

УДК 634.738:54.06

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЯГОД МЕСТНОЙ ДИКОРАСТУЩЕЙ БРУСНИКИ (*VACCINIUM VITIS-IDAEA* L.)

© М.Н. Лютикова\*, Ю.П. Туров

Сургутский государственный университет, ул. Энергетиков, 14, Сургут, 628412 (Россия) e-mail: m.lyutikova@mail.ru

В работе приведены данные о компонентном составе ягод брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.), произрастающих в естественных условиях на территории Тюменской области. Химический состав изучен методом хромато-масс-спектрометрии. В ягодах дикорастущей брусники, собранных из разных районов, идентифицированы представители разных классов органических веществ – кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, фенолсодержащие и терпеновые соединения.

*Ключевые слова:* *Vaccinium vitis-idaea*, органические кислоты, спирты, альдегиды, эфиры, терпеновые соединения.

### Введение

Среди дикорастущих растений, произрастающих на территории Тюменской области, значительное место занимает брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.).

Ягоды *Vaccinium vitis-idaea* L. содержат целый комплекс биологически активных и витаминоподобных соединений, что показано многочисленными работами [1–3].

Наиболее интересным является вопрос о качественном и количественном составе растительных материалов в зависимости от места произрастания. В литературе отмечается [4], что количество индивидуальных компонентов в ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. может колебаться в широких пределах. Содержание компонентов зависит от географического расположения местности. Так, установлено [4], что некоторые вещества, например, аскорбиновая кислота, катехины, антоцианы, лейкоантоцианы в большем количестве накапливаются в ягодах, произрастающих в южных районах. На образование и накопление компонентов влияет и экологическая ситуация, отражающая воздействие на растения определенного сочетания экологических факторов (тепловой и световой энергии, гидро-термического режима, атмосферного увлажнения и др.). Авторами отмечается [4], что наибольшее накопление аскорбиновой кислоты в ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. происходит при сухой и солнечной погоде. Экологические факторы всегда действуют в комплексе с географическими.

Район произрастания *Vaccinium vitis-idaea* L. расположен в центральной части Западно-Сибирской равнины. Защищенность Уральским хребтом от теплого Атлантического океана и открытость ветрам с Северного Ледовитого, а также расположение в высоких широтах определяют природно-климатические условия Ханты-Мансийского округа. Климат резко континентальный: суровая и длительная зима (октябрь – середина мая), довольно теплое, но короткое лето, резкие колебания температуры с волнами холода весной, кратковременными оттепелями осенью и зимой. Средняя годовая температура воздуха отрицательная и составляет –4,5 °С на севере, до –1,5 °С на юге округа [5].

В настоящее время имеется мало сведений о биохимическом составе ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. зоны Ханты-Мансийского автономного округа.

Цель исследования – установление и сопоставление компонентного состава ягод *Vaccinium vitis-idaea* L., произрастающих на территории Ханты-Мансийского автономного округа (Нижневартовский и Сургутский районы) и Тобольского района Тюменской области.

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Методика эксперимента

Материалы для исследований были собраны в естественных местах произрастания на территории Нижневартовского, Сургутского и Тобольского районов в фазу полного созревания конец сентября – начало октября 2008 г. Известно, что на юге округ граничит с Тобольским и Уватским районами Тюменской области, а на севере – с Ямало-Ненецким автономным округом.

Измельченные ягоды *Vaccinium vitis-idaea* L. настаивались в водно-спиртовой смеси, с массовой долей спирта 40% в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем проводили последовательную трехкратную экстракцию хлороформом при двух различных значениях pH (pH = 10 и pH = 2). Объединенные хлороформные фракции (при pH 10 и 2) высушивали безводным сульфатом натрия, после чего фильтровали на стеклянных воронках. Полученные образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ проводили на газовом хроматографе с квадрупольным масс-селективным детектором PerkinElmer Clarus 500MS. Использовалась 30-метровая кварцевая колонка SE-54 с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм, газ-носитель – гелий с постоянным потоком 0,5 мл/мин. Программируемый режим температур термостата – 80–280 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Температура испарителя – 270 °С. Масс-спектры фиксировались при ионизирующем напряжении 70 эВ. Количественное содержание компонентов ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров компонентов со специализированной библиотекой NIST 98.

Кислотность определяли методом титриметрии, согласно ГОСТ [6].

