

Национальная академия наук Беларуси
Центральный ботанический сад

Опыт и перспективы возделывания ягодных растений семейства Брусничные на территории Беларуси и сопредельных стран

Материалы Международного научно-практического семинара
г. Минск, 18–19 июля 2017 г.

Минск
«Медисонт»
2017

УДК 634.738-15(082)
ББК 42.358-4я43
О-62

Редакционная коллегия:

В. В. Титок, д-р биол. наук, чл.-корр. НАН Беларуси;
Л. В. Гончарова, канд. биол. наук; *Н. Б. Павловский*, канд. биол. наук.

Рецензенты:

В. Н. Решетников, д-р биол. наук, академик НАН Беларуси;
Н. Б. Павловский, канд. биол. наук.

Иллюстрации предоставлены авторами публикаций

Опыт и перспективы возделывания ягодных растений семейства
О-62 Брусничные на территории Беларуси и сопредельных стран : материалы
Международного научно-практического семинара (г. Минск, 18-19
июля 2017 г.) / Национальная академия наук Беларуси; Центральный
ботанический сад ; редкол.: В. В. Титок [и др.]. — Минск : Медисонт,
2017. — 124 с.

ISBN 978-9857-136-61-2.

В сборнике представлены результаты исследований ученых Беларуси и
Росси. В них отражена экологическая проблематика и перспективы разви-
тия нетрадиционного ягодоводства, систематики, интродукции, биохимии,
биотехнологии, переработки и хранения плодов ягодных растений семейства
Vacciniaceae.

УДК 634.738-15(082)

ББК 42.358-4я43

ISBN 978-9857-136-61-2

© Центральный ботанический сад
Национальной академии наук Беларуси, 2017
© Оформление. ООО «Медисонт», 2017

Изучение состава сока и масла ягод голубики методом ЯМР

Скаковский Е. Д.¹, Тычинская Л. Ю.¹, Решетников В. Н.²,
Деева А. М.², Шутова А. Г.²

¹ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: sed@ifoch.bas-net.by

² Центральный ботанический сад НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: A.Shutova@cbg.org.by

Голубика (*Vaccinium corymbosum* L. и *Vaccinium uliginosum* L.) — ценное пищевое и лекарственное растение [1], продемонстрировавшее высокий адаптационный потенциал при интродукции в условиях Беларуси, что послужило предпосылкой для введения его в промышленную культуру. Растение обладает противогипотензивным, гипотензивным, кардиотоническим, желчегонным, мочегонным, противосклеротическим и противовоспалительным действием [2].

В ягодах голубики содержатся витамины, аминокислоты, фенольные соединения, микроэлементы, углеводы и органические кислоты, количество которых определяют различными физико-химическими методами. В состав семян входят масла с большим содержанием ненасыщенных жирных кислот. Методом ВЭЖХ установлено, что среди свободных сахаров доминирует фруктоза, в меньших количествах присутствует глюкоза, а еще меньше — сахароза [3; 4].

Из органических кислот в состав ягод входят лимонная, яблочная и щавелевая, при этом по количеству преобладает лимонная кислота [5]. Семена голубики богаты маслом (28,6–32,2%) [5]. Применение газовой хроматографии позволило идентифицировать жирнокислотный состав триацилглицеридов. В их составе пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, арахидо-

новая, γ -линоленовая, эйкозеновая и α -линоленовые кислоты [6] с максимальным содержанием линолевой кислоты.

Состав органических соединений сока и масла семян голубики был установлен главным образом методами хроматографии. Однако было также показано, что метод ЯМР высокого разрешения может успешно использоваться для оценки состава масел [6] и соков [7], поскольку обладает высокой чувствительностью, экспрессностью и информативностью.

