

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В ПЛОДАХ ЯГОДНЫХ КУЛЬТУР

Миронов А.М., Акимов М.Ю., Кольцов В.А., Жидехина Т.В., Брыксин Д.М., Хромов Н.В.

ФГБНУ ФНЦ им. И.В. Мичурина, Россия, г. Мичуринск

e-mail: kolcov.mich@mail.ru

ESTIMATION OF HYDROXYCINNAMIC ACIDS CONTENT IN BERRY FRUITS

Mironov A.M., Akimov M.Yu., Koltcov V.A., Zhidekhina T.V., Bryksin D.M., Khromov N.V.

FSSI "I.V. Michurin FSC", Russia, Michurinsk

e-mail: kolcov.mich@mail.ru

Аннотация. Продукция с высоким содержанием гидроксикоричных кислот благотворно воздействует на здоровье человека. В связи с этим возрастает научный интерес к оценке содержания гидроксикоричных кислот в плодах ягодных культур. Количественное определение гидроксикоричных кислот проводили с помощью метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. В качестве стандартов использовали: хлорогеновую кислоту (Fluka), кофейную кислоту (Fluka), пара-кумаровую кислоту (Sigma), транс-коричную кислоту (Aldrich), цикориевую кислоту (Sigma), транс-феруловую кислоту (Sigma). Объектами исследования служили плоды различных сортов ягодных культур (жимолость, ирга, кизил, крыжовник, малина, смородина красная, смородина черная). Наиболее высоким содержанием хлорогеновой кислоты характеризовались плоды смородины черной сортов Тамерлан (64,29 мг/100 г) и Чернавка (61,89 мг/100 г), кофейной кислоты — смородины черной сорта Зеленая дымка (9,36 мг/100 г), р-кумаровой кислоты — смородины черной сорта Тамерлан (8,41 мг/100 г), цикориевой кислоты — кизила сорта Аббат (1,23 мг/100 г), транс-феруловой кислоты — крыжовника сорта Kuršu Dzintars (0,89 мг/100 г), т-коричной кислоты — кизила сорта Волгоградский грушевидный (1,03 мг/100 г).

Ключевые слова: гидроксикоричные кислоты, ягодные культуры, плоды, ВЭЖХ.

Annotation. Products with a high content of hydroxycinnamic acids have beneficial effects on human health. In this regard, scientific interest in the evaluation of hydroxycinnamic acids content in berry fruits is increasing. Quantitative determination of hydroxycinnamic acids was carried out using reversed-phase high-performance liquid chromatography. Chlorogenic acid (Fluka), caffeic acid (Fluka), para-coumaric acid (Sigma), trans-cinnamic acid (Aldrich), cichoric acid (Sigma), trans-ferulic acid (Sigma) were used as standards. Fruit of berry crops (honeysuckle, honeysuckle, cotoneaster, gooseberry, raspberry, red currant, black currant) served as objects of the study. The highest content of chlorogenic acid was observed in black currant fruits of Tamerlan (64.29 mg/100 g) and Chernavka (61.89 mg/100 g) varieties, caffeic acid — in black currant fruits of Green Smoke variety (9.36 mg/100 g), p-coumaric acid — black currant fruits of Tamerlan variety (8.41 mg/100 g), cichoric acid — in kizil Abbat berries (1.23 mg/100 g), trans-ferulic acid — gooseberry fruits of Kuršu Dzintars variety (0.89 mg/100 g), t-cinnamic acid — Volgograd pear-shaped kizil (1.03 mg/100 g).

Key words: hydroxycinnamic acids, berry cultures, fruits, HPLC.

