

Главный редактор Ал. А. Федоров

Зам. главного редактора *П. Б. Виппер*

Секретари: *И. Ф. Сацыперова, Л. П. Маркова*

Члены редакционной коллегии:

*М. Г. Богатова, В. Н. Былов, Б. Р. Васильев, И. В. Грушвицкий,
И. А. Губанов, П. К. Закиров, Н. М. Исмаилов, И. С. Кожина,
Н. Ф. Комиссаренко, Л. И. Мальшев, М. Г. Пименов, Л. П. Синьковский,
П. Д. Соколов, С. С. Харкевич, А. И. Шретер*

Журнал основан в 1965 г.

(Выходит 4 раза в год)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПЛОДОВ *Oxycoccus palustris* PERS.

И. И. Чекалинская, М. А. Кудинов, Е. К. Шарковский, Т. В. Довнар

Наиболее перспективными видами рода *Oxycoccus* Hill. сем. *Ericaceae* для практического использования являются клюква крупноплодная *O. macrocarpus* (Ait.) Pers. и к. болотная *O. palustris* Pers. (Беляев 1938). Первый вид произрастает в Северной Америке и уже более 160 лет возделывается на плантациях США и Канады (Шумейкер, 1958), второй — распространен на сфагновых болотах лесотундры и лесной зоны СССР (Соколов, Шипчинский, 1960) и служит объектом промышленных заготовок ягод в нашей стране (Некрасова, 1952). Плоды к. болотной отличаются довольно сложным химическим составом. Это органические кислоты, полифенолы (антоцианы, лейкоантоцианы, катехины), тритерпеноиды, пектины, аскорбиновая кислота, микроэлементы (Муравьев, Шатило, 1973). Благодаря высокому содержанию биологически активных соединений, прежде всего флавоноидов, клюква и продукты ее переработки являются ценными лечебными средствами капилляроукрепляющего, противовоспалительного, противолучевого и ранозаживляющего действия (Шапиро, 1977). Имеющиеся в СССР ресурсы дикорастущей клюквы не в состоянии удовлетворить растущие потребности в ней населения и перерабатывающей промышленности. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования по введению клюквы в культуру и организации выращивания ее на промышленной основе. Работы в этом направлении в Белоруссии ведутся Центральным ботаническим садом АН БССР (ЦБС АН БССР) с 1969 г. (Кудинов, Шарковский, 1973, 1977).

Что касается изучения химического состава плодов культивируемой клюквы, то такие исследования в СССР вообще не проводились. Впервые изучение этого вопроса было начато в ЦБС АН БССР в 1975 г. (Шарковский, Чекалинская, 1977; Шарковский, Вересковский, 1980).

В настоящей работе приведены результаты биохимического анализа пяти сортов к. крупноплодной: Ранний черный (Early Black), Уилкоккс (Wilcox), Ховес (Howes), Бекуит (Beswith) и Франклин (Franklin), интродуцированных в ЦБС АН БССР, а также плоды к. болотной из разных мест произрастания.

Определение сухого вещества, титруемой кислотности, пектина, сорбита и аскорбиновой кислоты мы проводили по общепринятым методикам (Ермаков и др., 1972; Иванов, 1946). Количественное содержание β -каротина определяли методом хроматографии на бумаге (Сапожников и др., 1955), углеводы — методом количественной бумажной хроматографии (Методика. . ., 1962). Флавонолы экстрагировали 70%-ным этанолом, экстракт упаривали под вакуумом и подвергали одномерной нисходящей хроматографии. Для установления расположения флавонолов на хроматограмме одну полосу проявляли $AlCl_3$. Оптическую плотность элюатов измеряли на спектрофотометре VSU=2P (Чекалинская, Довнар, 1974; Кузнецова, Чекалинская, 1976). Расчет содержания суммы флавонолов производили с учетом экстинкционных коэффициентов, приведенных в работе Л. Сарапуу и Х. Мийдла (1971).

