

УДК 581.192.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЯГОД ЯКУТИИ

Уваров Д.М., Чирикова Н.К.

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск,
e-mail: uvadmi91@inbox.ru, hofnung@mail.ru

Интерес к изучению химического состава ягод обусловлен давним их использованием не только в качестве пищевых продуктов, но и как народных средств для профилактики и лечения простудных заболеваний, повышения иммунитета и т.д. Ягодные растения Якутии имеют важное пищевое и лекарственное значение. Местные пищевые растения более разнообразны в плане питательных и биологически активных веществ в отличие от растений умеренного климата. В данной работе рассмотрены результаты количественного анализа фенольных соединений и органических кислот в водных экстрактах пяти видов ягод (*Empetrum nigrum*, *Vaccinium uliginosum*, *Ribes nigrum*, *Ribes rubrum*, *Vaccinium vitis-idaea*), произрастающих на территории Республики Саха (Якутия). Исследуемые объекты собраны в Центральной Якутии в июле – августе 2019 г. Метаболический анализ проводили с применением спектрофотометрического, титриметрического и весового методов. Содержание экстрактивных веществ в водных извлечениях из ягод составило от 8,05 до 25,31%. В результате изучения количественного состава исследуемых компонентов установлено, что по содержанию органических кислот лидирует *Ribes rubrum*, наибольшее количество фенольных соединений выявлено в плодах *Empetrum nigrum*.

Ключевые слова: *Empetrum nigrum*, *Ribes nigrum*, *Ribes rubrum*, *Vaccinium uliginosum*, *Vaccinium vitis-idaea*, сравнительный анализ, экстрактивность, фенольные соединения, органические кислоты, Якутия

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE TOTAL CONTENT OF PHENOLIC COMPOUNDS AND ORGANIC ACIDS IN BERRIES OF YAKUTIA

Uvarov D.M., Chirikova N.K.

North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk,
e-mail: uvadmi91@inbox.ru, hofnung@mail.ru

Interest in the study of the chemical composition of berries is due to their long-standing use not only as food, but also as folk remedies for the prevention and treatment of colds, increasing immunity, etc. Yakutia berry plants have an important food and medicinal value. Local food plants are more diverse in terms of nutrients and bioactive substances, unlike plants of temperate climate. This paper considers the results of a quantitative analysis of phenolic compounds and organic acids in aqueous extracts of five species of berries (*Empetrum nigrum*, *Vaccinium uliginosum*, *Ribes nigrum*, *Ribes rubrum*, *Vaccinium vitis-idaea*) growing in the Republic of Sakha (Yakutia). The studied objects were collected in Central Yakutia in July-August 2019. Metabolic analysis was carried out using spectrophotometric, titrimetric and weight methods. The content of extractives in water extracts from berries ranged from 8.05 to 25.31%. As a result of quantitative determination of investigating components, it was found that *Ribes rubrum* leads in the content of organic acids, the largest amount of phenolic compounds was found in the fruits of *Empetrum nigrum*.

Keywords: *Empetrum nigrum*, *Ribes nigrum*, *Ribes rubrum*, *Vaccinium uliginosum*, *Vaccinium vitis-idaea*, comparative analysis, extractivity, phenolic compounds, organic acids, Yakutia

Республика Саха (Якутия), являясь крупнейшим субъектом РФ, занимает более $3,1 \cdot 10^6$ км². Возобновляемые лесные ресурсы занимают $2,48 \cdot 10^6$ км², эксплуатационные запасы леса оцениваются в $10,3 \cdot 10^9$ м³ [1]. Для Республики Саха (Якутия) характерен резко континентальный климат с жесткими внешними условиями среды: градиент температур от $-64,4^\circ\text{C}$ до $38,4^\circ\text{C}$, небольшое количество осадков во время вегетации, среднегодовая скорость ветра до 4,7 м/с, близкое залегание к поверхности активного слоя многолетней мерзлоты.