ВВЕДЕНИЕ

Плоды ягодных культур являются ценными источниками полифенольных соединений. Известно, что содержание полифенольных соединений в плодах зависит от ареала произрастания, агротехнологический условий и сорта [1]. Гидроксикоричные кислоты представляют группу фенольных кислот, являющихся одним из классов полифенольных соединений растений, с фенилпропаноидной структурой C_6-C_3 в качестве основного химического каркаса, с наличием гидроксильной группы (или групп) на ароматическом кольце и карбоксильной группы в боковой цепи [6, 10]. Гидроксикоричные кислоты присутствуют в различных продуктах растительного происхождения, особенно во фруктах, овощах и зерновых [7]. Среди наиболее распространенных и хорошо известных гидроксикоричных кислот являются: коричная, кофейная, кумаровая, феруловая и синаповая кислоты. В природе эти кислоты редко присутствуют

в свободной форме и обычно этерифицируются другими кислотами (например, хинной и винной), или различными производными углеводов [8]. Самый распространенный представитель сложных эфиров гидроксикоричных кислот — 5-О-кофеилхиновая кислота, чаще называемая хлорогеновой кислотой [4].

Продукция с высоким содержанием гидроксикоричных кислот благотворно воздействует на здоровье человека. Отмечаются их мощные антиоксидантные эффекты в профилактике ряда заболеваний, связанных с окислительным стрессом, например, сердечно-сосудистых, нейродегенеративных заболеваний и рака, их противовоспалительное и противомикробное действие [5, 9]. В связи с этим возрастает научный интерес к оценке содержания гидроксикоричных кислот в плодах ягодных культур. Между тем, имеющаяся на сегодняшний день информация в литературных источниках о фенольных соединениях не всегда является полной и часто

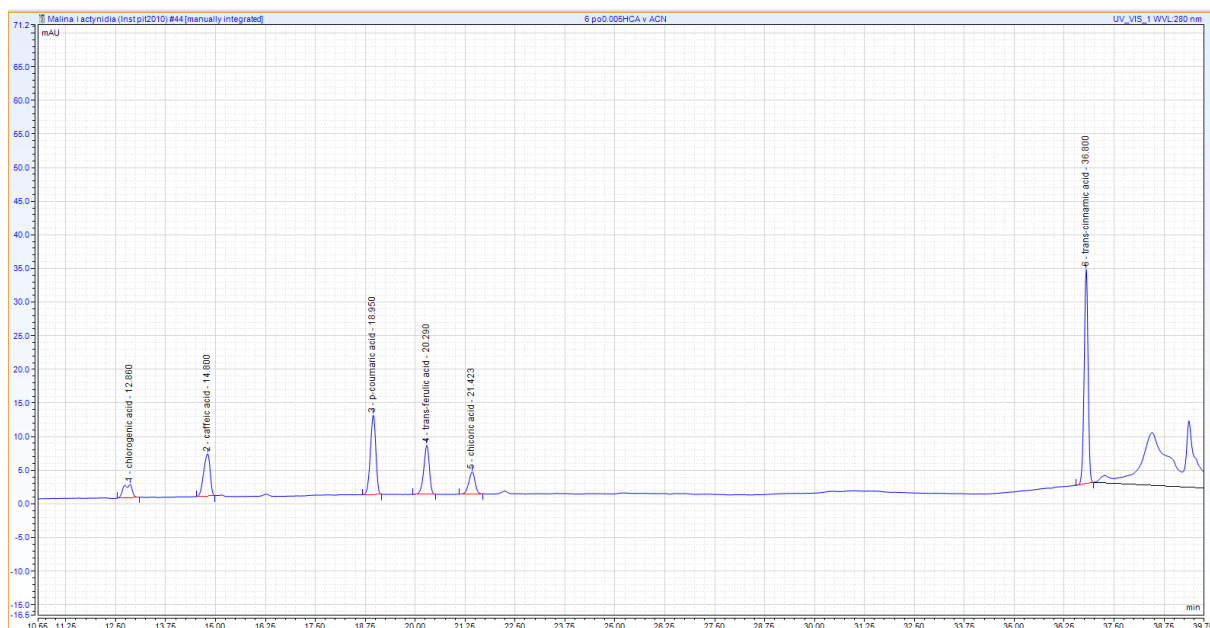


Рисунок 1. Хроматограмма стандартных образцов гидроксикоричных кислот

ограничивается несколькими сортами и одной группой фенольных соединений [2].