Сумму антоциановых пигментов определяли после кислотного гидролиза в пересчете на цианидин. Градуировочная кривая была построена по кристаллическому цианидину, полученному из плодов аронии черноплодной *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot и очищенному по методике Ю. Г. Скориковой и Э. А. Шафтан (1968). Для количественного определения хлорогеновых кислот применяли метод нисходящей хроматографии на бумаге, предложенный В. В. Мжаванадзе и соавторами (1971), со следующими изменениями: была использована бумага Filtrak № 3, в качестве растворителя — 15%-ная уксусная кислота. В этих условиях хлорогеновые кислоты имели R_f 0.70—0.75 (определено сравнением с известным препаратом и с использованием качественных реакций). Оптическую плотность элюатов измеряли при 325 нм (спектрофотометр VSU=2P).

Количественное содержание суммы катехинов определяли фотометрическим методом с использованием ванилинового реактива (Запрометов, 1964); расчет вели по градуировочному графику, составленному по (+)-катехину. Для количественного определения тритерпеноидов в плодах клюквы применяли спектрофотометрический метод (Симонян и др., 1972) с использованием градуировочного графика, построенного по урсоловой кислоте. Петролейноэфирный и хлороформный экстракты из ягод клюквы дают положительные реакции Либерман-Бурхарда и Сальковского. Качественный анализ на содержание тритерпеновых кислот изучали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле (пластинки «Silufol», ЧССР). В качестве проявителя использовали 5%-ный раствор треххлористой сурьмы в хлороформе.

Установили, что в плодах к. болотной и к. крупноплодной содержатся урсоловая и олеаноловая кислоты (идентифицированы путем сравнения с известными образцами, по величине R_f и окраске пятен после проявления хроматограмм).

Содержание калия и фосфора в плодах определяли по общепринятым методикам в пересчете на K_2O и P_2O_5 (Петербургский, 1968), а микроэлементы — по методике, приведенной в работе Г. Я. Ринькис (1972).

Результаты анализов плодов клюквы на содержание биологически активных веществ, а также углеводов, пектина и сорбита представлены в табл. 1 и 2. Эти данные свидетельствуют о том, что кислотность плодов к. болотной как в условиях культуры, так и из мест естественного произрастания была заметно выше таковой к. крупноплодной. Количество аскорбиновой кислоты в плодах к. крупноплодной колеблется в пределах от 31.5 до 37.8 мг/100 г свежих плодов, а к. болотной из естественных мест произрастания — от 41.5 до 48.3 мг/100 г. Содержание каротина в плодах двух видов клюквы сравнительно невелико — 0.22—0.67 мг/100 г свежих плодов. Выяснено, что плоды двух видов клюквы характеризуются высоким содержанием антоциановых пигментов — 593—1107 мг/100 г. Особенно много антоцианов отмечено в плодах к. крупноплодной сорт Ранний черный. Для этого сорта характерно и более высокое содержание флавонолов и хлорогеновых кислот. Как видно из данных табл. 1, в плодах сортов к. крупноплодной наблюдается большая вариабельность в содержании катехинов — 329—589 мг/100 г свежих ягод. Плоды к. болотной несколько уступали по количеству катехинов таковым сортов к. крупноплодной. Суммарное содержание флавонолов в плодах к. крупноплодной и к. болотной из разных мест произрастания было близким и составило 210—398 мг/100 г свежих плодов. В значительных количествах в плодах обоих видов клюквы накапливаются такие важные для организма человека соединения, как тритерпеноиды. Суммарное содержание тритерпеновых кислот (в пересчете на урсоловую кислоту) в них достигает 2.3—3.9% от массы сухих плодов. Количество нейтральных тритерпеноидов несколько ниже и колеблется от 1.0 до 1.5%. Сахара плодов двух видов клюквы представлены фруктозой (9.1—13.7%), глюкозой (5.8—13.0%) и сахарозой (2.1—5.1% от массы сухих плодов). Плоды к. крупноплодной характеризуются сравнительно высоким содержанием пектиновых веществ и сорбита, количество которых превосходит их содержание в плодах многих других плодово-ягодных растений. Плоды к. болотной накапливают больше органических кислот и витамина С, чем таковые к. крупноплодной, но уступают последним по содержанию каротина, пектиновых веществ и сахаров.