Исследования пищевых традиций народов, населяющих Республику Саха (Якутия), показали, что семьи из Южной Якутии

в среднем потребляли до 80 кг дикорастущих ягод ежегодно [2]. Ягоды и в настоящее время входят в состав рациона питания у 50,15% населения Якутии в виде морсов, сиропов, варенья [3], употребляются в замороженном и свежем виде. Популярными среди населения ягодными культурами являются черная смородина, красная смородина, голубика, брусника обыкновенная [4].

Голубика (*Vaccinium uliginosum* L.) – полукустарник высотой до 1 м. Ягоды темно-синие, преимущественно продолговатой формы. Биологический запас голубики в РФ оценен в 400 тыс. т в год., а в Якутии запасы оцениваются в 40,38 тыс. т. Ежегодный возможный объем заготовок в Центральной

Якутии составляет от 0,3 до 0,6 ц/га в зависимости от условий произрастания [5]. Средний вес одного сырого плода в Якутии составляет 0,7 г [6]. Голубика широко распространена по территории Республики Саха (Якутия) (рис. 1).

Химический состав ягод голубики: кислоты бензойная, лимонная, яблочная, щавелевая, хинная, салициловая, никотиновая, аскорбиновая до 119 мг %, дубильные вещества, мальвидин, дельфининдин, цианидин, 3-галактозид мальвидин, гликозиды: эпикатехин, эпигаллокатехин. Ягоды применяют как иммуноподдерживающее средство при простудных заболеваниях и авитаминозе. Местное население широко использует ягоды при заболеваниях ЖКТ как слабительное, при отравлениях, диарее, дизентерии, колите, энтерите, гастритах и язве. Ягоды рекомендуют также при инфекционных, сердечно-сосудистых заболеваниях [7].

Брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.) – кустарник до 30 см. Ареал распространения брусники охватывает практически всю Республику Саха (Якутия) (рис. 2).

Биологический запас брусники в РФ составляет 3,3 млн т, в то время как в Якутии запасы оценены в 23,61 тыс. т. Средний вес одного сырого плода составляет

0,4 г. Ежегодный возможный объем заготовок в Центральной Якутии составляет от 0,9 до 2,3 ц/га в зависимости от условий произрастания (рис. 2) [7]. Химический состав ягод: до 11,8% сахаров, каротин, витамин, антоцианы, эфирное масло, кислоты ароматические (бензойная, салициловая), кислоты пиридинового ряда (никотиновая), одно- и более основные насыщенные гидроксикарбоновые кислоты (лимонная, яблочная, хинная), двухосновные кислоты (щавелевая), гамма-лактоны (аскорбиновая). Плоды брусники якуты используют при простудных заболеваниях, авитаминозе, а также применяют как противовоспалительное средство.

Смородина красная (*Ribes rubrum* L.) – кустарник до 1,5–1,7 м высотой, распространенный в Южной, Центральной и частично Западной Якутии (рис. 3).

Средний вес одного сырого плода в Якутии составляет 0,5 г. Химический состав плодов: сахара (до 4–10%), органические кислоты (до 4,2%), 30,6 мг% каротина, аскорбиновая кислота до 45 мг%, кверцетин, рутин [4]. Ягоды обладают потогонным действием, это хорошее средство против простуды. Местное население применяет ягоды красной смородины для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний.



Рис. 1. Ареал произрастания *Vaccinium uliginosum* [7]



Рис. 2. Ареал произрастания *Vaccinium vitis-idaea* [7]



Рис. 3. Ареал произрастания *Ribes rubrum* [7]



Рис. 4. Ареал произрастания *Ribes nigrum* [7]



Рис. 5. Ареал произрастания *Empetrum nigrum* [7]

Черная смородина (*Ribes nigrum* L.) – кустарник до 1,5 м высотой. *Ribes nigrum* распространен на большей части территории Якутии, кроме арктических районов (рис. 4) [7].