Цель наших исследований состояла в количественном определении гидроксикоричных кислот плодов ягодных культур.

УСЛОВИЯ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали плоды ягодных культур, возделываемые на опытных участках ФНЦ им. И.В. Мичурина: жимолость (сорта Вечный зов, Голубой десерт, Пётр первый, Поклон Сибири, Северное сияние), ирга (Звездная ночь, Сладстена), кизил (Аббат, Волгоградский грушевидный), крыжовник (Черномор, Казачок, Серенада, Малахит, Kuršu Dzintars), малина (Клеопатра, Суламифь, Шахзада, Яркая), смородина красная (Виксне, элс 27-13-31, 30-7-58, 34-4-30, 27-13-42), смородина черная (Зеленая дымка, Тамерлан, Чернавка, Шалунья, Изумрудное ожерелье).

Количественный состав фенольных компонентов плодов ягодных культур определяли с помощью метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Thermo Ultimate 3000 с диодно-матричным детектором DAD-3000 в соответствии с действующими методическими рекомендациями [3]. Соединения идентифицировали по времени удерживания и спектральным характеристикам стандартов. В качестве стандартов использовали: хлорогеновую кислоту (Fluka), кофейную кислоту (Fluka), пара-кумаровую кислоту (Sigma), транс-коричную кислоту (Aldrich), цикориевую кислоту (Sigma), транс-феруловую кислоту (Sigma).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе интеграции хроматограмм стандартных образцов были выявлены спектры и времена удерживания эталонных гидроксикоричных кислот (рис 1).

Для всех спектров гидроксикоричных кислот, за исключением т-коричной кислоты, характерно наличие

«плеча» в районе 295–300 нм. Главным максимумом поглощения для хлорогеновой кислоты определена длина волны 327 нм, для кофейной кислоты — 324 нм, для пара-кумаровой — 310–311 нм, для т-феруловой — 323–324 нм, для цикориевой — 329–330 нм, и для т-коричной кислоты — 277 нм.

В ходе анализа образцов сортов и форм плодовых и ягодных культур выявлен следующий состав гидроксикоричных кислот (табл. 1).

В плодах жимолости достоверно удалось выявить наличие хлорогеновой кислоты, пик которой совпадает с эталоном хлорогеновой кислоты по времени удерживания и спектру поглощения. Наибольшее содержание хлорогеновой кислоты установлено у сорта Северное сияние (42,6 мг/100 г), наименьшее — у сорта Поклон Сибири (29,4 мг/100 г).

В плодах ирги выявлено содержание хлорогеновой и кофейной кислот, а также 5 неидентифицированных гидроксикоричных кислот и их производных. Наибольшее содержание хлорогеновой кислоты (10,89 мг/100 г) и кофейной кислоты (0,59 мг/100 г) установлено у сорта Сладстена по сравнению с сортом Звездная ночь (9,56 мг/100 г хлорогеновой кислоты и 0,26 мг/100 г кофейной кислоты).

В плодах кизила установлено содержание хлорогеновой, кофейной, цикориевой и коричной кислот. Сорт Волгоградский грушевидный характеризовался наибольшим содержанием хлорогеновой кислоты (7,56 мг/100 г) и т-коричной кислоты (1,03 мг/100 г), у сорта Аббат установлено наибольшее содержание кофейной (2,56 мг/100 г) и цикориевой кислот (1,23 мг/100 г).

В плодах крыжовника идентифицировано наличие хлорогеновой, кофейной, пара-кумаровой, т-феруловой и следовых количеств т-коричной кислот. Максимальное содержание хлорогеновой кислоты имел сорт Черномор (8,54 мг/100 г), минимальное — Kuršu Dzintars (3,27 мг/100 г). Максимальное содержание кофейной кислоты показал сорт Kuršu Dzintars (0,72 мг/100 г), минимальное — Черномор (0,27 мг/100 г). Наибольшее

Таблица 1 — Содержание гидрохикоричных кислот в плодах и ягодах различных культур.

