

69
ВСЕСОЮЗНАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА
АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
имени В. И. ЛЕНИНА

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НИКИТСКИЙ БОТАНИЧЕСКИЙ САД

Труды, том LXIX

**БИОХИМИЯ ЮЖНЫХ ПЛОДОВЫХ
И
ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ**

ЯЛТА — 1976

ВСЕСОЮЗНАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА
АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НИКИТСКИЙ БОТАНИЧЕСКИЙ САД

Труды, том LXIX

БИОХИМИЯ ЮЖНЫХ ПЛОДОВЫХ
И
ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ

ЯЛТА — 1976

THE ALL-UNION V. I. LENIN
ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES

THE STATE NIKITA BOTANICAL GARDENS

Proceedings, vol. LXIX

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. Ф. Кольцов, А. М. Кормилицын, М. А. Кочкин (председатель), И. З. Лившиц, Ю. А. Лукс, В. И. Машанов, Е. Ф. Молчанов (зам. председателя), А. А. Рихтер, И. Н. Рябов, А. Л. Ядров, С. Н. Солодовникови.

BIOCHEMISTRY
OF SOUTH FRUIT
AND
ORNAMENTAL PLANTS

EDITORIAL BOARD:

V. F. Koltsov, A. M. Kormilitsin, M. A. Kochkin (Chief), I. Z. Livshits, Y. A. Lukss, V. I. Mashanov, E. F. Molchanov (Deputy Chief), A. A. Rikhter, I. N. Ryabov, A. A. Yadrov, S. N. Solodnikova

ОБМЕН ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ ПЛОДОВ ПЕРСИКА

Л. П. ДАВИДЮК, Г. И. НИЛОВ,
кандидаты биологических наук

Возрастающий интерес к изучению строения, биосинтеза и распространения пектиновых веществ связан с выяснением их физиологической роли в растении и при переработке урожая, а также с применением их в ряде отраслей пищевой промышленности, медицине и косметике (Кудрявцева, Артемьева, 1936; Арасимович, 1957, 1960; Коновалова и др., 1958, 1960; Шелухина и др., 1970). Существенное значение имеют пектиновые вещества как детоксиканты из числа пищевых продуктов (Беззубов, Хатина, 1961; Липински, 1961; Рубановская, 1960). Работы последних лет свидетельствуют о том, что синтез, свойства и характер обмена пектиновых веществ специфичны и в известной мере могут быть таксономическим признаком (Сапожникова, 1960, 1964, 1965, 1971). Все это, а также отсутствие сведений по химии и биохимии пектина плодов персика послужило основанием для более широкого изучения этих полиуглеводов. Кроме того, исследование накопления и превращения фракций пектина позволяет в какой-то мере судить об их функциях. Такие сведения представляют интерес при установлении сроков съема плодов с учетом направления их использования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение пектинового обмена в плодах персика проведено в течение 1969—1971 гг. на 25 сортах, произрастающих в условиях Южного берега Крыма. Срок созревания плодов — раннесредний, средний и среднепоздний. Среди них 23 сорта *Persica vulgaris*, в том числе 12 — *P. v. v. rosaeflora* (с розовидными цветками) и 11 — *P. v. v. samprunulaeflora* (с колокольчикообразными цветками). *Persica ferganensis* представлен 2 сортами. Сорта различаются по окраске (белая и желтая) и консистенции мякоти плодов (хрящеватая и волокнистая). Девять из рассматриваемых сортов селекции Никитского сада, 4 — среднеазиатские, 7 — европейские и 5 — американские. Большинство сортов районированы в той или иной зоне юга СССР, остальные по ряду хозяйственно-ценных признаков являются перспективными.

Следует отметить, что гидротермический режим 1969—1970 гг. был типичным для Южного берега Крыма, а 1971 г. отличался исключительной воздушной и почвенной засухой.

Определение содержания пектиновых веществ проводили колориметрическим карбазольным методом в модификации Н. П. Пономаревой (1970). Выделение персикового пектина и изучение его физико-химических показателей (вязкости, молекулярного веса, содержания карбоксильных групп, степени этерификации) проведено по методикам, изложенным в прописи В. В. Арасимович с сотр. (1970).

П 89066



Активность полигалактуроназы учитывали по количеству пектина, разрушенного ферментом гомогената плодов (Сапожникова и др., 1967). Энзиматическая реакция длилась 24 часа.

О действии пектинэстеразы в плодах урожая 1969 г. судили по скорости желирования автолитической смеси (Сапожникова, 1965), а в плодах урожая 1970—1971 гг. — по результатам потенциометрического титрования. Ферментацию проводили в цитратно-фосфатном буфере рН 6,3 при 30°С в течение часа. Субстратом пектолитических ферментов был 0,5%-ный раствор свекольного пектина.

Статистическая обработка материала проведена по схеме Ч. Хикса (1967). Для подтверждения некоторых выдвинутых нами положений привлечены многолетние аналитические данные лаборатории биохимии.

Известно, что по своему использованию сорта персика делятся на консервные, столовые и сухофруктовые. Плоды консервных сортов характеризуются слитноволокнистой или хрящеватой структурой мякоти; у столовых плоды с нежной, рыхловолокнистой мякотью. При известной противоречивости мнений исследователей о компонентах, определяющих консистенцию плодовой мякоти, ведущая роль полисахаридов признается единогласно.

Особенности пектинового обмена плодов при созревании зависят от совокупного влияния многих факторов. С одной стороны, он обусловлен генетически сложившимися видовыми и сортовыми особенностями, с другой, — почвенно-климатическим режимом, который в значительной мере определяет изменчивость химического состава плодов в онтогенезе. Наблюдается широкое межсортовое варьирование содержания пектиновых веществ как внутри групп, так и в различающихся по степени зрелости плодах одноименных сортов. Для отражения пектиновой ценности плодов приводится графическое изображение ранжировочных рядов, построенных на основе двухлетних данных. По оси абсцисс показано содержание пектиновых веществ, по оси ординат — сорта, составляющие группы. Ранжировочные ряды построены в соответствии со степенью зрелости плодов: А — техническая, Б — физиологическая, В — перезревшие плоды. Вертикальные линии \bar{X} , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 , \bar{X}_3 характеризуют среднее содержание химического компонента в плодах географических групп данной зрелости. \bar{X}_0 — общая средняя для всех сортов изучаемой зрелости.

Группа персиков селекции Никитского ботанического сада представлена четырьмя консервными и пятью столовыми сортами. Технически зрелые плоды всех этих сортов в среднем содержат 4,56% пектиновых веществ (рис. 1А). Наименьшее содержание пектинов обнаружено у плодов столового сорта Сочный (3,07%), наибольшее — у консервного сорта Маяк (5,86%). Среди изученных местных сортов¹ высоким содержанием (больше 5,00%) отличаются плоды консервных сортов Маяк, Златогор, Жемчужина, Лебедев. У сортов Золотая Москва, Советский, Красноармейский в плодах синтезируется от 3,94 до 4,77% пектинов, т. е. они характеризуются средними показателями. Низкопектиновыми (3,07—3,13%) являются плоды сортов Роквам и Сочный.

В группе персиков, интродуцированных из Америки, четыре сорта с волокнистой структурой мякоти и один с хрящеватой. В среднем 3,95% пектинов (при межсортовой вариации 2,26—5,67%) определено в технически зрелых плодах американских персиков (см. рис. 1А). Максимальное количество пектинов (5,67%) в плодах консервного сорта

¹ Под местными подразумеваются сорта селекции Никитского ботанического сада.

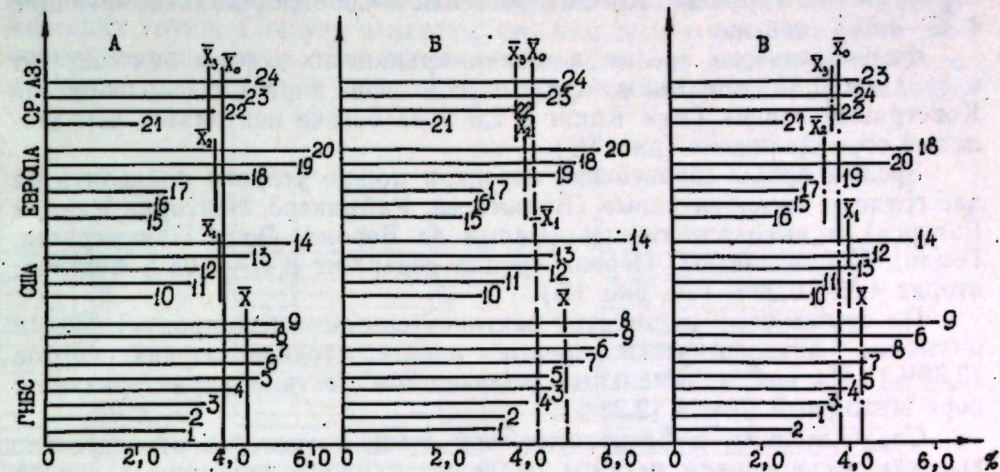


Рис. 1. Содержание пектиновых веществ в плодах персика интродуцированных и местных сортов. 1 — Сочный, 2 — Роквам, 3 — Красноармейский, 4 — Советский, 5 — Золотая Москва, 6 — Лебедев, 7 — Жемчужина, 8 — Златогор, 9 — Маяк, 10 — Делишеас, 11 — Волиант, 12 — Ветеран, 13 — Ким, 14 — Гоум Клинг, 15 — Вильморен, 16 — Раймакерс, 17 — Нектарин Ранний Риверса, 18 — Леди Пальмерстон, 19 — Белый из Верона, 20 — Голанд Кармезинный, 21 — Инжирный Белый, 22 — Лола, 23 — Ферганский Белый, 24 — Ферганский Желтый.

Гоум Клинг. Практически одинакова сумма пектиновых веществ в плодах сортов Ветеран и Волиант (3,73—3,49%).

Все сорта, интродуцированные из Европы, имеют волокнистую структуру мякоти. По уровню накопления суммы пектиновых веществ (в среднем 3,90% валового пектина) они беднее местных. Как и в предыдущих группах, выявлена широкая межсортовая вариация (см. рис. 1А). Так, технически зрелые плоды сорта Раймакерс в 2,9 раза беднее пектинами, чем у сорта Голанд Кармезинный. Низкопектиновыми являются технически зрелые плоды сортов Вильморен, Раймакерс, Нектарин Ранний Риверса, содержащие всего 2,05—2,72% пектинов.

Все сорта среднеазиатской селекции также обладают волокнистой консистенцией мякоти. По средним данным, они содержат 3,84% валового пектина. Технически зрелые плоды сортов Ферганский Белый, Ферганский Желтый и Лола близки между собой по этому показателю. Сорт Инжирный Белый — один из самых низкопродуктивных.

Следует отметить, что все консервные сорта синтезируют больше 5,00% пектинов и только у незначительного количества столовых их содержание достигает такого же уровня (Голанд Кармезинный, Белый из Верона, Ким). В группу местных сортов входят четыре консервных сорта, чем обусловлен ее высокий средний показатель. По уровню накопления пектинов высокопродуктивны: Маяк, Жемчужина, Лебедев, Золотая Москва (местные), Голанд Кармезинный, Белый из Верона (европейские), Гоум Клинг, Ким (американские), Ферганский Белый и Ферганский Желтый (среднеазиатские).

В плодах физиологической зрелости содержание валового пектина возрастает. Физиологически зрелые плоды селекции Никитского сада в среднем содержат его 4,95%. В этой степени зрелости высоким содержанием пектина отличаются плоды сортов Златогор и Маяк (6,36—6,38%), несколько беднее им плоды сортов Лебедев и Жемчужина (5,74—5,62%). Близки между собой по данному показателю плоды

сортов Золотая Москва, Красноармейский и Советский, накапливающие 4,37—4,68% пектина.

Физиологически зрелые плоды американских сортов синтезируют в среднем 4,37% пектинов при межсортовой вариации 2,61—6,61%. Консервный персик Гоум Клинг в 2,3 раза богаче пектинами, чем столовый сорт Делишеас (рис. 1Б).

Зрелые плоды европейских персиков можно условно разделить на две группы: низкопектинные (Вильморен, Раймакерс, Нектарин Ранний Риверса) и высокопектинные (Белый из Верона, Леди Пальмерстон, Голанд Кармезинный). Первая группа содержит 2,47—3,05% пектина, вторая 4,86—6,20% (см. рис. 1Б).

По суммарному количеству пектинов самыми низкопродуктивными являются физиологически зрелые плоды среднеазиатских сортов (3,85%). Из них минимальным количеством пектина характеризуется сорт Инжирный Белый (2,22%).

Следовательно, в физиологической степени зрелости относительно высоким содержанием пектина отличаются плоды консервных сортов Златогор, Маяк, Жемчужина, Лебедев, Гоум Клинг, а из столовых — Голанд Кармезинный, Леди Пальмерстон, Ферганский Желтый. Для подавляющего большинства сортов характерно некоторое повышение уровня пектиновых веществ в процессе созревания (от технической до физиологической зрелости).

Как правило, перезревшие плоды беднее пектинами по сравнению с физиологически зрелыми. Например, перезревшие плоды местных сортов в среднем содержат 4,17% пектиновых веществ. Наиболее высокопектинными являются перезревшие плоды сортов с хрящеватой мякотью: Маяк, Лебедев, Златогор, Жемчужина, содержащие 4,52—6,10% общего пектина.

Несколько сузилась межсортовая вариация содержания валового пектина у представителей американских сортов (рис. 1В), хотя, как и в других степенях зрелости, высоким содержанием пектина отличаются плоды консервного сорта Гоум Клинг (5,26%). Сорта Ветеран, Ким, Волиант, Делишеас содержат его от 2,75 до 4,39%.

В группе европейских персиков максимальным содержанием пектиновых веществ характеризуются перезревшие плоды сорта Голанд Кармезинный и Леди Пальмерстон (4,90—5,56%); остальные сорта по этому показателю близки между собой (3,18—3,28%).

Из среднеазиатских персиков среднепродуктивны по пектину плоды сортов Ферганский Белый, Ферганский Желтый и Лола.

Таким образом, при специальных видах переработки следует учитывать, что плоды сортов Маяк, Златогор, Жемчужина (из местных), Гоум Клинг, Ветеран, Ким (из американских), Леди Пальмерстон, Голанд Кармезинный (из европейских), Ферганский Белый, Ферганский Желтый (из среднеазиатских) являются наиболее высокопектинными.

Статистическая обработка материала свидетельствует о том, что эколого-географическое происхождение сортов и тип строения цветка существенного влияния на содержание пектиновых веществ в плодах персика не оказывают ($P < 0,95$).

Суммарное содержание пектина отражает лишь общую картину накопления и взаимопревращения его форм. Анализ динамики фракций пектиновых веществ выявил неодинаковую долю их участия в общем составе пектина при созревании плодов. На рисунках 2 и 3 изображены ранжированные ряды фракций пектина в плодах сортов, различающихся типом строения цветка. На имеющемся материале нам не удалось выявить каких-либо тенденций в накоплении фракций пектиновых ве-

ществ, общих для сортов разных эколого-географических или таксономических групп. Следует отметить, что независимо от географического происхождения сорта, типа строения цветка и года исследования в плодах консервных сортов больше протопектина по сравнению со столо-

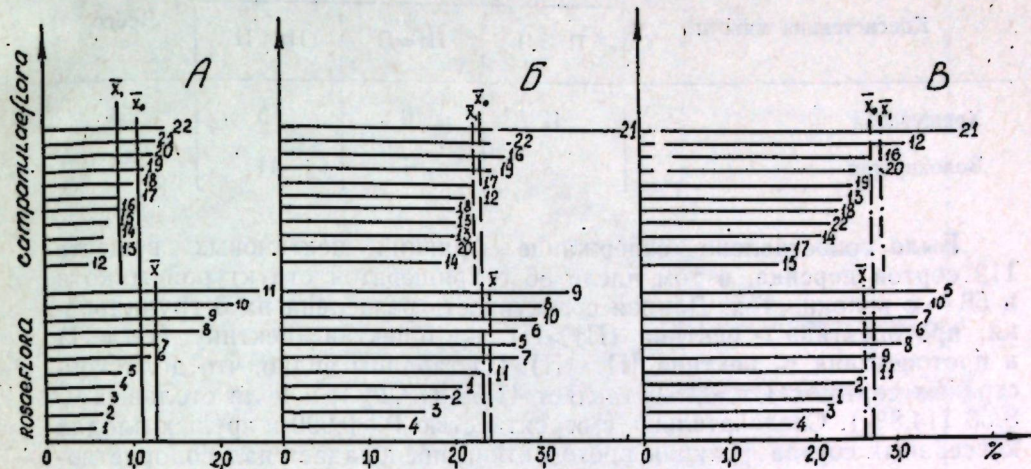


Рис. 2. Изменчивость растворимого пектина при созревании плодов колокольчико-видных и розовидных персиков. 1 — Сочный, 2 — Нектарин Ранний Риверса, 3 — Раймакерс, 4 — Инжирный Белый, 5 — Лебедев, 6 — Ветеран, 7 — Лола, 8 — Златогор, 9 — Золотая Москва, 10 — Ким, 11 — Белый из Верона, 12 — Маяк, 13 — Леди Пальмерстон, 14 — Вильморен, 15 — Роквам, 16 — Советский, 17 — Красноармейский, 18 — Делишеас, 19 — Жемчужина, 20 — Волиант, 21 — Голанд Кармезинный, 22 — Гоум Клинг.

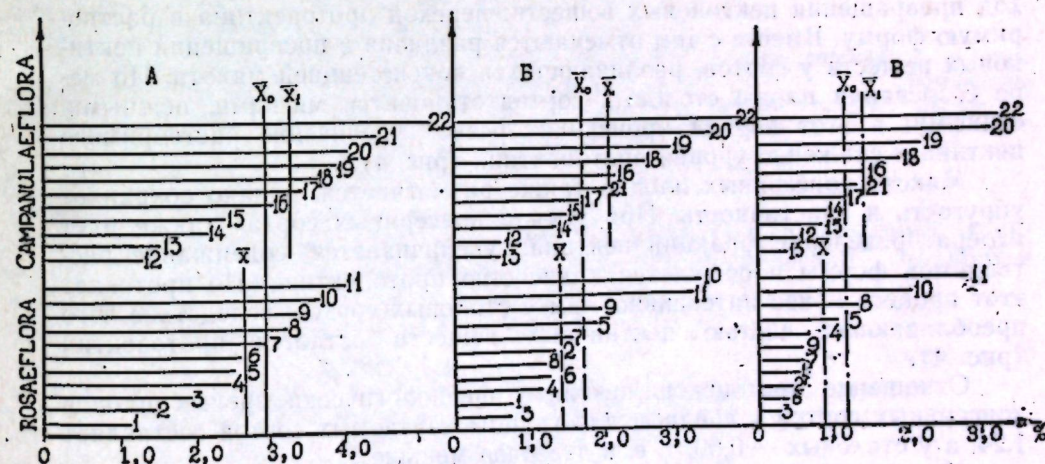


Рис. 3. Обмен протопектина при созревании плодов колокольчико-видных и розовидных персиков. 1 — Инжирный Белый, 2 — Раймакерс, 3 — Нектарин Ранний Риверса, 4 — Сочный, 5 — Ветеран, 6 — Лола, 7 — Ким, 8 — Золотая Москва, 9 — Белый из Верона, 10 — Златогор, 11 — Лебедев, 12 — Делишеас, 13 — Вильморен, 14 — Волиант, 15 — Роквам, 16 — Красноармейский, 17 — Советский, 18 — Леди Пальмерстон, 19 — Жемчужина, 20 — Гоум Клинг, 21 — Голанд Кармезинный, 22 — Маяк.

выми (при одинаковой степени зрелости). Поскольку среди изученных только пять сортов имеют хрящеватую структуру мякоти, для подтверждения данного положения привлечены многолетние данные лаборатории биохимии Никитского сада (табл. 1).

Таблица 1

Сопряженность связи между содержанием протопектина и консистенцией плодов персика

Консистенция мякоти	Количество сортов			Всего
	Пт>П	Пт=П	Пт<П	
Хрящеватая	41	6	9	56
Волокнистая	8	4	44	56

Было сопоставлено содержание фракций пектиновых веществ 112 сортов персика, в том числе 56 с хрящеватой структурой мякоти и 56 — с волокнистой. Данная совокупность разделена на 3 группировки: протопектина > пектина (Пт>П), протопектин=пектину (Пт=П) и протопектина < пектина (Пт<П). Из таблицы видно, что доля консервных сортов с Пт>П составляет 41/56 (73,2%), а доля столовых — 8/56 (14,8%). Следовательно, с вероятностью $P > 0,999$ в зрелых плодах консервных сортов фракция протопектина преобладает над водорастворимым пектином. Напротив, у плодов столовых сортов содержание растворимого пектина выше, чем содержание протопектина, почти в таких же соотношениях (см. табл. 1).

Аналогичная картина наблюдается при изучении соотношений фракций пектина по мере созревания плодов. Технически зрелые плоды имеют плотную мякоть. При этом преобладающим компонентом общего пектина в плодах как столовых, так и консервных сортов является протопектин. Для персика при созревании плодов характерен обычный ход превращения пектиновых веществ: переход протопектина в растворимую форму. Вместе с тем отмечаются различия в превращении пектиновых веществ у сортов, различающихся консистенцией мякоти. По мере созревания плоды столовых сортов становятся мягкими, нежными, сочными; в этот период происходит резкое увеличение растворимого пектина и снижение уровня протопектина (рис. 4).

Мякоть консервных плодов также размягчается, однако сохраняет упругость и эластичность. При этом в консервных сортах также идет перераспределение фракций пектина: увеличивается содержание растворимой формы и снижается количество протопектина. Но протекает этот процесс менее интенсивно, чем у столовых сортов, вследствие чего преобладающей частью пектиновых веществ остается протопектин (рис. 4).

Отношение протопектин/пектин у физиологически зрелых плодов консервных сортов в среднем для группы изучаемых сортов составляет 1,24, а у столовых — 0,60, т. е. в два раза меньше.

Мякоть перезревших плодов как столовых, так и консервных персиков становится еще более рыхлой, причем у столовых персиков она желеобразная, а у консервных несколько плотнее. При перезревании в плодах тех и других сортов уровень протопектина снижается. Однако для всех изученных консервных сортов протопектин составляет около 50%, тогда как у столовых в среднем 10—20%.

Таким образом, доминирующую роль в определении консистенции плодовой мякоти персика играет не абсолютное содержание пектиновых веществ или их фракций, а соотношение последних между собой.

Помимо пектиновых веществ, в плодах персика содержится и клетчатка. Для установления связи между консистенцией плодовой мякоти

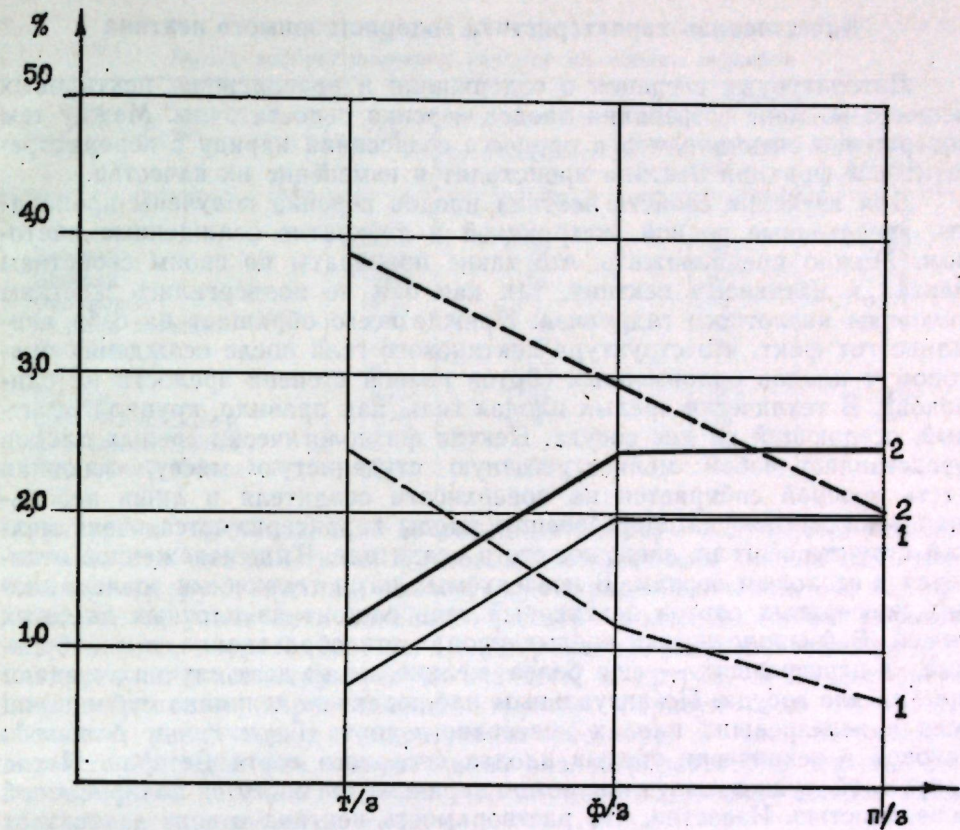


Рис. 4. Динамика фракций пектина при созревании плодов персика. 1 — сорт Сочный (столовый), 2 — Жемчужина (консервный): — — — протопектин, — — — растворимый пектин; т/з — технически зрелые плоды; ф/з — физиологически зрелые; п/з — перезревшие.

и содержанием клетчатки имеющийся в лаборатории биохимии экспериментальный материал подвергали статистической обработке (табл. 2).

Таблица 2

Содержание клетчатки в плодах консервных и столовых персиков

Консистенция мякоти	Содержание клетчатки, %	t	P
Хрящеватая	3,40	25,57	$P > 0,999$
Волокнистая	2,87		

Приведенные результаты показывают, что с вероятностью $P > 0,999$ плоды консервного направления содержат больше клетчатки по сравнению со столовыми. Имея больше клетчатки, клеточные стенки консервных персиков толще, а, значит, и прочнее столовых.

Качественная характеристика водорастворимого пектина

Литературные сведения о содержании и превращении пектиновых веществ по мере созревания плодов персика недостаточны. Между тем совершенно очевидно, что в процессе созревания наряду с перераспределением фракций пектина происходит и изменение их качества.

Для изучения свойств пектина плодов персика получены препараты, извлеченные водной экстракцией и двукратно осажденные ацетоном. Можно предположить, что такие препараты по своим свойствам близки к нативному пектину, так как они не подвергались жестким условиям кислотного гидролиза. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что структура пектинового геля после осаждения ацетоном у плодов одноименных сортов разной степени зрелости не одинакова. В технически зрелых плодах гель, как правило, крупноагрегатный, оседающий на дне сосуда. Пектин физиологически зрелых плодов представляет собой мелкоагрегатную студенистую массу, основная часть которой собирается на поверхности осадителя и лишь небольшая — на дне сосуда. Перезревшие плоды характеризуются очень мелкой структурой геля, зависящего в осадителе. Вышеизложенное относится к столовым сортам. В исследуемых нами технически зрелых плодах консервных сортов пектиновый гель состоит из плотных длинных тяжей. В физиологически зрелых плодах эти образования комкообразные, в перезревших — еще более мелкие, но во всех случаях оседающие на дне сосуда. По визуальным наблюдениям величина субъединиц геля в перезревших плодах консервного сорта Гоум Клинг близка к таковой в технически зрелых плодах столового сорта Ветеран. После вакуумной сушки получили темно-коричневую массу с полированной поверхностью. Известно, что растворимость пектина в воде зависит от ряда факторов, с увеличением размера молекул она понижается. Выделенный нами персиковый пектин легче растворим в воде, чем яблочный и свекловичный. По мере созревания плодов растворимость пектина улучшается, что можно объяснить повышением степени этерификации пектиновых молекул.

Данные, характеризующие выход сухого препарата после двукратного осаждения ацетоном из плодов разных сортов персика, представлены в таблице 3. Из них видно, что наибольший выход пектина дают физиологически зрелые плоды и эта тенденция сохраняется независимо от сорта и года урожая. Поскольку препараты пектина получены из стерилизованного гомогената, результаты выхода могут быть несколько завышенными, так как не исключена возможность гидролиза протопектина при стерилизации.

Важной характеристикой качества пектина является его вязкость. Изучению вязкости пектиновых веществ посвящено большое число работ отечественных и зарубежных авторов. Литературный обзор по этому вопросу представлен в работах Е. В. Сапожниковой (1965, 1971), Н. П. Шелухиной и других (1970). Величина вязкости зависит от межмолекулярного взаимодействия как пектина, так и растворителя, а также от формы молекулы полимера и степени ее сольватации (Ерусалимский, 1965).

В водных растворах пектиновая молекула имеет форму спирали, карбоксильные группы которой расположены друг под другом. По данным Г. Караколева с сотр. (1956), изменения в форме молекулы пектина связаны с их диссоциацией. При этом каждая диссоциированная карбоксильная группа получает отрицательный заряд, вследствие чего между ними возникают силы отталкивания, выпрямляющие спиральную

Таблица 3

Выход водорастворимого пектина из плодов персиков

Сорт	Год	Степень зрелости		
		техническая	физиологическая	перезревшие плоды
Волиант	1969	—	—	0,81
Ветеран	1969	1,37	1,39	0,70
Ветеран	1970	1,67	1,97	0,58
Вильморен	1969	—	1,25	0,81
Золотая Москва	1970	0,46	1,43	0,79
Лебедев	1969	0,87	1,08	—
Маяк	1971	0,67	—	—
Роквам	1969	1,34	1,64	1,08
Ферганский Белый	1969	1,10	1,63	—
Ферганский Белый	1970	—	0,70	—
Ферганский Желтый	1969	0,94	—	—

структуру и увеличивающие ее линейные размеры и вязкость. Изменение вязкости под действием факторов, усиливающих диссоциацию карбоксильных групп пектина, является суммарной величиной, так как при диссоциации увеличение линейного размера молекулы влечет повышение вязкости, с одной стороны, а одновременное удаление молекул друг от друга снижает структурную вязкость, с другой. В то же время диссоциированные карбоксильные группы, образуя свою гидратную оболочку, увеличивают концентрацию раствора, а следовательно, и вязкость. Определенные относительной вязкости растворов пектина столовых сортов персика показало, что по мере созревания плодов величина вязкости снижается (табл. 4).

Таблица 4

Относительная вязкость водорастворимого персикового пектина

Сорт	Урожай	Зрелость плодов	Концентрация раствора, %	η отн. ¹
Ветеран	1969 г.	Технич.	0,25	1,34
»	»	Физиологич.	0,30	1,15
»	»	Перезревш.	0,40	1,17
»	1970 г.	Технич.	0,20	1,25
»	»	Физиологич.	0,20	1,13
»	»	Перезревш.	0,20	1,06
Золотая Москва	1970 г.	Технич.	0,23	1,66
»	»	Физиологич.	0,23	1,43
»	»	Перезревш.	0,30	1,34
Роквам	1969 г.	Технич.	0,23	1,34
»	»	Физиологич.	0,23	1,17

¹ η отн.—относительная вязкость.

Как и всякое высокомолекулярное вещество, пектин имеет молекулы с различной длиной цепи, поэтому можно определить лишь средний молекулярный вес его. Различия в молекулярном весе могут быть вызваны не только разным происхождением, но и методом выделения, поэтому литературные данные, характеризующие молекулярный вес пектинов одного и того же происхождения, значительно варьируют. Известно, что лучшими желеобразующими свойствами обладают пектины

с более высоким молекулярным весом и большей степенью этерификации. По результатам значений молекулярных весов, полученных нами, можно заключить, что персиковый пектин низкомолекулярен (табл. 5). Этим, возможно, объясняется тот факт, что персики относятся к нежелатирующим плодам. В технически зрелых плодах столовых сортов, когда функция пектиновых веществ как структурных элементов особенно велика, молекулярный вес наибольший. По мере созревания плодов в связи с активизацией гидролитических процессов углеводный обмен направлен на накопление растворимых сахаров. Это сопровождается снижением молекулярного веса.

Таблица 5

Изменение молекулярного веса пектина при созревании плодов персика

Сорт	Молекулярный вес					
	техническая зрелость		физиологическая зрелость		перезревшие плоды	
	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.
Ветеран	13480	12650	7260	7630	6560	4035
Золотая Москва	—	18490	—	17050	—	6028
Вильморен	11410	—	9254	—	7850	—
Роквам	10890	—	6780	—	—	—
Голанд Кармезинный	13730	—	—	—	11120	—

Возможно, в этот период пектины включаются в обмен веществ плода. Аналогичные результаты получила Т. В. Филиппова (1967), изучая водорастворимые пектины сахарной свеклы и винограда. А. Shewfelt с сотр. (1971) также указывают на снижение молекулярного веса пектиновых кислот в процессе созревания плодов персика. К сожалению, авторы не характеризуют структуру плодовой мякоти четырех изученных сортов, ограничиваясь лишь упоминанием о том, что все они имеют отделяющуюся косточку. По имеющимся у нас каталогам установить структуру плодовой мякоти этих сортов не удалось.

Нами обнаружена связь между активностью полигалактуроназы и изменением молекулярного веса пектина при созревании. Возрастание активности фермента, как правило, сопровождается снижением величины молекулярного веса, что свидетельствует о ферментативном пути этого процесса. Однако такому объяснению не подчиняются изменения, происходящие с молекулярным весом пектина консервного сорта Гоум Клинг. В этом случае возрастанию полигалактуроназной активности соответствует увеличение молекулярного веса. Недостаточность экспериментального материала позволяет делать только некоторые предположения по этому поводу. Выше говорилось, что физиологически зрелые плоды консервных сортов отличаются от столовых сортов соответствующей зрелости преобладанием протопектина над растворимым пектином. Можно допустить, что полигалактуроназа консервных сортов расщепляет прежде всего α -1,4-гликозидные связи протопектина. В столовых сортах к этому времени протопектина мало, поэтому основное действие полигалактуроназы направлено на α -1,4-гликозидные связи растворимого пектина, следствием чего и является снижение его молекулярного веса.

Специальных исследований по желирующей способности персикового пектина в настоящей работе не проводилось. Однако визуальные наблюдения при определении пектинэстеразной активности персика по-

казывают, что в присутствии ионов Ca^{++} пектин физиологически зрелых плодов столовых сортов значительно быстрее переходит в гель, чем у технически зрелых. Как уже указывалось, максимальная величина молекулярного веса у столовых сортов обнаружена в технически зрелых плодах. Это не вполне согласуется с тем, что максимальная величина молекулярного веса должна соответствовать максимальной желирующей способности пектина. Мы склонны придерживаться мнения С. Я. Райк с соавторами (1968), заключающегося в том, что больший молекулярный вес является обязательным, но не единственным условием большей желирующей силы пектина; влияние его на сложный процесс студнеобразования проявляется в совокупности с другими факторами.

Установлено, что метаболизм пектиновых веществ в созревающих плодах протекает под влиянием комплекса пектолитических ферментов. Следствием действия пектинэстеразы и полигалактуроназы при созревании является не только уровень содержания пектиновых веществ или превращение протопектина в пектин, но и качественные изменения фракций (Кудрявцева, Артемьева, 1936; Сапожникова, 1971). По мнению большинства исследователей, при созревании каждого вида плодовых культур характер их действия, а следовательно, и изменения пектинов индивидуальны. Результаты наших исследований препаратов пектина, полученных из гомогената столового сорта Ветеран и консервного Гоум Клинг, представлены в таблице 6. Как известно, степень этерификации пектина оказывает существенное влияние на активность полигалактуроназы: чем меньше свободных метоксильных групп, тем быстрее идет гидролиз. В то же время созревание плодов тесно связано

Таблица 6

Изменение качества растворимого пектина по мере созревания плодов персика

Сорт	Степень зрелости	K_c	K_9	K_o	λ	CH_3O
1969 г.						
Ветеран	Технич.	0,76	8,10	8,86	91,4	5,59
	Физиологич.	0,81	7,60	8,41	90,4	5,25
	Перезревш.	0,22	4,95	5,17	95,6	3,41
1970 г.						
Ветеран	Технич.	0,90	5,85	6,75	86,6	4,03
	Физиологич.	0,99	7,65	8,64	88,5	5,27
	Перезревш.	0,67	4,95	5,62	88,0	3,41
1969 г.						
Гоум Клинг	Технич.	0,90	6,52	7,42	87,9	4,50
	Физиологич.	1,21	7,60	8,82	86,1	5,25
	Перезревш.	0,45	5,58	6,03	92,5	3,85

Примечание: K_c —свободные карбоксильные группы;
 K_9 —этерифицированные;
 K_o —общее их содержание;
 λ —степень этерификации.