Плоды до 1 см в диаметре. Средний вес одного сырого плода в Якутии составляет 0,5 г. Химический состав ягод: аскорбиновая кислота до 4000 мг%, сахара, окисляемых веществ до 0,43%, органических кислот до 4,5%, фенолкарбоновые кислоты (кофейная, хлорогеновая, протокатехиновая, кумаровая, неохлорогеновая, хинная), до 1% пектиновых веществ, эфирные масла, флавонолы (кемпферол, кверцетин, миритетин, изокверцетин, цианидин, пеларгонин). Применяют ягоды черной смородины при простудных заболеваниях, гипо- и авитаминозе, кашле, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта [7].

Шикша черная (*Empetrum nigrum*) – кустарник высотой до 20 см. Ареал *Empetrum nigrum* крайне широко распространен по территории Республики Саха (Якутия) (рис. 5).

Средний вес одного сырого плода составляет в Якутии 0,2 г. Химический состав плодов: гамма-лактоны (аскорбиновая кислота), антоцианы, углеводы (глюкоза, арабиноза, фруктоза и сахароза), тритерпеновые сапонины, дубильные вещества, кумарины (эллаговая кислота), флавоноиды (кверцетин, кемпферол, рутин), эфирные масла [8]. Ягоды шикши используют при заболеваниях нервной системы: головная боль, усталость, переутомление и бессонница. Также ягоды рекомендуют при нарушении обменных процессов организма и при болезнях желудочно-кишечного тракта, мочеполовой системы [9]. Экстракт шикши в исследованиях *in vivo* продемонстрировал нейропротективные свойства при холодовом стрессе [10].

Цель исследования: исследование суммарного содержания фенольных соединений и органических кислот в водных экстрактах ягод Центральной Якутии.

Материалы и методы исследования

Сбор материала. Материал собран в Центральной Якутии в июле – августе 2019 г. В качестве экстрагента была выбрана дистиллированная вода как наиболее распространенный и подходящий растворитель. Ягоды подвергались сушке до воздушно-сухого состояния в ИК-сушилке. Сухая масса ягод измельчалась в ступке до размера фракции, проходящей через 1 мм сито. Точная навеска ($d = 0,001$) вносится в колбу для дальнейшей экстракции дистиллированной водой.

Определение содержания суммы фенольных соединений проводилось спектрофотометрически по методике с реактивом Фолина – Чокальтеу при 720 нм [11].

Определение содержания суммы органических кислот проводилось по стандартной методике с фенолфталеином [12].

Определение количества экстрактивных веществ проводилось по стандартной методике, описанной в ГОСТ 24027.2-80 «Сырье лекарственное растительное» с заменой этанола на дистиллированную воду.

Результаты исследования и их обсуждение

Сравнительный анализ ягодных культур показал схожесть содержания фенольных соединений у представителей рода *Vaccinium* (таблица).

Экстрактивность водных экстрактов ягод *Ribes nigrum* и *Ribes rubrum* из Центральной Якутии больше, чем у видов из Румынии, на 9,12% и 13,81% соответственно, причем авторами было установлено, что экстрактивность (т.е. количество твердых растворимых соединений) коррелирует с общим содержанием сахаров [13]. Отсюда можно предположить, что *Ribes rubrum* – вид, лидирующий по общему содержанию сахаров среди исследуемых видов, однако эту гипотезу следует проверить практически. Также вклад в экстрактивность вносят антоцианы, которые обладают противоопухолевым действием.

Экстрактивность и количественное содержание органических соединений в ягодах Якутии*

Вид	Содержание фенольных соединений, мг/г	Содержание органических кислот, мг/г	Экстрактивность, %
<i>Ribes nigrum</i>	235,55 ± 0,76	1,82 ± 0,03	16,02
<i>Ribes rubrum</i>	111,10 ± 0,54	2,47 ± 0,05	25,31
<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	388,08 ± 0,58	0,06 ± 0,02	19,28
<i>Vaccinium uliginosum</i>	346,66 ± 0,21	0,80 ± 0,03	8,05
<i>Empetrum nigrum</i>	595,18 ± 0,81	0,03 ± 0,01	11,64

* – на абсолютно сухое сырье.