Минеральные вещества, и особенно микроэлементы, рассматриваются как составная часть действующих веществ лекарственных растений. Из полученных нами результатов следует, что плоды к. болотной и к. крупноплодной незначительно различаются по содержанию основных макро- и микроэлементов. Они характеризуются высоким содержанием калия (0.90—1.92% от массы сухих плодов) и таких микроэлементов, как цинк (11.0—19.8 мг/кг сухих плодов), железо (52.1—72.7 мг/кг) и кобальт (0.17—0.52 мг/кг). Количество молибдена в плодах к. болотной в зависимости от условий произрастания изменялось от 0.09 до 0.24 мг/кг, в плодах к. крупноплодной от 0.15 до 0.61 мг/кг. Клюква относится к манганофилам и способна накапливать значительные количества марганца. Полученные результаты позволили установить разли-

ТАБЛИЦА 1

Содержание биологически активных веществ в плодах *Oxycoccus macrocarpus* (Ait.) Pers. и *O. palustris* Pers.

Вид, сорт клюквы	Место сбора плодов	Сухое вещество, %	Кислотность (в пересчете на лимонную кислоту), %	Аскорбиновая кислота *	Каротин *	Сумма антоциановых пигментов *	Катехины *	Флавонолы *	Хлорогеновые кислоты *	Нейтральные триглицериды **	Триглицериды новые кислоты **
<i>O. macrocarpus</i> :											
Ранний черный	ЦБС АН БССР	14.4	2.1	37.8	0.57	1107	405	398	165	1.1	2.6
Уилкоккс	То же	14.2	1.8	37.1	0.51	635	519	262	127	1.5	3.1
Ховес	»	15.6	2.2	36.4	0.53	690	466	308	102	1.2	3.9
Бекуит	»	15.7	1.8	33.4	0.67	765	589	210	75	1.4	3.2
Франклин	»	14.6	1.7	31.5	0.66	810	435	338	133	1.2	3.2
<i>O. palustris</i>											
	Минский р-н	12.7	2.9	46.5	0.30	608	378	252	107	1.5	3.7
	Глубокский р-н	11.9	3.2	48.3	0.22	593	329	305	115	1.2	3.1
	Ганцевичский р-н	12.7	3.1	47.8	0.27	610	371	275	129	1.0	2.3
	ЦБС АН БССР	13.5	2.7	41.5	0.32	625	358	331	98	1.0	2.7

* В мг/100 г свежих плодов.

** В % от массы сухих плодов.

ТАБЛИЦА 2

Количественное содержание углеводов и сорбита в плодах *Oxycoccus macrocarpus* (Ait.) Pers. и *O. palustris* Pers.

Вид, сорт	Место сбора плодов	Глюкоза *	Сахароза *	Фруктоза *	Сорбит *	Пектин **	Протопектин **	Сумма пектина и протопектина **
<i>O. macrocarpus</i> :								
Ранний черный	ЦБС АН БССР	10.7	2.6	13.7	2.3	0.80	0.59	1.39
Уилкоккс	То же	12.2	2.1	9.7	3.4	0.70	0.63	1.33
Ховес	»	5.8	5.1	12.2	3.5	0.82	0.50	1.32
Бекуит	»	7.8	4.2	10.5	3.1	0.80	0.48	1.28
Франклин	»	13.0	4.1	8.1	2.3	0.74	0.50	1.24
<i>O. palustris</i>								
	Минский р-н	6.4	2.7	9.7	2.1	0.65	0.31	0.96
	Глубокский р-н	7.3	2.8	8.8	2.2	0.57	0.22	0.79
	Ганцевичский р-н	7.2	2.2	9.1	2.3	0.44	0.36	0.80
	ЦБС АН БССР	9.7	2.1	9.9	2.1	0.55	0.25	0.80

* В % от массы сухих плодов.

