

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ ГРАНАТА

Э.Э. Джафарова, Н.Ч. Бахшиева

Институт Генетических ресурсов НАНА, Пр. Азадлыг 155, Баку AZ1106, Азербайджан

E-mail: djafarova.elnura@gmail.com

Работа посвящена исследованию состава антоцианов граната сорта “Гюловша”, возделываемого в селе Быгыр Гейчайского района Азербайджанской Республики. С этой целью проведено изучение количественного содержания и качественного состава антоцианов различных частей плода с применением хроматографических и спектральных методов. Качественный состав суммы антоцианов установили методом одно- и двумерной бумажной хроматографии, содержание антоцианов определяли на фотоэлектродетекторе КФК-2. Выявлено, что различные части плода не только отличаются по качественному составу, но и по содержанию отдельных компонентов. В сумме антоцианов из кожуры плодов установлено наличие 3, в соке и семенной оболочке 4, а в целых плодах 6 компонентов. Установлено преобладание производных пеларгонидина в кожуре и производных дельфинидина в соке плодов граната. Из суммы антоцианов плодов методом препаративной хроматографии выделены 5 индивидуальных антоцианов, которые на основании результатов хроматографических, спектральных данных, а также сравнение продуктов полного и частичного гидролиза с литературными данными идентифицированы как дельфинидин-3-глюкозид, дельфинидин-3,5-диглюкозид, цианидин-3-глюкозид, цианидин-3,5-диглюкозид, пеларгонидин-3-глюкозид, пеларгонидин-3,5-диглюкозид.

Ключевые слова: сорт Гюловша, антоцианы, хроматография, спектроскопия, гидролиз

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные окраски от оранжевого до синего цвета плодов, ягод, цветов и других частей растений обусловлено наличием в них антоцианов [Broulliard et al., 1997]. Антоцианы являются одним из важнейших групп флавоноидных соединений которым в настоящее время уделено много внимания по причине их разносторонних полезных свойств, особенно как фармакологические и пищевые ингредиенты. Антоцианы обладают широким спектром фармакологической активности – антиоксидантная, вазопротекторная, противовоспалительная, противоопухолевая, антидиабетическая, антимикробная, антивирусная, и др. [Jafarova et al., 2016].

Терапевтический эффект антоцианов в основном обусловлен их антиоксидантной активностью. Антиоксидантная активность антоцианов в двое выше, чем витамина С, каротинов, токоферолов. Антиоксидантные свойства антоцианов широко используются в

терапии сердечно-сосудистых заболеваний. Они уменьшают количество окисленных липидов, ингибируют образование свободных радикалов, проявляют защитные свойства в отношении гепатоцитов при гепатите А, В, и очень ценны в лечении сахарного диабета за счет ингибирования глюкозидазы и сенсibilизации клеток к инсулину А [Kowalczyk et al., 2001; Seeram, Nair, 2002].

Антоцианы широко используются как пищевые красители. Они не только окрашивают различные пищевые продукты, но и придают привлекательный внешний вид и повышают их биологическую ценность.

Все вышеперечисленные данные показывают, что антоцианы являются не только ингредиентами продуктов питания, но и лечебными средствами. Следовательно, антоцианы присутствующие в съедобных частях растений (плоды, цветки, листья и др.) являются потенциальным фармацевтическим и пищевым ингредиентом.