Цель настоящей работы — сравнительный анализ состава сока и масла семян ягод лесной и интродуцированных сортов голубики методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Ягоды лесной голубики были собраны в окрестностях городов Молодечно, Старые Дороги, Узда, Нарочь и Шарковщина. Интродуцированные сорта были выращены на экспериментальном участке отдела биохимии и биотехнологии растений ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси». Для исследований выбраны следующие сорта: *Duke*, *Patriot*, *Bluecrop*,

Таблица 1. Содержание сахаров и кислот в соке голубики различных таксонов (моль %)

№	Таксон	Глюкоза	Фруктоза	Хинная кислота	Лимонная кислота	Яблочная кислота
1	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Молодечно)	36,3	41,3	8,2	7,1	4,1
2	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Шарковщина)	37,6	40,8	8,8	6,4	4,3
3	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Узда)	32,8	46,1	7,6	6,8	3,7
<i>V. corymbosum</i> L.						
4	Bluecrop	43,6	49,7	0,8	2,7	0,3
5	Bluerose	40,5	47,6	1,0	6,7	0,2
6	Carolina Blue	43,0	45,5	1,0	6,3	0,2
7	Darrow	43,9	44,8	1,4	6,8	0,1
8	Nelson	43,5	47,9	0,9	4,6	0,1
9	Northblue	40,6	49,6	1,7	4,0	0,2

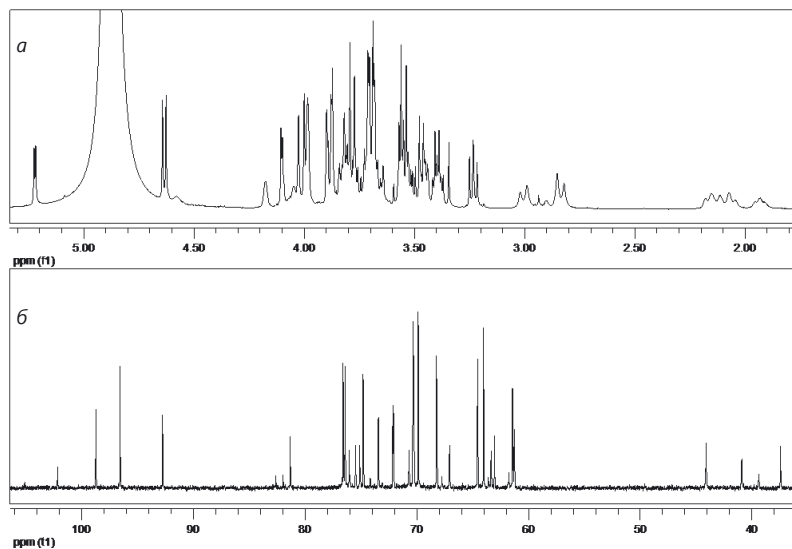


Рис. 1. Спектры ЯМР раствора в D₂O сока *V. uliginosum* L. (г. Узда): а — ¹H; б — ¹³C

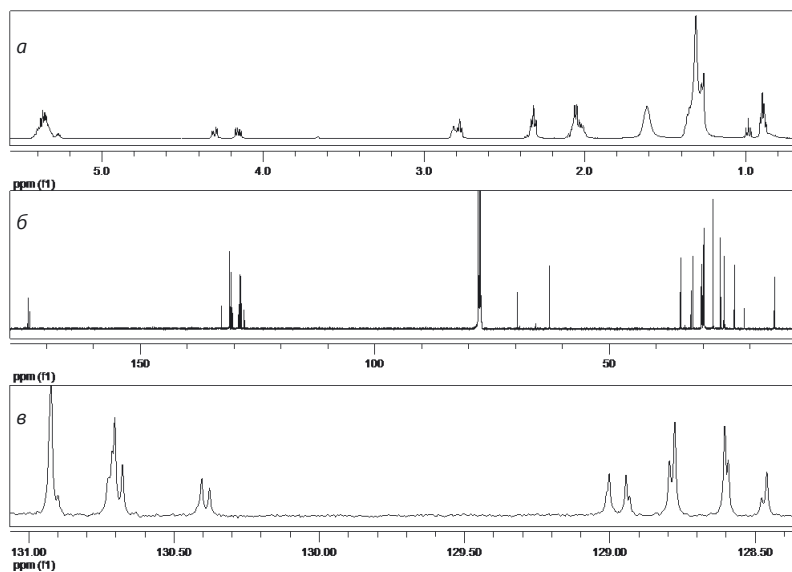


Рис. 2. Спектры ЯМР растворов в CDCl₃ масла семян голубики *Northblue*: а — ¹H; б — ¹³C; в — ¹³C (область двойных связей)

Blueray, Bluerose, Carolina Blue, Darrow, Elizabeth, Hardyblue, Herbert, Jersey, Nelson, Northblue и *Northcountry*. Ягоды собирали в разные годы (2009–2012 гг).