с превращением пектинов и активностью ферментов пектинового обмена, в частности полигалактуроназы и пектинэстеразы. Из данных таблицы 6 видно, что содержание этерифицированных карбоксилатов у перезревших плодов падает и составляет примерно 65—85% их количества

в физиологически зрелых плодах. Снижается также содержание метоксильных групп и свободных карбоксилов, что указывает на глубокие изменения, происходящие в молекуле пектина по мере созревания, связанные с омылением эфирных связей и декарбок্সилированием. Наряду с этим, возрастает степень этерификации (λ). Поскольку степень этерификации характеризуется отношением этерифицированных карбоксильных групп к их общему содержанию ($K_e : K_0$), то возрастание степени этерификации зависит от непропорционального изменения значений K_e и K_0 .

В данном случае хотя и наблюдается снижение обеих величин, превращения K_0 идут быстрее, поэтому отношение увеличивается. Снижение содержания общих карбоксильных групп происходит главным образом за счет интенсивного разрушения свободных карбоксилов (K_0).

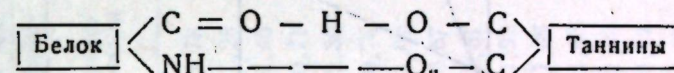
Работами ряда авторов (Кудрявцева, Артемьева, 1936; Райк и др., 1968) установлено, что существующее положение о доминирующей роли метоксильных групп в процессе студнеобразования не всегда верно. К настоящему времени в достаточном количестве накоплен экспериментальный материал, опровергающий такое обобщение. Были получены высокометилированные пектины, которые либо слабо желировали, либо вовсе не образовывали студней. Это в полной мере относится и к персиковому пектину, степень этерификации которого для исследуемых сортов составляла 86—95%, однако желирует он плохо. Следовательно, водорастворимый персиковый пектин является низкомолекулярным, высокоэтерифицированным и слабожелирующим полимером.

Таким образом, процесс созревания плодов сопровождается глубокими изменениями в молекуле пектина: снижается молекулярный вес, падает содержание свободных, этерифицированных и общих карбоксилов.

Пектолитические ферменты

Известно, что при созревании плодов происходят значительные количественные и качественные изменения пектиновых веществ. К ним прежде всего следует отнести: гидролиз протопектина и накопление водорастворимой фракции; расщепление эфирных связей в пектине с образованием свободного метилового спирта и частично или полностью деметоксилированной полигалактуроновой кислоты; расщепление α -1,4-гликозидных связей полигалактуроновой кислоты с образованием свободной кислоты. И хотя причины, вызывающие эти изменения, изучены еще недостаточно, большинство исследователей считают их следствием действия пектолитических ферментов: пектинэстеразы и полигалактуроназного комплекса. В доступной нам литературе данных по изучению полигалактуроназной активности плодов персика не обнаружено. Мы в течение 1969—1970 гг. изучалось действие этого фермента в мякоти плодов персика (табл. 7, 8). В результате установлено, что уровень активности полигалактуроназы у разных сортов в один и тот же год различен. Так, в 1969 г. технически зрелые плоды 11 из 17 изучаемых столовых сортов характеризовались полигалактуроназной активностью от 0 до 11%. Исключение составляют сорта Вильморен (42,4%), Ким (27,8%) и Красноармейский (24,6%). Более низкая активность этого фермента определена в технически зрелых плодах столовых сортов в 1970 г. Оказалось также весьма существенным различие активности полигалактуроназы в плодах одноименных сортов в разные годы. Интересно отметить, что сорта с максимальным действием полигалактуроназы в 1969 г. (Ким, Ветеран, Красноармейский) значительно снизи-

ли его в 1970 г. Этот факт указывает на лабильность ферментных систем под влиянием внешних факторов. Как говорилось выше, в технически зрелых плодах персика продолжают осуществляться синтетические процессы, о чем свидетельствует возрастание суммы пектиновых веществ вплоть до наступления физиологической зрелости. Хотя полученные результаты указывают на отсутствие или незначительную активность полигалактуроназы в технически зрелых плодах, имеющийся литературный материал позволяет это объяснить не отсутствием полигалактуроназы, а ее ингибированием. В шестидесятых годах многими зарубежными авторами (Bell, Etchells, 1958, 1962, 1965, Lech, Reifer, 1963, Weurman, 1953, 1954; Williams, 1963) в растениях открыты ингибиторы пектолитических ферментов. Действие их обнаружено и в созревающих плодах. Модельные опыты Н. П. Пономаревой (1967) на яблочном гомогенате, содержащем природные полифенолы, также показывают снижение активности томатной полигалактуроназы. Поглощение ингибиторов кожным порошком значительно повышало активность полигалактуроназы. По современным представлениям при соприкосновении фермента с полифенолом образуется комплекс (Сапожникова, 1965):

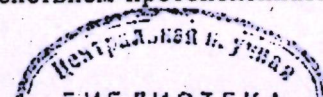


С. В. Hall (1969) экспериментально доказал, что среди группы фенольных соединений максимальным ингибирующим действием обладают таннины. Плоды персиков содержат изомеры хлорогеновой кислоты, катехины, лейкоантоцианы, флавонолы. По количеству катехинов персик не уступает некоторым сортам ябл. В процессе созревания плодов количество полифенолов снижается (Craft, 1961). Визуальные наблюдения, проведенные нами, подтверждают такую тенденцию. Технически зрелые плоды значительно быстрее темнеют на воздухе по сравнению с физиологически зрелыми плодами одноименных сортов. Потемнение персиков (Костинская, 1971) происходит в результате ферментативного окисления полифенолов и в первую очередь катехинов, лейкоантоцианов и хлорогеновых кислот. Можно предположить, что в технически зрелых плодах, богатых полифенолами, активность полигалактуроназы незначительна или не выявляется совсем из-за ингибирующего действия полифенолов.

Процесс созревания плодов тесно связан с деятельностью многочисленных ферментных систем. Изменения пектиновых веществ при созревании плодов персика дают основание предполагать немаловажное значение пектолитических ферментов в этом процессе. На рисунке 5 показана изменчивость полигалактуроназной активности по мере созревания плодов столовых персиков.

В созревших плодах, называемых нами физиологически зрелыми, активность полигалактуроназы резко возрастает у плодов всех столовых сортов. Такая тенденция сохраняется по годам (табл. 7, 8).

Максимальная активность полигалактуроназы совпадает с изменениями механических свойств плодов: уменьшается прочность кожицы, мякоть становится сочной и нежной. Это происходит прежде всего за счет возрастания водорастворимой фракции пектина и уменьшения содержания протопектина. Увеличение полигалактуроназной активности и содержания растворимого пектина дает основание допустить, что полигалактуроназа участвует в этом процессе. Таким образом, наши исследования подтверждают мнение авторов, отождествляющих полигалактуроназную активность с действием протопектиназы. Однако наряду



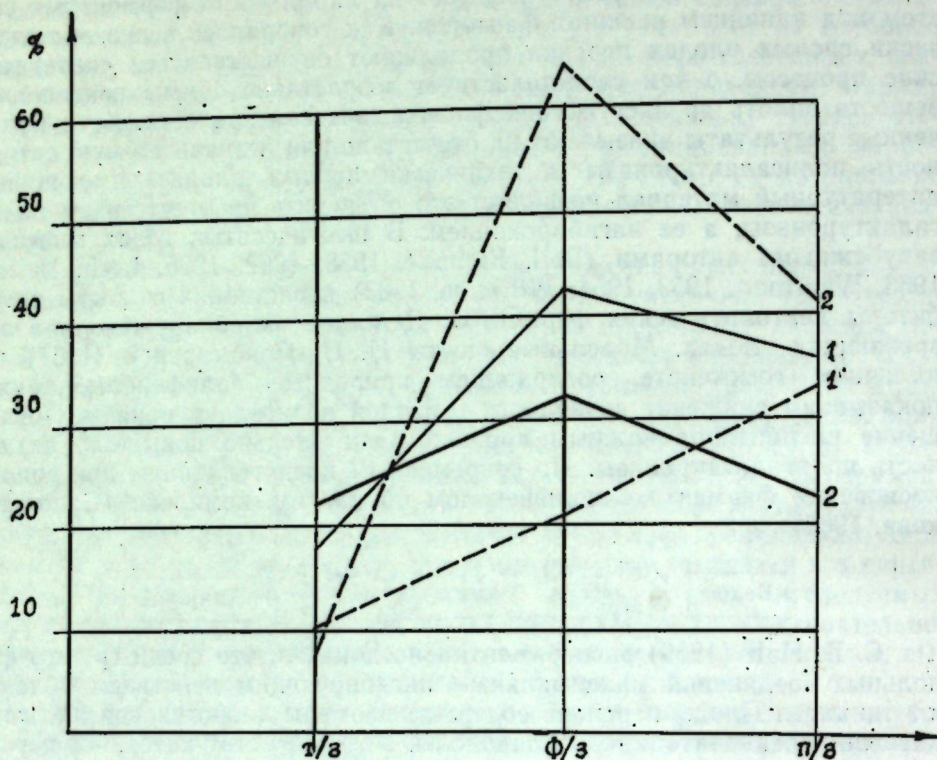


Рис. 5. Изменение активности полигалактуроназы при созревании плодов персика. 1 — Ветеран, 2 — Красноармейский, ———— 1969 г. ———— 1970 г.

с этим при переходе от технической к физиологической зрелости у столовых сортов наблюдается увеличение суммы пектиновых веществ за счет увеличения водорастворимой фракции, что свидетельствует о наличии в плодах ферментативных систем, ответственных за синтез пектиновых веществ. В этот период доминируют синтетические процессы, нивелирующие результаты действия полигалактуроназы.

Для большинства столовых сортов характерно понижение активности полигалактуроназы в перезревших плодах (см. табл. 7, 8, рис. 5). В них продолжается гидролиз протопектина, о чем свидетельствует снижение его количества. Однако это не сопровождается возрастанием водорастворимой фракции. Наоборот, в перезревших плодах снижается содержание и той и другой фракции, а следовательно, и суммы пектиновых веществ.

Таким образом, при перезревании плодов происходит глубокое разрушение пектиновых веществ на более низкомолекулярные продукты. Можно допустить, что это — следствие действия мощного пектинрасщепляющего фактора. Одним из действующих начал его, очевидно, является полигалактуроназа, так как ее активность снижается, но не исчезает совсем, по крайней мере у большинства сортов.

По мнению Z. Kertesz (1961), кроме ферментативного расщепления, возможно и окислительное разрушение пектинов под действием перекисей и аскорбиновой кислоты. Эта гипотеза подтверждается работами сотрудников лаборатории биохимии растений Института биохимии и физиологии АН Молдавской ССР (Мельник, 1960; Мельник, Арасимо-

Таблица 7

Изменчивость активности полигалактуроназы и пектиновых веществ по мере созревания плодов столовых персиков (1969 г.)

Сорт	Техническая зрелость				Физиологическая зрелость				Перезревшие плоды			
	ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу	
		пектин	прото-пектин		сумма пектинов	пектин		прото-пектин	сумма пектинов		пектин	прото-пектин
Белый из Верона	0	1,48	3,20	4,68	17,50	2,86	1,78	4,64	38,00	2,50	0,19	2,98
Воллант	3,50	1,19	2,82	4,01	—	2,14	1,28	3,42	14,80	3,06	0,28	3,34
Ветеран	19,70	1,06	2,78	3,84	44,80	2,84	1,40	4,24	37,60	4,00	0,19	4,19
Вильморен	42,40	0,84	0,93	1,77	9,40	1,80	0,71	2,51	9,20	2,22	0,30	2,52
Голанд Кармезинный	8,10	1,83	4,30	6,13	3,00	3,92	2,30	6,22	10,00	4,40	0,52	4,92
Делишеас	2,70	0,63	1,48	2,11	15,60	2,19	0,70	2,89	0	2,70	0,34	3,04
Золотая Москва	4,20	1,75	2,25	4,00	28,86	3,48	1,02	4,50	15,60	3,52	0,40	3,92
Инжирный Белый	11,80	0,86	1,31	2,20	22,80	1,90	0,67	2,57	—	1,78	0,32	2,10
Ким	27,80	1,11	2,80	3,91	32,30	3,22	1,61	4,83	8,00	3,46	0,16	2,62
Красноармейский	24,60	1,09	2,73	3,82	34,30	1,91	1,93	3,84	24,40	1,64	0,94	2,58
Лола	1,00	0,88	3,42	4,30	20,10	3,18	1,06	4,24	0	3,78	0,16	3,94
Раймакерс	6,40	0,74	1,62	2,36	8,90	1,69	1,43	3,12	2,80	2,60	0,45	3,06
Рохвам	—	0,81	2,72	3,53	35,20	2,04	1,39	3,43	36,10	2,44	0,43	2,87
Советский	4,80	1,16	3,50	4,66	3,00	3,14	1,17	4,31	5,80	2,92	0,65	3,57
Сочный	2,70	0,67	2,88	3,55	18,40	2,72	1,21	3,93	2,80	3,03	0,70	3,73
Ферганский Белый	—	2,49	2,02	4,51	19,32	3,42	1,45	4,87	—	3,94	0,70	4,64
Ферганский Желтый	11,04	2,54	1,86	4,40	—	3,56	1,45	5,01	0	4,40	0,49	4,89

Примечание: здесь и в таблицах 8 и 9 ПГ — полигалактуроназа; % разр. пект. — % разрушенного пектина.

Активность полигалактуроназы и содержание пектинов при созревании плодов столовых персиков (1970 г.)

Сорт	Техническая зрелость				Физиологическая зрелость				Перезревшие плоды			
	ПВ (% разр. пект.)	% к сухому весу			ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу			ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		
		пектин	прото-пектин	сумма пектинов		пектин	прото-пектин	сумма пектинов		пектин	прото-пектин	сумма пектинов
Белый из Верона	5,65	3,46	3,48	6,94	31,70	2,84	2,25	5,09	12,30	2,50	0,82	3,38
Ветеран	11,80	1,40	2,22	3,62	25,00	2,56	2,52	5,08	36,40	2,40	2,20	4,60
Голанд Кармезинный	2,70	0,81	5,00	5,81	15,60	4,10	2,09	6,19	0	2,80	2,09	4,89
Делшеас	11,70	1,55	0,96	2,51	34,40	1,79	0,54	2,33	42,90	2,03	0,43	2,46
Золотая Москва	5,40	1,40	4,15	5,55	37,50	3,12	1,65	4,77	19,20	1,97	2,20	4,31
Ким	10,90	2,91	3,04	5,95	53,40	2,72	1,78	4,50	50,50	3,10	1,14	4,24
Красноармейский	8,50	0,78	3,32	4,10	65,70	2,62	2,62	5,25	43,20	2,09	1,75	3,84
Леди Пальмерстон	0	1,07	3,68	4,75	6,25	2,55	2,50	5,05	6,12	3,20	2,45	5,65
Лола	8,90	1,72	1,80	3,52	25,40	1,60	1,54	3,14	26,70	2,68	0,58	3,26
Роквам	—	0,70	2,03	2,73	42,90	1,87	1,90	3,77	19,20	1,16	0,78	1,94
Советский	3,12	0,81	3,30	4,11	37,90	2,24	2,20	4,44	22,30	2,52	1,68	4,20
Сочный	12,90	0,63	1,97	2,60	47,00	1,43	1,26	2,69	11,70	0,85	0,77	1,62
Ферганский Белый	9,10	3,10	1,24	4,34	14,40	3,22	1,64	4,86	4,30	3,45	0,62	4,07
Ферганский Желтый	7,05	3,44	2,08	5,52	18,57	3,38	0,94	4,32	—	2,43	0,62	3,05

вич, 1962; Дворникова, Арасимович, 1965), которые наблюдали окислительное разрушение пектинов кормового арбуза и томатов. Поскольку перезревание плодов вообще, и персика в частности, связано с образованием органических перекисей, то, возможно, здесь также имеет место окислительное расщепление пектинов.

Несколько по-другому изменяется активность полигалактуроназы по мере созревания плодов консервных сортов персика. Это отличие заключается прежде всего в том, что полигалактуроназная активность в технически зрелых и физиологически зрелых плодах близка (табл. 9), зато для большинства сортов несколько повышается при перезревании. Процесс созревания плодов у консервных сортов также сопровождается увеличением водорастворимой фракции и уменьшением протопектина, однако в гораздо меньшей степени, чем у столовых. Преобладающим компонентом зрелых консервных плодов все-таки остается протопектин.

Активность полигалактуроназы значительно меняется по годам в плодах одноименных сортов, но указанные тенденции сохраняются. Для большинства сортов в засушливом 1971 г. действие данного энзима не выявлено, хотя трудно допустить, чтобы он отсутствовал в плодах. По-видимому, в период исследований активность полигалактуроназы была настолько низка, что выявить ее обычными методами было невозможно.

Объяснить такое явление можно, исходя из следующих соображений. 1971 г. характеризовался сильной почвенной засухой, которая длительное время сопровождалась высокой температурой воздуха. В результате плоды только наиболее засухоустойчивых сортов по внешним признакам были типичными для сорта. У большинства же сортов плоды были мелкими, часто потерявшими тургор на дереве или с нетипичной «печеной» мякотью. Деревья находились в угнетенном состоянии, листья завяли, скрутились. Несомненно, обмен в этот период направлен в сторону мобилизации жизненных возможностей растений на выживание.

Коллоидные свойства пектина играют важную роль в устойчивости растения к засухе (Кудрявцева, Артемьева, 1936; Арасимович, 1957; Гапоненков, Проценко, 1962). По данным Е. В. Сапожниковой с сотр. (1965), листья плодовых характеризуются более высокой активностью пектолитических ферментов по сравнению с плодами. Хотя такого рода данные для персика отсутствуют, логично предположить, что данная тенденция распространяется и на эту культуру. Поэтому отсутствие или очень низкая активность полигалактуроназы в плодах персика могут свидетельствовать о незначительной ее деятельности и в листьях. Предполагаем, что в связи с острым дефицитом воды вся ферментативная деятельность направлена в сторону синтеза высокополимерных гидрофильных коллоидов, какими являются и пектины, а не их разрушения. Кроме того, в засушливые годы, как известно, накапливается большое количество полифенолов, способных ингибировать пектолитические ферменты. Эту гипотезу может подтвердить следующее фенологическое наблюдение. В условиях данного опыта изучаемые сорта Советский и Красноармейский произрастали рядом. Первый из них значительно пострадал от засухи, что отразилось как на внешнем виде плодов, так и на его ферментативной деятельности, в плодах разной степени зрелости полигалактуроназная активность отсутствует. Сорт Красноармейский пострадал в меньшей мере, плоды его были близки к норме, в них обнаружена активная полигалактуроназа.

Полученные нами данные свидетельствуют о сложности протекания

Таблица 9
Содержание пектинов и активность полигалактуроназы в плодах консервных персиков разной зрелости

Сорт	Зрелость	1969 г.			1970 г.			
		ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		ПГ (% разр. пект.)	% к сухому весу		
			пектин	протопек- тин		пектин	протопек- тин	сумма пектинов
Гоум Клинг	Технич.	2,50	0,92	5,18	11,31	1,80	3,44	5,24
	Физиологич.	9,20	3,06	4,28	11,31	2,40	3,58	5,98
	Перезревш.	23,00	3,12	3,06	19,2	1,40	2,94	4,34
Лебедев	Технич.	0	0,99	3,92	12,68	0,92	4,24	5,16
	Физиологич.	6,64	2,84	3,02	14,50	2,56	3,12	5,68
	Перезревш.	1,61	3,48	2,44	17,00	3,17	2,16	5,33
Злагогор	Технич.	34,60	1,20	5,42	16,34	1,93	2,36	4,29
	Физиологич.	31,00	3,64	4,14	13,80	2,37	2,52	4,89
	Перезревш.	31,70	4,14	2,20	21,00	2,00	1,79	3,79
Жемчужина	Технич.	0,70	1,28	4,46	10,00	1,01	3,88	4,90
	Физиологич.	0	2,76	3,16	13,00	2,34	2,99	5,33
	Перезревш.	32,40	3,32	2,36	19,00	1,79	1,67	3,46

пектинового обмена, а также о высокой отзывчивости метаболизма пектиновых веществ на резкие изменения условий внешней среды.

Результаты изучения активности пектинэстеразы плодов персика представлены в таблице 10. Хотя данные получены разными методами (см. стр. 6), они представлены в условных единицах и могут сопоставляться.

Таблица 10
Пектинэстеразная активность плодов персика в процессе их созревания

Сорт	1969 г.			1970 г.		
	технич. зрелость	физиологич. зрелость	пере- зревш.	технич. зрелость	физиологич. зрелость	пере- зревш.
Белый из Верона	90,0	95,0	93,0	38,9	—	53,0
Волиант	52,0	—	52,0	—	—	27,5
Ветеран	70,0	90,0	62,0	—	40,6	43,8
Вильморен	89,0	38,0	95,0	—	—	—
Голанд Кармезин- ный	42,0	72,0	93,0	—	20,3	15,1
Гоум Клинг	0,05	72,0	0,05	17,1	27,1	39,0
Жемчужина	—	—	57,0	19,6	20,6	—
Злагогор	1,70	35,0	72,0	35,0	29,5	40,0
Делишеас	35,0	35,0	70,0	13,1	100,0	56,2
Инжирный Белый	48,0	48,0	50,0	—	—	—
Ким	90,0	—	—	15,5	34,9	38,6
Красноармейский	100,0	61,0	61,0	18,6	41,2	20,6
Лебедев	60,0	72,0	85,0	20,0	23,0	42,0
Леди Пальмерстон	—	—	—	15,7	13,4	—
Лола	82,0	80,0	82,0	19,0	32,3	36,0
Раймакерс	92,0	97,0	97,0	—	—	—
Роквам	—	0,05	0,1	14,0	18,0	20,0
Советский	35,0	99,0	98,0	41,9	51,0	68,7
Ферганский Бе- лый	—	—	—	59,2	68,7	81,0
Ферганский Жел- тый	—	—	—	21,9	59,5	62,0

Примечание: данные получены разными методами определения (см. стр. 6).

Как известно, омылению эфирных связей пектинэстеразы предшествует расщепление α -1,4-гликозидных связей полигалактуроназой. Любопытно, что технически зрелые плоды многих сортов имели низкую, иногда нулевую активность полигалактуроназы, однако пектинэстеразное действие их, как правило, значительное. Несмотря на принципиальное различие применяемых методов, сохраняется тенденция возрастания активности пектинэстеразы по мере созревания плодов до наступления полного созревания. Поскольку максимальная активность обоих ферментов выявлена в физиологически зрелых плодах, а это совпадает с уменьшением протопектина и возрастанием водорастворимой фракции, можно допустить участие в данном процессе как пектинэстеразы, так и полигалактуроназы. Однако по мере перезревания наблюдается обратная картина в действии изучаемых ферментов: полигалактуроназная активность понижается, пектинэстеразная у большинства сортов возрастает (рис. 6).

Следовательно, в плодах столовых и консервных сортов одинаковой степени зрелости более активная полигалактуроназа обнаружена в первых. В состоянии технической зрелости плоды столовых сортов характеризуются минимальной активностью полигалактуроназы, в состоя-

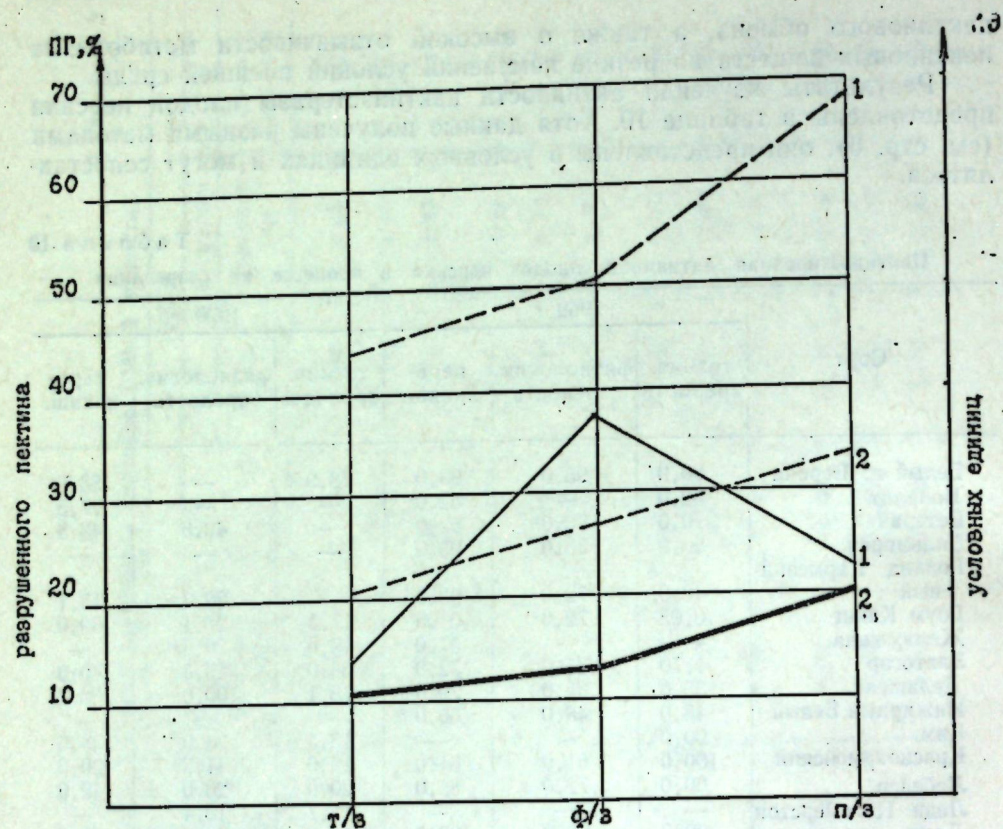


Рис. 6. Изменение активности пектолитических ферментов при созревании плодов персика. 1 — сорт Советский (столовый), 2 — сорт Гоум Клинг (консервный). — — — — полигалактуроназа (ПГ), — — — — пектинэстераза (ПЭ).

нии физиологической зрелости — максимальной. В процессе созревания плодов консервных сортов колебания активности полигалактуроназы незначительны.

Характер изменения активности пектинэстеразы в плодах столовых и консервных сортов одинаков.

Результаты наших исследований коротко сводятся к следующему:

1. Установлена связь между содержанием клетчатки и консистенцией плодовой мякоти персика: хрящеватые богаче клетчаткой, чем волокнистые, с вероятностью $P > 0,999$.

2. В плодах изучаемых сортов персика в зависимости от степени зрелости и сорта содержится от 1,77 до 7,78% валового пектина. Для большинства сортов максимальный уровень пектинов обнаружен в физиологически зрелых плодах. Это свидетельствует о протекании синтетических процессов в плодах до наступления полной зрелости.

3. В технически зрелых плодах как столовых, так и консервных сортов преобладающим компонентом является протопектин ($P > 0,999$). По мере созревания происходит перераспределение фракций пектина: протопектин переходит в растворимый пектин. Перераспределение фракций более интенсивно протекает в плодах столовых сортов. В физиологически зрелых плодах столовых сортов растворимый пектин преобладает над протопектином ($P > 0,999$), а в консервных наоборот.

При перезревании содержание растворимой фракции возрастает, однако для консервных сортов соотношение протопектин/пектин значительно выше, чем для столовых.

4. Созревание плодов связано с изменением качества водорастворимого пектина. Снижаются его вязкость, молекулярный вес, содержание общих карбоксильных групп, повышается степень этерификации.

5. Выявлено действие полигалактуроназы и пектинэстеразы. Максимальная активность полигалактуроназы присуща физиологически зрелым плодам, а пектинэстеразы — перезревшим. Вероятно, гидролиз протопектина осуществляется комплексным действием названных энзимов, а не гипотетической протопектиназой.

ЛИТЕРАТУРА

- Арасимович В. В., 1957. Эволюционная биохимическая изменчивость. Изв. Молдавского филиала АН СССР, № 6 (39).
- Арасимович В. В., 1960. Эволюционная изменчивость некоторых биохимических признаков у бахчевых. Сборник, посв. 70-летию со дня рожд. Н. И. Вавилова. Вопросы эволюции, биогеографии, генетики и селекции, 24. М.—Л.
- Арасимович В. В., Балтага С. В., Пономарева Н. П., 1970. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. Изд-во АН МССР, Кишинев.
- Беззубов А. Д., Хатина А. И., 1961. О применении пектина как профилактического средства при интоксикации стронцием. «Гигиена труда и проф. заболевания», № 4.
- Гапоненков Т. К., Проценко З. И., 1962. О пектиновых веществах и их роли в растении. «Ботанич. журн.», 47, № 10.
- Гликман С. А., Орлов С. И., 1950. О молекулярном весе пектина. ДАН СССР, 71, № 5.
- Дворникова Т. П., Арасимович В. В., 1965. О связи между полисахаридами плодов томатов и плотностью их мякоти. Полисахариды плодов и овощей и их изменчивость при созревании и переработке. Изд-во «Карта Молдовеняскэ», Кишинев.
- Ерусалимский Б. Л., 1965. Физика и химия макромолекул. «Наука», М.
- Караколев Г., Огнянов И., Маринов М., 1956. Пектиновые вещества. София.
- Коновалова О. А., 1958. К вопросу применения пектина при лечении дизентерии. «Вопросы питания», т. 17, № 2.
- Коновалова О. А., Куваева И. Б., 1960. Влияние пектина на некоторые биохимические процессы в толстом кишечнике. «Вопросы питания», т. 19, № 1.
- Костинская Л. И., 1971. Биохимическая характеристика персиков Крыма и их промышленное использование. Автореф. канд. дис. Одесса.
- Кудрявцева М. А., Артемьева М. Н., 1936. Изучение зависимости желеобразующих свойств пектина от его химического состава. Труды по прикладной ботанике, селекции, серия III, вып. 15.
- Липински С. С., 1961. Экспериментальные исследования влияния пектина на выделение кобальта из организма. «Гигиена труда и проф. заболевания», № 4.
- Мельник А. В., 1960. Окислительные процессы и их роль в превращении пектинов в кормовом арбузе. Изв. Молдавского филиала АН СССР, № 2 (28).
- Мельник А. В., Арасимович В. В., 1962. О роли пектолитических ферментов и окислительных процессов в превращении пектиновых веществ кормового арбуза. «Биохимия плодов и овощей», Сб. 7. Изд-во АН СССР, М.
- Пономарева Н. П., 1967. Изучение полисахаридов и их обмена при созревании и хранении плодов. Автореф. канд. дис. Кишинев.
- Пономарева Н. П., 1970. К определению пектиновых веществ на основе реакции галактуроновой кислоты с карбозолом. Раст. полисахар., 109. Изд-во АН СССР, Кишинев.
- Райк С. Я., Арасимович В. В., Гайковская Л. Т., 1968. Изменения свойств пектина при созревании плодов кормового арбуза. Растительные полисахариды и их изменчивость. Изд-во «Карта Молдовеняскэ», Кишинев.
- Рубановская А. А., 1961. Влияние пектина на всасывание радиостронция из желудочно-кишечного тракта в эксперименте. «Гигиена труда и проф. заболевания», № 4.
- Сапожникова Е. В., 1960. Изменчивость биохимических признаков плодово-ягодных культур. «Изв. Акад. с.-х. наук АзССР», т. 2.
- Сапожникова Е. В., 1964. Изменчивость содержания и качества пектиновых веществ в плодовых и ягодных культурах. Труды БАН-2, Свердловск.

- Сапожникова Е. В., 1965. Пектиновые вещества плодов. «Наука», М.
 Сапожникова Е. В., 1971. Пектиновые вещества и пектолитические ферменты. «Биолог. химия», т. 5.
 Сапожникова Е. В., Семочкина Л. Г., Барнашева Г. С., 1967. Колориметрическое определение полигалактуроназы. «Прикладн. биохимия и микробиология», 3, № 1.
 Филиппова Т. В., 1967. О вязкости водорастворимых пектинов сахарной свеклы и винограда. Изв. высш. уч. зав. Пищ. техн., № 1.
 Хикс Ч., 1967. Основные принципы планирования эксперимента. «Мир», М.
 Шелухина Н. П., Ашубаева З. Д., Аймухамедова Г. Б., 1970. Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные. Изд-во «Илим», Фрунзе.
 Bell T. A. and Etchells J. L., 1958. Pectinase inhibitor in grape leaves. Bot. Gas, V. 119, No. 3.
 Bell T. A., Etchells J. L., Williams C. F. and Porter W. L., 1962. Inhibition of pectinase and cellulase by certain plants. Bot. Gas. 123, No. 3.
 Bell T. A., Etchells J. L. and Smart W. W. C., 1965. Pectinase and cellulase enzyme inhibitor from sericea and certain other plants. Bot. Gas., V. 126, No. 1.
 Craft C. C., 1961. Polyphenolic compounds in Elberta peaches during storage and ripening. Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. V. 78.
 Hall C. B., 1966. Цит. Сапожникова Е. В., 1971. Пектиновые вещества и пектолитические ферменты. Итоги науки. «Биологическая химия», т. 5.
 Kertes Z., 1951. The pectic substances. Interscience Pub. Inc. N. Y.
 Lech W., Reifer J., 1963. Pectinase inhibitor in Red currant leaves. Acta bioch. Polon., V. 10, N. 4.
 Shewfelt A. L., Poynter V. A., Jen J. J., 1971. Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches. J. Food Sci. 36, No. 4.
 Weurman C., 1953. Pectinase inhibitor in pears. Acta bot. neerl., V. 2, No. 1.
 Weurman C., 1954. Pectase in Doyenne Boussoch pears and changes in the quality of the enzyme during development. Acta bot. neerl., V. 3 (1).
 Williams A. H., 1963. Enzyme inhibitor by phenolic compounds. Enzyme Chem. of phenolic compounds. 83. Oxford—London.

PECTIN SUBSTANCE EXCHANGE IN THE COURSE OF PEACH FRUIT RIPENING

L. P. DAVIDYUK, G. I. NILOV

SUMMARY

Change in content of pectin substances and their enzymes at the fruit maturing has been investigated in 25 semi-late maturing peaches differed by ecologo-geographical origin, type of flower structure, colour and texture of flesh. The pectin substance content varies from 1.5 to 7.8% of flesh dry weight. Their synthesis proceeds before the physiological maturity in fruits come. The ratio of pectin fractions is the main factor determining the flesh texture; predominance of protopectin stipulates dense flesh, that of soluble fraction — friable one. The water-soluble pectin of peach is low-molecular, with higher degree of etherification. The action of polygalacturonase and pectinesterase was revealed. The maximum polygalacturonase activity is inherent in fruits physiologically matured, and pectinesterase — in overripe ones. Probably, protopectin hydrolysis is carried out by complex action of enzymes mentioned but not by the hypothetical protopectinase.

ВЛИЯНИЕ МАЛООБЪЕМНЫХ ОПРЫСКИВАНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИСТЯХ ЯБЛОНИ

Л. Н. БЛАГОНПРАВОВА, Г. И. НИЛОВ,
кандидаты биологических наук

Гигантский рост масштабов производства органических пестицидов, расширение их ассортимента (Одинцов, 1972) вызывают необходимость изучения биохимического и физиологического механизма воздействия каждого из вновь синтезированных соединений на жизнедеятельность растительного организма.

Установлено, что растение не остается безучастным к действию пестицидов (Бабий, 1960; Богдарина, 1961; Благодарова, 1971, 1973). Ядохимикаты, проникая в растительные клетки, непосредственно влияют на их содержание. Растительная клетка реагирует на действие препарата снижением вязкости протоплазмы и повышением осмотического давления клеточного сока, вследствие чего изменяется деятельность ферментов и обмен веществ в клетках. Под влиянием пестицидов в растительных тканях повышается содержание растворимых сахаров и азотистых соединений, нарушается нормальный ход физиологических процессов — интенсивность дыхания, фотосинтеза, накопления хлорофилла, активности ферментов и т. д. Все эти нарушения физиологических процессов под влиянием пестицидов, отмеченные в листовом аппарате растений, безусловно, не могли не отразиться и на энергетическом обмене. Изменения в образовании фосфорорганических соединений могут явиться причиной подавления синтеза многих соединений (Илькун, 1971).