### Обсуждение результатов

Титруемая кислотность характеризует содержание свободных кислот. Кислотность ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. в пересчете на лимонную кислоту в образце 1 немного отличается от кислотности образцов 2 и 3 (см. табл. 1). Некоторыми авторами отмечается [4] варьирование органических кислот в зависимости от местообитания и погодных условий. При благоприятных условиях роста и развития ягод количество кислот увеличивается.

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что каждый из образцов содержит более 80 индивидуальных компонентов, большинство из которых легко идентифицируются, причем многие компоненты имеют концентрацию более 1% от общего содержания всех веществ в ягодах (см. табл. 2).

В ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L., собранных с территории Нижневартовского района, найдены соединения разных классов, содержания которых варьирует от сотых долей до десятков процента. Основные идентифицированные компоненты – олеиновый спирт (1,0%), бензойная (8,2%), пальмитиновая (2,5%) и стеариновая кислоты (1,8%), этилбензоат (47,2%), этилстеарат (1,5%), камфора (3,7%), кампестирин (1,3%).

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов *Vaccinium vitis-idaea* L.

Номер образца	Характеристика места сбора сырья	Титруемая кислотность в пересчете на лимонную кислоту, %
1	Тюменская область, Ханты-Мансийский автономный округ, Нижневартовский район, окрестности Нижневартовска	2,45±0,04
2	Тюменская область, Ханты-Мансийский автономный округ, Сургутский район, окрестности Когалыма	3,22±0,05
3	Тюменская область, Тобольский район, окрестности Тобольска	3,14±0,05

Таблица 2. Сравнительная биохимическая характеристика ягод брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.) с разных мест произрастания

T <sub>вых.</sub> , мин	Название компонента	Брутто формула	Концентрация компонентов в % от общего содержания в ягодах брусники		
			1	2	3
1	2	3	4	5	6
<i>Альдегиды и кетоны</i>					
2,98	3-гексен-2-он	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,2	0,2	0,1
6,27	Бензальдегид	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	+	0,1	+
9,11	Ацетофенон	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0,5	0,5	0,4
7,26	Октаналь	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	+	0,2	+
13,02	Деканаль	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	+	0,4	0,1
14,99	Коричный альдегид	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	+	+	+
23,87	Бензофенон	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	+	0,4	0,4
34,45	9-октадеценаль	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0,2	–	–

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
<i>Спирты</i>					
7,91	1-гексанол-2-этил	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,4	1,0	0,2
8,17	Бензиловый спирт	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0,4	2,7	0,3
9,64	Бензенеметанол б,б-диметил	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	0,1	0,2	0,1
13,46	2-феноксизтанол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	+	–	0,2
15,99	4-винилгваякол (CAS#: 7786-61-0)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	–	+	0,1
20,86	Ионол (CAS#: 128-37-0)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,8	1,9	0,7
29,08	Цетиловый спирт	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	0,7	1,3	1,0
32,53	Олеиновый спирт	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	1,0	1,5	1,3
34,47	9,12-октадекадиен-1-ол	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0,3	0,4	0,3
<i>Кислоты</i>					
3,42	3-метилмасляная кислота	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	–	–	+
3,53	2-метилмасляная кислота	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,1	+	+
11,62	Бензойная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	8,2	27,9	25,7
13,36	3-(2-гидроксифенил)-2-пропановая кислота	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	–	+	0,1
18,30	Ванилин	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	–	–	+
18,89	Коричная кислота	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,9
21,01	4-гидроксibenзойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0,1
22,32	Ванилиновая кислота	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	–	–	+
24,64	<i>n</i> -третбутилбензойная кислота	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0,3	0,8	0,4
27,15	<i>n</i> -гидроксикоричная кислота	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,1	–	0,3
28,89	Феруловая кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0,2
17,28	Капроновая кислота	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,3	–	0,6
26,55	Миристиновая кислота	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,2	+	1,2
30,66	Пальмитиновая кислота	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2,5	3,7	5,7
33,86	Линолевая кислота	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,4	0,3	0,2
33,96	Олеиновая кислота	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,4	0,5	0,4
34,38	Стеариновая кислота	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,8	2,2	18,6
<i>Эфиры</i>					
3,15	Уксусная кислота, бутиловый эфир	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,2	0,3	+
35,20	Уксусная кислота, октадециловый эфир	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,2	0,8	0,5
3,70	2-метилмасляная кислота, этиловый эфир	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	+	+	+
12,06	Бензойная кислота, этиловый эфир	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	47,2	19,0	5,0
16,56	Фенилглиоксиловая кислота, этиловый эфир	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	–	0,1	0,1
17,62	Бензойная кислота, бутиловый эфир	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	–	+	+
25,55	Бензойная кислота, 2-октиловый эфир	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,1	0,3	0,2
15,52	2-гидроксibenзойная кислота, 3-метил-бутиловый эфир	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	–	–	+
19,99	Коричная кислота, этиловый эфир	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,4	0,1	0,4
29,91	Феруловая кислота, метиловый эфир	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	+	–	+
18,07	Декановая кислота, этиловый эфир	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,1	–	–
27,28	Миристиновая кислота, этиловый эфир	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,3	–	–
27,93	Миристиновая кислота, изопропиловый эфир	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,2	0,6	0,8
31,26	Пальмитиновая кислота, этиловый эфир	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,6	0,1	0,1
34,94	Стеариновая кислота, этиловый эфир	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	1,5	–	–
36,60	Стеариновая кислота, пропиловый эфир	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	–	–	0,1
34,47	Линоленовая кислота, этиловый эфир	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,4	0,4	0,2
15,28	Анетол (CAS#: 104-46-1)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	0,1	0,2	0,1
<i>Терпеновые соединения</i>					
5,47	Оцимен (CAS#: 29714-87-2)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	–	–	+
11,42	Камфора	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	3,7	2,3	0,8
12,22	Ментол	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0,1	0,1	+
12,74	β-терпинеол	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,1	0,2	0,1
20,82	β-фарнезен (CAS#: 502-61-4)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+
25,92	β-ионон (CAS#: 79-77-6)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0,2	0,7	0,4
44,60	Фарнезол (CAS#: 4602-84-0)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,2	0,7	0,4
53,53	Кампестерин (провитамин D)	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	1,3	2,7	1,3
53,96	Ситостерин (провитамин D)	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,3	0,8	0,5

