием 4,93 группируются Concord и Nelson, при увеличении расстояния до 5,06 к подкластеру Concord, Nelson присоединяется подкластер, включающий таксон Coville. На расстоянии 6,4 выделяются еще 2 подкластера: первый включает в себя более мелкие и содержит сорта Concord, Nelson и Coville; второй – Darrow. Сорта Patriot и Caroline Blue образуют кластер на расстоянии между объектами, примерно равном 5,2, при увеличении расстояния до 6,25 данные сорта группируются с сортом Blueray.

Для нахождения различий в накоплении цианидин-гликозидов (цианидин-глюкозид, цианидин-галактозид, цианидин-арабинозид) у сортов голубики высокой и голубики топяной была построена дендрограмма (рисунок 3). Среднее содержание цианидин-гликозидов колеблется в пределах от 0,11 до 4,56% от общего содержания антоцианов.

В состав первого кластера, который делится на несколько мелких подкластеров, входят сорта Bluecrop, Concord, Jersey, Darrow, Coville, Nelson.

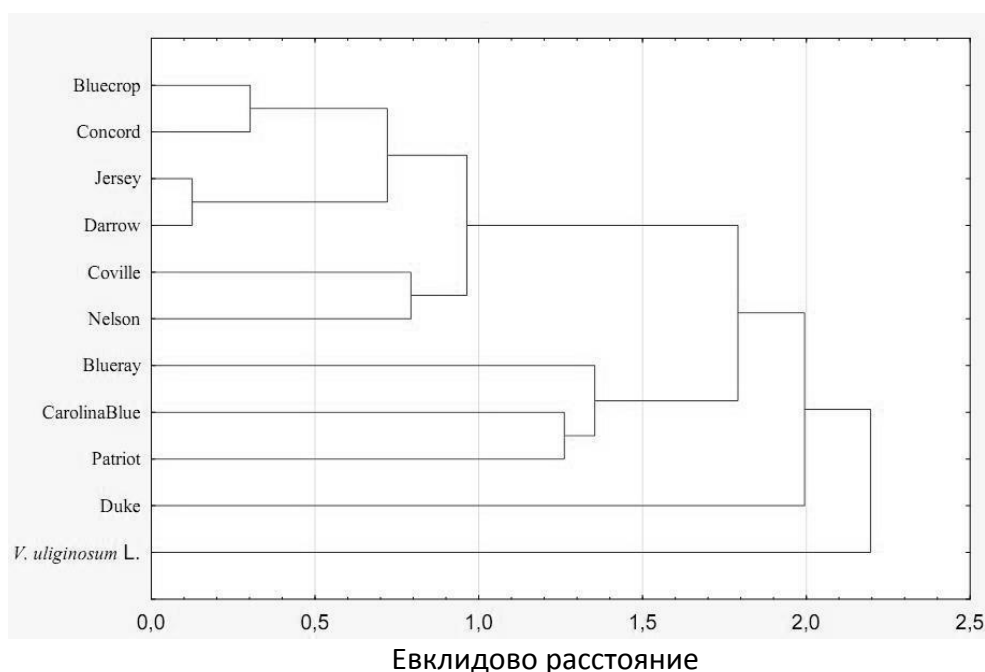


Рисунок 3 – Дендрограмма распределения сортов голубики по содержанию цианидина в плодах

На самом низком уровне (0,15) группируются сорта Jersey и Darrow в пределах кластера с расстоянием 0,3 группируются Concord и Bluecrop, при увеличении расстояния до 0,7 данные подкластеры объединяются в один. На следующем этапе при расстоянии

равном 0,97 к подкластеру Coville и Nelson присоединяется подкластер, включающий в себя таксоны Jersey, Darrow, Concord и Nelson.

Сорта Patriot и Caroline Blue образуют кластер с расстоянием между объектами, примерно равным 1,25, при увеличении расстояния до 1,35 данные сорта группируются с таксоном Blueray.

Дистанция между кластерами Patriot, Caroline Blue и Blueray, равная 1,69, позволяет сгруппировать их на том же уровне, что и Bluecrop, Concord, Jersey, Darrow, Coville, Nelson, после чего данные кластеры при движении по шкале у до значения 2,0 группируются с таксоном Duke.

На самом высоком уровне иерархии таксонов группируются кластеры (Bluecrop, Concord, Jersey, Darrow, Coville, Nelson), (Blueray, Caroline Blue, Patriot), (Duke) и (*V. uliginosum*) при расстоянии 2,2.

Из дендрограммы распределения таксонов по накоплению цианидина (рисунок 3), также очевидны существенные различия в накоплении этого соединения для *V. uliginosum* в сравнении с остальными изученными таксонами.

Таким образом, кластерный анализ (рисунки 1–3) подтвердил разделение случайных таксонов рода *Vaccinium* на три группы по составу антоцианов, сделанные нами ранее на основании анализа хроматограмм [5].

Коллектив авторов выражает благодарность к.б.н. П.С. Шабуне (Институт биоорганической химии НАН Беларуси) за помощь в исследованиях

Список литературы

1. Procyanidin, anthocyanin and chlorogenic acid contents of high bush and low bush blueberries / A. Rodriguez-Mateos [et al.] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2012. – Vol. 60, № 23. – P. 5772–5778.
2. Comparative study of anthocyanin composition, antimicrobial and antioxidant activity in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) fruits / D. Burdulis [et al.] // Acta Poloniae Pharmaceutica. – 2009. – Vol. 66, № 4. – P. 399-408.
3. Chemistry, Pharmacology and Health Benefits of Anthocyanins / Antonella Smeriglio [et al.] // Phytotherapy Research. - 2016. - Vol. 30, № 8. – P. 1265-1286.
4. Деева, А.М. Физиологически активные соединения плодов рода *Vaccinium* как перспективное сырье для биотехнологических производств / А.М. Деева, А.Г. Шутова // Овощеводство будущего: новые знания и идеи. Материалы Международной научно-практической конференции молодых учёных «Овощеводство будущего: новые знания и идеи», посвящённой 125-летию со дня рождения Н.И. Вавилова. / ГНУ Всероссийский НИИ овощеводства Российской академии сельскохозяйственных наук. – М., 2012. – 378 с.

5. Шабуня, П.С. Состав антоцианового комплекса *Vaccinium corymbosum* L. и *Vaccinium uliginosum* L. / П.С. Шабуня, А.М. Деева, С.А. Фатыхова, А.Г. Шутова, Е.В. Спиридович, В.Н. Решетников // Труды Белорусского государственного университета. Сер. «Биохимия». – 2011. – Т.6, ч.1. – С. 128–135.

CLUSTER ANALYSIS OF BLUEBERRY ANTHOCYANINS

Deeva A.M. PhD, Minsk.

Shutova A.G. PhD, Minsk.

Reshetnikov V.N. Doctor of science, academician, Minsk

A distinctive feature of the fruit of blueberry is the accumulation of a significant amount of anthocyanins. To assess the qualitative composition of these compounds, an HPLC method was used, and the method of mass spectrometry was used to accurately identify anthocyanins. According to the results of the analysis, all studied varieties were conditionally combined into 3 different groups according to the ratio of the peak areas of galactosides and glucosides of the corresponding aglycones, reflecting differences in the concentrations of these substances.

Key words: *Vaccinium corymbosum* L., *Vaccinium uliginosum* L., anthocyanins, HPLC, cluster analysis