Фосфорсодержащие соединения в большой мере определяют скорость и согласованность многочисленных процессов обмена веществ и энергии в растительном организме. Они входят в состав фосфорилированных сахаров, фосфатидов, фосфопротендов, нуклеиновых кислот и т. д., являются составной частью простетических групп ряда ферментов и макроэргических соединений. Их значение обусловлено участием в белковом, углеводном, липидном обмене, в формировании клеточных структур. Известно, что фосфор макроэргических соединений, и прежде всего АТФ, расходуется на образование гексозофосфатов, нуклеопротеидов, фосфопротендов (Коровин, 1963). Трудно перечислить все многообразие процессов, протекающих с участием макроэргических фосфатов. Это реакции гликолиза и цикла ди- и трикарбоновых кислот, карбоксилирования и амидирования образования пектидных связей и преобразования сахара (Курсанов, 1960). От содержания в тканях макроэргов зависит содержание нуклеиновых кислот (Туркова, 1967). Снижение количества нуклеиновых кислот влечет за собой уменьшение содержания белка (Сатарова, Творус, 1965). С уменьшением образования мак-

роэргических фосфатов ослабляются процессы активации гексоз, гликолиза и дыхания, нарушается азотный обмен (Курсанов, 1960). Все эти расстройства могут привести к замедлению роста растений и снижению в конечном итоге их продуктивности. Изменения в направленности фосфорного обмена, вызванные внешними условиями, могут неблагоприятно отразиться на жизнедеятельности растительного организма.

До недавнего времени система химических мероприятий в садах осуществлялась методом полнолитражного опрыскивания вентиляторными опрыскивателями ОВС и ОВТ-1. В течение последних лет удалось сократить нормы расхода ядохимикатов и за счет этого значительно повысить производительность труда. Этот способ экономически очень выгоден и эффективен против вредителей и болезней растений. Однако при такой обработке их ткани подвергаются воздействию более концентрированных растворов ядохимикатов, что может неблагоприятно отразиться на общем обмене веществ растительного организма. В связи с этим необходимо знать реакцию обрабатываемого растения на действие повышенных концентраций пестицидов и в первую очередь на фосфорный обмен.

В 1968—1970 гг. нами совместно с токсикологической лабораторией Никитского ботанического сада велась работа в плодовом саду совхоза «Победа» Нижнегорского района Крымской области с сортом яблони Ренет Симиренко 30—34-летнего возраста. Площадь опытного участка 30 га. Во всех вариантах было намечено по 10 модельных деревьев, на которых проводили учеты эффективности полнолитражного и малообъемного опрыскивания. В фиксированных образцах листьев яблони определялся фракционный состав фосфорных соединений по методу В. П. Ниловой (1964). Математическая обработка данных проведена по Б. А. Доспехову (1968).

Опыт проводили по схеме: 1. Метатион, 0,2% по 50%-ному концентрату эмульсии (к. э.); фон — кельтан, 0,2% по 20%-ному к. э., тиовит, 0,2% по 80%-ному смачивающему порошку (с. п.), цинеб, 0,5% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 2000 л/га. 2. Метатион, 0,3% по 50%-ному к. э.; фон — кельтан, 0,3% по 20%-ному к. э., тиовит, 0,3% по 80%-ному с. п., цинеб, 0,75% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 1000 л/га. 3. Метатион, 0,6% по 50%-ному к. э.; фон — кельтан, 0,6% по 20%-ному к. э., тиовит, 0,6% по 80%-ному с. п., цинеб, 1,5% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 500 л/га. 4. Фталофос, 0,45% по 20%-ному к. э.; фон — тиовит, 0,2% по 80%-ному с. п., цинеб, 0,5% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 2000 л/га. 5. Фталофос, 0,675% по 20%-ному к. э.; фон — тиовит, 0,3% по 80%-ному с. п., цинеб, 0,75% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 1000 л/га. 6. Фталофос, 1,35% по 20%-ному к. э.; фон — тиовит, 0,6% по 80%-ному с. п., цинеб, 1,5% по 80%-ному с. п. Расход рабочей жидкости — 500 л/га. 7. Контроль (деревья опрыскивали водой).

Пробы листьев для анализа отбирали в начале июня, середине июля, августе и начале сентября. Листья фиксировали паром в течение 8—10 минут в аппарате Коха и высушивали в термостате при температуре 45—50° С.

Аналитические данные приводятся средние за три года исследований.

Результаты определения общего фосфора в листьях яблони представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, количество фосфора в листьях не остается постоянным на протяжении периода вегетации. С начала июня содержание общего фосфора в листьях как опытных,

Таблица 1
Изменение содержания общего фосфора в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора, мг% на сухое вещество			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	397,5±2,5	337,0±1,7	407,5±3,6	327,5±3,5
Метатион, 0,3%	1000	404,2±3,1	399,1±2,9	440,0±3,7	380,0±2,7
Метатион, 0,6%	500	390,0±1,9	405,5±3,8	485,0±4,3	458,8±3,8
Фталофос, 0,45%	2000	419,5±4,3	422,5±2,6	497,0±3,9	337,4±3,6
Фталофос, 0,675%	1000	425,0±3,7	415,5±3,2	501,4±4,2	406,7±3,5
Фталофос, 1,35%	500	405,5±2,5	429,5±2,4	550,0±3,8	422,0±4,3
Контроль	—	458,5±4,2	454,5±2,5	414,4±2,6	298,5±2,5

так и контрольных вариантов заметно снижалось. Объясняется это тем, что именно в этот период идет резкое накопление вегетативной массы наряду с синтезом фосфорных соединений, в связи с чем отмечается относительное снижение количества фосфорных соединений на единицу веса. К августу прибавление вегетативной массы в основном заканчивалось, и в это время во всех вариантах наблюдалось повышенное содержание общего фосфора в листьях. Следует заметить, что в вариантах с применением метатиона в концентрации 0,6% и расходом рабочей жидкости 500 л/га, фталофоса в концентрациях 0,45 и 1,35%, с расходом жидкости 2000 л/га и 500 л/га соответственно, в июле уменьшения содержания общего фосфора не было. В сентябре количество общего фосфора в листьях яблони во всех вариантах снижалось. Это и понятно, так как в данный период в листьях происходит угасание всех синтетических процессов. В июне—июле наибольшее количество общего фосфора отмечено в контрольном варианте. В августе большее количество фосфора было в листьях опытных вариантов, за исключением варианта с метатионом в концентрации 0,2% при норме расхода рабочей жидкости 2000 л/га. При использовании метатиона начиная с июля наблюдалась тенденция к увеличению содержания общего фосфора с повышением концентрации пестицида и снижением нормы расхода рабочей жидкости. Что же касается препарата фталофоса, то такая тенденция отмечалась лишь в августе—сентябре.

Изменение содержания фосфора кислоторастворимой фракции в листьях яблони опытных вариантов происходило однотипно (табл. 2). При использовании метатиона количество фосфора этой фракции начиная с июня и до середины августа значительно увеличивалось, а затем уменьшалось. Интересная картина наблюдается при рассмотрении зависимости между количеством фосфора кислоторастворимой фракции, выраженного в процентах от общего фосфора, и концентрацией ядохимиката. Так, при обработке растений метатионом отмечалась следующая закономерность. Почти во все сроки взятия проб листьев, за исключением июня, количество кислоторастворимого фосфора уменьшалось с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости. В июне при обработке метатионом минимальное количество фосфора этой фракции также отмечалось при максимальной концентрации препарата и минимальной норме расхода рабочей жидкости, но при концентрации 0,2 и 0,3% и норме расхода рабочей жидкости 2000 и 1000 л/га заметного различия в количестве кислоторастворимого фос-

Таблица 2

Изменение содержания кислоторастворимого фосфора в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг% на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	158,2±2,1	181,0±1,8	220,3±2,2	142,5±1,4
		39,7	53,0	54,1	43,5
Метатион, 0,3%	1000	165,4±1,6	172,5±1,5	235,1±2,4	162,5±1,5
		40,9	43,2	53,4	42,7
Метатион, 0,6%	500	150,6±1,4	162,5±1,4	250,5±2,5	195,0±1,6
		38,6	40,1	51,6	42,5
Фталофос, 0,45%	2000	180,5±1,5	189,0±1,8	215,0±2,1	142,0±1,5
		43,0	44,7	43,2	40,2
Фталофос, 0,675%	1000	194,5±1,5	185,5±1,4	225,0±2,2	160,0±1,5
		45,7	44,6	44,8	39,3
Фталофос, 1,35%	500	185,0±1,5	193,5±1,3	239,0±1,9	177,1±1,5
		45,6	45,0	55,6	41,9
Контроль	—	160,0±1,5	156,0±1,7	150,0±1,5	135,0±1,2
		34,9	34,3	36,2	45,2

фора не наблюдалось. При использовании фталофоса наблюдалась иная картина: с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости количество кислоторастворимого фосфора увеличивалось. Из этого следует, что с повышением концентрации метатиона и снижением нормы расхода рабочей жидкости скорость вовлечения фосфора в обмен веществ заметно снижается, хотя и остается на более высоком уровне по сравнению с контрольным вариантом. В то же время при использовании фталофоса скорость вовлечения фосфора в обмен веществ заметно увеличивается. Заметим, что только в сентябре в контрольном варианте скорость вовлечения фосфора в обмен веществ была выше, чем в опытных вариантах (45,2 и 39,3—43,5% соответственно).

Иным было изменение содержания кислоторастворимого фосфора, выраженного в мг% на сухое вещество. Так, употребление метатиона в августе и сентябре вызывало увеличение содержания фосфора этой фракции с повышением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости. В этот период в вариантах с метатионом отмечалась обратная зависимость между количеством кислоторастворимого фосфора и скоростью вовлечения фосфора в обмен веществ ($r = -0,93$). При обработке растений фталофосом обнаружена прямая корреляционная зависимость между количеством кислоторастворимого фосфора (в мг% на сухое вещество) и скоростью вовлечения фосфора в обмен веществ ($r = +0,85$). В листьях контрольного варианта количество кислоторастворимого фосфора, выраженное в мг% на сухое вещество, в процессе вегетации все время уменьшалось, достигая минимума в сентябре. Выявлена обратная корреляционная зависимость между количеством фосфора этой фракции и скоростью вовлечения его в обмен веществ ($r = -0,97$).

Интересные данные получены относительно содержания органического фосфора, нерастворимого в кислотах (табл. 3). Количество фосфора этой фракции, выраженное в мг% на сухое вещество, в листьях контрольного варианта в июне—июле оставалось одинаковым и довольно высоким по сравнению со всеми опытными вариантами. Скорость же вовлечения фосфора в обмен веществ была в этот период в контрольном варианте выше, чем во всех опытных вариантах. Затем в листьях указанного варианта количество органического фосфора, нерастворимого в кислотах, уменьшалось, достигая минимального зна-

Таблица 3

Изменение содержания органического фосфора, нерастворимого в кислотах, в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг% на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	239,5±1,5	156,0±1,2	87,2±0,3	85,0±0,8
		60,2	46,3	21,3	25,9
Метатион, 0,3%	1000	238,8±1,2	226,±1,4	204,9±1,1	217,5±1,5
		59,1	56,7	46,5	57,2
Метатион, 0,6%	500	239,4±1,6	243,0±1,5	234,5±1,5	260,8±1,2
		61,4	59,9	48,3	56,8
Фталофос, 0,45%	2000	239,0±1,5	233,5±1,5	282,0±1,3	195,4±1,6
		56,9	55,2	56,7	57,9
Фталофос, 0,675%	1000	230,5±1,5	230,0±1,5	276,5±1,5	246,7±1,3
		54,2	55,3	55,1	60,6
Фталофос, 1,35%	500	220,5±1,4	236,0±2,1	311,0±2,2	244,9±2,1
		54,4	54,9	56,5	58,0
Контроль	—	298,5±1,6	298,5±2,5	264,4±1,6	163,5±1,5
		65,1	65,7	63,8	54,8

чения в сентябре. В июне при использовании метатиона не наблюдалось заметной разницы в содержании фосфора этой фракции и скорости вовлечения его в обмен веществ при разных концентрациях препарата и разных нормах расхода рабочей жидкости. В дальнейшем в процессе вегетации количество органического фосфора, нерастворимого в кислотах, снижалось при обработке метатионом в концентрациях 0,2 и 0,3%. Наименьшим количеством фосфора этой фракции было в сентябре при концентрации препарата 0,2% и в августе при концентрации 0,3 и 0,6%. Было установлено, что чем меньше концентрация метатиона и больше норма расхода рабочей жидкости, тем более заметно снижение содержания органического фосфора, нерастворимого в кислотах, и тем выше скорость вовлечения фосфора в обмен веществ. Небольшие отклонения от этой зависимости отмечались лишь в сентябре.

При обработке деревьев фталофосом в листьях яблони в июне отмечалось снижение содержания органического фосфора, нерастворимого в кислотах, с повышением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости. Скорость вовлечения фосфора в обмен веществ в это время была почти на одном уровне, независимо от

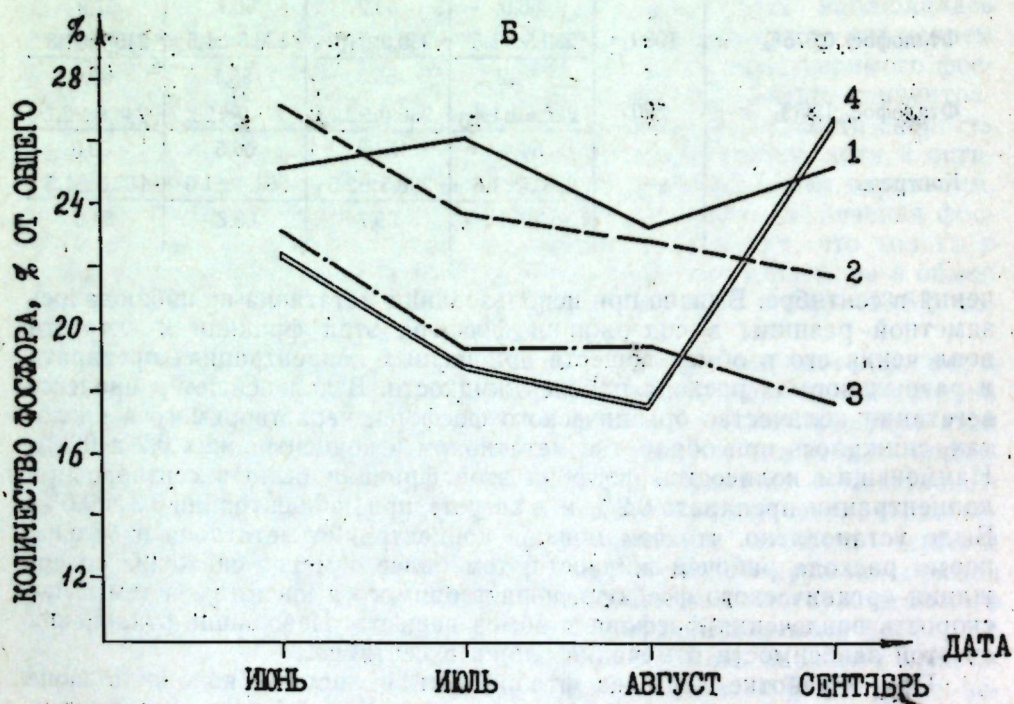
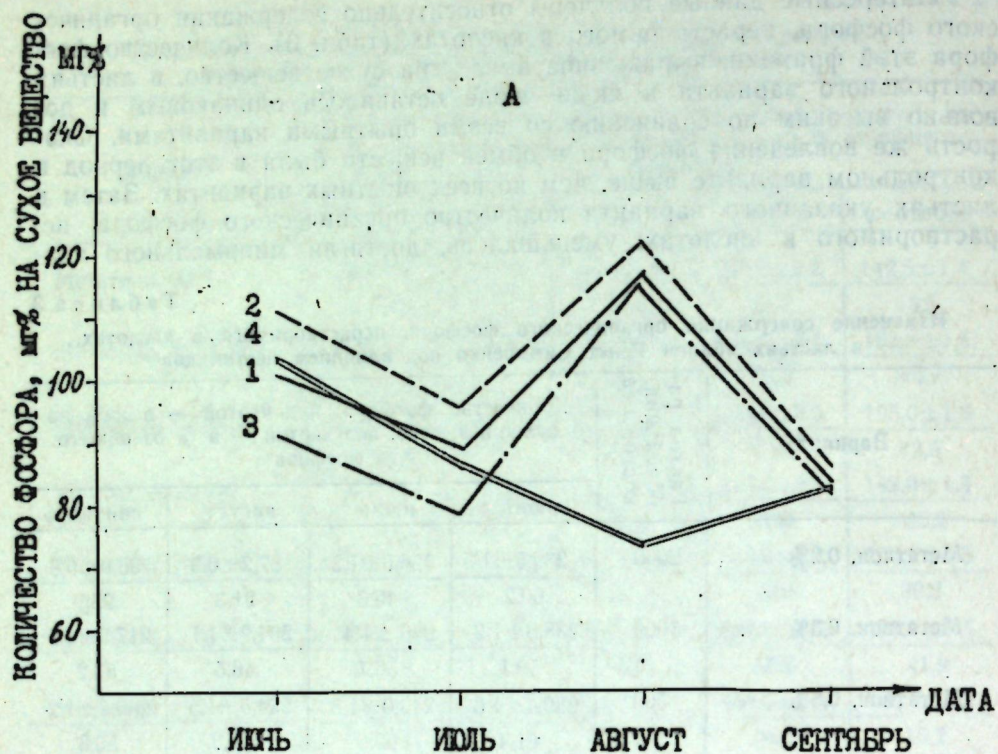


Рис. 1 а. Изменение содержания неорганического фосфора в листьях яблоки Ренет Симиренко под влиянием метатиона. 1 — метатион, 0,2%, 2 — метатион, 0,3%, 3 — метатион, 0,6%, 4 — контроль.

концентрации препарата (с небольшим повышением при наименьшей концентрации фталофоса). В июле во всех вариантах с фталофосом количество фосфора этой фракции и скорость вовлечения его в обмен веществ были почти одинаковыми независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости. В августе отмечалось наибольшее содержание органического фосфора, нерастворимого в кислотах, во всех вариантах с фталофосом, заметное особенно резко при самой высокой концентрации препарата и наименьшем расходе рабочей жидкости. Скорость вовлечения фосфора в обмен веществ и в этот период была почти одинаковой во всех вариантах. В сентябре содержание фосфора этой фракции заметно снижалось во всех вариантах, причем чем меньше концентрация препарата и больше норма расхода рабочей жидкости, тем более резко уменьшается количество фосфора. Однако несмотря на сниженное количество органического фосфора, нерастворимого в кислотах, в сентябре скорость вовлечения фосфора в обмен веществ была довольно высокой не только по сравнению с контрольным вариантом, но и с другими опытными вариантами.

Таким образом, наибольшие отклонения в отношении органического фосфора, нерастворимого в кислотах, отмечены при обработке растений метатионом в концентрации 0,2% и при норме расхода рабочей жидкости 2000 л/га.

Рисунок 1 дает представление об изменении содержания неорганического фосфора в листьях яблоки под влиянием изучаемых пестицидов. Обработка растений метатионом (независимо от его концентрации и нормы расхода рабочей жидкости) вызывает однотипные изменения в содержании фосфора этой фракции на протяжении всего периода вегетации (см. рис. 1а, А). Содержание неорганического фосфора при обработке метатионом было выше, чем в контроле, почти во все сроки взятия проб. И лишь наибольшая концентрация препарата при наименьшем расходе рабочей жидкости вызвала значительное снижение содержания фосфора этой фракции в июне—июле. Максимальное количество неорганического фосфора в листьях яблоки опытных вариантов отмечалось в августе, в контроле же в этот период оно было наименьшим. Повышенное содержание неорганического фосфора в листьях растений неблагоприятно отражается на растении, затрудняя обмен веществ. Скорость вовлечения фосфора в обмен веществ была довольно высокой в вариантах с метатионом в концентрациях 0,2 и 0,3% по сравнению с контролем на всем протяжении периода вегетации. И только в сентябре в варианте с концентрацией препарата 0,3% скорость вовлечения фосфора в обмен веществ была ниже, чем в контроле (см. рис. 1а; Б). При обработке растений метатионом в концентрации 0,6% и норме расхода рабочей жидкости 500 л/га скорость вовлечения фосфора в обмен веществ незначительно отличалась от таковой в контроле, и только в сентябре в опытном варианте она резко снижалась. Следует заметить, что в сентябре в листьях обработанных растений скорость вовлечения фосфора в обмен веществ была тем ниже, чем выше были концентрация метатиона и меньше норма расхода рабочей жидкости.

Концентрация фталофоса и расход рабочей жидкости при обработке растений яблоки не оказывали существенного влияния на динамику содержания неорганического фосфора в листьях. Характер этих изменений был однотипным, и лишь при наименьшей концентрации препарата и наибольшем расходе рабочей жидкости уровень содержания фосфора этой фракции был немного ниже, чем в других вариантах с фталофосом. На всем протяжении периода вегетации количество неорганического фосфора в листьях всех опытных вариантов с фталофо-

сом было выше, чем в контроле (см. рис. 16, А). Однако скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ в листьях вариантов с фталофосом была довольно высокой по сравнению с контролем (рис. 16, Б). Только в сентябре в опытных вариантах она была ниже, чем в контроле. При этом чем больше концентрация препарата и меньше расход рабочей жидкости, тем скорость ниже. Следовательно, в конце периода вегетации обработка растений фталофосом независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости сильно уменьшает скорость вовлечения неорганического фосфора в обмен веществ растительного организма.

Обработка растений метатионом и фталофосом вызывала в листьях яблони заметные изменения в содержании органического фосфора, растворимого в кислотах (табл. 4). Количество его в вариантах с метатионом постепенно увеличивалось, достигая максимума в августе, а затем

Таблица 4

Изменение содержания органического фосфора, растворимого в кислотах, в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг% на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	58,0±0,2	92,8±0,6	125,2±1,3	60,4±0,6
		14,6	27,5	30,7	18,4
Метатион, 0,3%	1000	55,2±0,3	97,5±0,5	134,1±1,2	80,3±0,5
		13,6	24,4	30,5	21,1
Метатион, 0,6%	500	60,3±0,2	84,3±0,3	156,0±1,5	114,0±1,3
		15,5	20,8	32,2	24,8
Фталофос, 0,45%	2000	85,1±0,4	74,7±0,3	117,8±1,2	52,9±0,4
		20,3	17,7	23,7	15,7
Фталофос, 0,675%	1000	85,4±0,3	59,5±0,5	121,9±1,1	66,8±0,5
		20,1	14,3	24,3	16,4
Фталофос, 1,35%	500	74,8±0,6	68,4±0,3	134,4±1,1	87,7±0,3
		18,4	15,9	24,4	20,8
Контроль	—	56,6±0,4	68,9±0,5	76,8±0,5	50,8±0,2
		12,3	15,1	18,5	17,0

значительно уменьшалось в сентябре. При использовании метатиона отмечалась следующая закономерность: чем выше концентрация препарата и меньше норма расхода рабочей жидкости, тем больше в листьях накапливается фосфора указанной фракции. Лишь в июле такой закономерности не наблюдалось. В этот период количество органического фосфора, растворимого в кислотах, максимальным было при обработке метатионом в концентрации 0,3% и норме расхода рабочей жидкости 1000 л/га. В вариантах с метатионом отмечена прямая корреляционная зависимость между количеством органического фосфора, растворимого в кислотах, и скоростью вовлечения его в обмен веществ ($r = +0,89$). При обработке растений фталофосом количество органического фосфора рассматриваемой фракции в июле было несколько ниже, чем в июне, а в августе резко увеличивалось, после чего снова

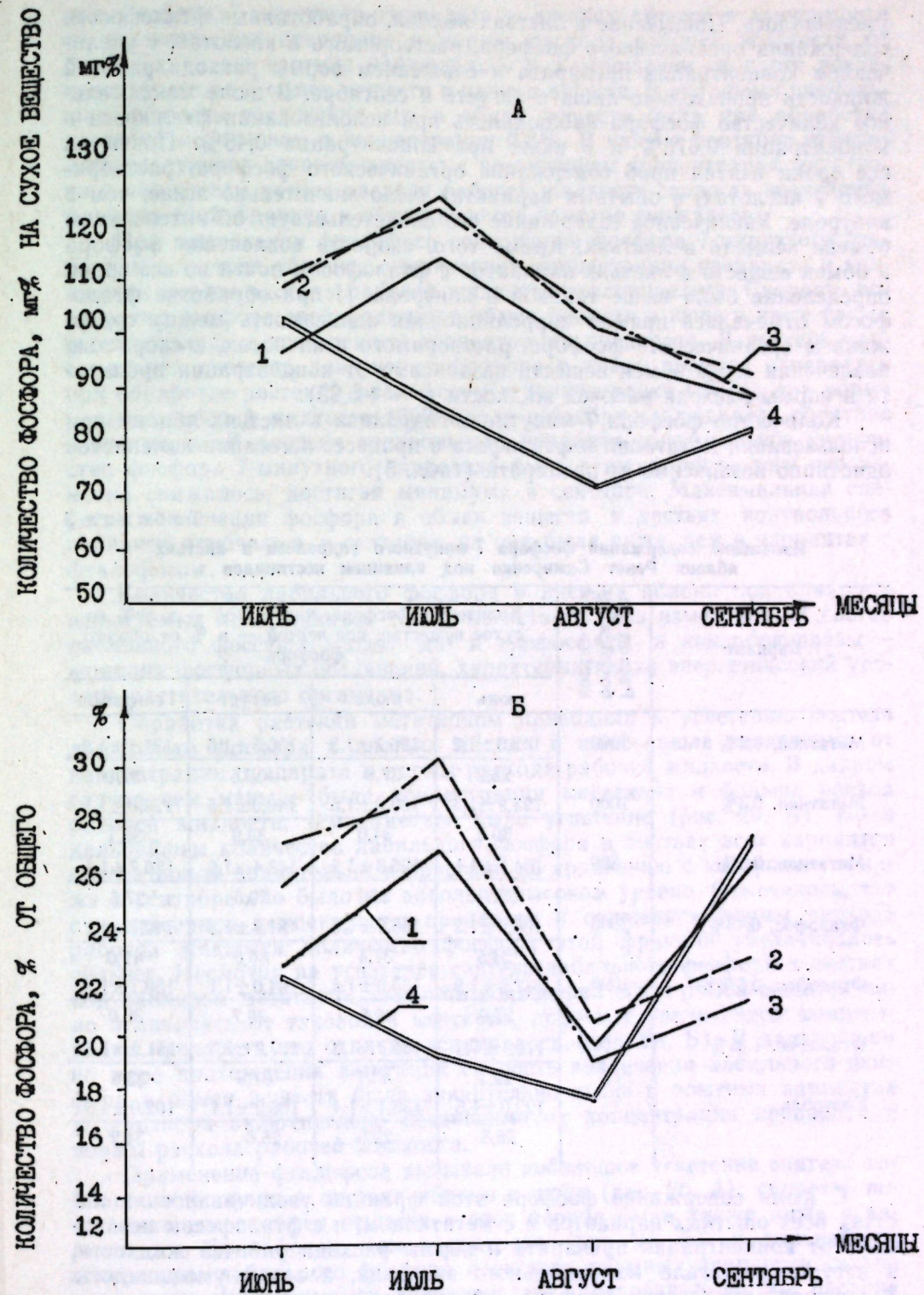


Рис. 16. Изменение содержания неорганического фосфора в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием фталофоса. 1 — фталофос, 0,45%, 2 — фталофос 0,675%, 3 — фталофос, 1,35%, 4 — контроль.

уменьшалось. Повышение в листьях яблони, обработанных фталофосом, содержания органического фосфора, растворимого в кислотах, с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости происходило лишь в августе и сентябре. В июне максимальное количество фосфора наблюдалось при использовании фталофоса в концентрации 0,675% и в июле при концентрации 0,45%. Почти во все сроки взятия проб содержание органического фосфора, растворимого в кислотах, в опытных вариантах было значительно выше, чем в контроле. Увеличенное содержание его свидетельствует об интенсивном обмене веществ в листьях. Кроме того, скорость вовлечения фосфора в обмен веществ в листьях вариантов с фталофосом почти во все сроки определения была выше таковой в контроле. И при обработке фталофосом отмечалась прямая корреляционная зависимость между содержанием органического фосфора, растворимого в кислотах, и скоростью вовлечения его в обмен веществ независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости ($r = +0,85$).

Количество фосфора 7-минутного гидролиза в листьях яблони при использовании метатиона и фталофоса в процессе вегетации изменяется односторонне независимо от препарата (табл. 5).

Таблица 5

Изменение содержания фосфора 7-минутного гидролиза в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг% на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	112,3±1,2	126,7±1,3	136,5±1,5	121,1±1,2
		28,2	37,6	33,5	37,0
Метатион, 0,3%	1000	123,2±1,3	136,0±1,5	149,0±1,5	126,0±1,1
		30,5	34,0	33,9	33,1
Метатион, 0,6%	500	104,1±1,1	126,3±1,2	143,4±1,6	126,7±1,1
		26,7	31,1	29,6	27,6
Фталофос, 0,45%	2000	103,0±1,2	158,2±1,3	181,8±1,3	140,3±1,2
		24,5	37,4	36,6	41,6
Фталофос, 0,675%	1000	117,5±1,3	165,6±1,4	194,0±1,1	150,1±1,3
		27,6	39,8	38,7	36,9
Фталофос, 1,35%	500	119,1±1,3	185,3±1,2	207,7±1,3	151,2±1,3
		29,4	43,1	37,8	35,8
Контроль	—	123,0±1,5	136,1±1,4	106,2±1,1	102,0±1,5
		26,8	29,9	25,6	34,2

С июня содержание фосфора этой фракции увеличивалось в листьях всех опытных вариантов и с метатионом, и с фталофосом независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости, в августе достигало максимального значения, а затем уменьшалось. В контроле количество фосфора 7-минутного гидролиза было наивысшим в июле, после чего оно заметно снижалось и в сентябре было на много меньше, чем в опытных вариантах. Было замечено, что при обработке метатионом определенной закономерности в изменении содержа-

ния фосфора 7-минутного гидролиза в листьях яблони в зависимости от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости не было. Такая же картина наблюдалась и в отношении скорости вовлечения фосфора в обмен веществ в июне и августе. В это время наибольшая скорость вовлечения его в обмен веществ была при обработке растений метатионом в концентрации 0,3%. В июле и сентябре отмечалась следующая закономерность: с увеличением концентрации метатиона и снижением нормы расхода рабочей жидкости скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ заметно снижалась.

При применении фталофоса содержание фосфора 7-минутного гидролиза в листьях яблони с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости увеличивалось. Скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ в июне и июле также увеличивалась с повышением концентрации препарата. В августе максимальная скорость вовлечения фосфора в обмен веществ отмечалась при обработке растений фталофосом в концентрации 0,675% при норме расхода рабочей жидкости 1000 л/га, в сентябре наблюдалась обратная зависимость. В листьях контрольного варианта максимальное количество фосфора 7-минутного гидролиза было в июле, после чего оно заметно снижалось, достигая минимума в сентябре. Максимальная скорость вовлечения фосфора в обмен веществ в листьях контрольного варианта отмечалась в сентябре, но она была ниже, чем в вариантах с фталофосом.

Количество лабильного фосфора в листьях яблони под влиянием испытуемых ядохимикатов также не остается без изменения. В состав лабильного фосфора входят ди- и трифосфаты и кокарбоксылазы — фракция фосфорных соединений, характеризующая энергетический уровень растительного организма.

Обработка растений метатионом приводила к угнетению синтеза лабильного фосфора в листьях яблони в июне—июле независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости. В данном случае чем меньше была концентрация метатиона и больше расход рабочей жидкости, тем заметнее было угнетение (рис. 2а, А). Но в дальнейшем количество лабильного фосфора в листьях всех вариантов с метатионом значительно возрастало по сравнению с контролем, и даже в сентябре оно было на довольно высоком уровне. Отмечалось, что с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости количество фосфора этой фракции увеличивалось сильнее. Несмотря на угнетение синтеза лабильного фосфора в листьях под влиянием метатиона, скорость вовлечения его в обмен веществ мало отличалась от таковой в контроле, причем с увеличением концентрации препарата это отличие усиливалось (рис. 2а, Б). В дальнейшем по мере прохождения вегетации скорость вовлечения лабильного фосфора в обмен веществ была значительно выше в опытных вариантах до сентября включительно независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости.

Применение фталофоса вызывало небольшое угнетение синтеза лабильного фосфора в листьях яблони в июне (рис. 2б, А); скорость вовлечения его в обмен веществ в этот период была также ниже в вариантах с фталофосом, чем в контроле (рис. 2б, Б). В дальнейшем содержание лабильного фосфора в листьях опытных вариантов сильно возрастало независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости, достигая максимума в августе. В сентябре количество фосфора этой фракции несколько снижалось, но все еще находилось на довольно высоком уровне по сравнению с контролем. Такая же

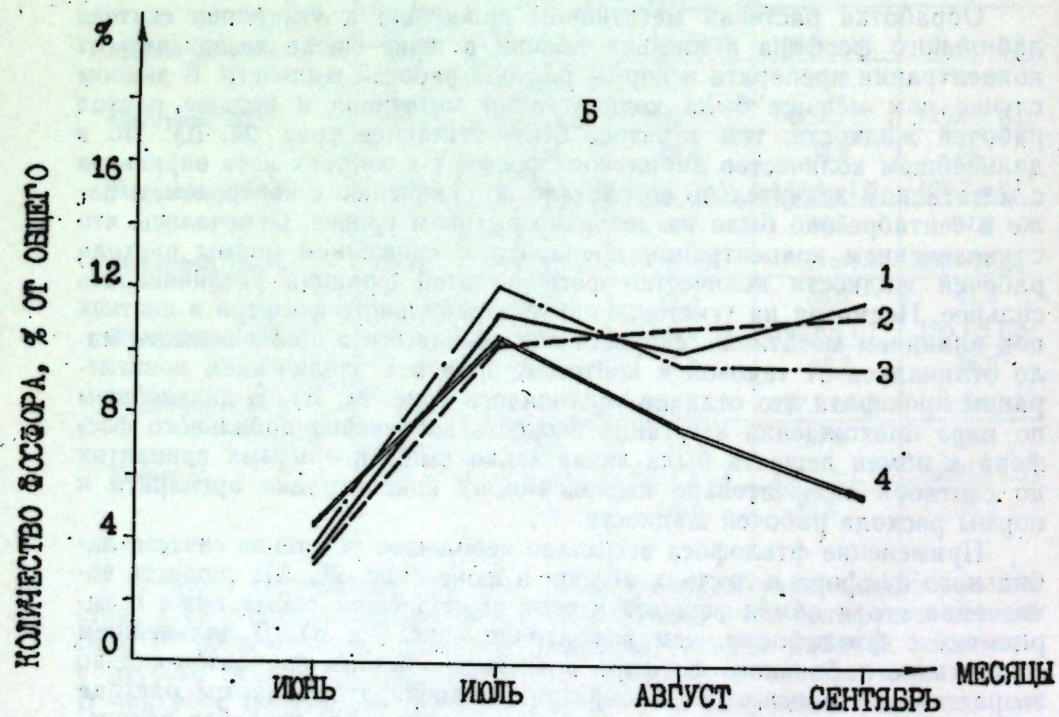
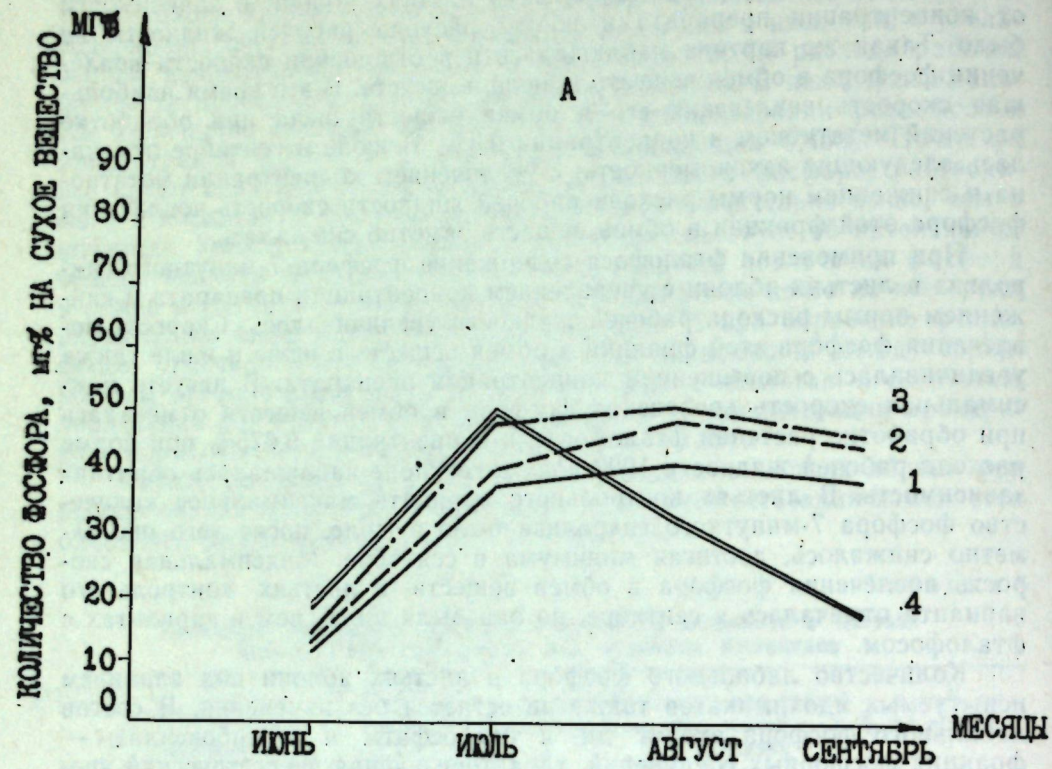


Рис. 2 а. Изменение содержания лабильного фосфора в листьях яблоки Ренет Симиренко под влиянием метатона. Обозначения те же, что и на рис. 1 а.