Флора Азербайджана богата антоци-

ан содержащими растениями [Новрузов, 2005]. Среди них особое место занимают дикорастущий гранат (*Punica granatum* L.) и культивируемые сорта граната. Азербайджан является одним из древних очагов формирования культурных сортов граната. Благодаря богатому химическому составу плоды граната превосходят все субтропические культуры. В плодах различных сортов найдено высокое количество углеводов от 15,8 до 18,3%, органических кислот 1,6-3,6%, фенольных соединений 0,96-1,3%, аскорбиновой кислоты 5,0-8,2%, минеральные вещества, в особенности калий (300 мг/кг) [Гасанов, 2015]. Наиболее ценными компонентами плодов являются полифенолы - флавоноиды, антоцианы, катехины. Окраска плодовой кожуры и сока обусловлена наличием в них антоциановых веществ, обладающих многочисленными фармакологическими свойствами. В литературе приводятся многочисленные данные касательно химического состава плодов различных сортов граната и очень незначительные данные о количественном содержании и качественном составе антоцианов. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение количественного содержания и качественного состава антоцианов плодов широко возделываемого и имеющего промышленную ценность в Республике сорта "Гюловша", а также оценка его пищевой и фармацевтической ценности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования служили плоды сорта "Гюловша", возделываемый в селе Быгыр Гейчайского района Азербайджанской Республики. Плоды для исследования были собраны в октябре 2020 г. Плоды собирали в различных частях плантации из 10 кустов по одному плоду.

Для количественного определения суммы антоцианов целые плоды измельчали до однородной массы и оставляли на 2 часа, далее прессовали и получали сок. Для изучения содержания антоцианов в различных частях плоды разделяли на 2 части: кожура

с внутренней перегородкой и зерна с семенами. Из каждого образца брали навеску 10 г растирали стеклянным порошком до однородной массы и экстрагировали 50%-ным этиловым спиртом, содержащим 1% соляную кислоту. Экстракцию проводили на водяной бане при 60-70°C с взбалтыванием 3 раза. Далее извлечения объединяли, фильтровали и доводили до определенного объема и определяли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-2. Содержание антоцианов установили по калибровочному графику, для построения которого использовали раствор суммы антоцианов по методу Э.Н. Новрузова и Л.А. Шамсизаде [1983].

Индивидуальные антоцианы получали методом препаративной хроматографии восходящим способом на бумаге FN-16 в системе II. Качественный состав суммы антоцианов установили методом одно- и двумерной бумажной хроматографии. Для этого применяли следующие системы растворителей:

- I. н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:1);
- II. Вода-уксусная кислота-концентрированный HCl (82:15:3);
- III. Вода-уксусная кислота-концентрированный HCl (10:30:3).

Индивидуальность антоцианов определяли методом ТСХ. Идентичность антоцианов установили по окраске пятен, по максимуму поглощения в видимой области УФ-спектра, результатам полного и частичного кислотного гидролиза и щелочного расщепления. УФ-спектр антоцианов установили в спектрофотометре "Specol-1500". Для установления числа и положения сахарных остатков проводили полный и частичный гидролиз, а также щелочное расщепление антоцианов по Харборну [1976].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительная двумерная хроматография суммы антоцианов из различных частей граната показала, что они резко отличаются по качественному составу. В сумме антоцианов из кожуры плодов установлено наличие 3, в соке и семенной оболочке 4, а в целых пло-

дах 6 компонентов. Установлено, что различные части плода не только отличаются по качественному составу, но и по содержанию отдельных компонентов. Состав и содержание отдельных компонентов в различных частях плода представлены в таблице.

Таблица. Качественный состав антоцианов в различных частях плода граната (% от суммы).

Антоцианы	Часть плода	Кожура	Зерна	Целый плод (Сок)
цианидин-3,5-дигликозид		30	20	20
пеларгонидин-3-гликозид		30	15	15
пеларгонидин-3-гликозид		40	25	20
дельфинидин-3-гликозид		-	20	20
дельфинидин-3,5-дигликозид		-	30	25

Из данных таблицы видно, что в кожуре растения содержится больше производных пеларгонидина, а в соке плодов производных дельфинидина. В соке из целых плодов половины сумму антоцианов составляют производные дельфинидина. Из суммы антоцианов полученных из целых плодов методом препаративной бумажной хроматографии, используя систему II получили 5 индивидуальных антоцианов и их условно обозначали как вещества А, В, С, D, E.