** В % от массы свежих плодов.

Т А Б Л И Ц А 3
Содержание биологически активных веществ в плодах
Oxycoccus macrocarpus (Ait.) Pers. и *O. palustris* Pers.
в процессе хранения при температуре — 8 °С

Показатели	<i>O. macrocarpus</i> сорт Ранний черный				<i>O. palustris</i>			
	октябрь *	март	июнь	сентябрь	октябрь *	июнь	март	сентябрь
Органические кислоты (в пересчете на лимон- ную кислоту), %	2.2	2.3	2.2	1.8	3.2	3.4	3.1	2.6
Аскорбиновая кислота, мг/100 г	28.6	21.5	13.7	12.5	41.5	24.6	15.4	13.5
Сумма антоциановых пиг- ментов, мг/100 г	1160	1325	1342	1300	850	975	968	641
Катехины, мг/100 г	370	397	432	355	378	371	420	257
Флавонолы, мг/100 г	374	200	122	133	342	150	87	110
Хлорогеновые кислоты, мг/100 г	147	81	31	44	95	63	33	55

* В октябре были проанализированы свежесобранные плоды.

чие в содержании марганца в плодах клюквы, выращиваемой на территории ЦБС АН БССР (11.8—15.2 мг/кг сухих плодов) и собранной в естественных условиях (240.2—526.1 мг/кг).

Нами были проведены также исследования по влиянию замораживания на сохранение биологически активных веществ в плодах к. болотной и к. крупноплодной (сорт Ранний черный). Плоды клюквы в течение 11 месяцев выдерживали при температуре —8° С. Результаты анализов биологически активных веществ в плодах двух видов клюквы в процессе хранения приведены в табл. 3. Из данных этой таблицы видно, что замораживание плодов клюквы обеспечивает сравнительно хорошее сохранение таких биологически активных веществ, как органические кислоты, антоцианы и катехины. В процессе хранения отмечено некоторое увеличение в содержании антоциановых пигментов и катехинов с последующим уменьшением к концу хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плоды клюквы болотной *Oxycoccus palustris* Pers. и к. крупноплодной *O. macrocarpus* (Ait.) Pers. богаты такими биологически активными веществами, как антоциановые пигменты, флавонолы, катехины, тритерпеноиды и органические кислоты; они содержат значительные количества ценных микроэлементов и могут представлять интерес для более широкого использования в медицинской практике.

В плодах к. болотной накапливается больше органических кислот и витамина С, чем в плодах к. крупноплодной, но они уступают последним по содержанию сахаров, пектиновых веществ и катехинов.

Сортовые различия плодов к. крупноплодной по количеству биологически активных веществ невелики: только сорт Ранний черный содержит более значительные количества флавонолов, антоцианов и хлорогеновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- Б е л я е в И. М. Клюква обыкновенная *Oxycoccus palustris* Pers. Зап. Ленингр. плодово-овощного ин-та, 1938, вып. 3, с. 125—146.
- Е р м а к о в А. И., А р а с и м о в и ч В. В., С м и р н о в а - И к о н н и к о в а М. И., Я р о ш Н. И., Л у к о в н и к о в а Г. А. Методы биохимического исследования растений. Л., Колос, 1972. 455 с.
- З а п р о м е т о в М. Н. Биохимия катехинов. М., Наука, 1964. 325 с.
- И в а н о в Н. Н. Методы физиологии и биохимии растений. М.—Л., Сельхозгиз, 1946. 493 с.
- К у д и н о в М. А., Ш а р к о в с к и й Е. К. Освоение культуры крупноплодной клюквы в Белоруссии. Минск, Наука и техника, 1973. 83 с.