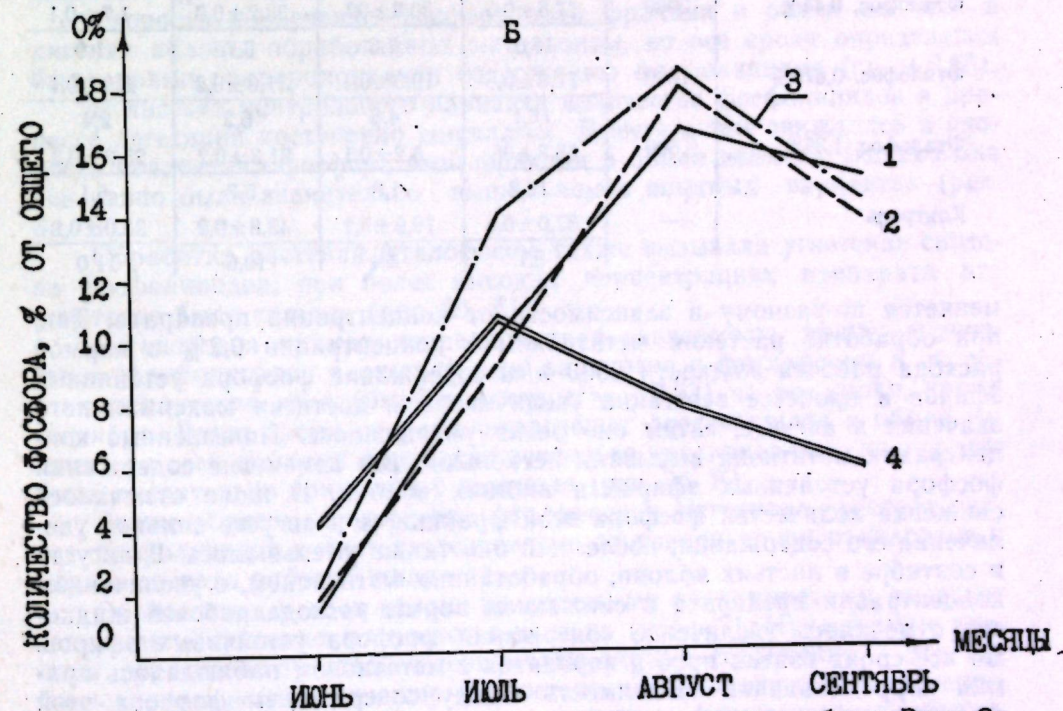
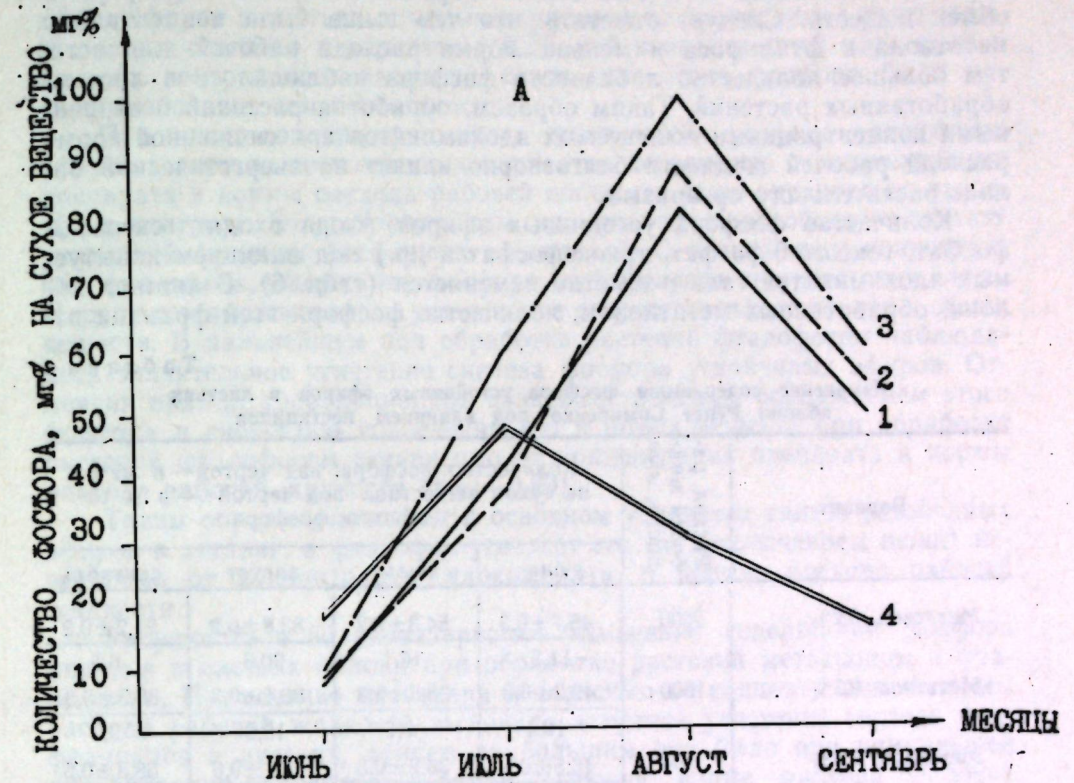


Рис. 2 б. Изменение содержания лабильного фосфора в листьях яблоки Ренет Симиренко под влиянием фталофоса. Обозначения те же, что и на рис. 1 б.

картина отмечалась и в отношении скорости вовлечения фосфора в обмен веществ. Следует отметить, что чем выше была концентрация метатиона и фталофоса и меньше норма расхода рабочей жидкости, тем большее количество лабильного фосфора наблюдалось в листьях обработанных растений. Таким образом, обработка растений повышенными концентрациями испытуемых ядохимикатов при сниженной норме расхода рабочей жидкости благотворно влияет на энергетический баланс растительного организма.

Количество фосфора устойчивых эфиров (сюда входят гексозо-2-фосфат, гексозо-6-фосфат, триозофосфат и др.) под влиянием испытуемых ядохимикатов также заметно изменяется (табл. 6). В листьях яблоны, обработанных метатионом, количество фосфора этой фракции из-

Таблица 6

Изменение содержания фосфора устойчивых эфиров в листьях яблоны Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг % на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	45,7±0,3	54,3±0,2	83,8±0,2	21,2±0,2
		11,5	16,1	20,6	6,5
Метатион, 0,3%	1000	42,2±0,3	36,5±0,3	86,1±0,3	36,5±0,3
		10,4	9,1	19,6	9,6
Метатион, 0,6%	500	46,5±0,5	36,2±0,3	107,1±0,6	68,3±0,5
		11,9	8,9	22,1	14,9
Фталофос, 0,45%	2000	77,5±0,6	30,8±0,2	33,2±0,3	1,7±0,1
		18,5	7,3	6,7	1,9
Фталофос, 0,675%	1000	77,0±0,5	19,9±0,1	31,0±0,2	9,9±0,1
		18,1	4,8	6,2	2,4
Фталофос, 1,35%	500	65,8±0,6	8,2±0,1	31,3±0,2	25,9±0,3
		16,2	1,9	5,7	6,1
Контроль	—	37,0±0,3	19,9±0,1	43,8±0,2	33,0±0,2
		8,1	4,4	10,6	11,0

меняется по-разному в зависимости от концентрации препарата. Так, при обработке растений метатионом в концентрации 0,2% с нормой расхода рабочей жидкости 2000 л/га содержание фосфора устойчивых эфиров в процессе вегетации увеличивалось, достигая максимального значения в августе, затем оно резко уменьшалось. Повышенные концентрации метатиона вызывали несколько иное изменение содержания фосфора устойчивых эфиров в листьях яблоны. В июле отмечалось снижение количества фосфора этой фракции, а в августе сильное увеличение его содержания, после чего оно также уменьшалось. В августе и сентябре в листьях яблоны, обработанных метатионом, с увеличением концентрации препарата и снижением нормы расхода рабочей жидкости отмечалось увеличение содержания фосфора устойчивых эфиров. Во все сроки взятия проб в вариантах с метатионом наблюдалась прямая корреляционная зависимость между содержанием фосфора этой фракции и скоростью вовлечения его в обмен веществ ($r = +0,91$). На всем протяжении периода вегетации обработка растений метатионом

способствовала значительному повышению содержания фосфора устойчивых эфиров в листьях опытных вариантов по сравнению с контролем. И лишь в сентябре в варианте с 0,2%-ной концентрацией метатиона в листьях контрольного варианта количество этого фосфора было несколько больше, чем в опытном.

При использовании фталофоса количество фосфора устойчивых эфиров в листьях всех опытных вариантов независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости было значительно выше, чем в контроле. Это говорит о том, что фталофос способствует синтезу указанной фракции фосфорных соединений. С повышением концентрации фталофоса содержание фосфора этой фракции немного снижалось. Наряду с этим отмечалось уменьшение скорости вовлечения его в обмен веществ. В дальнейшем при обработке растений фталофосом наблюдалось значительное угнетение синтеза фосфора устойчивых эфиров. Отмечена прямая корреляционная зависимость между содержанием этого фосфора и скоростью вовлечения его в обмен веществ при обработке растений фталофосом независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости ($r = +0,89$).

Таким образом, метатион в основном усиливает синтез устойчивых эфиров в листьях, а фталофос угнетает его (за исключением июня) независимо от концентрации ядохимиката и нормы расхода рабочей жидкости.

Рисунки 3а и 3б характеризуют изменение содержания фосфора липидов в листьях яблоны при обработке растений метатионом и фталофосом. Применение метатиона независимо от концентрации и нормы расхода рабочей жидкости вызывало заметное угнетение синтеза фосфолипидов в листьях, причем наибольшим оно было при наименьшей концентрации препарата и самой высокой норме расхода рабочей жидкости (рис. 3а, А).

Скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ в листьях яблоны, обработанных метатионом, во все сроки определения была прямо пропорциональна содержанию фосфолипидов ($r = +0,88$).

В листьях контрольного варианта количество фосфолипидов в процессе вегетации постепенно снижалось. Вместе с тем снижалась и скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ. Однако она все равно была значительно выше, чем в опытных вариантах (рис. 3а, Б).

Обработка растений фталофосом также вызывала угнетение синтеза фосфолипидов; при более высоких концентрациях препарата это угнетение было сильнее (рис. 3б, А).

Установлена прямая корреляционная зависимость между количеством фосфолипидов в листьях всех вариантов с фталофосом и скоростью вовлечения их в обмен веществ ($r = +0,93$) во все сроки, кроме сентября. В это время скорость вовлечения фосфолипидов в обмен веществ во всех опытных вариантах несколько увеличивалась, но все еще была значительно ниже, чем в контроле (рис. 3б, Б).

Таким образом, применение фталофоса и метатиона угнетает синтез фосфолипидов в листьях независимо от концентрации препаратов и нормы расхода рабочей жидкости.

Обработка деревьев яблоны испытуемыми ядохимикатами изменяет содержание нуклеиновых кислот в листьях (табл. 7). Нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения. Это химические вещества, имеющие первостепенное биологическое значение. Они содержатся во всех живых организмах в форме дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и рибонуклеиновой кислоты (РНК). Нуклеи-

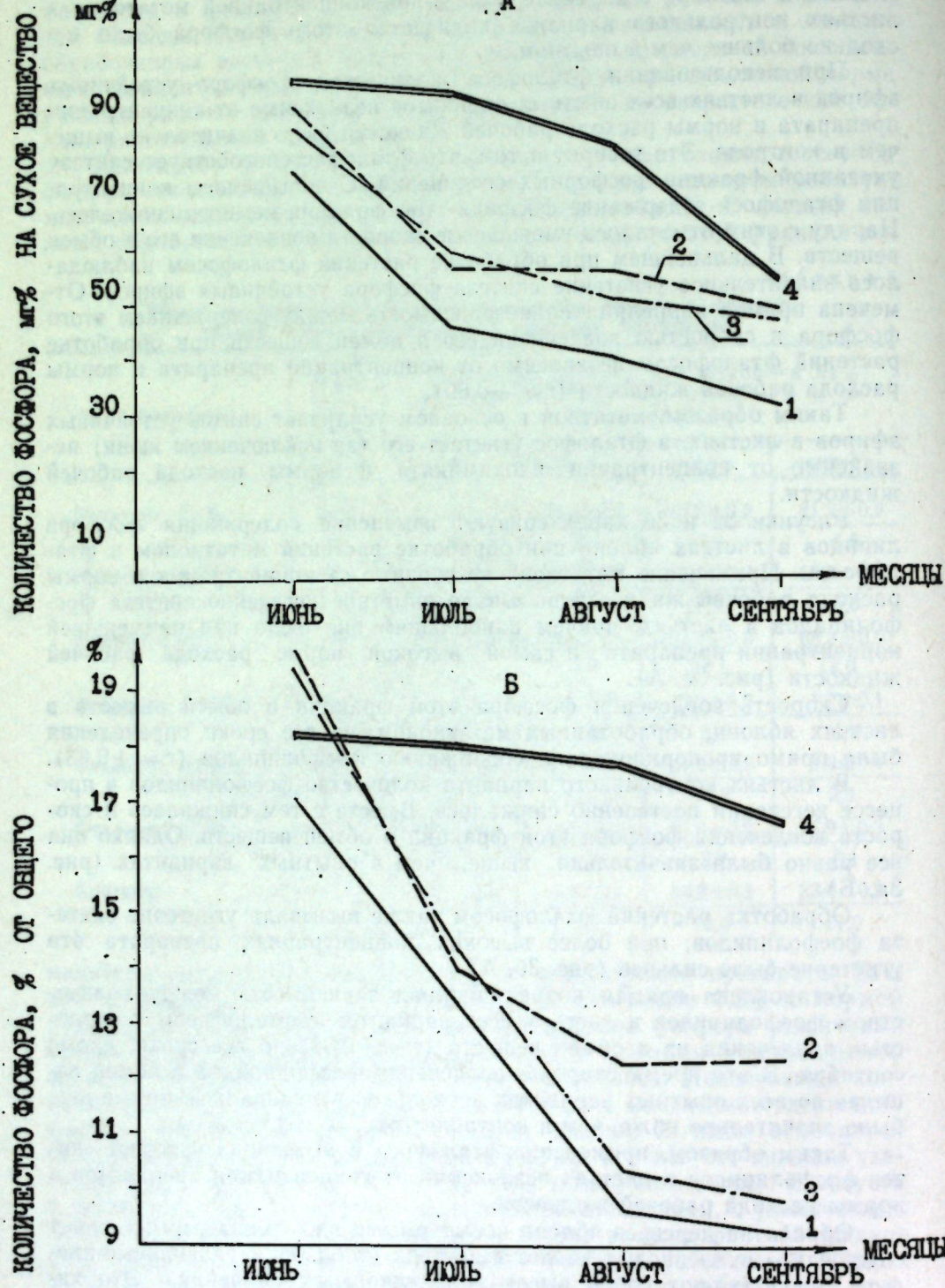


Рис. 3а. Изменение содержания фосфора липидов в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием метатиона. Обозначения те же, что и на рис 1 а.

Таблица 7

Изменение содержания фосфора нуклеиновых кислот в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Количество фосфора: над чертой — в мг% на сухое вещество, под чертой — в % от общего фосфора			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	161,2±1,3	160,8±1,2	47,7±0,3	54,5±0,5
		40,5	47,7	11,7	16,6
Метатион, 0,3%	1000	152,5±1,5	170,6±1,4	150,4±1,6	170,3±1,2
		37,7	42,7	34,2	44,8
Метатион, 0,6%	500	157,1±1,4	184,5±1,5	183,6±1,4	215,5±1,5
		40,3	45,5	37,8	46,9
Фталофос, 0,45%	2000	151,5±1,5	160,5±1,6	224,5±1,5	146,5±1,5
		36,1	37,9	45,2	43,4
Фталофос, 0,675%	1000	145,5±1,4	162,5±1,7	215,2±1,4	195,0±1,4
		34,2	39,1	42,9	47,9
Фталофос, 1,35%	500	138,5±1,4	167,5±1,6	253,9±1,2	204,5±1,4
		34,1	38,9	46,2	48,4
Контроль	—	207,5±1,5	210,5±1,4	182,5±0,9	112,5±1,5
		—	—	—	—

новым кислотам отводится важная роль в жизнедеятельности организмов. По мнению А. Н. Белозерского (1959), нуклеиновые кислоты в биологическом отношении являются веществами первостепенной важности, так как они участвуют не только в построении протоплазмы и ее органоидов, но и имеют самое непосредственное отношение к разнообразным звеньям обмена веществ и энергии.

Изучение динамики нуклеиновых кислот в листьях контрольного варианта показало, что содержание их неравномерно и изменяется в течение вегетации. В начале роста побегов и появления листьев количество нуклеиновых кислот в листьях довольно высокое. В дальнейшем, в процессе вегетации, содержание нуклеиновых кислот заметно уменьшается. Обработка растений метатионом и фталофосом сильно отражается на нуклеиновом обмене в листьях яблони. При применении метатиона в концентрации 0,2% при норме расхода рабочей жидкости 2000 л/га в июне—июле количество фосфора нуклеиновых кислот остается на одном уровне, а в дальнейшем резко уменьшается. Повышенные концентрации метатиона действуют несколько иначе. В июле отмечалось заметное уменьшение количества фосфора этой фракции в вариантах с метатионом в концентрациях 0,3 и 0,6%, а далее оно сильно увеличивалось, достигая максимального значения в сентябре. При этом чем больше концентрация препарата и ниже норма расхода рабочей жидкости, тем большее количество фосфора нуклеиновых кислот наблюдалось в листьях обработанных растений в августе—сентябре. В этот период скорость вовлечения фосфора в обмен веществ тем больше, чем выше концентрация метатиона.

Фталофос по-иному влияет на содержание нуклеиновых кислот в листьях яблони. Независимо от концентрации препарата и расхода рабочей жидкости начиная с июня количество фосфора нуклеиновых кис-

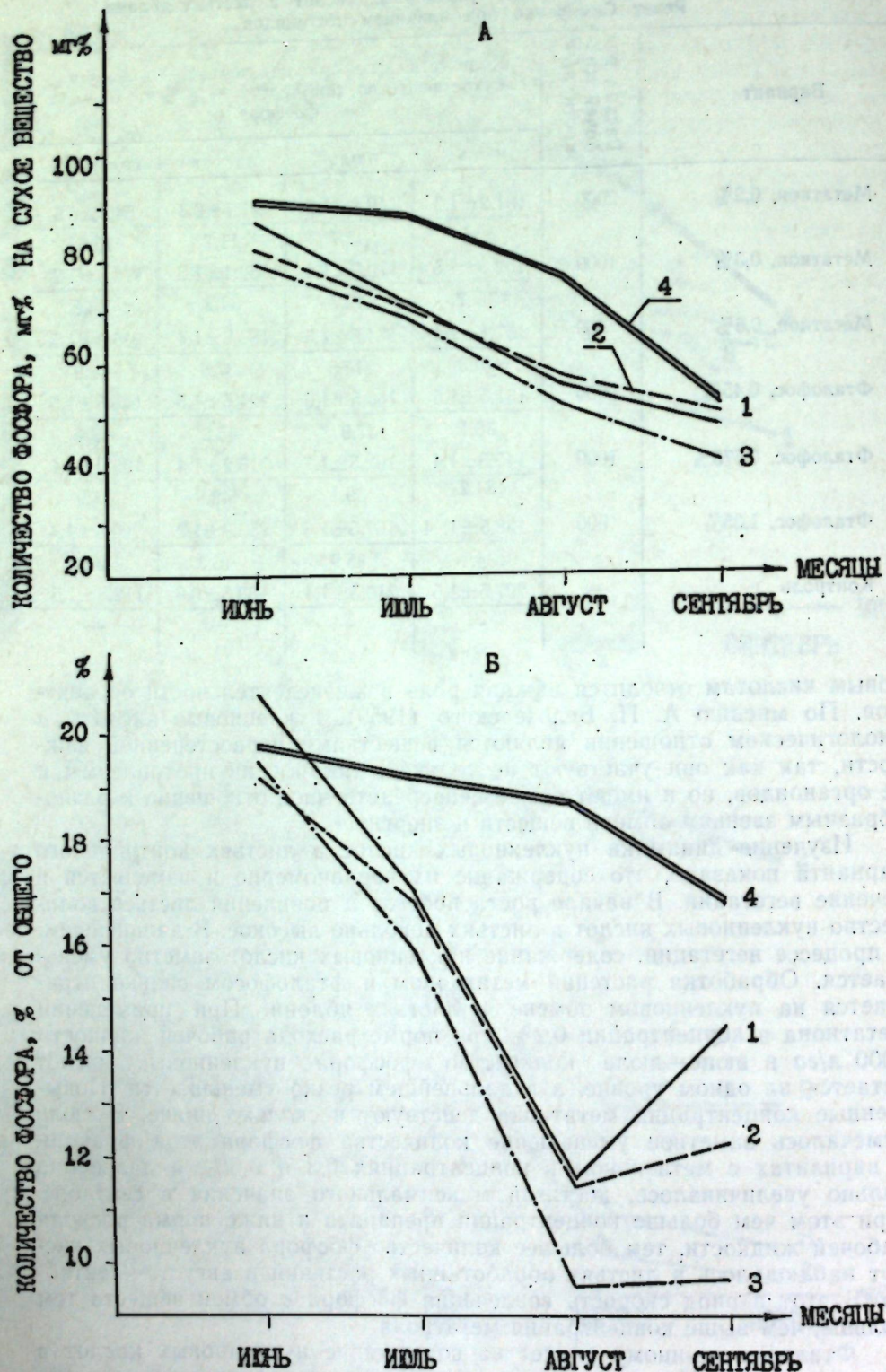


Рис. 36. Изменение содержания фосфора липидов в листьях яблони Ренет Смирненко под влиянием фталофоса. Обозначения те же, что и на рис. 1 б.

лот возрастало, достигая максимума в августе, после чего оно заметно снижалось. Наблюдалась прямая корреляционная зависимость между содержанием фосфора нуклеиновых кислот и скоростью вовлечения его в обмен веществ при обработке растений метатионом ($r = +0,81$) и фталофосом ($r = +0,92$).

С июля по август содержание фосфора ДНК в листьях контрольного варианта немного уменьшалось, а затем, несмотря на продолжительный период жизнедеятельности листа, количество ДНК не изменялось (рис. 4а, А). Таким образом, незначительное уменьшение содержания фосфора ДНК в листе происходит в период его активного роста. М. А. Али-Заде (1975) считает, что уменьшение количества ДНК в клетке листа в процессе его роста является результатом изменений, происходящих за счет многократно повторяющихся последовательностей нуклеотидов в молекуле ДНК.

Обработка растений испытуемыми ядохимикатами заметно отражается на содержании фосфора ДНК в листьях яблони. В период их интенсивного роста метатион сильно угнетал синтез ДНК независимо от концентрации препарата. Скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ в данный период также уменьшалась (рис. 4а, Б). Впоследствии в процессе вегетации количество фосфора ДНК в вариантах с метатионом в концентрациях 0,3 и 0,6% увеличивалось в августе, а в концентрации 0,2% продолжало уменьшаться. В сентябре количество фосфора ДНК в листьях яблони, обработанных метатионом в концентрациях 0,2 и 0,6%, несколько увеличивалось, а в концентрации 0,3% — уменьшалось. Скорость вовлечения фосфора ДНК в обмен веществ при обработке метатионом независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости прямо пропорциональна (рис. 4а, Б) содержанию его в листьях обработанных растений ($r = +0,95$). В листьях же контрольного варианта отмечалась обратная корреляционная зависимость между количеством фосфора ДНК и скоростью его вовлечения в обмен веществ ($r = -0,91$).

Иное влияние оказывает на содержание фосфора ДНК в листьях яблони фталофос (рис. 4б, А). В период интенсивного роста листьев во всех вариантах с фталофосом количество фосфора этой фракции было значительно больше, чем в контроле. В это время скорость вовлечения фосфора ДНК в обмен веществ прямо пропорциональна его содержанию (рис. 4б, Б). В августе содержание фосфора ДНК во всех вариантах с фталофосом резко снижалось, причем с повышенном концентрации препарата снижение становилось более существенным. В сентябре количество фосфора этой фракции в листьях опытных вариантов с концентрацией фталофоса 0,45 и 1,35% продолжало уменьшаться, а с концентрацией 0,675% увеличивалось. Скорость вовлечения фосфора ДНК в обмен веществ при обработке растений фталофосом в июне—августе прямо пропорциональна его содержанию ($r = +0,93$). В сентябре такой корреляции не наблюдалось.

В настоящее время установлено, что количество генетического материала в различных клетках взрослого организма постоянно (Боннер Дж., 1968). В связи с этим можно считать, что обработка растений испытуемыми ядохимикатами вызывает нарушение в ядерном аппарате клетки.

РНК как более лабильная форма подвергается количественным изменениям в большей степени, поэтому величина РНК/ДНК для листьев контрольного варианта очень непостоянна и сильно варьирует в течение вегетации (табл. 8). Обычно количество РНК превышает содержание ДНК и отношение РНК/ДНК больше 1. Но при обработке

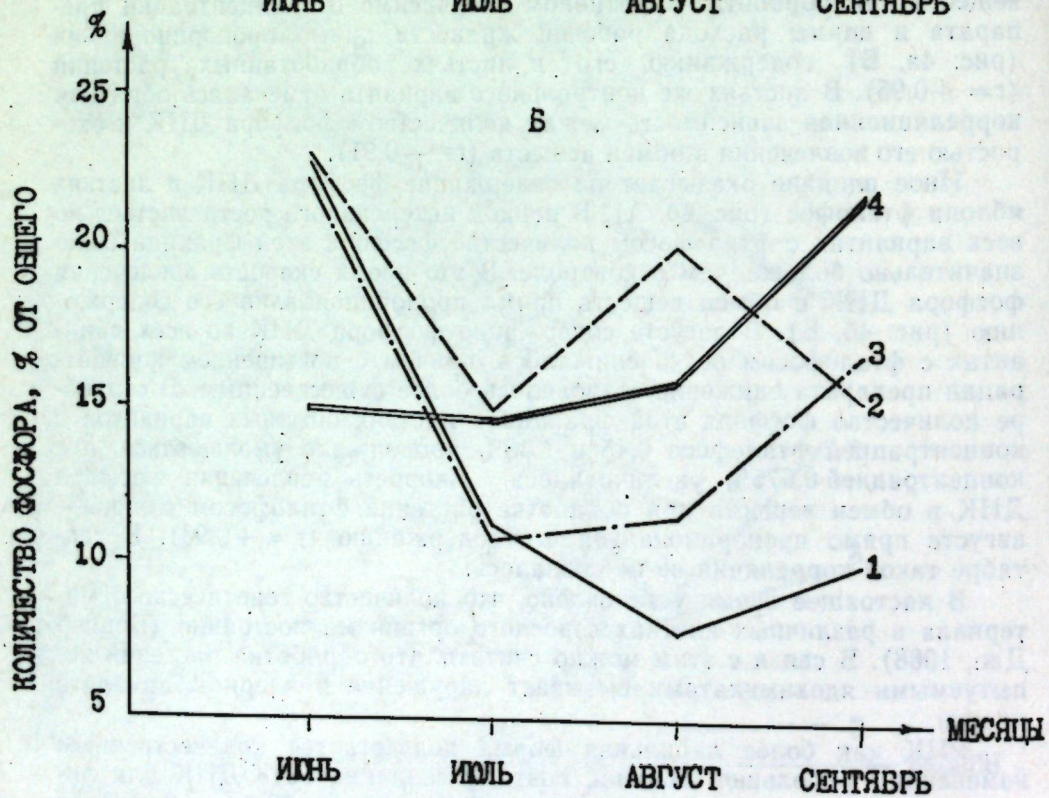
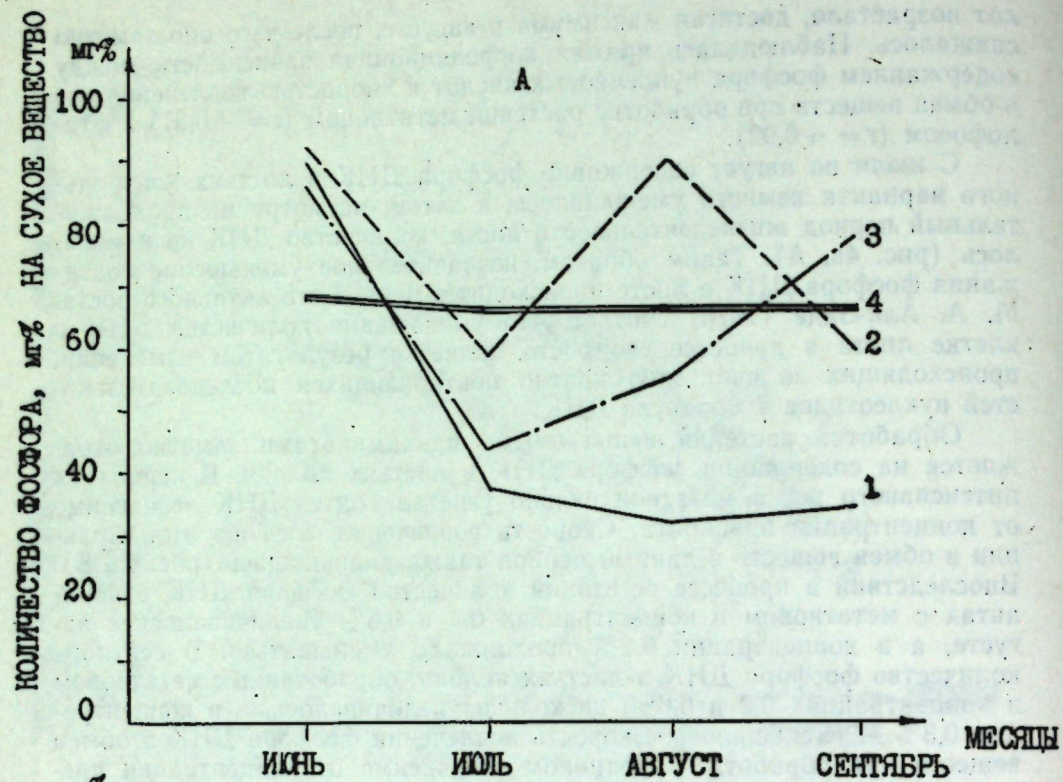


Рис. 4 а. Изменение содержания фосфора ДНК в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием метатона. Обозначения те же, что и на рис. 1 а.

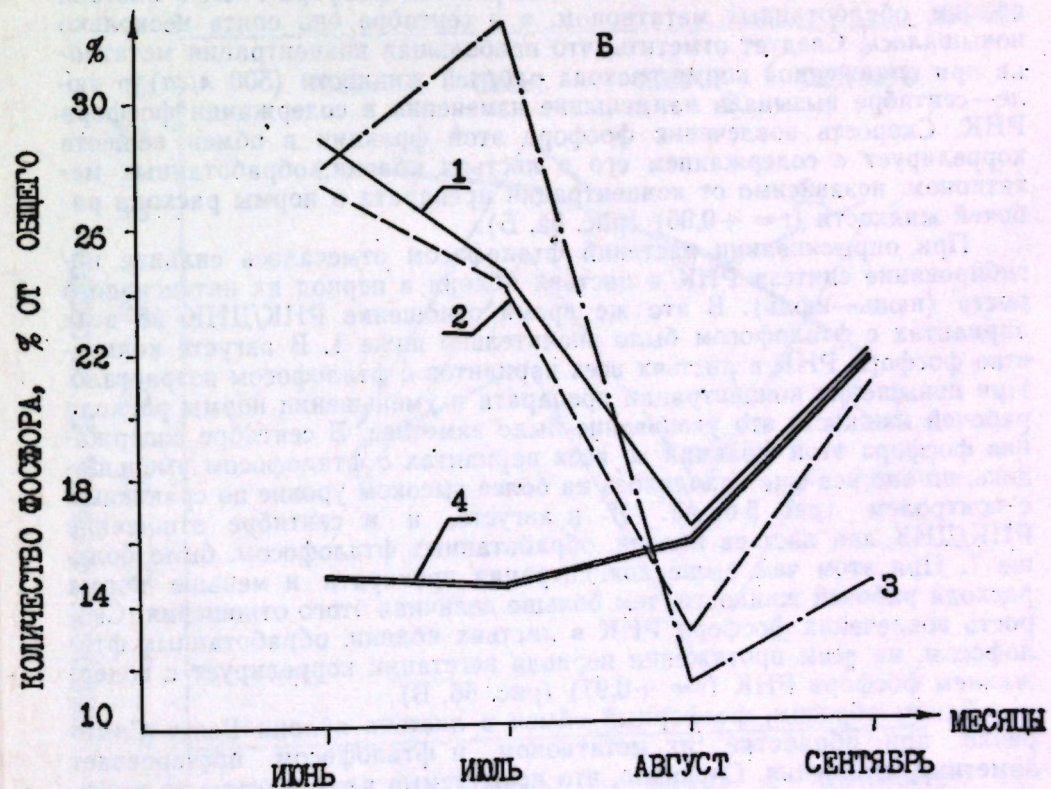
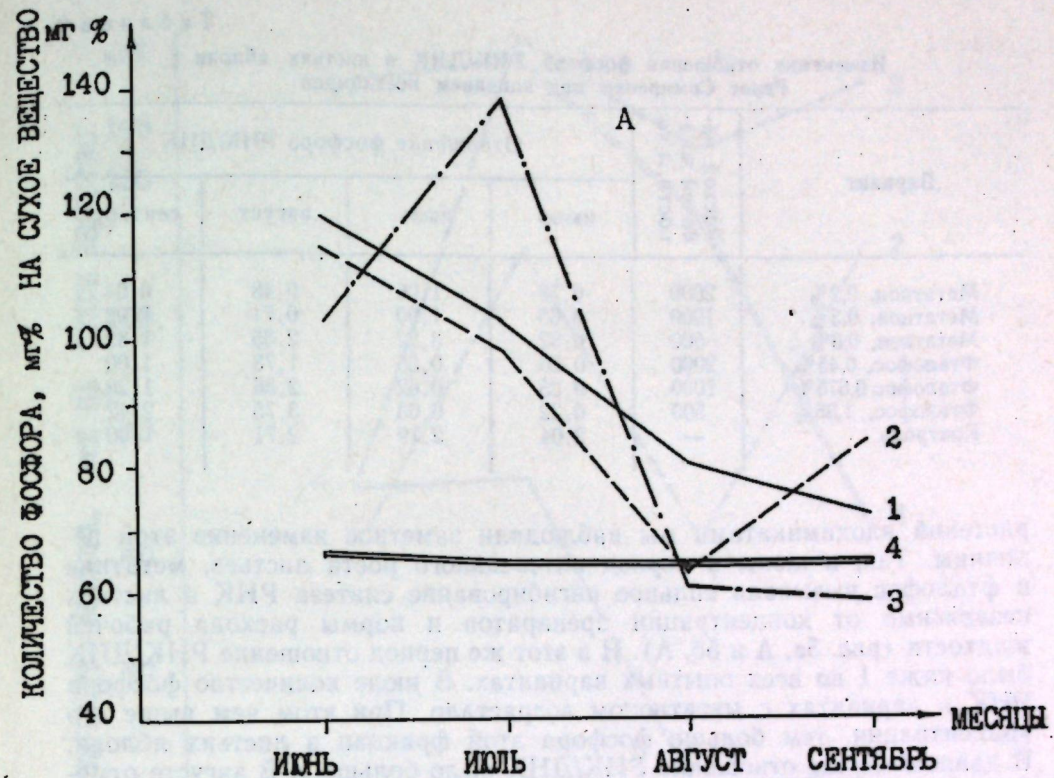


Рис. 4 б. Изменение содержания фосфора ДНК в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием фталософа. Обозначения те же, что и на рис. 1 б.