Примечание: \*1, 2, 3 – номер исследуемого образца, его характеристика указана в таблице 1; \*\* знак «+» означает, что содержание соответствующего компонента составляет менее 0,05%, знак «–» – отсутствие компонента; \*\*\* CAS#: Registry Number – регистрационный номер индивидуального вещества в библиотеке масс-спектров.

В ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. Сургутского района основными компонентами являются 1-гексанол-2-этил (1,0%), бензиловый спирт (2,7%), ионол (1,9%), цетиловый (1,3%) и олеиновый (1,5%) спирты, бензойная (27,9%), пальмитиновая (3,7%), стеариновая (2,2%) кислоты, этилбензоат (19,0%), камфора (2,3%), кампестирин (2,7%).

Основные идентифицированные компоненты *Vaccinium vitis-idaea* L., собранной в окрестностях Тобольска – цетиловый (1,0%) и олеиновый (1,3%) спирты, бензойная (25,7%), миристиновая (1,2%), пальмитиновая (5,7%) и стеариновая (18,6%) кислоты, этилбензоат (5,0%), кампестирин (1,3%).

Сопоставление химического состава растительных образцов, собранных в разных зонах Тюменской области (Нижневартовский, Сургутский и Тобольский районы), показывает, что качественный состав остается однотипным (за исключением ряда минорных компонентов), а изменениям подвержено только количественное содержание отдельных веществ (табл. 2), что может свидетельствовать о генетически закрепленном свойстве *Vaccinium vitis-idaea* L. синтезировать определенный набор органических соединений.

Установлено, что наибольшее содержание бензойной, коричной и *n*-гидроксикоричной кислот отмечается в образцах, полученных из дикорастущих ягод, собранных в окрестностях Тобольска (табл. 2). В тобольской *Vaccinium vitis-idaea* L. также присутствуют ванилин и другие гидроксibenзойные и гидроксикоричные кислоты, которые не обнаружены в ягодах, произрастающих в более суровых климатических условиях Тюменской области (Нижневартовский и Сургутский районы).

В количественном содержании кислот жирного ряда также наблюдается некоторое варьирование. Наибольшая концентрация насыщенных жирных кислот (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая) отмечается в ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. Тобольского района. Количество свободных жирных кислот может расти за счет распада или окисления липидов, которые входят в состав клеточных мембран.

Согласно литературным данным [7], небольшие содержания свободных жирных кислот в образцах 1 и 2 свидетельствуют о том, что нарушение метаболизма выражено в меньшей степени, это является одним из показателей устойчивости растений к стрессам (гипо- и аноксия, низкие отрицательные температуры и др.). Содержание ненасыщенных жирных кислот (линолевая, олеиновая), а также цетилового и олеинового спиртов во всех образцах остается практически одинаковым (табл. 2).