В ходе многих исследований показано, что уровень накопления северными растениями биологически активных веществ, в том числе водорастворимых фенольных соединений, выше, чем у растений, произрастающих в умеренных климатических условиях. Фенольные соединения, такие как флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, простые фенолы, производные фенилпропана, фенолоспирты, полифенолы и танины, накапливаемые растениями, играют важную роль в адаптации к климатическим условиям [14]. В числе 37 фенольных соединений, идентифицированных методом ВЭЖХ в ягодах *Vaccinium vitis-idaea*, отмечаются проантоцианидины (24,6% от общего содержания фенолов) и флавонолы (20,6% от общего содержания фенолов) со значительным ($p < 0,05$) содержанием процианидинов А1, В2 (цианидин-3-О-арабинозид, цианидин-3-О-гликозид, процианидин В1) и кверцитрина (флавоно-диуретик, понижающий артериальное давление) из этих групп [15]. Флавонолы являются мажорными соединениями флавоноидов – преобладающего класса фенольных соединений вида *Empetrum nigrum*.

В состав фенольных соединений *Ribes rubrum* входят антоцианы: цианидин-3-гликозид, цианидин-3-рутинозид, дельфинидин-3-гликозид, дельфинидин-3-рутинозид, мальвинидин-3-гликозид, пеонидин-3-рутинозид. В состав *Ribes nigrum* входят антоцианы: цианидин-3-гликозид, цианидин-3-рутинозид, цианидин-3-софорозид, цианидин-3-ксилозилрутинозид, цианидин-3-гликозилрутинозид. Главными компонентами антоцианов *Empetrum nigrum* являются дельфинидины. Относительное содержание фенольных соединений у исследуемых видов растений повышается в ряду: *Ribes rubrum* (1): *Ribes nigrum* (2,12): *Vaccinium uliginosum* (3,12): *Vaccinium vitis-idaea* (3,49): *Empetrum nigrum* (5,36). Таким образом, *Empetrum nigrum* можно рекомендовать как источник антоцианов, не вырабатываемых в организме человека, укрепляющих клеточную стенку сосудов и благотворно влияющих на глазную систему.

Компонентами органических кислот в видах *Vaccinium vitis-idaea*, *Ribes rubrum* и *Ribes nigrum* являются гидроксикарбоновые, одно- и двухосновные карбоновые кислоты: бензойная, аскорбиновая, лимонная, щавелевая, яблочная, винная, fumarовая, шикимовая [16]. Органические кислоты вовлечены в цикл трикарбоновых кислот, гликолиз, глиоксилатный цикл [17], проявляют сигнальные, транспортные функции через биологические мембраны,

приспособление к холодному стрессу, ацетилирование. Относительное содержание органических кислот повышается в ряду: *Empetrum nigrum* (1): *Vaccinium vitis-idaea* (2,03): *Vaccinium uliginosum* (2,43): *Ribes nigrum* (5,51): *Ribes rubrum* (7,51). Вероятно, что относительно высокое содержание органических кислот в водных экстрактах ягод *Ribes rubrum* связано с фактом термической устойчивости кислот, в частности аскорбиновой.

Заключение

Исследовано суммарное содержание фенольных соединений и органических кислот пяти видов ягод, произрастающих на территории Республики Саха (Якутия). Наибольшее содержание суммы органических кислот в водных экстрактах ягод отмечено у вида *Ribes rubrum*. Наибольшее содержание фенольных соединений в водных экстрактах ягод отмечено у вида *Empetrum nigrum*. Экстрактивность водных экстрактов ягод варьировала от 8,05% у *Vaccinium uliginosum* до 25,31% у *Ribes rubrum*.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (FSRG-2020-0019), исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-09-00361.