Сок был выделен прямым отжимом ягод, для записи спектров к 0,1 мл сока добавляли 0,4 мл дейтерированной воды (D_2O). Очищенные от мякоти семена после высушивания растирали в агатовой ступке, а затем экстрагировали масло дейтерированным хлороформом ($CDCl_3$).

Спектры ЯМР растворов зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 500 МГц для ядер 1H и 126 МГц — для ^{13}C и температуре 293 К. В качестве внутреннего стандарта для соков использовали добавленный в раствор трет-бутиловый спирт, химический сдвиг (δ) протонов метильных групп которого составляет 1,24 м. д., соответствующих ядер ^{13}C — 30,29 м. д. Для растворов масла внутренним стандартом являлся остаточный сигнал $CHCl_3$ — 7,27 м. д., а для ядер ^{13}C — сигнал растворителя (77,7 м. д.). Для идентификации соединений в полученных спектрах в аналогичных условиях были записаны спектры индивидуальных сахаров, органических, в том числе и жирных, кислот.

На рисунке 1 приведены спектры ЯМР D_2O -раствора сока топьяной голубики.

В спектре присутствуют сигналы глюкозы в двух изомерных формах — β -глюкопиранозы и α -глюкопиранозы, и фруктозы в пяти изомерных формах — β -фруктопиранозы, β -фруктофуранозы, α -фруктофуранозы, α -фруктопиранозы и кетофруктозы. Кроме того, идентифицированы сигналы яблочной, хинной и лимонной кислот. Химические сдвиги перечисленных соединений приведены в работах [7; 8]. В таблице 1 представлено содержание сахаров и кислот в соке голубики различных сортов.

Полученные данные свидетельствуют, что соки разных сортов имеют одинаковый качественный состав, но отличаются содержанием компонентов. Так, лесная голубика содержит меньше сахаров, но больше органических кислот, особенно хинной и яблочной. Из изученных интродуцированных сортов наиболее сладкий сок у *Bluescrop*, в нем же меньше кислот. На рисунке 2 показаны спектры ЯМР раствора в $CDCl_3$ масла семян голубики *Northblue*.

Спектры растворов других масел качественно подобны, различаясь интенсивностью линий. Отнесение сигналов подробно дано в [6].

В таблице 2 приведено содержание ненасыщенных жирных кислот в масле семян голубики различных сортов. Видно, что содержание ненасыщенных кислот отличается незначительно, немного меньше α -линоленовой кислоты в топяной голубике. Методом ЯМР затруднительно определить содержание насыщенных кислот в масле, но согласно [6] их количество, установленное методом ГЖХ, составляет менее 3%.

Из рисунка 2, в видно, что распределение кислот в триацилглицеридах не является стехиометрическим (1:2). Это можно утверждать на основании соотношения интегральных интенсивностей дублетов, принадлежащих одним и тем же С-атомам. Данное отношение приведено в таблице 2. Анализ полученной информации показывает, что α -линоленовая кислота предпочтительно занимает крайние положения в триацилглицеридах, а линолевая и олеиновая — центральное. Причем это наиболее характерно для масел топяной голубики.

Итак, сравнительный анализ образцов топяной голубики и интродуцированных таксонов показал, что сок последних содержит больше глюкозы и фруктозы и значительно меньше хинной и яблочной кислот, отличаясь незначительно по содержанию лимонной кислоты. Масло семян голубики состоит преимущественно из триацилглицеридов ненасыщенных жирных кислот, при этом α -линоленовая кислота предпочитает крайние положения в молекуле, а линолевая и олеиновая — центральное.