Таблица 8

Изменение отношения фосфора РНК/ДНК в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием пестицидов

Вариант	Расход рабочей жидкости, л/га	Отношение фосфора РНК/ДНК			
		июнь	июль	август	сентябрь
Метатион, 0,2%	2000	0,78	1,96	0,48	0,64
Метатион, 0,3%	1000	0,65	1,90	0,71	1,92
Метатион, 0,6%	500	0,82	3,22	2,35	1,82
Фталофос, 0,45%	2000	0,26	0,55	1,78	1,00
Фталофос, 0,675%	1000	0,25	0,62	2,36	1,28
Фталофос, 1,35%	500	0,32	0,63	3,75	2,42
Контроль	—	2,04	2,19	2,71	1,00

растений ядохимикатами мы наблюдали заметное изменение этой величины. Так, в июне, в период интенсивного роста листьев, метатион и фталофос вызвали сильное ингибирование синтеза РНК в листьях независимо от концентрации препаратов и нормы расхода рабочей жидкости (рис. 5а, А и 5б, А). И в этот же период отношение РНК/ДНК было ниже 1 во всех опытных вариантах. В июле количество фосфора РНК в вариантах с метатионом возрастало. При этом чем выше его концентрация, тем больше фосфора этой фракции в листьях яблони. В данном случае отношение РНК/ДНК было больше 1. В августе отмечалось довольно резкое снижение содержания фосфора РНК в листьях яблони, обработанных метатионом, а в сентябре оно опять несколько повышалось. Следует отметить, что наибольшая концентрация метатиона при пониженной норме расхода рабочей жидкости (500 л/га) в июле—сентябре вызывала наименьшие изменения в содержании фосфора РНК. Скорость вовлечения фосфора этой фракции в обмен веществ коррелирует с содержанием его в листьях яблони, обработанных метатионом, независимо от концентрации препарата и нормы расхода рабочей жидкости ($r = +0,96$) (рис. 5а, Б).

При опрыскивании растений фталофосом отмечалось сильное ингибирование синтеза РНК в листьях яблони в период их интенсивного роста (июнь—июль). В это же время отношение РНК/ДНК во всех вариантах с фталофосом было значительно ниже 1. В августе количество фосфора РНК в листьях всех вариантов с фталофосом возрастало. При повышении концентрации препарата и уменьшении нормы расхода рабочей жидкости это увеличение было заметнее. В сентябре содержание фосфора этой фракции во всех вариантах с фталофосом уменьшалось, но оно все еще находилось на более высоком уровне по сравнению с контролем (рис. 5б, А). И в августе, и в сентябре отношение РНК/ДНК для листьев яблони, обработанных фталофосом, было больше 1. При этом чем выше концентрация препарата и меньше норма расхода рабочей жидкости, тем больше величина этого отношения. Скорость вовлечения фосфора РНК в листьях яблони, обработанных фталофосом, на всем протяжении периода вегетации коррелирует с содержанием фосфора РНК ($r = +0,97$) (рис. 5б, Б).

Таким образом, фосфорный обмен в листьях яблони Ренет Симиренко при обработке их метатионом и фталофосом претерпевает заметные изменения. Очевидно, что испытуемые ядохимикаты не вызывают обеднения листьев неорганическим фосфором. Фонд минерального

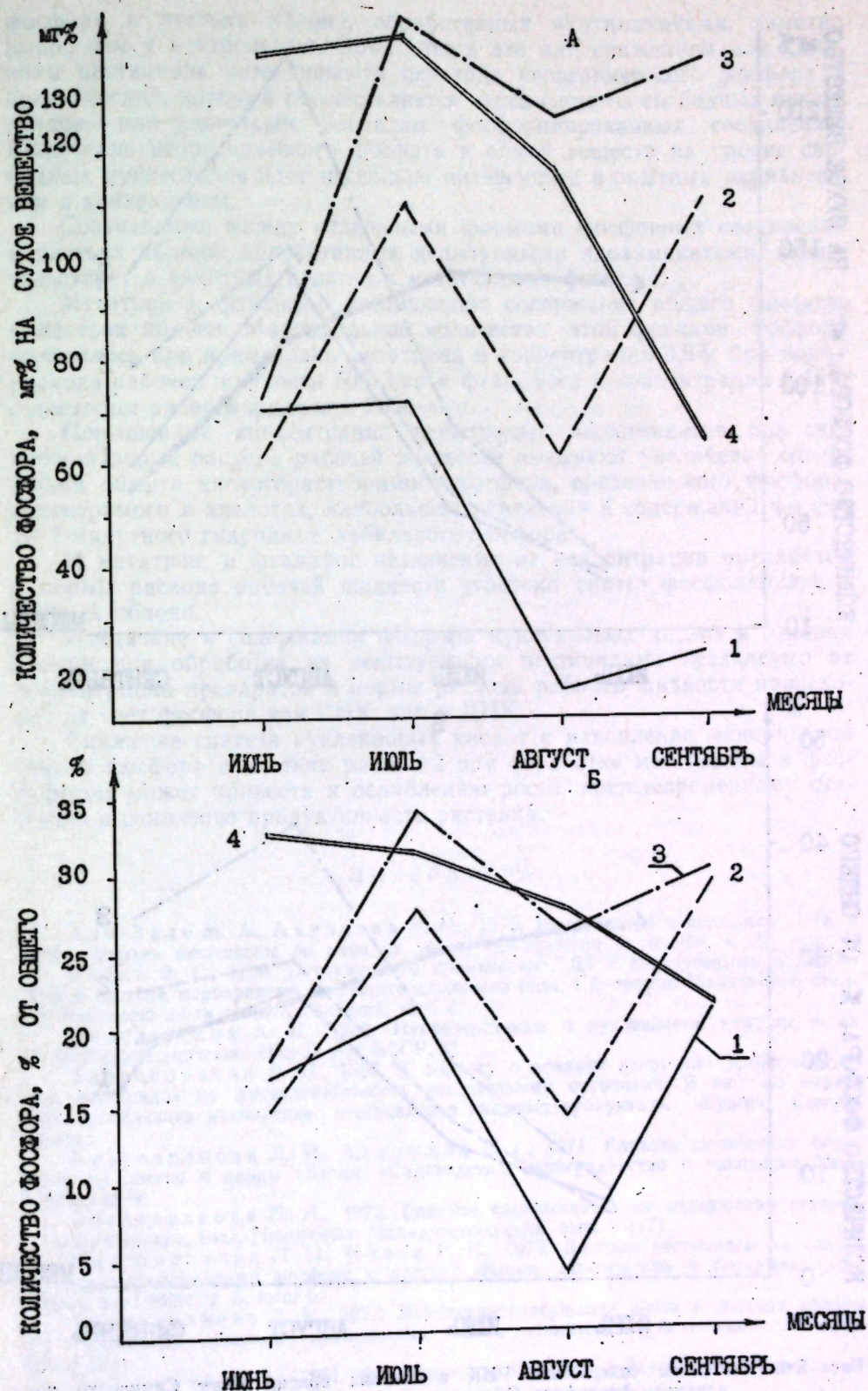


Рис. 5а. Изменение содержания фосфора РНК в листьях яблони Ренет Симиренко под влиянием метатиона. Обозначения те же, что и на рис 1а.

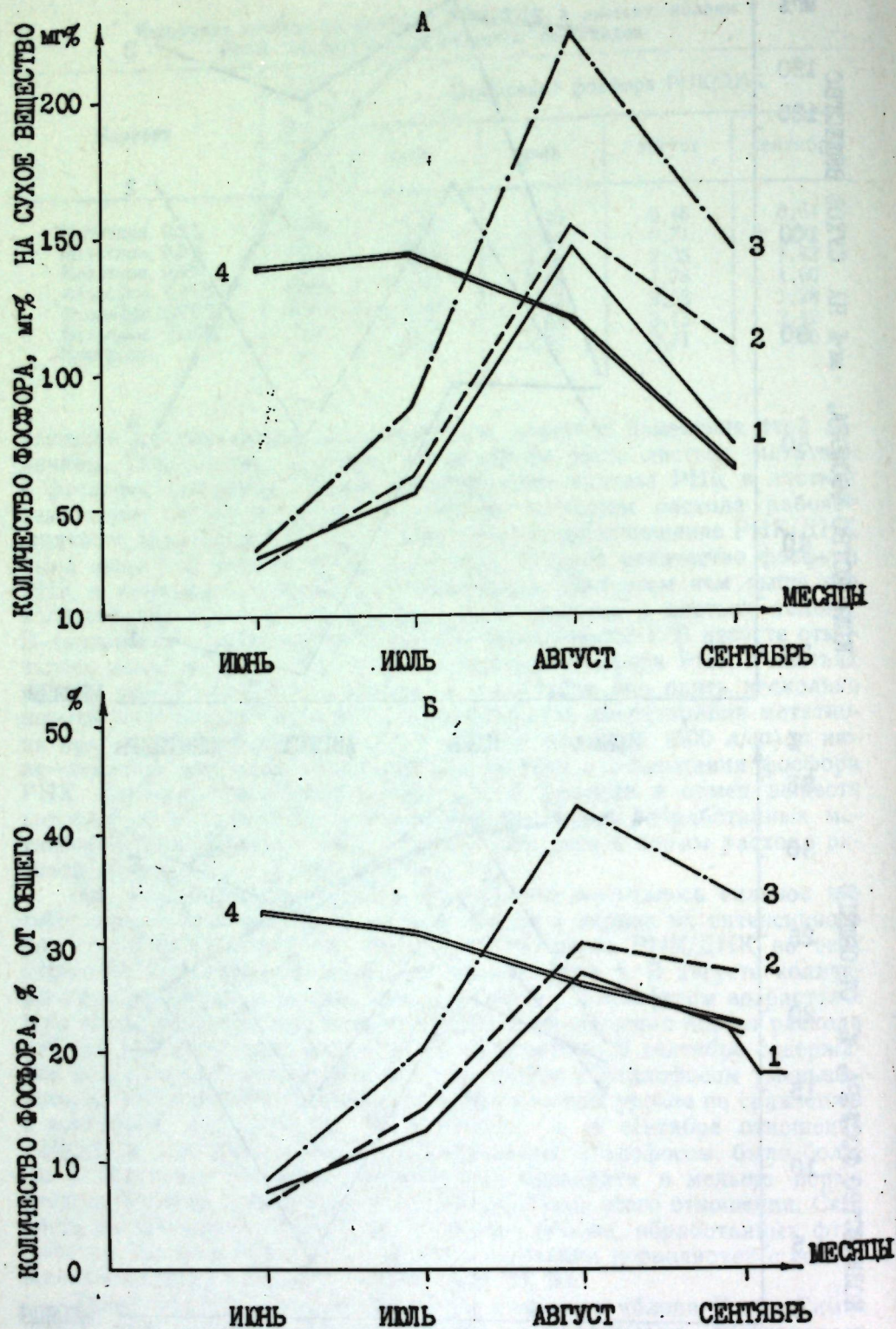


Рис. 56. Изменение содержания РНК в листьях яблони Ренет Смирненко под влиянием фталофоса. Обозначения те же, что и на рис. 16.

фосфора в листьях яблони, обработанных ядохимикатами, заметно выше, чем у контрольных. Объясняется это или снижением под влиянием пестицидов интенсивности перехода неорганического фосфора в органический, который осуществляется через системы свободных нуклеотидов, или усиленным распадом фосфорилированных соединений. Включение неорганического фосфата в обмен веществ на уровне свободных нуклеотидов идет несколько интенсивнее в опытных вариантах, чем в контрольных.

Соотношение между отдельными формами фосфорных соединений в листьях яблони, обработанных испытуемыми ядохимикатами, свидетельствует о заметных сдвигах в метаболизме фосфора.

Метатион и фталофос увеличивают содержание общего фосфора в листьях яблони. Максимальное количество этой фракции фосфора отмечалось при применении метатиона в концентрации 0,6% при норме расхода рабочей жидкости 500 л/га и фталофоса в концентрации 0,45% с расходом рабочей жидкости 2000 л/га.

Повышенные концентрации испытуемых ядохимикатов при сниженной норме расхода рабочей жидкости вызывают увеличение содержания общего кислоторастворимого фосфора, органического фосфора, растворимого в кислотах, наибольшие изменения в содержании фосфора 7-минутного гидролиза, лабильного фосфора.

И метатион, и фталофос независимо от концентрации препаратов и нормы расхода рабочей жидкости угнетают синтез фосфолипидов в листьях яблони.

Изменение в содержании фосфора нуклеиновых кислот в листьях яблони при обработке их испытуемыми пестицидами независимо от концентрации препаратов и нормы расхода рабочей жидкости происходит за счет фосфора как РНК, так и ДНК.

Снижение синтеза нуклеиновых кислот и накопление минеральной формы фосфора в листьях растений при обработке метатионом и фталофосом может привести к ослаблению роста, преждевременному старению и снижению продуктивности растений.

ЛИТЕРАТУРА

- Али-Заде М. А., Ахундова Э. М., 1975. Изменения в содержании ДНК в клетке листьев шелковицы по мере их роста. «Физиология растений», т. 22, вып. 1.
- Бабий В. С., 1960. О совместном применении ДДТ с внескорневыми подкормками в системе мероприятий по защите плодового сада. Сб. трудов Молдавской станции Всесоюз. ин-та защиты растений, вып. 4.
- Белозерский А. Н., 1959. Нуклеопротенды и нуклеиновые кислоты и их биологическое значение. Изд-во АН СССР, М.
- Благодравова Л. Н., 1967. К вопросу о влиянии некоторых хлорорганических пестицидов на жизнедеятельность растительного организма. В кн.: «О мерах, предотвращающих накопление пестицидов в пищевых продуктах». «Крым», Симферополь.
- Благодравова Л. Н., Авдошина Е. Г., 1971. Влияние химических обработок на листья и плоды яблони. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 9.
- Благодравова Л. Н., 1972. Влияние ядохимикатов на содержание сахаров в листьях яблони. Бюл. Никитского ботанического сада, вып. 1 (17).
- Благодравова Л. Н., Нилов Г. И., 1973. Влияние пестицидов на содержание макроэргического фосфора в листьях яблони. «Физиология и биохимия культурных растений», т. 5, вып. 6.
- Благодравова Л. Н., 1973. Изменение содержания азота в листьях яблони при обработке деревьев пестицидами. Бюл. Никитского ботанического сада, вып. 3 (22).
- Богдарина А. А., 1961. Физиологические основы действия инсектицидов на растения. Сельхозиздат, М.—Л.
- Боннер Дж., 1968. «Биохимия растений». Под ред. В. Л. Кретовича. «Мир», М.

- Доспехов Б. А., 1968. Методика полевого опыта. «Колос», М.
 Илькун Г. М., 1971. Газоустойчивость растений. «Наукова думка», Киев.
 Галетенко С. М., Благодравова Л. Н., Кривенцов В. И. и др., 1971. Малообъемное опрыскивание сада. «Таврия», Симферополь.
 Коровин А. И., Сычева З. Ф., Быстрова З. А., 1963. Влияние температур почвы на содержание форм фосфора в растениях. «Физиология растений», т. 10, вып. 2.
 Курсанов А. Л., 1960. Взаимосвязь физиологических процессов в растении. Тимирязевские чтения, 20. Изд-во АН СССР, М.
 Нилова В. П., 1964. Методика последовательного фракционного определения фосфорных соединений в растениях. Труды ВИЗР, вып. 21, ч. 2.
 Одинцов В. С., 1972. Биохимические основы применения фосфорорганических инсектицидов. «Наукова думка», Киев.
 Сатарова Н. А., Творус Б. К., 1965. Влияние высоких температур и засухи на содержание РНК и синтез белка в растениях. Изв. АН СССР, сер. биол., № 1.
 Туркова Н. С., 1967. Некоторые проблемы физиологии развития растений. Научн. докл. высш. школы. Биол. науки, № 3.

INFLUENCE OF LOW VOLUME SPRAYINGS ON PHOSPHOROUS COMPOUNDS IN APPLE LEAVES

L. N. BLAGONRAVOVA, G. I. NILOV

SUMMARY

The metathion and phthalophos influence on phosphorous metabolism in leaves of apple cv. "Reinette Simirenko" were studied. It was stated that phosphorous metabolism in leaves treated with the toxic chemicals mentioned above undergoes noticeable alterations. Metathion and phthalophos increase total phosphorus content in apple leaves. Higher pesticide concentrations at lower rate of work liquid consumption increase the total acid-soluble phosphorus content; in addition, they cause the largest alterations in phosphorus content which was hydrolysed 7 minutes, i. e. labile phosphorus. Use of metathion and phthalophos, regardless of concentration of the preparations and work liquid consumption rate, results in changes in nucleic acid content in apple leaves at the expense both of RNA and DNA phosphorus. The chemicals tested apparently bring about disturbance in nuclear apparatus of cell. Inhibition of nucleic acid synthesis and accumulation of the phosphorus mineral form in apple leaves when treating with metathion and phthalophos may result in growth weakening, premature ageing and decrease of plant productivity.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТНОГО ОСВЕТЛЕНИЯ НА КАЧЕСТВО ПЛОДОВЫХ СОКОВ

С. В. БАРАНОВА,
 Л. П. ДАВИДЮК, кандидат биологических наук

Расширение ассортимента и улучшение качества безалкогольных напитков неизбежно связано с применением плодовых соков. Между тем широкое использование последних в безалкогольной промышленности ограничено трудностью получения осветленных соков. В производстве используются различные способы очистки соков: оклейка, обработка желатином, бентонитом, а в последние годы все чаще применяются ферментные препараты. Достоинство обработки плодово-ягодного сырья пектолитическими и цитолитическими ферментами доказано многими авторами, предложившими различные методы их применения для увеличения выхода и осветления соков (Мартаков и др., 1962; Виленская, 1963; Leuprecht, Schaller, 1970). Однако широкое применение ферментного осветления для различного плодово-ягодного сырья вызывает необходимость глубокого познания протекающих при этом биохимических процессов, а также всестороннего изучения биохимического состава полученного продукта. В доступной нам литературе сведения такого рода явно ограничены.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось изучение влияния ферментного осветления на некоторые биохимические показатели соков из абрикоса, алычи, сливы, персика и болгарского сладкого перца. Перечисленное сырье введено нами в рецептуры новых газированных безалкогольных напитков.

Осветление велось отечественными ферментными препаратами: аваморином П10Х (с общей активностью 3000 ед/г), циторозиминном (активность 65 ед/г) и желатином. Технология получения осветленных спиртованных соков изложена ранее (Салманова, 1966; Сапожникова, 1971; Баранова, 1974). Количество свободных сахаров определено методом Бертрана (Ермаков А. И. и др., 1972). При изучении свободных аминокислот использован метод колоночно-элюатной хроматографии на анализаторе типа НД-1200 Е. Физико-химические показатели пектина определяли по методике, разработанной в лаборатории физиологии Института биохимии и физиологии растений АН Молдавской ССР. Содержание пектиновых веществ учитывали колориметрическим карбазольным методом в модификации Н. П. Пономаревой (1970). Вязкость определяли вискозиметром типа ВПЖ-2. Величины значений относительной, удельной и приведенной вязкости рассчитывали по общепринятой схеме вычислений (Филиппова, 1967).

Внесение ферментных препаратов в плодово-ягодную мезгу влечет за собой ряд превращений различных веществ. Нами проведено исследование углеводов и аминокислот в процессе ферментативного освет-

ления. Количество сахаров в спиртованных соках абрикоса, алычи, сливы и персика до и после осветления представлено в таблице 1.

Таблица 1

Изменение содержания сахаров в спиртованных соках при осветлении ферментными препаратами

Сорт плодов и вид сока	Количество сахаров, %		
	сумма сахаров	моносахара	сахароза
Персиковый сок			
Эльберта Ранняя	5,80	2,08	3,72
Неосветленный	5,26	2,48	2,78
Осветленный			
Чемпион Ранний	10,72	4,32	6,40
Неосветленный	8,87	4,56	4,31
Осветленный			
Абрикосовый сок			
Бронзовый			
Гомогенат	11,31	10,10	1,71
Неосветленный	8,86	6,20	2,66
Осветленный	8,30	6,32	1,98
Алычовый сок			
Пионерка			
Неосветленный	7,93	7,60	0,98
Осветленный	8,73	7,48	1,25
Крымская			
Неосветленный	6,00	3,20	2,80
Осветленный	6,90	3,60	3,30
Сливовый сок			
Изюм-Эрик			
Неосветленный	10,43	5,40	5,03
Осветленный	8,33	3,00	0,33

Как известно, плоды персика и абрикоса характеризуются преобладанием сахарозы над моносахарами. Что касается алычи и сливы, то в зависимости от сорта, места и года выращивания эти соотношения могут изменяться то в одну, то в другую сторону. Из приведенных данных видно, что в соках как осветленных, так и неосветленных моносахариды количественно преобладают над сахарозой. По-видимому, некоторая часть сахарозы удалена вместе с твердым остатком при фильтрации. В процессе осветления соков из персика наблюдается снижение уровня сахарозы при одновременном незначительном повышении содержания моносахаров. Вследствие этого количество общего сахара в осветленных соках несколько ниже, чем в неосветленных. Это явление можно объяснить спецификой принятого метода определения сахаров. Известно, что методом Бертраиа определяются не только свободные сахара, но и все сахароподобные вещества, обладающие восстанавливающими свойствами. В гомогенате плодов абрикоса содержатся как свободные, так и связанные формы сахаров и других восстанавливающих веществ, а в осветленных соках — только свободные сахара. В результате содержание сахаров в гомогенате плодов абрикоса несколько выше, чем в осветленных соках. Однако незначительные потери сахаров могут быть вполне оправданы преимуществом ускоренной фильтрации, увеличением сокоотдачи и качеством осветленного сока.

Данные о количестве свободных аминокислот персикового и алычового соков до и после осветления представлены в таблице 2. Из них следует, что осветление соков ферментными препаратами вызывает

Таблица 2

Влияние ферментного осветления на свободные аминокислоты плодовых соков, мг/л

Свободные аминокислоты	Персиковый сок						Алычовый сок	
	Чемпион Ранний		Золотая Москва		Июльский		Крымская	
	неосветленный	осветленный	неосветленный	осветленный	неосветленный	осветленный	неосветленный	осветленный
Лизин	—	24,0	—	51,1	—	26,8	—	50,5
Гистидин	—	19,7	—	71,6	—	Следы	—	29,8
Аргинин	—	19,2	—	32,0	—	34,5	—	23,6
Аспарагиновая кислота	11,6	74,5	9,5	73,1	133,0	56,2	17,8	48,4
Треонин	Следы	23,8	—	Следы	—	Следы	Следы	Следы
Серин	110,5	571,0	83,3	403,0	628,0	333,0	212,0	215,0
Глутаминовая кислота	4,9	56,7	7,6	67,4	96,1	65,6	18,3	67,3
Пролин	16,0	43,4	18,6	31,8	112,0	16,4	Следы	Следы
Глицин	3,5	8,6	Следы	9,1	50,6	13,1	4,6	12,8
Аланин	22,9	35,3	14,3	36,3	123,0	42,8	7,0	55,5
Цистин	33,6	Следы	48,6	—	412,0	—	Следы	—
Валин	3,3	15,3	Следы	15,3	—	19,8	8,4	27,8
Метионин	—	Следы	—	Следы	—	Следы	Следы	Следы
Изолейцин	7,4	5,4	—	Следы	—	Следы	2,9	13,9
Лейцин	Следы	9,6	—	5,3	5,5	8,0	1,6	27,1
Тирозин	Следы	17,4	Следы	14,1	98,0	12,1	4,3	20,8
Фенилаланин	5,7	9,6	Следы	8,4	—	7,7	8,0	22,0
Сумма свободных аминокислот	219,4	933,5	181,9	818,5	1658,2	636,0	284,9	615,4

увеличение общего содержания свободных аминокислот (исключение составляет сок персика Июльский). Наряду с этим наблюдается изменение качественного состава свободных аминокислот соков. Так, в неосветленных соках отсутствуют незаменимые аминокислоты: лизин, гистидин, аргинин, а после их обработки ферментными препаратами количество каждой из них составляет 2—10% от общего содержания свободных аминокислот. В результате ферментативного осветления возрастает содержание серина, глутаминовой и аспарагиновой кислот, аланина, а количество цистина при этом значительно снижается.

Нами исследовалось также изменение свободных аминокислот в соках алычи и болгарского сладкого перца при различных способах осветления (табл. 3). Материалы таблицы свидетельствуют о том, что при осветлении ферментными препаратами сумма свободных аминокислот в алычовом соке несколько выше, чем при осветлении спиртом, а в соке болгарского перца — меньше. При этом необходимо отметить, что в первом случае заметно изменяется качественный состав свободных аминокислот. Например, после осветления алычового сока спиртом в нем определено двенадцать аминокислот, а при осветлении ферментными препаратами их количество возрастает до семнадцати. Необходимо отметить, что использование ферментов при осветлении соков значи-

Таблица 3

Свободные аминокислоты плодового сока различного способа осветления

Аминокислоты, мг/л	Сорт алычи Пионерка		Перец болгарский	
	Способы осветления			
	спиртом	ферментными препаратами	спиртом	ферментными препаратами
Лизин	—	33,9	298,0	87,0
Гистидин	—	Следы	89,2	36,2
Аргинин	—	12,2	—	91,0
Аспарагиновая кислота	45,2	22,9	151,0	196,0
Треонин	Следы	Следы	138,0	Следы
Серин	178,8	128,0	500,0	843,0
Глутаминовая кислота	8,7	15,2	138,0	109,0
Пролин	10,2	18,0	86,7	Следы
Глицин	1,2	4,0	34,7	26,3
Аланин	14,1	28,4	85,4	50,5
Цистин	—	14,4	—	86,6
Валин	7,8	10,6	87,8	18,7
Метионин	—	Следы	—	—
Изолейцин	1,6	3,7	55,0	18,4
Лейцин	Следы	6,4	131,0	25,5
Тирозин	Следы	7,2	53,6	23,7
Фенилаланин	25,8	5,0	80,0	36,6
Сумма свободных аминокислот	293,4	309,9	1927,5	1648,6

тельно увеличивает количество незаменимых аминокислот: лизина, цистина, валина, лейцина, изолейцина. Установлено увеличение количества аминокислот, а также изменение качественного состава в процессе осветления плодовых соков ферментными препаратами.

Осветление плодово-ягодных соков ферментными препаратами связано с трудностями, которые обусловлены тем, что разнообразное сырье, идущее на переработку, отличается не только уровнем содержания пектиновых веществ, но и качественным их составом. Известно, что содержание и соотношение фракций пектиновых веществ является характерным видовым и сортовым признаком, изменяющимся под влиянием условий произрастания растений. Визуальные наблюдения при ферментативном осветлении соков показали, что эффект действия препаратов на гомогенаты абрикоса, персика, алычи, сливы, инжира не идентичен, что вызвано, по-видимому, различием качества пектина и его количественного содержания. Для решения этого вопроса нами поставлены модельные опыты для сравнения эффективности действия ферментного препарата аваморина на препараты водорастворимого пектина из абрикоса, алычи, персика. Препараты пектина получали путем водной экстракции стерилизованного гомогената и двукратного осаждения ацетоном.

Можно предположить, что такие препараты по своим свойствам близки к нативному пектину, так как они не подвергались жестким условиям кислотного гидролиза. Для характеристики полученных препаратов пектина были изучены некоторые физико-химические показатели: вязкость, молекулярный вес, содержание свободных, этерифицированных и общих карбоксильных групп, степень этерификации и другие. Одним из показателей, характеризующих качество пектина, является

вязкость (Сапожникова, 1965; Шелухина, 1970). Установлена пропорциональная зависимость между вязкостью и молекулярным весом пектина (Гликман, Орлов, 1960). На величину вязкости влияют силы взаимодействия между молекулами пектиновых веществ, а также между последними и молекулами растворителя. Ввиду того, что молекулы представляют собой смесь макромолекул с разной длиной цепи, можно установить лишь средний молекулярный вес. Характеристика препаратов пектина приведена в таблице 4.

Таблица 4

Качественная характеристика водорастворимого пектина разного происхождения

Показатель	Водорастворимый пектин из		
	алычи	абрикоса	персика
Содержание карбоксильных групп, %			
а) общих	15,48	5,17	8,41
б) этерифицированных	14,49	4,90	7,60
в) свободных	0,99	0,49	0,81
Содержание метоксильных групп, %	9,98	3,37	5,25
Степень этерификации, %	93,60	94,80	90,40
Характеристическая вязкость	3,06	1,85	0,87
Молекулярный вес	29000	13200	7261

Данные таблицы говорят о качественном различии в строении молекул пектина разного происхождения. Так, водорастворимый пектин алычи характеризуется более высоким молекулярным весом и содержанием карбоксильных групп. Относительно высокое содержание свободных карбоксильных групп свидетельствует о более высоких реакционных возможностях пектина из алычи.

В процессе работы выяснено, что эффективность осветления аваморином зависит не только от видового состава сырья и генетических особенностей сорта плодовых культур, но также и от состояния зрелости плодов. Для выяснения сущности влияния степени зрелости плодов на процесс осветления соков мы проводили исследование на пектине гомогената плодов сорта персика Ветеран, различая три степени зрелости: техническую, физиологическую и потребительскую. Известно, что растворимость пектина зависит от ряда факторов, в том числе от его молекулярного веса. С увеличением размера молекул полимера растворимость его в воде понижается. По мере созревания плодов растворимость пектина повышается, а относительная вязкость растворов снижается. Основные химические характеристики указывают на различие молекул пектина в зависимости от состояния зрелости плодов (табл. 5).

Ферментный гидролиз водорастворимых фракций пектина проводили 0,01%-ным раствором аваморина ППК-10, активность препарата 3000 ед/г. Изменение качества пектина регистрировали при экспозициях 30 мин, 2, 3 и 24 часа. Ферментативная реакция в течение первых четырех часов протекала при 30—35°, а в последующий период при комнатной температуре. Отделение сока в мезге перезревших и особенно недозревших плодов и ягод, по исследованиям многих авторов, очень затруднено (Паритешко и др., 1971; Датунашвили, 1974).

В связи с тем, что вязкость является одной из важнейших характеристик пектина, мы проследили за изменением ее в процессе ферментации (табл. 6).

Таблица 5

Изменение качества пектина при созревании плодов персика

Показатель	Степень зрелости		
	техническая	физиологическая	перезревшие плоды
Содержание карбоксильных групп, %			
общих	8,86	8,41	5,15
свободных	0,76	0,81	0,22
этерифицированных	8,10	7,60	8,41
Содержание метоксильных групп, %	5,58	5,28	3,41
Степень этерификации, %	91,4	90,4	95,6
Характеристическая вязкость	1,20	0,57	0,50
Молекулярный вес	13,480	7261	6561

Таблица 6

Относительная вязкость пектина при воздействии ферментного препарата аваморина

Время экспозиции, час.	Алыча	Абрикос	Персик		
	потребительская зрелость	потребительская зрелость	техническая зрелость	физиологическая зрелость	перезревшие плоды
Исходный раствор	3,34	2,53	1,83	1,74	1,33
0,5 часа	1,71	1,62	1,34	1,33	1,18
2 часа	1,40	1,46	1,31	1,28	1,18
3 часа	1,21	1,28	1,21	1,19	1,12
4 часа	1,15	1,19	1,15	1,18	1,12
24 часа	1,0	1,0	1,06	1,03	1,03

Примечание: вязкость воды 1,0.

Приведенные данные указывают на резкое снижение вязкости при экспозиции 30 минут, что свидетельствует об интенсивном разрушении молекул пектина. Однако при этом сохраняются индивидуальные особенности пектина того или иного происхождения. Так, за этот период вязкость раствора пектина алычи снизилась на 50% по сравнению с исходной, абрикоса на 35%, персика на 12—27% (в зависимости от степени зрелости плодов). Затем снижение вязкости, а следовательно, и разрушение пектина протекает значительно медленнее. Параллельно с определением вязкости растворов проводились качественные реакции на содержание пектина при разных экспозициях. Под действием ацетона в исходных растворах пектин осаждался в виде желе, а после часа ферментации образуется легкая взвесь. Это показывает, что под действием фермента происходит расщепление пектина на сравнительно низкомолекулярные полимеры, которые еще осаждаются ацетоном. При дальнейших экспозициях идет глубокий гидролиз пектина, так как при действии ацетона на растворы осаждения не наблюдается. Среди продуктов гидролиза пектина плодов значительное место занимают сахара. С помощью бумажной хроматографии нами установлено, что при обработке аваморином в растворе пектина из абрикоса появляются две альдозы через два часа ферментации, а у пектина из алычи — через че-

тыре часа. Для пектина, полученного из технически зрелых и перезревших плодов персика, появление одной альдозы зарегистрировано при одночасовой экспозиции. В течение этого же времени раствор пектина персика из физиологически зрелых плодов характеризуется появлением двух альдоз. Независимо от происхождения пектина кетосахаров в продуктах гидролиза не обнаружено. Следовательно, при обработке растворов пектина ферментным препаратом аваморин П10Х наблюдается общая тенденция гидролиза пектина. Однако интенсивность его и появление конечных продуктов гидролиза зависят от качества пектина. Качество пектина обусловлено как видовой и сортовой специфичностью, так и степенью зрелости плодов.

Приведенные данные доказывают пригодность ферментных препаратов для получения осветленных соков абрикоса, алычи и персика. При этом не только увеличивается сокоотдача и ускоряется процесс фильтрации, но наблюдается и улучшение качества соков по ряду показателей.

ЛИТЕРАТУРА

- Арасимович В. В., Балтага С. В., Пономарева Н. П., 1970. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. Изд-во АН МССР, Кишинев.
- Баранова С. В., 1974. Осветление плодово-ягодных соков ферментными препаратами. Бюл. Никитск. ботан. сада, вып. 1 (23).
- Виленская Е. И., 1963. Применение ферментных препаратов при осветлении соков. «Пищевая промышленность», № 6.
- Ермаков А. И., Арасимович В. В. и др., 1972. Методы биохимического исследования растений. «Колос», Л.
- Мартаков А. А., Дианова О. П., Молдаваева Р. К., Бекетова Л. И., 1962. Действие пектолитических ферментативных препаратов на сокоотдачу семечковых плодов. «Пищевая промышленность Казахстана», № 1.
- Пономарева Н. Н., 1970. К определению пектиновых веществ на основе реакции галактурононовой кислоты с карбазолом. Раст. полисахар., 109. Изд-во АН МССР, Кишинев.
- Салманова Л. С., 1966. Цитолитические ферменты и их применение в пивоварении. М.
- Сапожников Е. В., 1971. Пектиновые вещества и пектолитические ферменты. «Биолог. химия», т. 5.
- Филиппова Т. В., 1967. О вязкости водорастворимых пектинов сахарной свеклы и винограда. Изв. высш. уч. заведений. «Пищевая технология», № 1.
- Leuprecht Helmut, Schaller, 1970. Ergebnisse von Untersuchungen über Veränderungen der PlieBverhalten von Aprikoenpuree in verlauf eines pektolytischen oder cellulolytischen Abbaus, "Confructa", 15, N 5.

EFFECTS OF ENZYMATIC CLARIFICATION ON JUICE QUALITY

S. V. BARANOVA, L. P. DAVIDYUK

SUMMARY

Using gelatine and home-produced enzyme preparations avamorine P10X and cytase, clarified juices from fruits of cherry plum, apricot, plum, peach, and Bulgarian pepper have been obtained. The effect of enzymatic clarification on quality of aforementioned juices have been studied. It was stated that while clarifying, set and amount of free amino acids increase significantly and sugar content somewhat decreases. The various ratio of monosaccharides and sucrose in clarified juices has been determined, in comparison with initial raw materials. The efficiency of clarifying action of enzymatic preparations was shown to depend not only upon pectine substance amount in fruit, but also upon their chemical composition.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРЕХОВ МИНДАЛЯ В УСЛОВИЯХ СТЕПНОГО КРЫМА

Е. Ф. МОЛЧАНОВ, В. Х. ПЫЖОВ,
кандидаты биологических наук

Изучение содержания минеральных элементов, жирного масла, белка и их взаимосвязи в семенах миндаля представляет большой теоретический (для вскрытия особенностей их метаболизма) и практический интерес (для установления пищевой ценности). Считается, что минеральные вещества плодов легче усваиваются организмом, так как большинство из них входит в состав органических соединений (Рейслер, 1957; Вигоров и др., 1964). Важным фактором, определяющим качество семян масличных культур, являются почвенно-климатические условия (Ермаков, Луковничков, 1959; Шаронов, 1954; Полищук, 1961; Стрехова, 1966).

По сравнению с другими плодовыми и орехоплодными культурами семена миндаля изучены значительно слабее. О. Н. Павленко (1940) и Н. П. Ярошем (1961) исследовались минеральный состав и содержание в семенах миндаля других запасных питательных веществ, но в разных образцах.