Вещество А в УФ-спектре имеет максимум поглощения 279, 534 нм (в метаноле) и 546 нм (в этаноле). При добавлении спиртового раствора хлористого алюминия наблюдается +10 нм. Это указывает на присутствие ортогидроксильной группировки в боковом фенильном радикале. При щелочной деградации агликона в продукте распада обнаружено наличие флороглюцина и галловой кислоты. Результаты щелочной деградации указывают на наличие в боковом фенильном радикале агликона трех гидроксильных групп и резорцинового кольца А в бензеприле. Такое расположение гидроксильных групп в агликоне соответствует дельфинидин-3,5,7,3',4',5' - гексагидроксифлавилю. При полной кислотной гидратации получали агликон и согласно результатам хроматографических подвижностей, спектрам поглощения, сравнения их с литературными дан-

ными было выявлено, что данное вещество соответствует дельфинидину. Соотношение агликона к глюконовой части составляло 1:1. В глюконовой части гидролизата методом хроматографии было выявлено наличие D-глюкозы. На основании результатов хроматографических, спектральных и кислотных анализов вещество В идентифицировано как дельфинидин-3-гликозид.

Вещество В в УФ-спектре имеет максимум суммы поглощения при 335 нм (в 0,1/ HCl мол.). При переводе вещества из водной фазы в бутанол наблюдается сдвиг 1 полосы на +10 нм, такой же сдвиг наблюдают при добавлении спиртового раствора AlCl₃. Батохромный сдвиг указывает на наличие орто-дигидрокси группировки в боковом фенильном радикале. При полном кислотном гидролизе HCl получили агликон с максимумом поглощения в УФ-спектре при 277 и 546 (в бутаноле). При полном кислотном гидролизе известными способами [Harborne, 1976] вещество А образует агликон, идентичный дельфинидину и глюкозу в соотношении 1:2. Из литературы известно, что 3-гликозиды и 3,5-дигликозиды распознаются в результате проведения частичного гидролиза. При этом сначала образуются моногликозиды, а затем агликаны и сахара. При частичном гидролизе вещества А через 30 мин. был обнаружен только исходный антоциан, а через 60 мин. 2 вещества, один из которых соответствует веществу А. Второе вещество на хроматографии флюоресцирует желтой окраской. Известно, что в отличие от 3-гликозида, 5-гликозид на хроматографии флюоресцирует желтой на УФ свете. Это свидетельствует о том, что первое вещество идентично дельфинидин-3-гликозиду, а второе - дельфинидин-5-гликозиду. На основании хроматографических, спектральных данных, а также данных кислотного гидролиза вещество В идентифицировано как дельфинидин-3,5-дигликозид.

Вещество С. В УФ-спектре имеет максимум поглощения при 278, 524 нм (в метаноле) и 531 нм (в этаноле). При добавлении

спиртового раствора хлористого алюминия наблюдается батохромный сдвиг соответственно на 9 нм (этанол), 16 нм (метанол). При полном кислотном гидролизе образуется агликон и сахар в соотношении 1:2. В агликоновой части гидролизата идентифицирован цианидин, а в глюконовой части D-глюкоза. Соотношение агликоновой части на глюконовую часть показывает, что вещество С имеет в своей молекуле 2 молекулы глюкозы. Для установления соединения сахаров в молекуле агликона проводим частичный гидролиз. При частичном гидролизе сначала образовались 2 моноглюкозида. Один из них идентичный цианидин-3-глюкозиду, а второй-цианидин-5-глюкозиду. На основании результатов хроматографических, спектральных и кислотных анализов вещество С идентифицирован как цианидин-3,5-диглюкозид.

Вещество Д. В УФ-спектре имеет максимум поглощения при 266, 506 нм (в метаноле) и 512 нм (в этаноле). При добавлении спиртового раствора хлористого алюминия происходит батохромный сдвиг. При кислотном гидролизе образуется агликон по всем физико-химическим, хроматографическим, спектральным данным идентичный пеларгонидину. В сахарной части гидролизата идентифицирована D-глюкоза. Соотношение агликона и глюкозы составляет 1:1. Все эти данные позволяют идентифицировать вещество Д как пеларгонидин-3-глюкозид.