Сорта и формы	Содержание гидрохикоричных кислот, мг/100 г					
	хлорогеновая кислота	кофейная кислота	p-кумаровая кислота	цикориевая кислота	t-феруловая кислота	t-коричная кислота
Жимолость						
Вечный зов	37,12	—	—	—	—	—
Голубой десерт	38,19	—	—	—	—	—
Пётр первый	29,56	—	—	—	—	—
Поклон Сибири	29,36	—	—	—	—	—
Северное сияние	42,56	Менее 0,01	—	—	—	—
Ирга						
Звездная ночь	9,56	0,26	—	—	—	—
Сластёна.	10,89	0,59	—	—	—	—
Кизил						
Аббат	4,56	2,56	—	1,23	—	0,89
Волгоградский грушевидный	7,56	1,23	—	0,75	—	1,03
Крыжовник						
Черномор	8,54	0,27	0,87	—	0,26	Менее 0,01
Казачок	4,66	0,64	0,24	—	0,58	Менее 0,01
Малахит	6,47	0,46	0,61	—	0,46	Менее 0,01
Серенада	4,03	0,38	0,45	—	0,61	Менее 0,01
Kuršu Dzintars	3,27	0,72	0,82	—	0,89	Менее 0,01
Малина						
Клеопатра	—	0,03	0,04	—	0,08	—
Суламифь	—	0,01	0,04	—	0,1	—
Шахразада	—	0,01	0,05	—	0,07	—
Яркая	—	0,02	0,05	—	0,09	—
Смородина красная						
Виксне	24,34	Менее 0,01	1,25	—	—	Менее 0,01
27-13-31	15,91	Менее 0,01	2,32	—	—	Менее 0,01
30-7-58	28,39	Менее 0,01	1,88	—	—	Менее 0,01
34-4-30	20,36	Менее 0,01	1,23	—	—	Менее 0,01
27-13-42.	29,3	Менее 0,01	1,96	—	—	Менее 0,01
Смородина черная						
Зеленая дымка	58,63	9,36	6,23	—	—	—
Тамерлан	64,29	7,23	8,41	—	—	—
Чернавка	61,89	8,56	2,35	—	—	—
Шалуныя	41,26	4,89	0,89	—	—	—
Изумрудное ожерелье	46,96	8,26	5,62	—	—	—

содержание п-кумаровой кислоты установлено у сорта Черномор (0,87 мг/100 г), наименьшее — у сорта Казачок (0,24 мг/100 г). Максимальное содержание т-феруловой кислоты выявлено у сорта Kuršu Dzintars (0,89 мг/100 г), минимальное — у сорта Черномор (0,26 мг/100 г).

Идентификация гидрохикоричных кислот в образцах малины затруднена относительно низким их содержанием и высоким содержанием антоцианов в ягодах. Идентифицированы кофейная, п-кумаровая и т-феруловая кислоты. По содержанию кофейной

кислоты наибольшие показатели у сорта Клеопатра (0,03 мг/100 г), наименьшие у сортов Суламифь и Шахразада (по 0,01 мг/100 г). По содержанию п-кумаровой кислоты наибольший показатель выявлены у сорта Клеопатра (0,06 мг/100 г), наименьшие — у сорта Суламифь (0,03 мг/100 г). По содержанию т-феруловой кислоты наибольший показатель имел сорт Яркая (0,09 мг/100 г), наименьшие — сорта Суламифь и Шахразада (по 0,06 мг/100 г).