В настоящей работе, наряду с изучением содержания в семенах миндаля элементов минерального питания, жирного масла и белка, мы попытались установить взаимосвязь между ними.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование химического состава различных сортов и гибридов семян миндаля проводилось в 1969—1970 гг. в условиях Степного отделения Никитского ботанического сада, расположенного на границе предгорно-степного и степного районов Крыма.

Почва здесь — чернозем южный карбонатный на хрящеватых красно-бурых плиоценовых глинах. Двухлетний период проведения опытов характеризовался различными метеорологическими условиями (табл. 1). Вегетационный период 1970 г. по сравнению с 1969 г. отличался более холодной и влажной погодой. В экспериментальную работу было включено более 20 сортов и гибридов, выбранных по ряду ценных хозяйственно-биологических признаков.

В образцах семян миндаля определяли количество жирного масла по С. В. Руцковскому (1937) и белка методом В. П. Плешкова (1968).

В тех же образцах путем сухого озоления была определена общая зольность. После сухого озоления и осаждения SiO_2 определяли валовое количество кальция и магния — комплексометрически; калия — на пламенном фотометре, фосфора — по Арреннусу; железа — сульфосалицило-

Характеристика метеорологических условий в период вегетации миндаля (Степное отделение Никитского сада)

Месяц	1969 г.			1970 г.			Среднеголетние		
	сумма эффективных температур, °С	среднемесячная температура, °С	количество осадков, мм	сумма эффективных температур, °С	среднемесячная температура, °С	количество осадков, мм	сумма эффективных температур, °С	среднемесячная температура, °С	количество осадков, мм
Март	38,9	1,2	37,8	157,5	5,1	44,7	3,1	3,1	41,2
Апрель	247,3	8,2	82,2	393,3	13,1	37,6	10,6	10,6	59,9
Май	488,5	15,8	12,4	459,6	14,8	90,8	15,3	15,3	51,6
Июнь	610,5	20,4	15,6	554,4	18,5	72,5	19,4	19,4	44,0
Июль	609,6	19,7	99,0	736,8	23,8	32,1	21,7	21,7	65,5
Август	686,4	22,2	0,00	624,2	20,1	58,5	29,2	29,2	29,2
Сентябрь	672,1	16,3	72,4	472,0	15,7	10,8	16,0	16,0	41,6
Октябрь	275,8	8,9	37,7	287,8	9,3	41,4	9,1	9,1	39,5

Таблица 2

Химический состав семян и скорлупы плодов миндаля (1969 г.)

Сорт	Зола						% на абсолютно сухой вес						
	CaO		MgO		K ₂ O		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃		MgO		
	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	
Ялтинский	3,21	2,12	0,483	0,269	0,078	0,93	1,03	0,81	0,043	6,44	3,02	1,78	0,91
Вохчабердский 5	3,28	2,43	0,355	0,184	0,070	1,11	1,39	0,74	0,041	5,79	1,59	1,08	0,56
Вохчабердский 9	3,09	3,38	0,363	0,408	0,084	0,79	1,76	0,89	0,050	5,75	1,63	2,20	0,55
Вохчабердский 35	3,00	2,02	0,239	0,164	0,024	1,03	1,18	0,86	0,035	6,02	1,02	1,86	0,65
Устойчивый	3,15	3,20	0,488	0,284	0,129	0,74	1,88	0,96	0,052	7,41	3,90	2,06	1,30
Бастынджакский Поздний	2,81	2,56	0,636	0,309	0,122	0,93	1,23	0,69	0,042	5,26	3,33	1,90	0,67
Никитский 62 X Лангедок	3,59	3,30	0,627	0,466	0,045	1,02	1,56	0,91	0,044	5,82	1,40	2,46	1,14
F-507													

Примечание: С—семя, П—внутренний перикарп (скорлупа).

вым методом; марганца — окислением персульфатом аммония с последующим колориметрированием.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Зольный анализ семян и внутреннего перикарпа (скорлупы) плодов миндаля показал, что семена по сравнению со скорлупой имеют повышенную зольность (табл. 2). Аналогичная закономерность раньше была отмечена М. П. Гапачко (1930), В. Ф. Церевитиковым (1930), О. Н. Павленко (1940), Н. П. Ярошем (1961). На содержании золы и зольных элементов в семенах и скорлупе сказываются особенности сорта и погодные условия года, что подтверждается и на значительно большем количестве сортов, чем представлено в таблице 2.

Из большого числа проанализированных образцов нами были отобраны 13 сортов и гибридов миндаля, которые исследовались нами как в 1969 г., так и в 1970 г., существенно различающихся по климатическим условиям.

Анализ скорлупы орехов миндаля (табл. 3) разных сортов и гибридов показал, что их зольность достигает 2,37% при варьировании в разные годы более 30%. По общей зольности, а также содержанию CaO, K₂O, MgO достоверных различий по годам не установлено: четкие различия отмечены для магния (P>0,975), фосфора (P>0,95), железа (P>0,95). Варьирование содержания отдельных элементов (за исключением калия, железа, марганца) в скорлупе по годам было незначительным.

Как видно из данных таблицы 4, общая зольность семян миндаля и содержание в них отдельных элементов варьируют в зависимости от сорта и гибрида. Варьирование по годам не одинаково, но довольно близко и не превышает 6%. По степени варьирования общая зольность и элементы химического состава располагаются следующим образом: общая зольность < фосфор, марганец < магний, железо < калий < кальций. Общая зольность семян миндаля в среднем по 13 сортам и гибридам в 1969 г. составила 3,22% при незначительном варьировании (v=5,7%). Наибольшая зольность — 3,72% — отмечена у гибрида 473/2 (Никитский 62 X Принцесса), а наименьшая — 2,92—2,97% — у сортов Десертный, Вохчабердский 27, гибрида Поздний 1537/2 X персик 30/70 и 579 (Никитский 62 X IXL).

В 1970 г., отличающемся от 1969 г. более холодной и влажной погодой в вегетационный период, средняя зольность семян составляла 3,46% при более выраженном варьировании (v=9,6%). Вероятность достоверности разницы (P) между средними величинами общей зольности семян миндаля в изучаемые годы равна 0,95. Различия по величине общей зольности семян отдельных сортов и гибридов, отмеченные в 1969 г., в 1970 г., как правило, не подтверждались. Это можно объяснить рядом причин. В частности, на зольности семян сказывается периодичность плодоношения миндаля, с которой связана неодинаковая нагрузка деревьев урожаем. Зависимость зольного состава от нагрузки растений урожаем отмечалась нами и у других плодовых культур (Молчанов, Шарова, 1972).

Анализ показал количественное преобладание в семенах калия и фосфора. Содержание калия в 1969 г. в среднем составило 0,77%, а в 1970 г. — 1,06% при значительном варьировании (v=23,7%). Вероятность достоверности различий очень велика — 0,995. Количество фосфора и калия в семенах в 1969 г. было практически одинаковым, но при значительно меньшем варьировании (v=15,7%). В 1970 г. среднее ко-

Химический состав скорлупы плодов миндаля (1969—1970 гг.)

Сорт, гибрид	Зола		CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO					
	% на абсолютно сухой вес												
	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.					
Гурауфский 308 76/1-9	3,02	0,245	0,274	0,026	0,119	1,36	1,69	0,056	0,60	4,47	1,87	1,02	0,83
Поздний 1537/2 × персик 30/70	0,95	0,133	0,167	0,055	0,071	0,39	0,40	0,013	0,025	1,850	0,85	1,07	0,67
Десертный	2,90	0,247	0,247	0,510	0,021	0,157	1,07	1,49	0,028	0,038	3,99	13,2	1,03
Никитский 62	1,80	0,198	0,270	0,060	0,077	0,80	0,81	0,025	0,035	1,59	2,45	0,93	0,46
Вохчабердский 27 16/8-10	2,49	0,193	0,212	0,027	0,036	1,41	1,74	0,050	0,038	1,42	1,65	1,10	0,46
Самаркандский 32 22/6-10	1,36	0,495	0,478	0,087	0,172	0,33	0,68	0,053	0,032	1,54	2,07	0,97	1,06
Никитский 62 × F ₁ -574	2,75	0,252	0,398	0,011	0,126	1,47	0,80	0,092	0,025	2,75	1,78	1,09	0,86
Никитский 62 × F ₁ -576	2,27	0,322	0,369	0,156	0,046	0,94	0,52	0,051	0,029	2,35	0,95	1,02	0,95
Никитский 62 × F ₁ -579	2,60	0,156	0,140	0,047	0,056	1,03	1,12	0,077	0,043	2,23	1,73	1,25	1,11
Никитский 62 × F ₁ -466	2,17	0,253	0,291	0,080	0,137	1,13	1,43	0,058	0,044	1,96	2,82	1,12	1,39
Никитский 62 × Лангедок F ₁ -506	2,17	0,250	0,286	0,056	0,082	0,70	0,91	0,054	0,028	1,92	2,10	1,07	1,29
Никитский 62 × Принцесса F ₁ -473,2	4,05	0,310	0,341	0,108	0,111	2,76	1,76	0,083	0,082	7,47	2,25	1,25	1,64
Никитский 62 × Принцесса F ₁ -497	2,74	0,169	0,366	0,077	0,103	1,11	1,56	5,056	0,022	3,48	1,17	0,78	0,99
Среднее (\bar{X})	2,37	0,248	0,316	0,062	0,099	1,12	1,15	0,050	0,037	2,85	1,77	1,06	0,98
Доверительный интервал ($\bar{X}_1 - \bar{X}_2$)	1,91	0,192	0,250	0,044	0,073	0,75	0,86	0,033	0,029	1,83	1,42	1,00	0,77
Коэффициент вариации (V %)	2,83	30,304	0,382	40,080	0,125	1,49	1,44	0,067	0,044	2,87	2,12	1,12	1,19
Вероятность достоверности (P)	32,1	7,5	34,8	6,8	42,4	54,3	42,6	38,0	35,1	59,3	32,8	11,3	34,7
	0,5	0,9	0,975	0,95	0,5	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,6

личество фосфора составило 0,86% при $v=9,5\%$. Вероятность достоверности различий (P) по годам $>0,95$.

Повышенное количество в золе калия и фосфора в какой-то степени отражает более высокую потребность миндаля в этих элементах по сравнению с другими плодовыми и орехоплодными культурами, а также свидетельствует о пищевой ценности его плодов. Такие данные характерны для бобовых и злаковых культур, у которых зола семян на 75% состоит из фосфора и калия.

Среднее содержание кальция в семенах миндаля урожая 1969 г. составило 0,46%, а урожая 1970 г.—0,55%, но эти различия не достоверны ($P<0,95$).

Очень большой вероятностью достоверности характеризуется по годам исследований содержание в семенах миндаля MgO ($P>0,999$), Fe₂O₃ ($P>0,999$) и MnO ($P>0,999$).

Из приведенных выше данных следует, что более холодные и влажные условия вегетационного периода 1970 г. способствовали накоплению в семенах миндаля общей суммы зольных веществ, в том числе магния, калия, фосфора, и тормозили накопление железа и марганца. Это положение очень важно, но требует проверки в контролируемых условиях вегетационного опыта.

Кроме минерального состава, в тех же образцах было изучено содержание жирного масла и белка. Полученные данные показывают, что основными компонентами семян миндаля, определяющими их питательную ценность, являются жирное масло и сырой протеин, составляющие в сумме 80—90% веса семени (см. табл. 4).

По содержанию этих компонентов миндаль — одна из наиболее богатых культур.

В среднем содержание жирного масла в 1969 г. в семенах миндаля составило 54,6% ($v=8,0\%$), белка 28,0% ($v=12,0\%$), а в 1970 г. соответственно 53,8% ($v=15\%$) и 26,8% ($v=13\%$), что объясняется более холодной погодой в период вегетации в 1970 г. Однако эти различия не достоверны ($P<0,6$). Между содержанием жирного масла и белка обнаружена отрицательная связь: как в 1969 г. ($r=-45$ при $V>0,9$), так и в 1970 г. ($r=-0,46$ при $V>0,99$).

Корреляционная зависимость между содержанием в семенах миндаля жирного масла, белка и зольных элементов прослеживается не всегда (табл. 6).

Сравнивая зольный состав семян и скорлупы плодов различных сортов и гибридов миндаля (см. табл. 3, 4), нужно сказать, что в среднем общая зольность семян и содержание в них CaO, MgO, P₂O₅, Fe₂O₃, MnO выше, чем в скорлупе, а содержание калия, наоборот, ниже. Однако эта закономерность имеет исключения, что можно, на наш взгляд, использовать при селекции на химический состав плодов миндаля. В частности, независимо от года исследований у среднеазиатского сорта Самаркандский 32 и гибрида, полученного от скрещивания Позднего 1537/2 с персиком 30/70, в скорлупе калия оказалось меньше, чем в семенах. Такое перераспределение минеральных веществ в плодах имеет исключительно важное значение, так как при этом повышается их питательная ценность.

В таблице 5 представлены данные зольного состава семян и скорлупы миндаля сортов Никитский 62, Принцесса и гибридов между ними. У сорта Никитский 62 общая зольность семян выше, чем скорлупы, а у сорта Принцесса, наоборот. Химический анализ плодов их четырех гибридов (F₁) показал, что у гибрида 473/2 семена и скорлупа практически по общей зольности не различаются, у гибридов 479 и 488 семена

Химический состав семян миндаля

Сорт, гибрид	Э л е м е н т ы										% на абсолютно сухой вес							
	% на абсолютно сухой вес					мг. %												
	зола		CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	жирное масло	белок	% на абсолютно сухой вес							
	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.						
Гурузьфский 308	3,35	3,62	0,45	0,51	0,46	0,42	0,91	1,11	0,97	0,79	9,70	8,84	3,65	—	48,61	52,75	34,20	29,80
Поздний 1537/2 × пер- сик 30/70	2,96	4,18	0,31	0,46	0,42	0,47	0,78	1,65	0,89	0,93	8,66	5,19	2,55	2,02	63,00	52,21	20,90	23,60
Десертный	2,96	3,33	0,43	0,51	0,43	0,52	0,59	0,98	0,74	0,81	6,14	4,66	2,75	1,97	57,80	58,40	29,90	22,30
Никитский 62	3,20	3,82	0,31	0,51	0,57	0,55	0,66	1,21	0,72	0,71	7,25	5,28	2,32	2,04	56,50	57,53	31,00	20,80
Вохчабердский 27	2,92	2,90	0,36	0,47	0,32	0,34	0,64	0,84	0,78	0,82	7,52	5,99	2,89	2,09	50,79	56,04	—	29,20
Самаркандский 32	3,19	3,46	0,54	0,64	0,31	0,51	0,55	0,70	0,68	0,94	8,85	6,42	2,84	2,35	61,60	54,13	28,80	28,50
Никитский 62 × IXL	3,40	3,72	0,48	0,60	0,40	0,49	0,78	1,29	0,97	0,82	7,80	6,15	3,40	2,26	55,13	55,44	27,60	29,60
F ₁ -574	3,34	3,31	0,58	0,56	0,41	0,44	0,91	1,04	0,72	0,78	8,20	6,25	3,68	2,19	52,24	58,34	24,50	27,20
F ₁ -576	2,96	2,98	0,52	0,40	0,37	0,44	0,63	0,90	0,74	0,92	7,26	5,89	2,76	1,69	55,74	56,89	26,50	25,60
Никитский 62 × Лан- гедок	3,38	3,50	0,68	0,42	0,31	0,48	0,86	1,13	0,65	0,92	10,00	6,22	2,74	2,14	52,35	58,16	30,00	29,10
F ₁ -466	3,25	3,35	0,63	0,59	0,41	0,44	0,68	0,95	1,00	0,87	8,38	5,59	3,02	2,44	51,56	58,29	28,50	24,30
F ₁ -506	3,73	3,35	0,27	0,92	0,43	0,30	1,23	1,14	0,70	1,00	12,00	6,94	2,80	2,60	51,62	59,46	25,40	25,90
цесса	3,21	3,45	0,46	0,54	0,47	0,39	0,76	0,83	0,69	0,82	9,87	6,33	2,34	2,01	53,10	52,31	28,20	32,80
F ₁ -473/2	3,22	3,46	0,46	0,55	0,41	0,45	0,76	1,06	0,79	0,86	8,60	6,10	2,90	2,15	54,60	53,80	28,00	26,80
Среднее (X̄)	3,1	3,26	0,39	0,46	0,39	0,39	0,66	0,91	0,72	0,82	7,7	5,5	2,7	2,0	52	49	26	30
Доверительный ин- тервал (X̄ ₁ + X̄ ₂)	3,55	3,66	0,53	0,64	0,43	0,43	0,88	1,21	0,86	0,90	9,5	6,8	3,2	2,3	52	49	26	30
Коэффициент вариаци- он (V %)	5,7	9,6	27,6	23,8	17,6	15,8	23,7	23,1	15,7	9,5	17,8	16,6	14,4	10,8	8,0	15,0	12,0	13,0
Вероятность досто- верности (P)	>0,95	<0,95	>0,999	>0,995	>0,95	>0,999	>0,995	>0,95	>0,999	>0,95	>0,999	>0,999	>0,999	>0,999	<0,5	<0,5	<0,5	<0,6

Химический состав семян и скорлупы плодов у сортов миндаля Никитский 62 и Прищесса и их гибридов

Сорт, гибрид	Зола										% на абсолютно сухой вес																	
	CaO		MgO		K ₂ O		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃		MnO		CaO		MgO		K ₂ O		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃		MnO					
	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П	С	П				
Никитский 62	3,82	1,92	0,512	0,270	0,548	0,077	1,21	0,81	0,71	0,035	5,28	2,45	2,04	0,46	3,41	5,15	0,430	0,450	0,418	0,082	1,16	4,14	0,104	0,083	6,70	5,38	2,37	1,66
Прищесса	3,35	3,43	0,921	0,341	0,304	0,111	1,14	1,76	1,0	0,062	6,94	2,25	2,60	1,64	3,45	2,06	0,541	0,366	0,396	0,103	0,83	1,56	0,82	0,022	6,33	1,17	2,01	0,99
Никитский 62 × Прищесса	3,49	2,09	0,515	0,320	0,529	0,013	1,08	1,57	0,89	0,026	4,84	1,16	1,65	1,16	3,39	4,62	0,332	0,381	0,522	0,075	1,05	2,74	0,84	0,065	6,43	2,10	2,10	1,47

Примечание: С—семя, П—внутренний перикари (скорлупа).

Таблица 6

Корреляционная матрица между содержанием в семенах миндаля жира, белка и зольных элементов

Зольные элементы	Жирное масло, г (В)		Белок, г (В)	
	1969 г.	1970 г.	1969 г.	1970 г.
CaO	-0,2 (B<0,6)	0,1 —	0,25 (B<0,6)	0,83 (B>0,99)
MgO	-0,05 —	-0,42 (B<0,9)	0,16 (B<0,5)	-0,31 (B<0,8)
P ₂ O ₅	-0,47 (B<0,9)	-0,36 (B<0,8)	-0,19 (B<0,5)	-0,01
K ₂ O	-0,15 (B<0,5)	-0,08	0,04 —	0,32 (B<0,8)
Fe ₂ O ₃	-0,34 (B<0,8)	-0,31 (B<0,8)	-0,05 —	0,61 (B>0,95)
MnO	-0,45 (B<0,9)	0,19 (B<0,81)	0,12 (B<0,5)	0,11 (B<0,4)

имели большую зольность, чем скорлупа (наследование по материнской линии), а у гибрида 493, наоборот, меньшую (наследование по отцовской линии). Содержание калия у сорта Никитский 62 было более высоким в семени, чем в скорлупе, а у сорта Принцесса наоборот. У всех гибридов калия в скорлупе было больше, чем в семени. Что касается CaO, MgO, P₂O₅, MnO, то их содержание как у сортов, так и у их гибридов было больше в семенах, чем в плодах.

Изучение закономерностей наследования минерального состава плодов может оказаться очень важным в селекционной работе, в частности при подборе пар для скрещивания.

ВЫВОДЫ

1. Семена и скорлупа ореха миндаля различаются по общей зольности и содержанию в золе минеральных элементов. Независимо от сорта в семенах больше MgO, P₂O₅, Fe₂O₃, MnO, чем в скорлупе. В отношении общей зольности и содержания калия проявляются сортовые особенности.

2. Семена миндаля характеризуются повышенным содержанием калия и фосфора (в сумме 50—60% веса золы), а также большим содержанием жирного масла и белка (в сумме 80—90% веса семени).

3. Обнаружена отрицательная связь между содержанием в семенах жирного масла и белка. Прослеживается некоторая связь между содержанием в плодах жирного масла, белка и зольных элементов. Однако достоверность этой связи недостаточно высока или не повторяется в разные годы.

На зольный состав семян существенное влияние оказывают погодные условия вегетационного периода.

ЛИТЕРАТУРА

Вигоров Л. И., Спехова Л. П., 1964. Содержание некоторых микро- и макроэлементов в ягодах и яблоках Среднего Урала. БАМ-2. Свердловск.

Гапачко М. П., 1930—1931. Химическая характеристика плодов крымских миндалей. Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 25 (1).

Ермаков А. И., Луковникова Г. А., 1959. Об изменчивости химического состава урожая плодово-ягодных культур, выращенных в разных районах. «Биохимия плодов и овощей», 5.

Молчанов Е. Ф., Шарова Н. И., 1972. Химический состав плодов косточковых и семечковых культур в условиях предгорного Крыма. Труды Никитск. ботан. сада, т. LVIII.

Павленко О. Н., 1940. Биохимия миндаля. Биохимия культурных растений. Плодовые и ягодные культуры. Сельхозгиз, М.—Л.

- Плешков Б. П., 1968. Практикум по биохимии растений. «Колос», М.
 Полищук Л. К., 1961. Биохимический состав ядра грецкого ореха на Украине. «Биохимия плодов и овощей». Сб. 6. М.
 Рушковский С. В., 1957. Методы исследования при селекции масличных растений на содержание и его качество. Пищепромиздат, М.
 Рислер А. В., 1957. Гигиена питания. Медгиз, М.
 Страхова С. А., 1966. Изменение состава грецкого ореха при созревании, дозревании и хранении. «Консервная и овощесушильная промышленность», № 1.
 Цереветинов Ф. В., 1930. Химия и товароведение свежих плодов и овощей. М.
 Шарапов Н. И., 1954. Химизм растений и климат.
 Ярош Н. П., 1961. Биохимические особенности плодов сладкого миндаля в условиях юго-западной Туркмении. Изв. АН ТССР, сер. биол. наук, № 3. Ашхабад.

ALMOND SEED CHEMICAL COMPOSITION UNDER CONDITIONS OF THE STEPPE CRIMEA

E. F. MOLCHANOV, V. K. PYZHOV

SUMMARY

The almond seed chemical composition has been studied, i. e., the contents of mineral elements, protein and fatty oil have been elucidated. It was stated that almond seed contain mostly such ash elements as potassium and phosphorus (50—60% of ash weight). The fatty oil and protein amount attain 80—90% of seed weight. Negative relation (at P 0.9) was found between the fatty oil and protein amounts. Some relationship between contents of fatty oil, protein, and ash elements in nuts is traced. However, reliability of this relationship is not high enough or is not repeated by years. The content of ash, calcium, magnesium, phosphorus, potassium, iron, and manganese in almond seeds depend upon weather conditions of the year.

НАКОПЛЕНИЕ ЗАПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ В СЕМЕНАХ МИНДАЛЯ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ

Г. И. НИЛОВ, кандидат биологических наук;
А. А. РИХТЕР, доктор биологических наук;
В. Х. ПЫЖОВ, кандидат биологических наук

Основными компонентами семян миндаля являются жирное масло (24,0—69,0%) и сырой протеин (16,0—35,0%), составляющие в сумме 83,0% веса семени (Рихтер, 1938; Павленко, 1940; Пыжов, 1973). Поэтому жирное масло и белки миндаля интересны с точки зрения биохимических особенностей сорта, участия их в формировании семян, а также связи между ними.

Динамика накопления жирного масла в семенах миндаля изучалась рядом авторов (François, 1962; Galoppini, 1962; Rotini, 1966). Было установлено, что накопление жирного масла продолжается до полного созревания семян, причем количество редуцирующих сахаров понижается обратно пропорционально увеличению содержания масла. К моменту полной зрелости семян миндаля йодное число и коэффициент рефракции сильно уменьшаются, число омыления практически остается постоянным. Наблюдается значительное увеличение содержания олеиновой кислоты и уменьшение содержания линолевой и пальмитиновой кислот. Закономерностей в изменении количества общего азота в процессе созревания указанными авторами не обнаружено. Этим исчерпываются имеющиеся в литературе сведения о накоплении запасных питательных веществ в семенах миндаля.

Целью нашей работы явилось исследование динамики накопления жирного масла и белка, процесса изменения форм азота, белковых фракций, жирнокислотного и аминокислотного состава в их взаимосвязи у семян миндаля различного срока цветения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения влияния продолжительности периода созревания на накопление жирного масла и азотсодержащих веществ в семенах миндаля были использованы два сорта урожая 1971 г.: ранозцветающий (Первенец) и позднецветающий (Поздний), выращенные в одинаковых почвенно-климатических условиях. Разница между сроками цветения этих сортов составляет в среднем 22—25 дней. По содержанию основных химических компонентов сорта приблизительно одинаковы.

Пробы в процессе созревания семян миндаля брались через каждые 10 дней от момента заметного появления пленки семядолей до полного созревания.

В семенах различной зрелости определяли:

количество жирного масла методом обезжиренного остатка (Рушковский, 1957);

жирнокислотный состав — при помощи газового хроматографа ЛХМ-7А с ионизационно-пламенным детектором, используя для разделения метиловых эфиров жирных кислот колонку с полярной фазой (10% полиэтиленгликольсукцината, нанесенного на хромосорб W), при 210°, длина колонки 3 м, диаметр 2 мм, газ-носитель — аргон;

общий азот — микрометодом Кьельдаля в модификации Лясковского (Лясковский, 1963; Плешков, 1968);

формы азота — по Плешкову (1968);

азот отдельных белковых фракций (фракции извлекали 5%-ным раствором NaCl, 70%-ным этиловым спиртом и 0,2%-ным раствором NaOH, для отделения альбуминов от глобулинов проводился диализ солевого экстракта);

суммарный белок (выделяли боратным буфером с рН10,0);

аминокислотный состав суммарного белка и отдельных белковых фракций (после гидролиза в 6н HCl) на аминокислотном анализаторе НД-1200Е.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание жирного масла и жирных кислот в процессе развития семени

По мере созревания семян у обоих сортов миндаля происходит интенсивный синтез жирного масла, причем скорость его на протяжении всего маслообразовательного процесса не остается постоянной (рис. 1).

В течение 60 дней после окончания цветения синтез жирного масла идет медленно. Между 80-м и 150-м днями происходит очень быстрое накопление жирного масла, достигающее предельного значения примерно на 150-й день.

Отметим, что в период интенсивного синтеза жирного масла сумма положительных температур, полученных растениями, колеблется в пределах 1000—2500°. За это время семена накапливают до 70—80% жирного масла от количества, находящегося в созревшем семени. Со 150-го дня после конца цветения наблюдается незначительное увеличение содержания жирного масла, а затем некоторое его снижение.

В течение всего маслообразовательного процесса качество жирного масла семян миндаля также значительно меняется (рис. 2). В начале созревания оно характеризуется высоким содержанием низших жирных кислот — до 12,5%, пальмитиновой — до 27,0%, пальмитооленной — до 2,5%, стеариновой — до 5,3% и относительно малым олеиновой — до 28,5% и линолевой — до 38,2%.

Таким образом, на этом этапе развития в семени преобладает линолевая кислота. Соотношение количества линолевой и олеиновой кислот составляет 1,34 у сорта Первенец и 1,96 у Позднего.

Однако примерно на 75—95-й день после конца цветения (в зависимости от сорта) состав жирных кислот резко меняется. Количество низших жирных кислот уменьшается в 2—3 раза; почти в два раза уменьшается содержание пальмитиновой, пальмитооленной и стеариновой кислот.

Этот период характеризуется более интенсивным синтезом олеиновой кислоты и замедленным — линолевой.

У некоторых исследователей (Simmons, Quackenbusch, 1954;

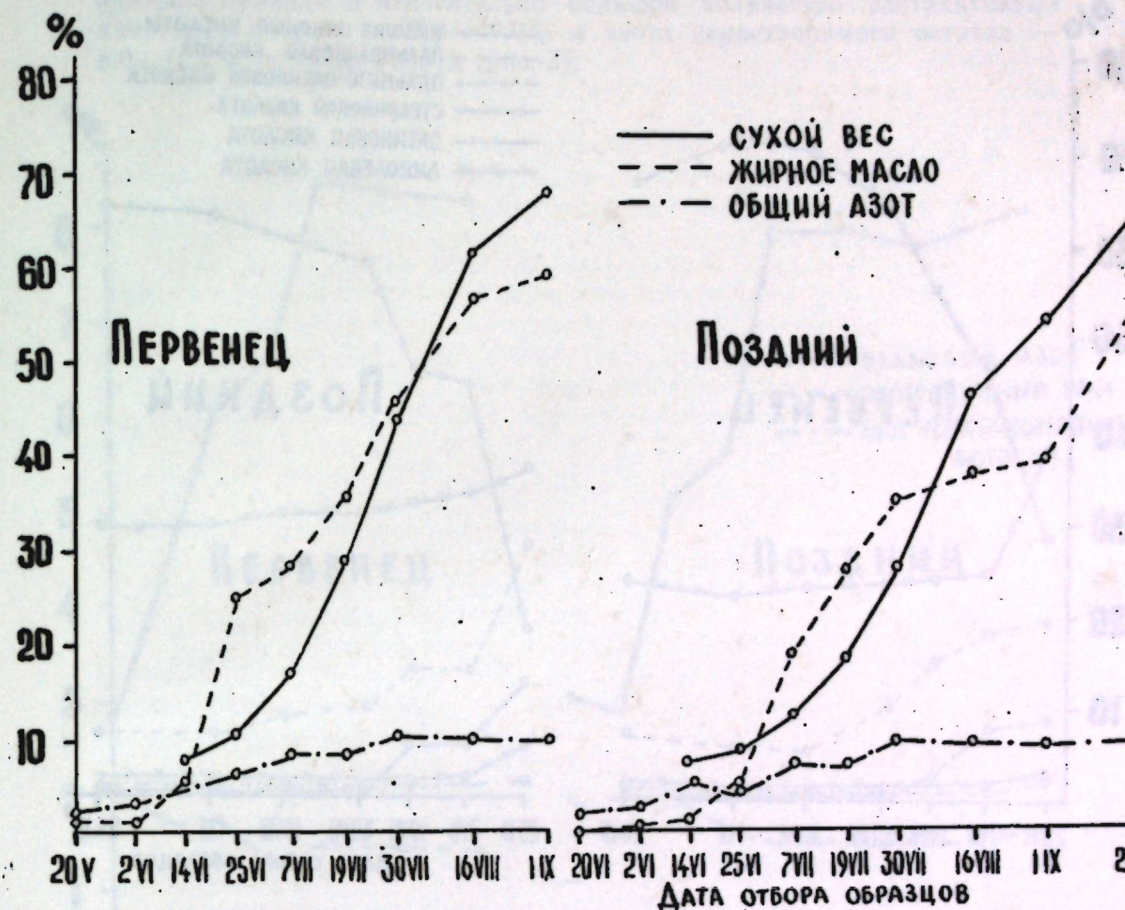


Рис. 1. Накопление запасных питательных веществ при созревании миндаля (в % на абсолютно сухой вес).

Franzke, 1956; Hopkins, Chisholm, 1961) находим данные, свидетельствующие о такой же изменчивости, однако иной направленности — уменьшении количества олеиновой и увеличении линолевой кислоты — в семенах других растений. Это указывает на возможность превращения линолевой кислоты в олеиновую и обратно олеиновой в линолевую.

Созревшие семена миндаля имеют лишь следы низших жирных кислот. От начала до конца созревания произошло уменьшение в 3—4 раза количества пальмитиновой кислоты, в 2,5—5 раз — пальмитооленной, в 2—3 раза — стеариновой, в 1,2—1,7 раза — линолевой. Количество же олеиновой кислоты возросло в 2,5—3,5 раза.

Соотношение количества линолевой и олеиновой кислот другое, чем в начале развития семени (0,31 у сорта Первенец и 0,45 у Позднего).

Таким образом, во время созревания семян миндаля биосинтез жирных кислот направлен в сторону увеличения количества олеиновой кислоты и уменьшения содержания линолевой и всех насыщенных кислот.



Рис. 2. Изменение жирных кислот масла семян миндаля в процессе созревания.

Изменение азотистых веществ в процессе развития семени

В начальный период созревания семян миндаля (в течение 60 дней) накопление как белка, так и жирного масла незначительно и идет примерно с одинаковой скоростью, хотя разница в этом отношении между сортами Первенец и Поздний после цветения составляет 25 дней (см. рис. 1). Очевидно, замедление биосинтеза у сорта Первенец было вызвано погодными условиями. Март 1973 г. был теплым и влажным, среднемесячная температура $15,9^{\circ}$, количество осадков 60,9 мм. Апрель был прохладным и сухим. Среднемесячная температура равнялась $9,4^{\circ}$, осадков в этом месяце не было. Остальные месяцы созревания семян характеризовались равномерным изменением температуры и малым количеством осадков. Поэтому в течение этого периода направление процессов накопления запасных веществ у обоих сортов миндаля было приблизительно одинаковым. Однако по скорости накопления сорт Первенец во много раз превосходит более поздно цветущий сорт Поздний. Созревают семена у сорта Первенец также раньше (на 23 дня), чем у Позднего.

Для семян миндаля, развивающихся в первые один-два месяца (в зависимости от сорта) после окончания цветения, характерно низкое содержание общего азота — около 25,0—30,0% от его количества в со-

зрелых семенах и относительно большое количество экстрактивных азотистых веществ — 30,0—40,0% и азота нерастворимого остатка — 8,0—15,0% от общего азота (рис. 3).

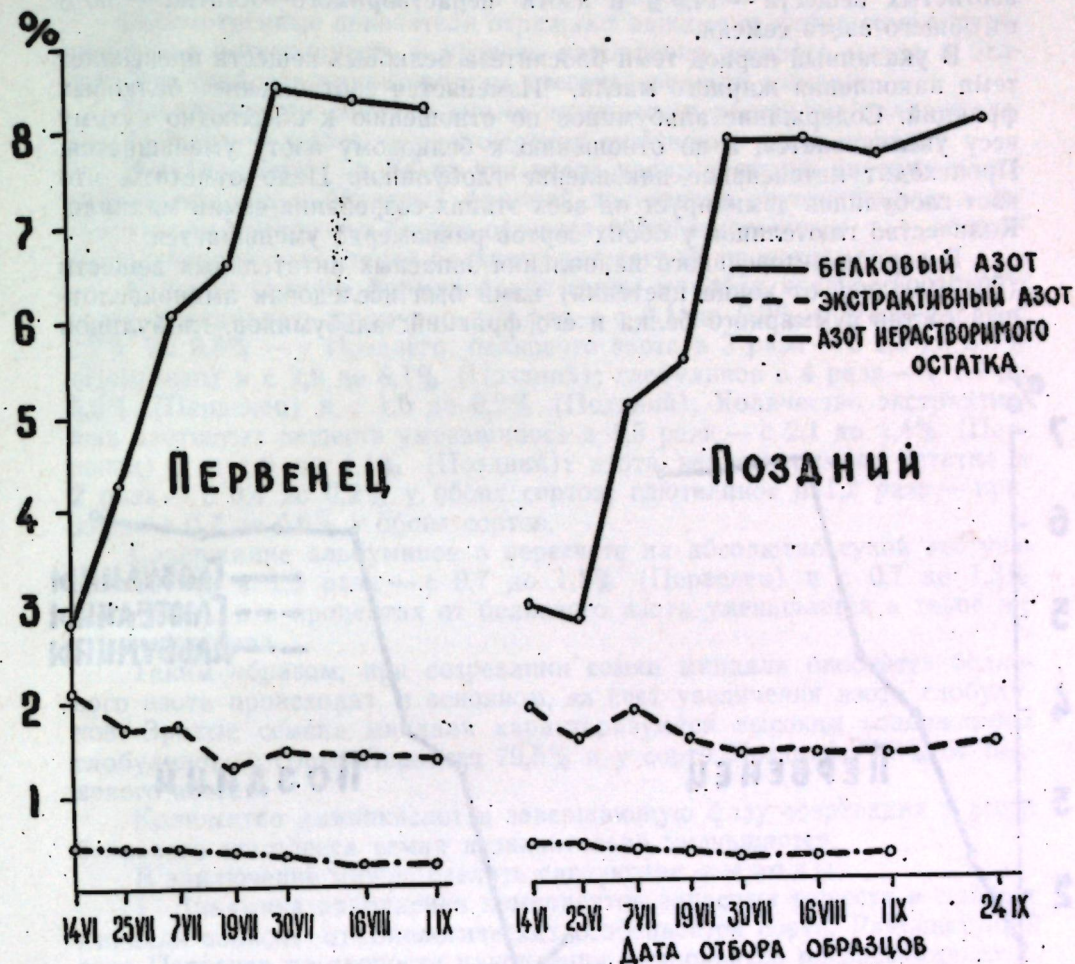


Рис. 3. Изменение форм азота семян миндаля в процессе созревания (в % на абсолютно сухой вес).