- Кудинов М. А., Шарковский Е. К. Клюква крупноплодная в условиях Белоруссии. В кн.: Клюква. Вильнюс, Пяргале, 1977, с. 44—45.
- Кузнецова З. П., Чекалинская И. И. Количественные изменения биофлавоноидов горца Вейриха в онтогенезе. В кн.: Интродукция растений. Минск, Наука и техника, 1976, с. 194—199.
- Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений. М.—Л., 1962. 83 с.
- Мжаванадзе В. В., Таргамадзе И. Л., Драник Л. И. Количественное определение хлорогеновой кислоты в листьях черники кавказской (*Vaccinium arctostaphylos* L.). Сообщ. АН ГССР, 1971, т. 63, вып. 1, с. 205—210.
- Муравьев И. А., Шатило В. В. Химический состав ягод *Oxycoccus quadripetalis* Gilib. Растит. ресурсы, 1973, т. 9, вып. 3, с. 379—384.
- Некрасова В. Л. Род клюквы — *Oxycoccus*. В кн.: Флора СССР: М.—Л., 1952, т. 18, с. 103—104.
- Петербургский А. В. Практикум по агрономической химии. М., Колос, 1968. 489 с.
- Ринькис Г. Я. Оптимизация минерального питания растений. Рига, Зинатне, 1972. 352 с.
- Сапожников Д. И., Бронштейн И. А., Красовская Т. А. Применение метода бумажной хроматографии для анализа пигментов пластид зеленого листа. Биохимия, 1955, т. 20, вып. 3, с. 286—290.
- Сарапуу Л., Мийдла Х. Фенольные соединения яблони. Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 256, с. 111—113.
- Симонян А. В., Шинкаренко А. Л., Оганесян Э. Т. Количественное определение тритерпеноидов в растениях рода *Thymus*. ХПС, 1972, вып. 3, с. 293.
- Скорикова Ю. Г., Шафтан Э. А. Метод определения антоцианов в плодах. Тр. III Всес. семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Свердловск, 1968, с. 451—461.
- Соколов С. Я., Шипчинский Н. В. Сем. Брусничные — *Vacciniaceae* Lindl. В кн.: Деревья и кустарники СССР. М.—Л., 1960, т. 5, с. 352—367.
- Чекалинская И. И., Довнар Т. В. Биохимическая оценка плодов *Aronia melanocarpa* (Michx.). В кн.: Биохимия. Минск, 1974, вып. 2, с. 131—137.
- Шапиро Д. К. О рациональных путях использования ягод клюквы в консервной промышленности. В кн.: Клюква. Вильнюс, Пяргале, 1977, с. 86—87.
- Шарковский Е. К., Вересковский В. В. Антоциановые пигменты клюквы крупноплодной. В кн.: Дикорастущие ягодные растения СССР. Петрозаводск, 1980, с. 205—206.
- Шарковский Е. К., Чекалинская И. И. Биохимическая оценка плодов интродуцируемых в БССР видов клюквы. В кн.: Клюква. Вильнюс, Пяргале, 1977, с. 90—91.
- Шумейкер Дж. Ш. Культура ягодных растений и винограда. М., Изд-во ИЛ, 1958. 522 с.

Центральный ботанический сад
АН БССР
Минск

Поступило 23 XI 1981

УДК 581.6 : 582.677.3 : 581.19

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛОДОВ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ *BERBERIS* L., ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В БССР

Д. К. Шапиро, Л. В. Анихимовская,
Т. И. Нарижная, В. В. Вересковский

Род *Berberis* L. включает 175 видов, из которых на территории СССР дико произрастает 16 (Лозина-Лозинская, 1954; Пономарева, 1961). Центральным ботаническим садом АН БССР интродуцировано в Белоруссию более 50 видов барбариса различного географического происхождения (Деревья. . . , 1968), для использования в озеленении рекомендовано 5 видов (Чаховский, Шкутко, 1979)]

Виды барбариса — ценные лекарственные, пищевые и технические растения. В медицине используются главным образом корни, кора и листья б. обыкновенного *B. vulgaris* L. и б. амурского *B. amurensis* Rupr. (Турова, 1974; Маш-