Спирты – 1-гексанол-2-этил, бензиловый спирт, ионол в максимальных количествах отмечаются в *Vaccinium vitis-idaea* L., собранной в окрестностях города Когальма. Анетол (1-метокси-4-(1-пропенил) бензен), который является эфиром фенолпропена и метилового спирта, обнаружен во всех анализируемых материалах, но в Тобольской *Vaccinium vitis-idaea* L. его содержание ниже, чем в остальных образцах. Анетол и ионол (4-метил-2,6-ди-*тrem*-бутилфенол) относятся к антиоксидантным соединениям. Данные вещества, скорее всего, предотвращают перекисное окисление липидов и повышают устойчивость растения к неблагоприятным факторам окружающей среды. Также ионол и анетол являются исходными продуктами в биосинтезе других биологически активных веществ. В образце 2 и 3 в небольших концентрациях идентифицирован 4-винилгваякол (2-метокси-4-винилфенол), возможно, участвующий в биосинтезе ванилина и пирокатехина [8].

При исследовании состава растительных материалов обнаруживаются терпеновые соединения – камфора, ментол,  $\beta$ -терпинеол,  $\beta$ -фарнезен,  $\beta$ -ионон, фарнезол. Максимальное количество камфоры отмечено в образце 1 (3,7%), что заметно превосходит содержание этого компонента в других образцах – 2 (2,3%) и 3 (0,8%). Остальные терпены встречаются во всех образцах относительно в небольших количествах (табл. 2). В ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. Тобольского района регистрируются оцимен (2,6-диметилоктатриен) и некоторые терпеноидные соединения состава  $C_{10}H_{16}O$ , структурные формулы которых предстоит установить. Терпеновые соединения входят в состав эфирных масел и обуславливают специфический аромат растения. Большинство различных терпенов растений – вторичные метаболиты и участвуют в защите растений [8, 9].

Известно, что полезные свойства любого растительного сырья не являются простой суммой фармакологических активностей компонентов, входящих в его состав. Ценность сырья возрастает во много раз благодаря тому, что присутствующие вещества образуют биологические комплексы, действующие во взаимосодействующем направлении [10]. Очевидно, что бактерицидное и антимикробное действие *Vaccinium vitis-idaea* L. обусловлено не только фенолокислотами, но и другими компонентами, содержащимися в ягодах, такими как камфора, кампестирин и ситостерин.

### **Выводы**

В целом проведенные исследования позволили определить биохимический состав ягод *Vaccinium vitis-idaea* L., произрастающих на территории Ханты-Мансийского автономного округа и Тобольского района Тюменской области, а также выявить вариабельность компонентов в качественной и количественной оценке. Химический состав и количественные соотношения компонентов во многом обусловлены биологическими особенностями дикоросов. Образование и накопление тех или иных веществ также зависит от погодноклиматических условий региона, на территории которого произрастает данный вид.

*Авторы выражают благодарность доктору химических наук, профессору Э.Х. Ботирову за помощь в подготовке статьи к опубликованию.*

### **Список литературы**

1. Kaisu R. Mtt-Riihinen, Afaf Kamal-Eldin, Pirjo H. Mattila et all. Distribution and Contents of Phenolic Compounds in Eighteen Scandinavian Berry Species // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. Pp. 4477–4486.
2. Määttä-Riihinen K.R., Kähkönen M.P., Törrönen A.R., Heinonen I.M. Catechins and Procyanidins in Berries of *Vaccinium* Species and Their Antioxidant Activity // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. Pp. 8485–8491.
3. Ehala S., Vaher M., Kaljurand M. Characterization of Phenolic Profiles of Northern European Berries by Capillary Electrophoresis and Determination of their Antioxidant Activity // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. Pp. 6484–6490.
4. Юдина В.Ф., Колупаева К.Г., Белоногова Т.В., Муратов Ю.М., Богданова Г.А. Брусника. М., 1986. 80 с.
5. Экология Ханты-Мансийского автономного округа / под ред. В.В. Плотникова. Тюмень, 1997. 288 с.
6. ГОСТ Р 51434 «Соки фруктовые и овощные. Методы определения титруемой кислотности».
7. Медведев С.С. Физиология растений. СПб., 2004. 336 с.
8. Кретович В.Л. Биохимия растений. М., 1980. 445 с.
9. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
10. Шабров А.В. Биохимические основы действия микрокомпонентов пищи / под ред. В.А. Дадали. М., 2003. 184 с.

*Поступило в редакцию 14 марта 2010 г.*

*После переработки 7 апреля 2010 г.*