Вещества Е. В УФ-спектре имеет максимум поглощения при 268, 509 нм (в метаноле) и 513 нм (в этаноле). При полном кислотном гидролизе образуется агликон и глюкоза в соотношении 1:2. При частичном гидролизе сначала образовались 2 моноглюкозида, отличающихся по подвижности и флюоресценции. Один из них соответствует пеларгонидин-3-глюкозиду, а второй пеларгонидин-5-глюкозиду. Результаты хроматографических, спектральных данных показывают идентичность агликона с пеларгонидином. В сахарной части гидролизата обнаружен сахар идентичный с D-глюкозой.

На основании результатов хроматографических, спектральных данных, а также сравнение продуктов полного и частичного гидролиза с литературными данными вещество Е идентифицировано как пеларгонидин-3,5-диглюкозид.

ВЫВОДЫ

Впервые установлен качественный состав и содержание антоцианов плодов граната сорта Гюловша. Выявлено, что различные части плодов (кожура и зерна) отличается как по количеству, так и по компонентному составу антоцианов. Из суммы антоцианов плодов методом препаративной хроматографии выделены 5 индивидуальных антоцианов, которые на основании хроматографических, спектральных и других анализов идентифицированы как дельфинидин-3-глюкозид, дельфинидин-3,5-диглюкозид, цианидин-3-глюкозид, цианидин-3,5-диглюкозид, пеларгонидин-3-глюкозид, пеларгонидин-3,5-диглюкозид.

ЛИТЕРАТУРА

- Broulliard R., Figueirido P., Elhabiri M., Dangles O. (1997) Molecular interaction of phenolic compounds in relation to the colour of fruit and vegetables. *Phytochemistry of fruit and vegetables*. Clarendon Press, Oxford, p. 29-49.
- Harborne J. B. (1976) *Comparative biochemistry of the flavonoids*. Academic Press: New York.
- Hasanov Z.M., Nabiev A.A., Gadzhiev Z.V., Aslanova M.S. (2015) Varietal diversity and content of biologically active substances in pomegranate fruits (*Punica granatum* L.). *Modern gardening*, № 1: 1-7 [Гасанов З.М., Набиев А.А., Гаджиев З.В., Асланова М.С. (2015) Сортовое разнообразие и содержание биологически активных веществ в плодах граната (*Punica granatum* L.) Современное садоводство, №1: 1-7].
- Jafarova E.E., Mustafayeva L.A., Serkerov S.V. (2016) Anthocyanins of flowers of *Polygonum aviculare* L. *Chemistry of plant raw material*, 2: 103-107 [Джафарова Э.Э.,

Мустафаева Л.А., Серкеров С.В. (2016) Антоцианы цветков *Polygonum aviculare* L. *Химия растительного сырья*, 2: 103-107].

Kowalczyk E., Niedworok J., Andrykowski G., Jankowski A. (2001) Effect of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* Elliot on oxidative stress biomarkers in animals chronically exposed to lead acetate or cadmium chloride. *Monograph – Circulation of Elements in Nature*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 262–267.

Novruzov E.N. (2005) Anthocyanins of the reproductive organs of some families of flora of Azerbaijan. *Proc. National Academy of Sciences of Azerbaijan*. No. 5-6: 23-35 [Новрузов Э.Н. (2005) Антоцианы репродуктивных органов некоторых сем. флоры Азербайджана. *Изв. НАН Азербайджана*. № 5-6: 23-35].

Novruzov E.N., Shamsizade L.A. (1983) Chemical composition of *Rubus caesus* L. fruits growing in the Azerbaijan SSR. *Rastit. Resources*. 19(3): 366-370 [Новрузов Э.Н., Шамсизаде Л.А. (1983) Химический состав плодов *Rubus caesus* L., произрастающих в Азербайджанской ССР. *Растит. ресурсы*. 19 (3): 366-370].