Список литературы

1. Karataeva T., Elyakova I., Danilova E., Fedorov A., Alekseeva N. Economic security problems of the Sakha Republic (Yakutia). Revista Espacios. 2020. Vol. 41 No. 07. P. 29.
2. Саввин АА. Пища якутов до развития земледелия. Якутск. ИТИ, 2005. 376 с.
3. Петрова М.Н. Особенности сезонности питания в Якутии // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 10. С. 84–90.
4. Черткова М.А., Белевцова В.И., Готовцева Л.П., Иванов А.А., Сергеева Н.С. Ягодные культуры в Республике Саха (Якутия) // Достижения науки и техники АПК. 2006. № 5. С. 22–23.
5. Исаев А.В. Недревесные растительные ресурсы Якутии: опыт расчета ущерба при хозяйственном освоении лесных территорий // Растения в холодных регионах: сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции «Растения в холодных регионах» (Якутск, 20–21 октября 2016 г.) Якутск: Издательский дом СВФУ, 2017. С. 87.
6. Курлович Л.Е., Косицын В.Н. Таксационный справочник по лесным ресурсам России (за исключением древесины). Пушкино: ВНИИЛМ, 2018. 282 с.
7. Кузнецова Л.В., Исаев А.П., Тимофеев П.А., Захарова В.А., Егорова А.А., Иванова Е.И., Сосина Н.К., Халиль-рахманова Г.Р., Новопашина М.В., Шурдук И.Ф., Ефимова А.П., Лыткина Л.П., Чикидов И.И., Галактионова Т.Ф., Бойченко А.М., Протопопов А.В., Протопопова В.В., Борисов Б.З., Данилова Н.С., Михалева Л.Г., Софронова Е.В. Лекарственные растения Якутии. Якутск: Бичик, 2016. 130 с.
8. Макаров А.А. Лекарственные растения Якутии, 4-е изд. Якутск: Бичик, 2001. 122 с.
9. Андреева Н.В., Малогулова И.Ш. Виды шикши как перспективный источник БАВ в условиях Якутии // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 9. С. 51–52.
10. Кочкин Р.А., Лобанов А.А., Андронов С.В., Кострицын В.В., Попов А.И., Лобанова Л.П., Кобелькова И.В., Кам-

баров А.О. Эффективность шикши черной в коррекции холодового стресса // Вестник новых медицинских технологий, 2017. № 4 (24). С. 66–72.

11. Денисенко Т.А., Вишник А.Б., Цыганок Л.П. Особенности взаимодействия 18-молибдодифосфата и реактива Фолина – Чокальтеу с фенольными соединениями. Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 242–251.

12. Кусакина М.Г., Суворов В.И., Чудинова Л.А. Большой практикум «Биохимия». Лабораторные работы: учеб. пособие. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет. 2012. 148 с.

13. Nour V., Trandafir I., Ionica M. Ascorbic acid, anthocyanins, organic acids and mineral content of some black and red currant cultivars. *Fruits*. 2011. Vol. 66. No. 5. P. 353–362.

14. Запрометов М.Н. Фенольные соединения и методы их исследования // Биохимические методы в физиологии растений. М.: Наука, 1971. С. 185–207.

15. Vilkickyte G., Raudone L., Petrikaite V. Phenolic fractions from *Vaccinium vitis-idaea* L. and their antioxidant and anticancer activities assessment. *Antioxidants (Basel)*. 2020. Vol. 9. No. 12. P. 1–20.

16. Mikulic-Petkovsek M., Schmitzer V., Slatnar A., Stampar F., Veberic R. Composition of Sugars, Organic Acids, and Total Phenolics in 25 Wild or Cultivated Berry Species. *Journal of Food Science*. 2012. Vol. 77. No. 10. P. 1064–1070.

17. Drincovich M.F., Voll L.M., Maurino V.G. Editorial: On the Diversity of Roles of Organic Acids. *Frontiers in Plant Science*. 2016. No. 7. P. 1–2.