Белковый комплекс семян миндаля состоит из водо-, соле- и щелочерастворимых компонентов, накопление которых связано с определенным периодом развития семени (рис. 4). Так, в начальный период развития количество альбуминов по отношению к абсолютно сухому весу уменьшенное — 0,7%, а в процентах к белковому азоту увеличенное — около 25,0%. Глютелинов в этот же период больше, чем в момент созревания, — 0,7% на абсолютно сухой вес, или 20,0—25,0% от белкового азота. Глобулины представлены в сравнительно небольшом количестве — 1,5% на абсолютно сухой вес, или 50,0—55,0% от белкового азота.

Интенсивность биосинтеза запасных питательных веществ характеризуется также накоплением сухих веществ.

В начальный период происходит очень медленное накопление сухих веществ, влажность семян превышает 90,0%.

В течение последующих 50—100 дней происходит усиление синтеза сухих веществ (около 45,0%), резко увеличивается количество общего

азота, достигающее максимального значения примерно на 100-й день после окончания цветения. В этот момент наблюдается и максимальное количество белкового азота — 83,0% и минимальное экстрактивных азотистых веществ — 14,0% и азота нерастворимого остатка — 3,0% от общего азота семени.

В указанный период темп биосинтеза белковых веществ превышает темп накопления жирного масла. Изменяется соотношение белковых фракций. Содержание альбуминов по отношению к абсолютно сухому весу увеличивается, а по отношению к белковому азоту уменьшается. Происходит интенсивное накопление глобулинов. Надо отметить, что азот глобулинов доминирует на всех этапах созревания семян миндаля. Количество глютелинов у обоих сортов равномерно уменьшается.

В период интенсивного накопления запасных питательных веществ (50—100 дней от конца цветения) нами был исследован аминокислотный состав суммарного белка и его фракций: альбуминов, глобулинов

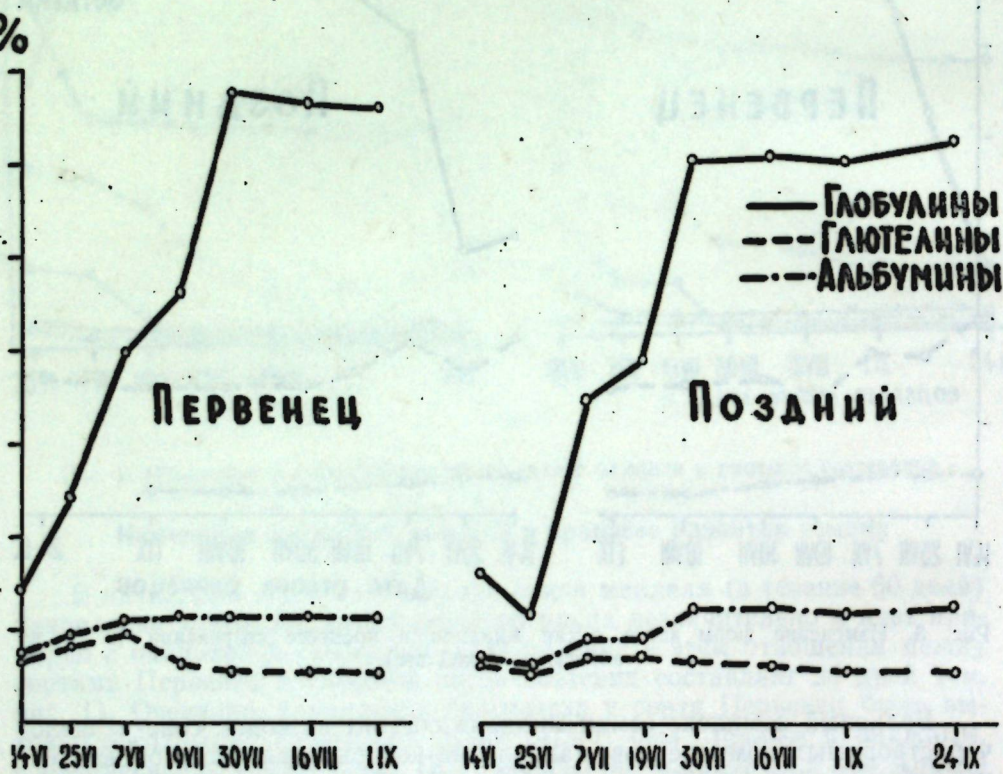


Рис. 4. Изменение белковых фракций семян миндаля в процессе созревания.

и глютелинов. Аминокислотный состав белков изменяется незначительно, с некоторым увеличением количества каждой из аминокислот. Однако у сорта Поздний количество аминокислот изменяется заметно, особенно цистина, аргинина, серина, глутаминовой кислоты, пролина, глицина, аланина, валина, изолейцина, лейцина, тирозина, фенилаланина. Можно отметить несколько ускоренный биосинтез аминокислот и у глютелинов.

Полная зрелость семян миндаля у обоих сортов наступает примерно на 150-й день после цветения. В это время происходит только умень-

шение влажности. Влажность созревших семян составляет около 32,0%.

К моменту полного созревания сорт Первенец получает сумму положительных температур 2600° и сорт Поздний 2940°.

Рассмотренные показатели отражают важные свойства семян, определяющие интенсивность и уровень накопления жирного масла и белков. Эти свойства характеризуют степень зрелости миндаля.

По влажности семян и сумме получаемых растений положительными температур можно судить о сроках созревания семян миндаля.

Если примерно до 100-го дня после конца цветения биосинтез азотистых веществ и белковых фракций достаточно интенсивен, то в последующем количество белков остается почти неизменным, т. е. до конца созревания накопления белковых веществ не происходит.

К концу полного формирования семян миндаля количество общего азота увеличилось примерно в 5 раз — с 2,1 до 9,9% у Первенца и с 2,0% до 9,8% — у Позднего; белкового азота в 3 раза — с 2,8 до 8,3% (Первенец) и с 2,9 до 8,1% (Поздний); глобулинов в 4 раза — с 1,4 до 6,6% (Первенец) и с 1,6 до 6,2% (Поздний). Количество экстрактивных азотистых веществ уменьшилось в 1,5 раза — с 2,1 до 1,4% (Первенец) и с 1,8 до 1,4% (Поздний); азота нерастворимого остатка в 2 раза — с 0,4 до 0,2% у обоих сортов; глютелинов в 1,2 раза — примерно с 0,7 до 0,6% у обоих сортов.

Содержание альбуминов в пересчете на абсолютно сухой вес увеличивается в 1,8 раза — с 0,7 до 1,1% (Первенец) и с 0,7 до 1,3% (Поздний), а в процентах от белкового азота уменьшается в такое же количество раз.

Таким образом, при созревании семян миндаля биосинтез белкового азота происходит, в основном, за счет увеличения азота глобулинов. Зрелые семена миндаля характеризуются высоким содержанием глобулинов: у сорта Первенец 79,5% и у сорта Поздний 77,2% от белкового азота.

Количество аминокислот в завершающую фазу созревания у всего белкового комплекса семян незначительно уменьшается.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Динамика накопления компонентов запасных веществ в семенах миндаля зависит от биологических особенностей сорта. Ранозревающий сорт Первенец по скорости накопления компонентов превосходит позднецветущий сорт Поздний, хотя общее направление процессов накопления примерно одинаковое.

2. В течение всего процесса развития семени миндаля сухой вес его увеличивается почти в 9 раз. Наибольшее увеличение сухого веса семени происходит после трех месяцев от конца цветения, а именно, с конца июля до начала сентября.

Исходя из сухого веса или влажности семян миндаля, можно судить о степени их зрелости. Полная зрелость семян у обоих сортов миндаля наступает при влажности около 32,0%.

3. Усиленный синтез жирного масла наблюдается у сорта Первенец в июне, а у сорта Поздний в июле, через 80 дней после цветения.

4. В процессе созревания семян миндаля значительные изменения происходят в составе как предельных, так и непредельных жирных кислот. Количество низших жирных кислот уменьшается до следов. Олеиновая кислота накапливается в количестве с 17,9—28,5% до 62,4—70,5%, а содержание линолевой уменьшается с 35,2—38,2% до 22,0—29,0% в зависимости от сорта. Наибольшие изменения количества жирных кислот происходят в конце июля и июле.

5. Содержание общего азота и азота составляющих его форм зависит от фазы созревания семян. Максимальное содержание общего азота отмечено через 80 дней после цветения (июль—август). По мере созревания семян увеличивается содержание белкового азота по сравнению с общим. В созревающих семенах из всех форм азота преобладающей является белковый азот. Максимум экстрактивного азота и азота плотного остатка — в образцах первого срока отбора; в образцах полной спелости эти формы азота снижаются до минимума.

6. По мере созревания семян миндаля происходит снижение содержания азота альбуминов, глютелинов и соответствующее увеличение азота глобулинов. Азот глобулинов доминирует на всех этапах созревания.

7. Аминокислотный состав суммарных белков, альбуминов, глобулинов и глютелинов за время созревания изменяется незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

- Лясковский Г. М., 1963. К вопросу определения азотистых веществ в растении колориметрическим методом. Научные труды Харьковского с.-х. ин-та, т. XLII.
- Павленко О. Н., 1940. Биохимия миндаля. Биохимия культурных растений. Плодовые и ягодные культуры. Сельхозгиз, М.—Л.
- Плешков Б. П., 1968. Практикум по биохимии растений. «Колос», М.
- Пыжов В. Х., 1973. Состав и метаболические изменения белков и жирного масла семян миндаля. Автореферат канд. дис. Московская с.-х. академия им. К. А. Тимирязева, М.
- Рихтер А. А., 1938. Культура миндаля в республиках Средней Азии. Изд-во Комитета наук УзССР, Ташкент.
- Рушковский С. В., 1957. Методы исследования при селекции масличных растений на содержание масла и его качество. Пищепромиздат, М.
- François M., 1962. Huiles et tourteaux d'Amandes douce et de rosacees volsines. Bull. Soc. Scient. aliment., 50, No. 7—9.
- Franzke C. L., 1956. Untersuchungen an reifenden Sonnenblumensamen: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 58, No. 5.
- Galoppini C., Lotti G., 1962. La maturazione della mandorle con particolare riferimento alla composizione lipidica. Olearia, 16, No. 5—6.
- Hopkins C. J., Chisholm M. J., 1961. Development of oil in the seed of *Helianthus annuus* L. Canad. Journ. of Biochem. and Physiol., 39, No. 10.
- Rotini O. T., 1966. Variazione della composizione acilica del gliceridi nei corsoprocessi metabolici nei vegetali. Olearia, 20, N. 3—4.
- Simmons R. O., Quackenbusch F. W., 1954. The sequence of formation fatty acids in developing seeds. J. Amer. Oil Chemists Soc., 31, 441.

RESERVE SUBSTANCE ACCUMULATION IN ALMOND SEED DURING MATURATION

G. I. NILOV, A. A. RIKHTER, V. K. PYZHOV

SUMMARY

Dynamics of fat and protein complex accumulation have been investigated in almond varieties of different bloom terms. It was stated that abundant biosynthesis of fatty oil, protein and their components are observed in 80 days after bloom completion. As the almond seed ripen, the deep changes occur in content of fatty acids, nitrogen forms, and fraction composition. The amino acid content alters insignificantly. At the moisture content about 32%, the almond seed complete maturity comes.

ЭФИРНЫЕ МАСЛА МОЖЖЕВЕЛЬНИКОВ ДРЕВНЕГО СРЕДИЗЕМЬЯ. СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Ю. А. АКИМОВ, Г. И. НИЛОВ, Р. М. ЛИТВИНЕНКО,
кандидаты биологических наук;
С. И. КУЗНЕЦОВ,
кандидат сельскохозяйственных наук;
Н. Н. ЧИРКИНА, А. П. КРЫЛОВА

Генофонд рода *Jupiregus* L. представлен 70 видами, разнообразными, экотипами, распространенными в Северном полушарии (Европа, Азия, север Африки, Северная Америка) и приуроченными в основном к горным районам. Генофонд данного рода включает примерно 300 культиваров и форм (Деревья и кустарники СССР, 1949; Dep Ouden, Boom, 1965). На территории СССР произрастает 28 видов, в том числе дикорастущих 11 (в Крыму — 5 видов) и интродуцированных 17 (в Крыму — 12 видов) (Ярославцев, Кузнецов, 1971).

Большинство представителей этого обширного рода перспективны для озеленения, лесомелиоративных и лесохозяйственных целей. Многие из них обладают фитонцидными свойствами, а также могут быть использованы как источник эфирного масла.

В связи с этим в нашу задачу входило изучение количественного и качественного состава эфирного масла и его антимикробных свойств у видов можжевельника, относящихся к флористической области Древнего Средиземья (в понимании М. Г. Попова, 1950 и П. Н. Овчинникова, 1971). При выборе объектов для исследований принято во внимание, что горный Крым является составной частью данной флористической области (Малеев, 1940; Вульф, 1944). Кроме того, в Крыму находятся как естественные, так и культурные насаждения многих древнесредиземноморских видов.

Из 22 видов и разновидностей можжевельника, распространенных в Средиземноморской флористической области, нами изучено 12, в том числе 5 из естественного ареала в горном Крыму.

Данные о таксономическом наименовании изученных можжевельников (в пределах видов и разновидностей), а также сведения об их происхождении и месте произрастания растений, с которых взяты образцы, представлены в таблице 1.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для каждого вида определялись содержание эфирного масла, его состав, а также антимикробная активность. Эфирное масло выделяли исчерпывающей гидродистилляцией охвоенных веток можжевельника. Содержание масла рассчитывали на абсолютно сухой вес растительного

Таблица 1

Таксономический состав, происхождение и место сбора образцов исследованных можжевельников

№ по пор.	Таксономический состав	Происхождение	Место сбора образцов
Секция <i>Cariocedrus</i> Endl			
1	<i>J. drupacea</i> Labill.	Малая Азия, Сирия, Греция	Южный берег Крыма (ЮБК), парки Артека
Секция <i>Oxycedrus</i> Spach.			
2	<i>J. communis</i> var. <i>oblonga</i> Medw.	Кавказ, Турция, Сев. Иран	ЮБК (Никитский сад), Ташкент (Ботан. сад)
3	<i>J. oxycedrus</i> L.	Средиземноморье, Крым, Кавказ	ЮБК (Заповедник «Мыс Мартыан»)
4	<i>J. hemisphaerica</i> <i>J. et. C. J. depressa</i> Stew.	Крым, Кавказ, юг Балканского п-ва и Малой Азии	Горный Крым (г. Чатыр-Даг)
Секция <i>Sabina</i> Spach.			
5	<i>J. excelsa</i> M. B. <i>J. foetidissima</i> Willd.	Крым, Кавказ, Малая Азия, Балканы Крым, Закавказье, Малая Азия, Балканы	ЮБК (Заповедник «Мыс Мартыан») Горный Крым (Заповедно-охотничье хозяйство)
7	<i>J. sabina</i> L.	Крым, Кавказ, Ср. Азия, Юго-Вост. Европа	Горный Крым (яйла), Киев (Центр. ботан. сад), Ташкент (Ботан. сад)
8	<i>J. phoenicea</i> L.	Средиземноморье	ЮБК (Никитский сад)
9	<i>J. thurifera</i> L.	Испания, Сев.-Зап. Африка (Атласские горы)	ЮБК (Никитский сад)
10	<i>J. semiglobosa</i> Rgl.	Ср. Азия: Туркестанский, Алайский хребты, Зап. и Центр. Тянь-Шань	Киев (Центр. ботан. сад)
11	<i>J. seravschanica</i> Kom.	Ср. Азия: хребты Гиссарский, Туркестанский, Дарвазский	Киев (Центр. ботан. сад), ЮБК (Никитский сад), Ташкент (Ботан. сад)
12	<i>J. turkestanica</i> L.	Туркестанский хребет, Памиро-Алай, Тянь-Шань	Киев (Центр. ботан. сад)

материала. Его состав определяли методом газожидкостной хроматографии (прибор Хром-31, колонка капиллярная 45 м × 0,25 мм, неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипат, детектор пламенно-ионизационный, программирование температуры с 80 до 150° со скоростью 2° в минуту).

Антимикробная активность определялась по отношению к стафилококку золотистому (*Staphylococcus aureus*), кишечной палочке (*Escherichia coli*), патогенному грибку кандиды (*Candida albicans*), а также по отношению к культуре дрожжей расы Кахури (*Kachuri*).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Секция *Cariocedrus* Endl

Juniperus drupacea Labill — можжевельник крупноплодный (сирийский). Генофонд представлен популяциями в Малой Азии, Сирии, Греции от 600 до 1500 м над уровнем моря. Это небольшое двудомное де-

рево с пирамидальной кроной, короткими густо охвоенными ветками. игловидной ярко-зеленой хвоей, крупными голубовато-черными съедобными шишками около 20 мм в диаметре.

В Европе введен в культуру в 1854 г. В нашу страну интродуцирован Никитским ботаническим садом в 1843 г. (Забелин, 1939). В возрасте 40 лет в Никитском саду имел высоту 9 м и 18 см в диаметре. В настоящее время самые крупные экземпляры растут на Южном берегу Крыма в парках Артека, где в возрасте 80 лет достигают высоты 11 м при диаметре ствола 40 см. Перспективен для широкого использования на юге Украины, в республиках Закавказья и Средней Азии.

Содержание эфирного масла в охвоенных ветках, собранных в августе, — 0,12—0,44%. Отметим, что, по литературным данным (Horster, 1974), выход эфирного масла из хвон растений в естественных условиях произрастания составляет 0,8%. Эфирное масло представляет собой бесцветную подвижную жидкость с ярко выраженным хвойным запахом; 65,6—91,4% его состава приходится на долю монотерпеновых углеводородов. Основными компонентами во всех образцах были лимонен (18,2—50,3%) и α-пинен (17,5—22,1%). Кроме того, эфирное масло можжевельника крупноплодного содержит камфен (0,6—1,3%), β-пинен (0,3—4,2%), сабинен (0,4—1,3%), Δ³-карен (3,4—10,2%), мирцен (2,9—4,1%), α-терпинен (0,2—0,5%), фелландрен (4,2—10,7), терпинолен (1,1—2,6%), п-цимол (1,5—2,2%). Большую ценность для парфюмерной промышленности представляют химические формы с высоким содержанием лимонена.

Наиболее активно эфирное масло действует на стафилококк, значительно меньше — на кишечную палочку. Действие на патогенные грибы и дрожжи не обнаружено.

Секция *Oxycedrus* Spach.

Juniperus communis var. *oblonga* Medw = *J. oblonga* M. B. — можжевельник обыкновенный длиннолистный. Генофонд представлен популяциями на Кавказе, в Турции (сев.-вост. Анатолия) и северном Иране — от уровня моря до субальпийского пояса. Это небольшой компактный, очень декоративный кустарник с густой кроной. В Никитском саду в культуре с 1845 г. Самый старый экземпляр имеет здесь высоту 0,7 м при диаметре кроны 2—3 м.

В культуре в Крыму встречается редко. Представляет интерес для посадок на юге СССР.

Содержание эфирного масла в охвоенных ветках растения, произрастающего в Никитском саду, — 1,7% в начале, 0,7% в середине и 0,5% в конце вегетационного периода (в расчете на абсолютно сухой вес). Основную часть масла составляют монотерпеновые углеводороды (79,1%), в том числе α-пинен 17,8%, камфен 1,1%, β-пинен 3,0%, сабинен 19,1%, Δ³-карен 10,9%, α-терпинен 3,6%, лимонен—6,9%, фелландрен 2,1%, γ-терпинен 8,4%, п-цимол 6,2%.

Из других компонентов наиболее значительно содержание сабинола — 14,8%.

Охвоенные ветки образца можжевельника обыкновенного длиннолистного, собранного в Ташкентском ботаническом саду, подвергались перегонке в воздушно-сухом состоянии. Выход эфирного масла составил около 1% (в расчете на абсолютно сухой вес). По качественному составу эфирное масло то же, что и у первого образца, и мало отличается по количественному содержанию основных компонентов.

Суммарное содержание монотерпеновых углеводов в образце из Ташкентского ботанического сада 75,3%, в том числе α-пинена содер-

жится 16,1%, камфена 0,7%, β -пинена 1,3%, сабинена 26,9%, мирцена 7,3%, Δ^3 -карена 4,2%, лимонена 5,7%, фелландрена 1,3%, γ -терпинена 6,1%, терпинолена 1,3%, п-цимола 3,4%. Содержание сабинола 7,8%. По сравнению с первым образцом эфирное масло второго отличается более высоким содержанием сабинена и более низким сабинола, но суммарное содержание этих двух компонентов в обоих образцах очень близко (34,7 и 33,9% соответственно).

Антимикробная активность эфирного масла из образца, собранного в Крыму, незначительна и одинакова по отношению ко всем группам микроорганизмов. Масло ташкентского образца активно по отношению к стафилококку, однако фунгицидными и антидрожжевыми свойствами не обладает.

Оба образца эфирного масла имеют приятный хвойный запах.

Juniperus oxycedrus L.— можжевельник колючий. Генофонд представлен популяциями на побережье Средиземного моря (до 1000 м над ур. м.), в горном Крыму, на Кавказе (до 400 м над ур. м.). Фенофонд изучен мало, хотя визуально отличается большим цветовым и габитуальным разнообразием.

Номенклатурный тип вида представляет собой небольшое дерево или кустарник. Крона пирамидальная. Хвоя длинная, колючая, серо-зеленая. Шишкоягоды мелкие — 6—12 мм в диаметре, созревают на второй год. На территории Никитского сада самый крупный экземпляр в возрасте около 200 лет имел 9,5 м высоты и 31 см в диаметре ствола. В Европе в культуре с 1740 г., в Никитском саду выращивается с 1813 г. Перспективен для использования в засушливых условиях юга СССР. Отличается довольно низким содержанием эфирного масла: 0,3% в начале вегетационного периода и 0,4% в середине и конце. Тем не менее эти показатели значительно выше по сравнению с приводимыми в литературе (Gilgemeister, Goffman, 1956). Основную часть масла (75,9%) составляют сесквитерпеновые соединения. Из монотерпеновых углеводов содержатся α -пинен — 7,8%, камфен — 0,6%, β -пинен — 1,8%, мирцен — 1,0%, лимонен — 10,2%, γ -терпинен — 0,2%, п-цимол — 1,3%. Масло довольно активно по отношению к стафилококку, обладает фунгицидными и антидрожжевыми свойствами. Действие на кишечную палочку не обнаружено.

Juniperus hemisphaerica L. et C. + *J. depressa* Stev. + *J. communis* var. *hemisphaerica* (J. et C. Resl) Parl.— можжевельник полушаровидный (низкорослый, прижатый, карликовый). Генофонд представлен популяциями в субальпийском и альпийском поясах гор Крыма, Большого и Малого Кавказа, юга Балканского полуострова и Малой Азии. Фенофонд представлен в периоде двумя формами: с лежащими ветвями и голубовато-сизой хвоей, а также с косо вверх направленными древовидными ветвями и слабо сизой хвоей (Шогенов, 1967).

Можжевельник полушаровидный — низкий стелющийся медленно растущий кустарник с короткой шиловидной хвоей и черными шишкоягодами.

На Южном берегу Крыма в культуре отсутствует. Может размножаться как семенами, так и черенками. По нашим данным, требует дополнительного испытания, хотя И. А. Забелиным (1939) рекомендуется для использования в скалистых садах в условиях сухого юга СССР.

Содержание эфирного масла в двух собранных и исследованных нами образцах составило соответственно 0,4% и 0,44%. В обоих случаях в масле преобладают монотерпеновые углеводороды (85,2—88,7%). Масло образца с типичной голубовато-сизой хвоей содержало α -пинена 25,4%, туйена 5,8%, камфена 0,5%, β -пинена 2,9%, сабинена

25,4%, мирцена 1,4%, Δ^3 -карена 9,4%, лимонена 9,1%, γ -терпинена 4,4%, терпинолена 3,0%, п-цимола 0,6%. Масло образца с темно-зеленой хвоей отличалось в основном более низким содержанием α -пинена (14,7%) и сабинена (18,7%), а также более высоким содержанием мирцена (5,7%).

Заслуживает внимания высокая активность эфирного масла по отношению к стафилококку. Заметно выражено действие на кишечную палочку, грибок кандиды и дрожжи. Масло из можжевельника с темно-зеленой хвоей менее активно действует на грибок кандиды и дрожжи.

Секция *Sabina* Spach.

Juniperus excelsa M. B.— можжевельник высокий. Генофонд представлен популяциями в Крыму, на Кавказе, в Малой Азии, Балканах — на горных склонах, в основном до 400 м над ур. м. Фенофонд в культуре представлен семью габитуальными и цветовыми формами (Ярославцев, Кузнецов, 1971).

Номенклатурный тип вида представляет собой дерево высотой до 15 м с сизовато-зеленой хвоей и мелкими черно-синими шишко-ягодами. В Никитском саду наиболее крупный экземпляр в 350 лет достиг высоты 14 м при диаметре ствола 60 см.

Относится к числу декоративных засухоустойчивых можжевельников. Рекомендуется для всего Крыма (кроме участков с засоленными почвами), Черноморского побережья Кавказа, Закавказья и юга Украины. По нашим данным, это один из наиболее высокомасличных видов: выход эфирного масла из охвоенных веток составляет в начале вегетационного периода 2,6%, в середине 2,0% и в конце 1,0%. Полученные образцы эфирных масел представляют собой бесцветную подвижную жидкость с коэффициентом рефракции $n_D^{20} 1.4790-1.4847$. Основными его компонентами являются α -пинен и цедрол. В начале вегетационного периода преобладает α -пинен — 56,2%, цедролы содержится 21,5%; к концу вегетации эти показатели составляли соответственно 41,5% и 33,7%. Кроме α -пинена, в эфирном масле обнаружены следующие монотерпеновые углеводороды: камфен (2,7—2,9%), β -пинен (0,8—1,2%), Δ^3 -карен (0,1—3,1%), лимонен (2,1—29,3%), а также мирцен, α - и γ -терпинены, терпинолен, п-цимол.

Эфирное масло значительно более активно по отношению к граммотрицательной (кишечная палочка), грибковой и дрожжевой микрофлоре, чем к грамположительной (стафилококк). По последнему показателю среди изученных видов масла м. высокого занимает одно из последних мест.

Juniperus sabina L.— можжевельник казацкий. Генофонд представлен макропопуляциями в южной и средней частях Западной Европы, в Крыму, на Кавказе, в Центральной Азии и на юге Сибири. Фенофонд представлен 20 формами и культиварами (Den Ouden, Voort, 1965; Krusmann, 1955). В Крыму можжевельник казацкий естественно произрастает в пределах 1000—1300 м над ур. м. Это стелющийся кустарник высотой около 1 м (редко дерево до 4 м) с чешуевидной хвоей темно-зеленого цвета и одиночными мелкими черно-синими шишкоягодами. Побег можжевельника казацкого ядовиты из-за большого количества содержащегося в них эфирного масла.

На Южном берегу Крыма требует полива, особенно на открытых южных склонах. Рекомендуется использовать по всему югу СССР и в более северных районах.

Состав, содержание и антимикробные свойства изучались у образцов эфирного масла из растений, естественно произрастающих в Крыму,

среднеазиатских растений из Ташкентского ботанического сада и растений среднеазиатского происхождения, выросших в условиях Центрального республиканского ботанического сада (г. Киев).

Можжевельник казацкий — один из наиболее высокомасличных видов. Исследование ряда образцов из горного Крыма показало, что среднее содержание в них эфирного масла в начале вегетационного периода составляет 3,2%, максимальное — 4,4% в расчете на абсолютно сухой вес сырья, к концу вегетации оно снижается в среднем до 2,2%.

Содержание эфирного масла в охвоенных ветках образца из Киева составило 0,74%, а образца из Ташкента — 1,8% (перегонке подвергался воздушно-сухой материал).

Сравнительные данные по составу эфирных масел из образцов различных районов произрастания приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Содержание основных компонентов в эфирных маслах можжевельника казацкого различных мест произрастания

Место сбора образца	Содержание компонентов, %														
	α -пинен	туйен	камфен	β -пинен	сабинен	мирцен	Δ^3 -карен	лимонен	фелландрен	γ -терпинен	терпинолен	η -цимол	туйон	сабинил-ацетат	сабинол
Крым	5,3	1,1	1,0	1,2	6,9	4,1	6,2	6,0	0,5	1,8	1,2	0,6	3,6	21,5	2,7
Киев	6,3	1,6	0,5	0,1	16,1	2,5	11,3	5,7	0,5	1,4	0,2	1,3	8,3	35,3	2,6
Ташкент	9,6	0,8	0,2	0,2	15,6	5,9	3,1	18,7	1,9	4,4	0,8	1,7	3,3	8,2	1,1

Эфирные масла из растений можжевельника казацкого, произрастающих в Крыму и Киеве (интродуцирован из Заилийского Ала-Тау), довольно близки по количественному содержанию основных компонентов. Их отличительная особенность — более высокое содержание сабинилацетата по сравнению с сабиненом. Образец из Ташкента имеет обратное соотношение этих компонентов, а кроме того, отличается более высоким содержанием лимонена. Содержание мирцена и Δ^3 -карена не является характерным признаком вида или района произрастания, так как для образцов крымского происхождения установлена значительная изменчивость по этим компонентам.

Антимикробные свойства эфирных масел можжевельника казацкого значительно различаются. Масла образцов крымского происхождения имеют сравнительно невысокую и одинаковую активность по отношению ко всем исследованным культурам. Образец масла из растений, выросших в Киеве, характеризуется высокой активностью по отношению к стафилококку и несколько более сильно, чем предыдущий, угнетает другие микроорганизмы. Образец масла ташкентских растений имеет среднюю между первыми двумя образцами активность в отношении стафилококка и не проявил антифунгальных и антидрожжевых свойств.

Возможности использования эфирного масла можжевельника казацкого ограничиваются наличием двух токсичных компонентов: сабинена и сабинилацетата.

Juniperus phoenicea L. — можжевельник пунцовый. Генофонд представлен популяциями по всему Средиземноморью. Номенклатурный тип вида представляет собой небольшое дерево или кустарник с округлен-

ной или ширококонической кроной. В Европе в культуре с 1680 г., в Никитском саду с 1816 г. Наиболее крупный экземпляр в возрасте 90 лет достиг 5,6 м высоты при диаметре ствола 18 см и размерах кроны 2 × 2 м. Может быть рекомендован для широкого использования на юге СССР, в теплых сухих районах.

Наибольшее количество эфирного масла охвоенные ветки можжевельника пунцового содержат в начале вегетационного периода — 1,1%. К концу вегетации содержание эфирного масла постепенно снижается до 0,6—0,7%. По этим показателям крымский образец близок к можжевельнику пунцовому, произрастающему в средиземноморских странах. Согласно литературным данным, свежие цветущие ветки этого вида дают 0,45—0,8% эфирного масла (Gildemeister, Goffman, 1956).

Эфирное масло м. пунцового представляет собой бесцветную подвижную жидкость. В составе его обнаружено 78 компонентов. В масле, полученном в начале вегетации (апрель), преобладает α -пинен (47,4%). Кроме того, содержится до 1,5% камфена, 4,2% терпинолена, 1,6% лимонена, небольшие количества β -пинена, сабинена, Δ^3 -карена, фелландрена. Суммарное содержание монотерпеновых углеводов в этот период составляет 56,7%, количество кислородсодержащих монотерпенов и сесквитерпеновых соединений достигает 43,3%. В конце вегетационного периода их содержание возрастает до 64,3%, а количество монотерпеновых углеводов снижается до 25,7%; преобладающим компонентом остается α -пинен.

Заслуживает внимания довольно высокая активность эфирного масла к грамотрицательной, грибковой и дрожжевой микрофлоре. Активность по отношению к стафилококку наиболее низкая по сравнению со всеми изученными видами можжевельника.

Juniperus thurifera L. — можжевельник испанский. Генофонд представлен популяциями в Испании, Французских Альпах, на северо-западе Африки (Атласские горы). Номенклатурный тип вида представляет собой кустарник или небольшое дерево. В Европе в культуре с 1972 г. В нашу страну введен Никитским ботаническим садом в 1855 г., встречается редко.

Охвоенные ветки содержат 0,9—1,0% эфирного масла, более высокое содержание его отмечено в начале вегетации. Эти показатели близки к имеющимся в литературе — 0,25—0,31% на свежее сырье (Gildemeister, Goffman, 1956). Полученные нами образцы масел представляют собой вязкую жидкость светло-желтого цвета с коэффициентом рефракции n_D^{20} 1,5020—1,5068. Масло состоит в основном из сесквитерпеновых соединений, содержание которых достигает 70—80%. Из монотерпеновых углеводов преобладали лимонен (до 10%) и α -пинен (2—3%). В небольших количествах содержатся камфен, β -пинен, мирцен, сабинен, Δ^3 -карен, γ -терпинен. Эфирное масло быстро полимеризуется при хранении в комнатных условиях.

Антимикробная активность его сравнительно невысока и почти одинакова по отношению ко всем группам организмов. По сравнению с другими видами в этом отношении большого интереса не представляет.

Juniperus foetidissima Willd — можжевельник вонючий. Генофонд представлен популяциями на северном склоне Крымских гор, в Западном Закавказье (ст Анапы до Геленджика), в некоторых районах Восточного Закавказья, горах Малой Азии и Балканского полуострова. Номенклатурный тип вида представляет собой дерево высотой до 15—18 м с широкопирамидальной кроной и дуговидными восходящими побегами.

Несмотря на то, что отличается холодостойкостью и засухоустой-

чивостью, в культуре встречается редко. Заслуживает более широкого применения в засушливых областях юга СССР.

Содержание эфирного масла сравнительно невелико: 0,44—0,60% в середине вегетационного периода. Эфирное масло содержало α -пинен — 4,6%, туйен — 1,5%, камфен — 0,1%, β -пинен — 0,4%, сабинен — 16,6%, мирцен — 0,7%, Δ^3 -карен — 0,7%, лимонен — 21,2%, фелландрен — 0,7%, γ -терпинен — 5,3%, терпинолен — 2,3%, п-цимол — 1,1%, туйон — 13,4%. Наличие больших количеств туйона является характерной особенностью этого вида. Изучение состава эфирного масла других образцов показало, что соотношение сабинена и лимонена может варьировать в широких пределах. В доступной нам литературе сведений о содержании и составе эфирного масла данного вида не найдено.

Масло проявляет высокую активность по отношению к стафилококку, а также довольно высокую активность к остальным видам микроорганизмов.

Juniperus turkestanica Kom. — можжевельник туркестанский. Генофонд представлен популяциями на Туркестанском хребте, Памиро-Алае и Тянь-Шане (Киргизия), от 2000 до 3500 м над ур. м. Фенофонд не изучен, но отмечены стланиковые шарообразные формы с голубоватой хвоей (Славкина, 1968).

Номенклатурный тип вида представляет собой дерево высотой 8—18 м с густой кроной неправильной формы.

Можжевельник туркестанский наиболее холодостойкий из можжевельников Средней Азии. Начато испытание в Никитском ботаническом саду. Рекомендуются для озеленения сухих склонов. Сведения о содержании и составе эфирного масла нами не обнаружены.

Исследованный образец из Центрального республиканского ботанического сада (г. Киев) среднеазиатского происхождения (Зайлийский Ала-Тай) содержал 1,28% эфирного масла. В составе масла обнаружены α -пинен — 2,6%, туйен — 1,0%, камфен — 0,3%, β -пинен — 0,2%, сабинен — 7,8%, мирцен — 1,2%, Δ^3 -карен — 5,3%, лимонен — 23,1%, фелландрен — 0,6%, γ -терпинен — 1,1%, терпинолен — 1,2%, п-цимол — 0,7%, туйон — 16,4%, сабилацетат — 18,7%. От эфирного масла можжевельника вонючего его отличает наличие сабилацетата, а от эфирного масла можжевельника казацкого — высокое содержание туйона.