В плодах красной смородины удалось идентифицировать хлорогеновую, п-кумаровую, и в следовых

количествах кофейную и транс-коричную кислоты. Наибольшее содержание хлорогеновой кислоты выявлено у элс 27-13-42 (29,3 мг/100 г), наименьшее — у элс 27-13-31 (15,91 мг/100 г). По содержанию п-кумаровой кислоты наивысшие показатели были зафиксированы у элс 27-13-42 (1,96 мг/100 г), наименьшим содержанием р-кумаровой кислоты обладали плоды элс 34-4-30 (1,23 мг/100 г).

В плодах черной смородины идентифицированы следующие гидроксикоричные кислоты: хлорогеновая, кофейная, п-кумаровая кислота. Наибольшими содержаниями хлорогеновой кислоты обладал сорт Тамерлан (64,29 мг/100 г), кофейной кислоты — сорт Изумрудное ожерелье (10,26 мг/100 г), п-кумаровой кислоты — Тамерлан (8,41 мг/100 г); наименьшие уровни хлорогеновой, кофейной и п-кумаровой кислот отмечены в плодах сорт Шалунья (41,26 мг/100 г, 4,89 мг/100 г и 0,89 мг/100 г соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате оценки содержания гидроксикоричных кислот в исследуемых плодах ягодных культур определены сорта с высоким содержанием гидроксикоричных кислот. Высоким содержанием хлорогеновой кислоты характеризуются плоды смородины черной сортов Тамерлан (64,29 мг/100 г) и Чернавка (61,89 мг/100 г), кофейной кислоты — плоды смородины черной сорта Зеленая дымка (9,36 мг/100 г), р-кумаровой кислоты — плоды смородины черной сорта Тамерлан (8,41 мг/100 г), цикориевой кислоты — плоды

кизила сорта Аббат (1,23 мг/100 г), транс-феруловой кислоты — плоды крыжовника сорта Kuršu Dzintars (0,89 мг/100 г), т-коричной кислоты — плоды кизила сорта Волгоградский грушевидный (1,03 мг/100 г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимов М.Ю.* Новые селекционно-технологические критерии оценки плодовой и ягодной продукции для индустрии здорового и диетического питания // Вопросы питания. — 2020. — Т. 89. — №4. — С. 244–254.
2. *Биологическая ценность плодов и ягод российского производства / Акимов М.Ю., Бессонов В.В., Коденцова В.М. и др.* // Вопросы питания. — 2020. — Т. 89. — №4. — С. 220–232.
3. *Методы анализа минорных биологически активных веществ пищи / под ред. В.А. Тутельяна и К.И. Эллера.* Москва: Научно-исследовательский институт питания РАМН, Династия. 2010. 180 с.
4. *Clifford M.N.* Chlorogenic acids and other cinnamates—nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism // Journal of the Science of Food and Agriculture. — 2000. — Vol.80. — pp. 1033–1043.
5. *Effect of molecular structure of phenolic families as hydroxycinnamic acids and catechins on their antioxidant effectiveness in minced fish muscle / Medina I., Gallardo J.M., Gonzalez M.J.* // Agricultural Food Chemistry. — 2007. — Vol. 55. — pp. 3889–3895
6. *Hydroxycinnamic acid antioxidants: An electrochemical overview / Teixeira J., Gaspar A., Garrido E.M. et al.* // BioMed Research International. — 2013. — Vol. 4. — pp 251–54.
7. *Kumar N., Goel N.* Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic application// Biotechnology Reports. — 2019. — Vol.24. — pp. 00370.
8. *Lafay S., Gil-Hzquierdo A.* Bioavailability of phenolic acids // Phytochemistry Reviews. — 2007. — Vol.7. — pp. 301–311
9. *Phenolic compounds characterization and biological activities of Citrus aurantium bloom / Karimi E., Oskoueian E., Hendra R., et al.* // Molecules. — 2012. — Vol.17. — pp. 1203–1218
10. *Vinholes J., Silva, M., Silva L.R.* Hydroxycinnamic acids (HCAS): Structure, biological properties and health effects. In Advances in Medicine and Biology // Nova Biomedical: Waltham. — 2015. — Vol. 88. — pp. 105–130.