Seeram N.P., Nair M.G. (2002) Inhibition of lipid peroxidation and structure-activity-related studies of the dietary constituents anthocyanins, anthocyanidins, and catechins. *J. Agric. Food. Chem.* 50: 5308–5312

Composition and content of anthocyanins of pomegranate fruits

E.E. Jafarova, N.Ch. Bakhshieva

Institute of Genetic Resources of ANAS, Ave. Azadlig155, Baku AZ1106, Azerbaijan

The work is devoted to the study of the composition of anthocyanins of the "Gulovsha" variety cultivated in the village of Bygyr, Goychay region of the Republic of Azerbaijan. For this purpose, a study of the quantitative content and qualitative composition of antho-

cyanins of various parts of the fetus was carried out using chromatography and spectral methods. The qualitative composition of the sum of anthocyanins was established by the method of one- and two-dimensional paper chromatography, the optical density was measured on a KFK-2 photoelectric colorimeter. It was revealed that different parts of the fruit not only differ in quality composition, but also in the content of individual components. In the sum of anthocyanins from in the peel extract of the fruit, 3 was found, in the juice and seed coat 4, and in the whole fruit 6 components. The predominance of pelargonidin derivatives in the peel and delphinidin derivatives in pomegranate fruit juice was established. From the sum of fruit anthocyanins, 5 individual anthocyanins were isolated by preparative chromatography, which, based on the results of chromatographic and spectral data, as well as a comparison of the products of complete and partial hydrolysis with literature data, were identified as delphinidin-3-glucoside, delphinidin-3,5-diglucoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3,5-diglucoside, pelargonidin-3-glucoside, pelargonidin-3,5-diglucoside.

Key words: variety Gulovsha, anthocyanins, chromatography, spectroscopy, hydrolysis

Nar meyvəsinin antosian tərkibi və miqdarı

E.E. Cəfərova, N.Ç. Bəxşiyeva

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu, Azadlıq prospekti, 155 Bakı şəh. AZ1106, Azərbaycan

Məqalədə Azərbaycan Respublikasının Göyçay rayonunun Bıgırlı kəndində becərilən "Gülovşə" nar sortunun antosian tərkibinə aid məlumat verilir. Müasir xromatoqrafiya və spektral metodlardan istifadə edilərək nar meyvəsinin müxtəlif hissələrində olan antosianların tərkibi keyfiyyət və kəmiyyətə tədqiq edilmişdir. Antosianların keyfiyyət tərkibi bir və iki tərəfli kağız xromatoqrafiya, komponentlərin miqdarı fotoelektrokolorimetrik metodla aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nar meyvəsinin

müxtəlif hissələri antosian komponentlərinin sayına və miqdarına görə fərqlənirlər. Meyvənin qabığından alınmış antosian cəmində 3, şirəsində 4, tam meyvə ekstraktında 5 antosian müəyyən edilmişdir. Meyvənin qabığının antosian tərkibində pelarqonidin törəmələri, şirənin və tam meyvə ekstraktının tərkibində isə delfinidin törəmələri üstünlük təşkil edir. Preparativ kağız xromatoqrafiya metodu ilə tam meyvə ekstraktından 5 fərdi antosian alınmışdır. Xro-

matografik, spektral, tam və hissəli hidroliz, qələvi parçalanma və onların ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli analizləri nəticəsində ayrılmış maddələr delfinidin - 3 - qlükozid, delfinidin - 3, 5 - diqlükozid, sianidin - 3 - qlükozid, sianidin - 3, 5 - diqlükozid, pelarqonidin - 3 - qlükozid, pelarqonidin - 3, 5 - diqlükozid kimi identifikasiya edilmişdir.

Açar sözlər: nar, Gülovşə sortu, antosian, xromatoqrafiya, spektroskopiya, hidroliz