Таблица 2. Содержание (моль %) ненасыщенных жирных кислот (ЖК) и характер их присоединения в масле семян голубики разных таксонов

№	Таксон	Содержание ЖК			Отношение содержания ЖК в центр. положении к боковым		
		олеиновая	линолевая	α -линоленовая	олеиновая	линолевая	α -линоленовая
1	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Молодечно)	27,5	45,2	24,3	0,83	0,52	0,32
2	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Ст. Дороги)	25,1	45,9	26,7	0,72	0,59	0,34
3	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Узда)	27,2	45,4	24,4	0,86	0,59	0,34
4	<i>V. uliginosum</i> L. (г. Шарковщина)	22,4	50,7	23,9	0,94	0,52	0,38
5	<i>V. uliginosum</i> L. (к. п. Нарочь)	23,7	47,2	26,1	0,71	0,53	0,30
<i>V. corymbosum</i> L.							
6	Bluecrop	21,1	42,9	33,0	0,68	0,59	0,41
7	Blueray	20,1	45,4	31,5	0,62	0,63	0,44
8	Bluerose	17,5	51,7	27,9	0,65	0,55	0,44
9	Carolina Blue	27,3	40,2	29,5	0,65	0,59	0,41
10	Darrow	22,6	50,1	24,3	0,72	0,63	0,42
11	Duke	22,6	43,0	31,4	0,70	0,60	0,46
12	Elizabeth	20,4	48,6	27,9	0,74	0,68	0,45
13	Hardyblue	22,0	43,3	31,6	0,68	0,62	0,43
14	Herbert	22,0	45,8	29,2	0,71	0,66	0,46
15	Jersey	22,2	41,5	33,3	0,67	0,62	0,45
16	Nelson	23,8	40,9	32,3	0,74	0,54	0,44
17	Northblue	26,5	52,3	18,3	0,75	0,55	0,39
18	Northcountry	23,6	47,5	25,9	0,76	0,59	0,40
19	Patriot	23,1	41,7	32,1	0,76	0,57	0,41

Список литературы

1. In vitro and in vivo antioxidant properties of *Vaccinium myrtillus* / S. Martín-Aragón [et al.] // *Pharmaceutical Biology*. — 1999. — Vol. 37, № 2. — P. 109–113.
2. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes* / R. A. Moyer [et al.] // *Journal of agricultural and food chemistry*. — 2002. — Vol. 50, № 3. — P. 519–525.
3. Таланов, А. А. Углеводы листьев и плодов голубики / А. А. Таланов, Н. С. Фурса // *Фармация*. — 2009. — № 3. — С. 27–28.
4. Таланов, А. А. Анализ свободных и связанных углеводов в подземных и надземных органах голубики / А. А. Таланов, Н. С. Фурса // *Рос. медико-биолог. вестник имени акад. И. П. Павлова*. — 2010. — Вып. 2. — С. 130–134.
5. Химический состав ягод голубики // Тема: Использование дикорастущих растений [Электронный ресурс]. — 2017. — Режим доступа: <http://www.activestudy.info/ximicheskij-sostav-yagod-golubiki/> — Дата доступа: 22.03.2017.
6. Анализ масла семян ягод растений семейства вересковых / К. П. Колногоров, Е. Д. Скаковский [и др.] // *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. Уфа*. — 2010. — Вып. 17, ч. 2. — С. 140–143.
7. Предварительная оценка состава сока яблок с использованием метода ядерного магнитного резонанса / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская [и др.] // *Плодоводство: науч. тр. РУП «Ин-т плодоводства»; редкол.: В. А. Самусь (гл. ред.) [и др.]*. — Самохваловичи, 2013. — Т. 25. — С. 469–480.
8. ^{13}C and ^1H NMR investigations of quinic acid derivatives: Complete spectral assignment and elucidation of preferred conformations / A. Flores-Parra, D. M. Gutierrez-Avella [et al.] // *Magn. Res. Chem.* — 1989. — Vol. 27, № 6. — P. 544–555.