По антимикробной активности близок к можжевельнику вонючему и можжевельнику казацкому (образец из Киева). Интерес представляет высокая активность по отношению к стафилококку.

Juniperus semiglobosa Regel. — можжевельник полушаровидный. Генофонд представлен популяциями в горах Средней Азии (Туркестанский и Алайский хребты, Западный и Центральный Тянь-Шань), от 1800 до 3000 м над ур. м. Фенофонд не изучен. Номенклатурный тип вида представляет собой небольшое (до 10 м) дерево с редкой неширокой кроной и тонкими повисшими побегам.

В условиях культуры в Ташкенте, по данным Т. И. Славкиной (1968), растет медленно, но более быстро, чем в природе, не страдает от сухости воздуха, высокой и низкой температуры и может быть использован в засушливых условиях юго-западных районов СССР. Начато испытание в Никитском ботаническом саду.

Исследованный нами образец из Киева (среднеазиатского происхождения) дал выход эфирного масла из охвоенных веток 1,23%. Эфирное масло содержало α -пинена 24,8%, туйена 1,5%, камфена 0,7%, β -пинена 0,5%, сабинена 17,8%, мирцена 1,2%, Δ^3 -карена 1,5%, лимонена 11,2%, γ -терпинена 3,7%, терпинолена 3,1%, п-цимола 0,5%, а

также ряд кислородсодержащих производных монотерпенов и сесквитерпеновых соединений. Приведенные данные несколько отличаются от литературных (Игнатов, Толстикова, Лиштванова, Горяев, 1964), согласно которым в эфирном масле можжевельника полушаровидного преобладает сабинен (42%).

Из антимикробных свойств представляет интерес довольно высокая активность эфирного масла по отношению к стафилококку.

Juniperus seravschanica Kom. — можжевельник зеравшанский. Генофонд представлен популяциями в горах Средней Азии (хребты Гисарский, Туркменский, Дарвазский, Петра Первого, горы южной Киргизии) от 1000 до 2800 м над ур. м. Фенофонд не изучен. Номенклатурный тип вида представляет собой небольшое (5—10 м) дерево с густой кроной и красноватой корой.

Можжевельник зеравшанский — типичный среднеазиатский вид, характеризующийся наибольшей засухоустойчивостью и теплолюбивостью. На Южном берегу Крыма (Никитский сад) растет с 1949 г. Рекомендован для использования в аридных и субаридных районах юга СССР. Представляет также большой интерес и в отношении эфирного масла, по содержанию которого почти не уступает можжевельнику казацкому.

Содержание эфирного масла в охвоенных ветках, собранных в Никитском саду, составило в начале вегетационного периода 2,9%, в середине 1,7% и в конце 1,5%. Охвоенные ветки можжевельника зеравшанского среднеазиатского происхождения (Гисарский хребет) из Киева содержали 0,8% эфирного масла, а образец из Ташкента — 2,0% (перегонка воздушно-сухого материала). Образцы из Киева и Ташкента исследовались в конце вегетационного периода. Как видно, наиболее высокое содержание эфирного масла свойственно растениям в условиях естественного произрастания. Сравнительное содержание основных компонентов эфирного масла указанных образцов приведено в таблице 3.

Таблица 3

Содержание основных компонентов в эфирном масле можжевельника зеравшанского из различных мест произрастания

Место сбора образца	Содержание компонентов, %								Сумма кислородсодержащих монотерпенов и сесквитерпенов
	α -пинен	камфен	β -пинен	Δ^3 -карен	лимонен	фелландрен	мирцен	терпинолен	
Крым	51,2	1,2	3,3	0,7	4,6	0,4	4,2	2,4	29,4
Киев	27,1	0,5	2,7	0,2	12,1	1,0	36,5	2,0	11,9
Ташкент	33,1	0,8	3,6	0,9	5,2	0,9	34,8	3,2	12,9

Все исследованные образцы различаются по своему антимикробному действию. Эфирному маслу из растений, произрастающих в Крыму, свойственна наиболее высокая из всех изученных видов активность по отношению к кишечной палочке, патогенному грибку кандиды и дрожжам. Эта особенность представляет большой интерес для целей практического использования.

Эфирные масла образцов из Киева и Ташкента близки по действию на стафилококк, грибок кандиды и дрожжи. Антистафилококковая активность этих образцов значительно выше, чем у первого. Образец из Ташкента отличается от киевского значительно более активным действием на кишечную палочку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенные выше данные показывают, что все изученные виды можжевельника представляют большой интерес как источник эфирного масла, эффективные продуценты отдельных его компонентов, а также в связи с высокими антимикробными свойствами.

Сводные данные по содержанию и составу основных компонентов эфирных масел приведены в таблице 4. Они дают возможность по содержанию эфирного масла разделить все виды на три группы. Можжевельники высокий, казацкий и зеравшанский составляют группу с очень высоким содержанием масла (более 2%). Два первых — местные для Крыма виды, причем можжевельник высокий — крупное дерево с большой массой хвои и веток. Большим числом видов представлена группа с содержанием эфирного масла от 1,0 до 2,0%, которые также перспективны как источник эфирного масла. В нее входят можжевельники длиннолистный, пунцовый, испанский, полшаровидный и туркестанский.

Остальные виды — можжевельники крупноплодный, колючий, прижатый и воючий — образуют группу с низким содержанием эфирного масла. Они интересны благодаря почвозащитным и декоративным качествам, а также антимикробным свойствам эфирного масла.

Кроме общего содержания эфирного масла, существенное значение имеет способность различных видов продуцировать отдельные его компоненты. Данные, приведенные в таблице 5, показывают, что можжевельники могут служить перспективным источником α -пинена (высокий, зеравшанский, пунцовый), сабинена (длиннолистный, казацкий, полшаровидный), мирцена (зеравшанский), лимонена (туркестанский, казацкий, высокий, крупноплодный), туйона (туркменский), сабинилицетата (казацкий и туркменский).

Можжевельник высокий может накапливать цедрол до 0,58% на абсолютно сухой вес хвои и веток, а можжевельник испанский содержит до 0,87% сесквитерпеновых соединений. Изученные виды не проявляют тенденции к синтезу и накоплению в больших количествах камфена, туйена, β -пинена. В то же время γ -терпинен может накапливаться в заметных количествах (в м. длиннолистном 0,14%).

Как видно из таблиц 4 и 5, процессам биосинтеза терпенов и составу эфирного масла можжевельников свойственна видовая специфичность. Это обстоятельство наряду с другими таксономическими признаками может использоваться для идентификации данных видов. Этим, однако, не исчерпывается возможность использования эфирных масел при исследовании можжевельников. Даже сравнительно небольшой объем работы по их оценке внутри вида и в географическом плане показывает наличие изменчивости по содержанию и составу эфирного масла, что позволяет вести отбор перспективных форм и оценивать результаты интродукции по этим показателям.

Использование можжевельников в озеленительных насаждениях предъявляет определенные требования к возможности подавления летучими выделениями этих растений болезнетворной микрофлоры воздуха. Особенно важно это свойство для курортных зон, к которым относится Крым.

Так как значительную часть летучих выделений составляют эфирные масла, то оценка антимикробной активности последних позволяет получить представление об эффективности того или иного вида.

Сводные данные по антимикробной активности, приведенные в таблице 6, показывают, что, как правило, каждый вид проявляет наиболь-

Таблица 4

Вид	Место сбора образца	Содержание эфирного масла, % на абсолютно сухом вес	Содержание компонентов, %													
			α -пинен	туйен	камфен	β -пинен	сабинен	мирцен	аз-карен	лимонен	γ -терпинен	терпинолен	п-цимон	туйон	сабинил-ацетат	сабинол
<i>Juniperus drupacea</i> Labill	Крым	0,44	22,1	0,5	0,6	0,2	0,7	6,7	7,0	50,3	0,7	1,1	0,2	—	—	8,6
<i>J. communis</i> var <i>oblonga</i> Medw.	> Ташкент	1,70	17,8	—	1,1	3,0	—	—	10,9	6,9	8,4	0,3	6,2	—	14,8	20,9
<i>J. oxycedrus</i> L.	Крым	1,00	16,1	—	0,7	1,3	26,9	7,3	4,2	5,7	6,1	1,3	3,4	—	7,8	24,7
<i>J. depressa</i> Stev.	>	0,40	7,8	0,1	0,6	1,8	—	1,0	1,0	10,2	0,2	0,5	1,3	—	—	75,9
<i>J. excelsa</i> M. B.	>	0,44	25,8	5,8	0,5	2,9	25,4	1,4	9,4	9,1	4,4	3,0	0,6	—	—	14,8
<i>J. foetidissima</i> Willd.	>	2,60	56,2	—	2,9	1,2	—	—	3,1	10,4	1,9	0,8	0,7	—	—	22,8
<i>J. sabina</i> L.	> Киев	0,60	4,6	1,5	0,1	0,4	16,6	0,7	0,7	21,2	5,3	2,3	1,1	—	—	38,6
	> Ташкент	2,20	5,3	1,7	1,0	1,2	6,9	4,1	16,2	6,0	1,8	1,2	0,6	21,5	2,7	60,2
	Киев	0,74	6,3	1,6	0,5	0,1	16,1	2,5	1,3	5,7	1,4	0,2	1,3	35,3	2,9	50,9
	Ташкент	1,80	9,6	0,8	0,2	0,2	15,6	5,9	3,1	18,7	4,4	0,8	1,7	8,2	1,1	32,7
<i>J. phoenicea</i> L.	Крым	1,10	47,4	—	1,5	0,7	0,3	—	0,5	1,6	0,3	4,2	0,6	—	—	43,3
<i>J. thurifera</i> L.	> Киев	1,00	2,6	—	0,2	0,4	0,1	0,3	0,5	6,2	0,4	0,3	0,5	—	—	86,7
<i>J. semiglobosa</i> Rgl.	Крым	1,23	24,8	1,5	0,7	0,5	17,8	1,2	1,5	11,2	3,7	3,1	0,5	—	—	25,1
<i>J. seravschanica</i> Kom.	Крым	1,5	51,2	—	1,3	3,3	—	4,2	0,7	4,6	2,0	2,4	0,3	—	—	29,4
	Киев	0,8	27,1	—	0,5	2,7	—	36,5	0,2	12,1	0,9	2,0	0,3	—	—	11,9
	Ташкент	2,0	33,1	—	0,8	3,6	—	34,8	0,9	5,2	1,1	3,2	0,5	—	—	12,9
<i>J. turkestanica</i> L.	Киев	1,28	2,3	1,0	0,3	0,2	7,8	1,2	5,3	23,1	1,1	1,2	0,7	18,7	—	53,8

* Образцы отобраны в один и те же фазы развития.

Таблица 5

Содержание отдельных компонентов эфирного масла в вегетативной массе различных видов можжевельника

В и д	Место сбора образца	Содержание отдельных компонентов эфирного масла, % на абсолютно сухой вес													
		α-пинен	γ-линеол	камфен	β-пинен	сабинен	мирцен	Δ ³ -карен	линонен	γ-терпинен	терпинолен	n-цимон	туйон	сабинин-ацетат	гондас
<i>Juniperus drupacea</i> Labill	Крым	0,10	0,002	0,002	0,001	0,003	0,03	0,03	0,22	0,003	0,004	0,001	—	—	0,004
<i>J. communis</i> var <i>oblonga</i> Medw.	»	0,30	—	0,02	0,05	0,33	—	0,18	0,11	0,14	0,005	0,1	—	—	0,36
	Ташкент	0,16	—	0,007	0,01	0,27	0,07	0,04	0,06	0,06	0,01	0,03	—	—	0,25
<i>J. oxycedrus</i> L.	Крым	0,03	0,001	0,002	0,007	—	0,004	0,004	0,04	0,001	0,002	0,005	—	—	0,30
<i>J. depressa</i> Stev.	»	0,11	0,03	0,002	0,01	0,11	0,006	0,04	0,04	0,02	0,01	0,002	—	—	0,06
<i>J. excelsa</i> M. B.	»	1,46	—	0,08	0,03	—	—	0,08	0,27	0,05	0,02	0,02	—	—	0,58
<i>J. foetidissima</i> Willd.	»	0,03	0,009	0,001	0,002	0,10	0,004	0,004	0,13	0,03	0,014	0,007	—	—	0,24
<i>J. sabina</i> L.	»	0,12	0,04	0,02	0,03	0,15	0,09	0,13	0,13	0,04	0,03	0,01	—	—	1,33
	Киев	0,05	0,01	0,005	0,001	0,12	0,02	0,04	0,04	0,01	0,002	0,01	—	—	0,38
	Ташкент	0,17	0,01	0,003	0,003	0,28	0,11	0,05	0,34	0,08	0,01	0,03	—	—	0,59
<i>J. phoenicea</i> L.	Крым	0,52	—	0,02	0,01	0,003	—	0,005	0,02	0,003	0,04	0,01	—	—	0,48
<i>J. thurifera</i> L.	»	0,03	—	0,002	0,004	0,001	0,003	0,005	0,06	0,004	0,003	0,005	—	—	0,87
<i>J. semiglobosa</i> Rgl.	Киев	0,3	0,02	0,009	0,006	0,22	0,01	0,02	0,14	0,05	0,04	0,006	—	—	0,31
<i>J. seravschanica</i> Kom.	Крым	0,77	—	0,02	0,05	—	0,06	0,001	0,07	0,03	0,04	0,001	—	—	0,41
	Киев	0,22	—	0,004	0,02	—	0,29	0,002	0,1	0,007	0,02	0,002	—	—	0,10
	Ташкент	0,66	—	0,02	0,07	—	0,70	0,02	0,1	0,02	0,06	0,01	—	—	0,26
<i>J. turkestanica</i> L.	Киев	0,03	0,01	0,004	0,002	0,10	0,01	0,07	0,30	0,01	0,01	0,008	—	—	0,69

Таблица 6

Антимикробная активность эфирного масла можжевельников

В и д	Место сбора образца	Диаметр стерильной зоны, мм			
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Gandida albicans</i>	Kachuri
<i>Juniperus drupacea</i> Labill	Крым	41,5	13,0	0,0	0,0
<i>J. communis</i> var <i>oblonga</i> Medw.	»	18,0	19,0	17,0	17,0
	Ташкент	30,0	16,0	0,0	0,0
<i>J. oxycedrus</i> L.	Крым	38,0	0,0	18,0	17,0
<i>J. hemisphaerica</i> L. et	»	72,0	22,0	20,0	20,0
<i>J. depressa</i> Stev.	»	12,5	27,0	28,0	26,0
<i>J. excelsa</i> M. B.	»	70,0	20,0	20,0	20,0
<i>J. foetidissima</i> Willd.	»	15,0	16,0	13,0	13,0
<i>J. sabina</i> L.	Киев	70,0	24,0	20,0	20,0
	Ташкент	38,0	12,0	0,0	0,0
<i>J. phoenicea</i> L.	Крым	11,0	30,0	26,0	30,0
<i>J. thurifera</i> L.	»	16,5	18,0	12,0	11,0
<i>J. semiglobosa</i> Rgl.	Киев	60,0	15,0	14,0	14,0
<i>J. seravschanica</i> Kom.	Крым	19,5	48,0	60,0	60,5
	Киев	65,0	16,0	15,0	14,5
	Ташкент	50,0	32,0	14,0	14,0
	Киев	70,0	16,0	17,0	16,0
<i>J. turkestanica</i> L.					

шую активность лишь в отношении определенной группы микроорганизмов. Основная часть можжевельников активно подавляет грамположительную микрофлору (стафилококк).

Остальные типы микроорганизмов значительно более устойчивы к действию эфирных масел. В отношении подавления грамотрицательной микрофлоры заслуживают внимания можжевельники зеравшанский, пунцовый, высокий. Активное действие на грибковую и дрожжевую микрофлору проявляет главным образом можжевельник зеравшанский.

Антимикробная активность эфирного масла в большей степени популяционноспецифична, чем видоспецифична, причем более высокая активность наблюдается в основном у эфирных масел растений, произрастающих в условиях умеренного климата (г. Киев).

Среди исследованных видов наиболее перспективны с точки зрения антимикробной активности эфирного масла можжевельники, входящие в состав секции *Sabina* Sprach.

Для обеспечения более эффективного воздействия можжевельников на различные типы болезнетворной микрофлоры целесообразен подбор в насаждении видов с максимальной активностью в отношении отдельных групп микроорганизмов.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность за любезно предоставленные образцы можжевельников доктору биологических наук Т. И. Славкиной и кандидату биологических наук Н. И. Штонда (Центральный ботанический сад АН Узбекской ССР, Ташкент), а также кандидату биологических наук И. И. Сикура (Центральный республиканский ботанический сад АН Украинской ССР, Киев).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что основная часть исследованных видов можжевельников Древнего Средиземья, а именно: можжевельники высокий, казахский, зеравшанский, длиннолистный, пунцовый, испанский, полу-

шаровидный и туркестанский — содержат от 1 до 3% эфирного масла на абсолютно сухой вес растительного материала и являются перспективными эфирносами.

2. Можжевельники способны накапливать значительные количества α -пинена, сабинена, мирцена, лимонена, туйона, сабиниляцетата, цедролы и других сесквитерпеновых, их эфирные масла могут служить эффективным источником этих веществ.

3. Эфирные масла можжевельников обладают антимикробной активностью в отношении грамположительной, грамотрицательной, грибковой и дрожжевой микрофлоры, что обеспечивает их успешное применение в насаждениях оздоровительного типа.

4. Состав эфирных масел можжевельников видоспецифичен, а в пределах видовых особенностей проявляется тенденция к внутривидовой и географической изменчивости. Поэтому показатели содержания и состава эфирного масла могут служить дополнительным полезным признаком при идентификации видов, испытании, отборе и интродукции можжевельников.

ЛИТЕРАТУРА

- Вульф Б. В., 1944. Историческая география растений. М.—Л.
 Деревья и кустарники СССР, 1949. Т. I. АН СССР, М.—Л.
 Забелин И. А., 1939. Деревья и кустарники. Голосеменные. Труды Никитск. ботан. сада, т. XXII, вып. 1.
 Игнатова Л. А., Толстикова Г. А., Лиштванова Л. Н., Горяев М. И., 1964. Химический состав эфирного масла можжевельника полушаровидного. «Журнал прикладной химии», т. XXXVII, вып. 6.
 Малеев В. П., 1940. Растительность Причерноморских стран (Эвксинской провинции Средиземноморья), ее происхождение и связи. Труды ботан. ин-та АН СССР, сер. III, вып. 4.
 Овчинников П. Н., 1971. Ущелье р. Варзоб как один из участков ботанико-географической Области Древнего Средиземья. В сб.: Флора и растительность ущелья реки Варзоб. «Наука», Л.
 Попов М. Г., 1950. О применении ботанико-географического метода в систематике растений. В сб.: Проблемы ботаники. АН СССР, М.
 Славкина Т. И., 1968. Голосеменные. Дендрология Узбекистана. ФАН, Ташкент.
 Шогенов К. Ш., 1967. Семейство Cupressaceae — Кипарисовые. В кн.: Деревья и кустарники Северного Кавказа. Нальчик.
 Ярославцев Г. Д., Кузнецов С. И., 1971. Хвойные породы. Труды Никитск. ботан. сада, т. 50, вып. 1.
 Grussman G., 1955. Die Nagelgehölze, Berlin.
 Horster, 1974. Variabilität der Ole von *Juniperus communis* 11 Die Zusammensetzung der Ole reifer und unreifer Früchte. *Planta med.*, 1974, 25, N 1.
 Gildemeister E., Goffmann Pr., 1956. Die atherischen Ole, Academ Verlag, Berlin.

ESSENTIAL OILS OF JUNIPERS FROM ANCIENT MEDITERRANEAN REGION. COMPOSITION, PROPERTIES AND PROSPECTIVES OF USE

Y. A. AKIMOV, S. I. KUZNETSOV, G. I. NILOV, N. N. CHIRKINA,
 A. P. KRYLOVA, R. M. LITVINENKO

SUMMARY

Content, composition and antimicrobial properties of essential oil of 12 juniper species belonging to the floristic area of Ancient Mediterranean region have been studied. Most species studied possess high percentage of essential oil (to 3% on absolute dry weight of plant material) being promising oil-bearing plants. The junipers are able to accumulate

considerable amount of α -pinene, sabinene, myrcene, limonene, thujene, sabinyl-acetate, cedrole and other sesquiterpene compounds (from 0.2 to 1.5% on absolute dry weight of plant material). The essential oil composition is specific in every species, displaying at the same time the tendency to intraspecific and geographic variability. The essential oil antimicrobial activity has been shown to be available as to gram-positive, gram-negative, fungal and yeast microflora. The maximum activity, as a rule, shows itself in every species only in respect of one group of microorganisms. They discuss possibilities of employing the junipers as oil-bearing plants, efficient producers of separate terpenes, in greenbelts in order to make the air free of pathogenic microflora, as well as use of the essential oil content and composition indices while indentifying species, testing and form selection.

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ В ОБРАЗЦАХ СОЧНОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

В. И. КРИВЕНЦОВ,
кандидат технических наук

Содержание сухих веществ в образцах растительной ткани, как правило, определяется путем высушивания до постоянного веса при 102—105°. В процессе нагревания наряду с удалением влаги и других летучих соединений происходит деструкция органических веществ, которые обычно нелетучи при низкой температуре и определяются как «сухие вещества». Потери сухих веществ в процессе высушивания образцов сочных плодов могут достигать 10%. Столь большая ошибка анализа обусловлена процессами окисления органических веществ. Другая вероятная причина ошибки этого анализа связана с разнокачественностью биохимического состава отдельных частей плода. Несмотря на то, что особенности локализации веществ в плодах не всегда известны, это затруднение практически можно преодолеть, если из каждого плода, входящего в среднюю партию, вырезать продольный клин-сегмент, в который входят все части мякоти из наружных и внутренних ее слоев: основания, середины и верхушечной части плода в количестве, пропорциональном их содержанию в данных плодах. Затем клинья-сегменты измельчают до гомогената. Известно, что содержимое разрушенных клеток быстро окисляется, и процесс этот при нагревании ускоряется. В результате присоединения кислорода вес анализируемого образца сначала увеличивается, а затем происходит окислительное разложение вещества с образованием летучих продуктов, что и вызывает потери образцом сухих веществ. При высушивании сразу начинаются испарение воды и процессы окисления. Следовательно, высушивание при уменьшенном содержании кислорода в воздухе, окружающем образец, например, путем создания небольшого разрежения и снижения температуры, может в десятки раз снизить скорость окисления и, следовательно, потери сухих веществ.

Исходя из этого мы предлагаем проводить высушивание в вакуумсушильном шкафу при температуре 65—70° и остаточном давлении 0,1—0,2 атм.

Средние пробы гомогената составлялись из клиньев-сегментов, вырезанных из плодов фейхоа (сорт Никитский Ароматный), зизифуса (мелкоплодный сортообразец) и яблок (сорт Ренет Шампанский). Навески от 10 до 50 г помещались в бюксы стандартного размера (50×40 мм). Каждое определение велось в двух повторностях.

Сравнивались три варианта условий высушивания:

1. Высушивание в вакуумсушильном шкафу ВШ-0,035 при 65—70° и остаточном давлении 0,1—0,2 атм.

2. Высушивание в обычных условиях в сушильном шкафу при 100—105°.

3. Контрольный вариант — высушивание образцов над ангидроном (хлорнокислым магнием) при разрежении 5—10 мм рт. ст. и комнатной температуре.

Для создания вакуума можно использовать водоструйный насос. Но лучше применять лабораторный комплект: вакуумсушильный шкаф ВШ-0,035 — форвакуумный насос типа ВН-461 м. При этом нужно вместо каплеуловителя на отводной трубке из шкафа последовательно установить два 4-шариковых стеклянных холодильника и соединить нижний с емкостью для сбора конденсата (в нашем случае склянкой Вульфа). Из верхнего тубуса склянки вакуумная линия идет через обычно применяемую систему поглотителей к вакуумному насосу. Практика двухлетней работы с таким устройством показала, что примерно $\frac{9}{10}$ воды, испаряемой из высушиваемого материала, конденсируется в холодильнике и собирается в склянке. Только незначительная часть воды поглощается сухим силикагелем, поставленным в вакуумной линии перед насосом.

Применялся следующий режим высушивания. Сначала температура вакуумсушильного шкафа доводится до 80—90°, и в нем создается разрежение. Затем нагрев отключается, и температура шкафа постепенно снижается до рабочей (65—70°). Такой режим обеспечивает быстрый прогрев высушиваемого образца и денатурацию его белковой части, что позволяет ускорить высушивание. Впрочем, время выдерживания образцов в вакуумсушильном шкафу не оказывает такого заметного влияния

Потери сухих веществ в навеске мякоти плодов (10 г) в процессе высушивания в различных условиях

	Содержание сухих веществ, %		Относительное увеличение потерь сухих веществ при высушивании при 100—105°, %
	65—70° 0,1—0,2 атм	100—105° 1 атм	
Яблоки	14,35±0,15	13,70±0,30	4,5
	17,05±0,05	16,32±0,11	4,2
	17,15±0,05	16,60±0,20	2,6
	16,45±0,02	15,75±0,20	4,2
	15,80±0,01	16,25±0,35	3,5
	16,50±0,01	15,86±0,20	3,9
Фейхоа	16,75±0,02	16,00±0,09	4,5
	17,89±0,04	16,61±0,17	7,2
	19,52±0,06	18,95±0,23	2,9
	17,90±0,05	17,20±0,12	3,9
	18,30±0,05	17,20±0,25	6,0
	15,69±0,01	14,80±0,30	5,1
Зизифус	20,50±0,05	17,7±0,4	3,9
	18,8±0,05	18,2±0,2	3,2
	22,4±0,05	21,8±0,2	2,7
	18,7±0,05	18,2±0,05	2,7
	21,2±0,04	20,7±0,5	2,3
	23,5±0,10	22,9±0,1	2,3

на потери сухих веществ в результате их окисления, которые наблюдаются при высушивании в обычном сушильном шкафу.

Из данных, приведенных в таблице, четко видна разница в показателях воспроизводимости результатов определения содержания сухих веществ в разных вариантах. Так, средняя величина ошибки в парал-

лельных определениях сухих веществ при высушивании 36 образцов при 100—105° равна $\pm 0,22\%$, а при высушивании такого же количества образцов при 65—70° и разрежении 0,1—0,2 атм только $\pm 0,04\%$.

Результаты высушивания зависят и от размера навески. При навесках 10 и 40 г показатели содержания сухих веществ меньше, чем в контрольном варианте (16,9%), соответственно на 1,3 и 0,9%. Высушивание при небольшом разрежении позволяет более чем в два раза уменьшить величину потерь сухих веществ от окисления по сравнению с высушиванием в обычно принятых условиях при 100—105°.

Таким образом, высушивание образцов мякоти плодов при частичном разрежении и пониженной температуре значительно повышает воспроизводимость результатов.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены закономерности потерь веществ во время высушивания гомогенатов сочных плодов за счет процессов их окисления. Величина потерь зависит от биохимического состава плодов, размера навески и условий высушивания. Показано, что при высушивании в обычно принятых условиях при 100—105° теряется 3—10% всего содержания сухих веществ за счет их окисления. Предлагается образцы плодов высушивать в мягких условиях при 65—75° и остаточном давлении 0,1—0,2 атм, что позволяет более чем в два раза уменьшить потери сухих веществ, в несколько раз повысить точность анализа. В этих условиях результаты практически мало зависят от продолжительности высушивания. Предлагается простое приспособление для определения содержания сухих веществ в сочных плодах в вакуумсушильном шкафу.

ЛИТЕРАТУРА

- Биохимические методы анализа растений, 1960. Перев. с нем. под ред. М. Н. Запрометова. М.
Методы биохимического исследования растений, 1972. Под ред. А. И. Ермакова, «Колос», Л.

TO THE PROCEDURE OF DRY SUBSTANCE DETERMINATION IN SAMPLES OF FRESH PLANT TISSUE

V. I. KRIVENTSOV

SUMMARY

The objective laws of dry substances losses at the expense of their oxidative destruction in the process of drying juicy fruits were considered. The value of dry substance losses (error of the test) depends upon the fruit biochemical composition and drying conditions (decreases as the weighed part of samples enlarges). When drying out 10-gram samples in cabinet drier at 100—105° C, average values of losses for fruits of feijoa, apple and zizyphus may reach 10, 8 and 6% of dry substance contents, respectively. The fruit drying out at 65—70° C and residual pressure 0.1—0.2 atm we proposed, allows to reduce the dry substance losses by more than two times, to raise precision of analysis by several times; results of it become, in fact, slightly depending on duration of drying out. A simple device for drying out the fruits under mild conditions is proposed.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ТОКОФЕРОЛОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СЕМЯН ОРЕХОПЛОДНЫХ КУЛЬТУР

А. А. РИХТЕР;

В. И. КРИВЕНЦОВ, кандидат технических наук;

Г. И. НИЛОВ, кандидат биологических наук

Токоферолы, как производные хромана, относятся к группе веществ, имеющих особенно широкое распространение в высших растениях. Предполагается, что им принадлежит многофункциональная биологическая роль как кофакторам ферментов и антиокислительным агентам (Преображенский, 1970).

Активность токоферолов обусловлена числом метильных групп и расположением их в ядре хромана. По антиокислительной способности γ -токоферол превосходит другие изомеры, которые располагаются в следующем порядке: $\gamma > \delta > \beta > \alpha$ (Shaw, Dgarer, 1974). По E-витаминной активности токоферолы располагаются в другой ряд: $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ -формы (Березовский, 1973). При этом витаминная активность должна коррелировать не с антиокислительной, а с антирадикальной эффективностью токоферолов, для которой сохраняется тот же ряд активностей (Аристархова и др., 1974). Качественный состав токоферолов и их содержание влияют на жизнеспособность семян, определяют их ценность как пищевых продуктов и кормов (в качестве источников витамина E), а также предохраняют липидную часть семян от прогоркания при хранении (Harrington, 1973).

В связи с этим в растении необходимо определять не только суммарное содержание токоферолов, но и количественное содержание каждого изомера.

Известно, что извлечение токоферолов проводят исчерпывающей экстракцией образцов измельченных семян диэтиловым эфиром в аппаратах Сокслета (Ермаков и др., 1972). При такой экстракции трудно избежать потерь изомеров токоферолов в результате их окисления. Особенно интенсивно токоферолы могут окисляться при отгонке следов растворителя из мисцеллы. LeCoq (1944) (по Kivimae, 1973) приводит данные о потере до 30% α -токоферола при нагревании пшеничных зародышей на водяной бане в течение одного часа. Можно ожидать, что при этом γ -, β - и δ -токоферолов должно теряться еще больше.

Не исключены потери токоферолов и при хроматографическом разделении их методами ТСХ (Шталь, 1965) и БХ (Хайс, Мацек, 1962). Для избежания потерь токоферолов хроматографирование рекомендуется вести в токе инертного газа. В других работах главной причиной потерь токоферолов при хроматографическом разделении считается наличие примесей, входящих в состав бумаги. Так, потери токоферолов снижаются, если бумагу предварительно тщательно промывать мета-

нолом в аппаратах Сокслета (Analytical Methods Committee, 1959), а также уксусной или соляной кислотой с последующей промывкой водой (Хайс, Мацек, 1962).

Для подготовки образцов к определению в них токоферолов методом ГЖХ необходимо тщательно выполнять операции по выделению и концентрированию отдельных изомеров с тем, чтобы предотвратить возможные потери и получить воспроизводимые данные.

Из приведенного далеко не полного перечня возможных причин ошибок при определении токоферолов видно, что для характеристики истинного содержания токоферолов необходимо устранять процессы, способствующие их окислению. С этой целью нами исследовались условия выделения и способы определения токоферолов, снижающие потери и позволяющие получать достоверные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракция липидов. Исходя из средних значений коэффициентов диффузии масла из клеточной структуры воздушно-сухих масличных семян (Fan, Morris, 1948; Кривенцов, Маркман, 1957), можно ожидать, что за 40—60 минут экстракции бензолом из частиц размером до 0,25 мм извлекается не менее 95% всех липидов.

Нами применялась одночасовая экстракция липидов из сухого хорошо измельченного образца семян с дальнейшим количественным определением содержания в нем масла по весу обезжиренного сухого остатка шрота (Ермаков и др., 1972). Лучшие результаты были получены при использовании смесей растворителей, в состав которых входит этанол: этанол+циклогексан (4:7), этанол+н-гексан (1:4), этанол+бензол (1:2). Эти пары растворителей в указанных соотношениях при экстракции образуют азеотропные смеси, кипящие соответственно при 65, 58, 68°.

Для ускоренной экстракции в мягких условиях навеска 10—15 г сухих измельченных семян помещалась в круглодонную колбу с обратным холодильником и заливалась смесью растворителей (1:10—1:15) с добавкой 0,2 г пиригаллола как антиокислителя. Экстракция велась на водяной бане при 50° с перемешиванием в течение 1 часа. Затем колба охлаждалась, и алиquotная часть мисцеллы, содержащая 1—2 г масла, отбиралась в тарированную круглодонную колбу емкостью 100 мл. В токе азота в роторном испарителе из колбы отгонялся растворитель, и после повторного взвешивания определялась навеска масла. Все операции по экстракции и выделению токоферолов проводились при рассеянном свете.

Выделение токоферолов. Омыление проводилось в той же колбе с добавлением 4 мл 5%-ного спиртового раствора пиригаллола на 1 г масла. После того как смесь в колбе на водяной бане начинала кипеть, к ней добавлялся 60%-ный раствор КОН, по объему (мл) равный навеске масла (г). В таких условиях омыление происходит в течение 3 минут (Analytical Methods Committee, 1959). Неомыляемые вещества экстрагировали свободным от перекисей диэтиловым эфиром с последующей отгонкой растворителя под вакуумом. Выделенные неомыляемые вещества растворялись в 5—10 мл н-гексана, после охлаждения до -15° выпавшие в осадок стеролы отфильтровывались через фильтр из пористого стекла № 3. Фильтр 3—4 раза промывался небольшими порциями н-гексана. Объединенный фильтрат концентрировался в токе азота до 2—3 мл и замерялся взвешиванием до сотой доли грамма. Применение н-гексана вместо рекомендуемого ацетона (Березовский,

1973) имеет некоторые преимущества, поскольку токоферолы хуже растворимы в ацетоне (Зиновьев, 1952). Полученный осадок стеролов после отделения токоферолов растворялся в н-гексане и исследовался спектрофотометрически. Спектр поглощения этого раствора (рис. 1) имел максимум при длине волны 260 нм и минимум при 290 нм, что

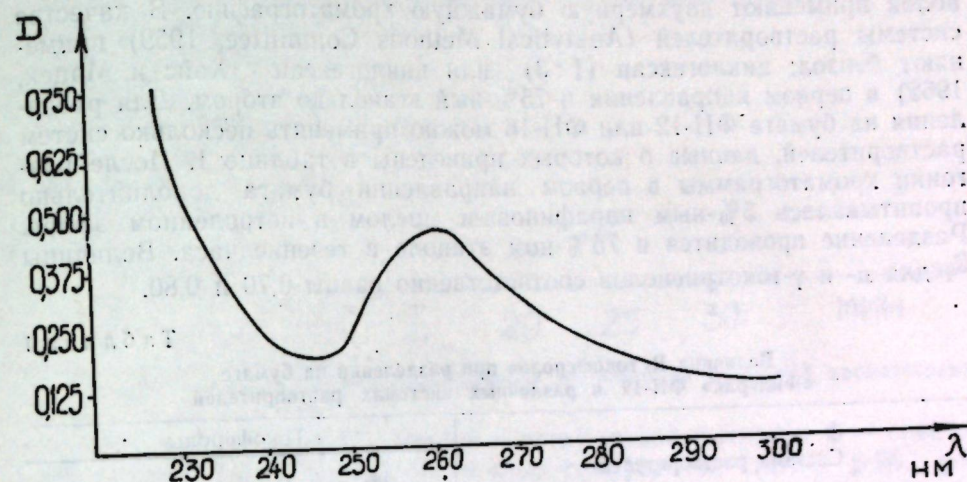


Рис. 1. Спектр поглощения осадка неомыляемых веществ.

свидетельствует о практическом отсутствии в нем токоферолов (λ макс для α -Т=292 нм, для γ -Т и δ -Т=298 нм). При бумажнохроматографическом исследовании этого осадка токоферолов в нем также выявлено не было.

В связи с низким содержанием каротиноидов в семенах орехоплодных культур (Lambertsen e. a., 1962) и изменением методов выделения полученная сумма токоферолов использовалась для дальнейшей работы без дополнительной очистки на колонках с адсорбентами от каротиноидов и возможных остатков стеролов. В принятых нами условиях происходит достаточно четкое разделение изомеров токоферолов на бумажных хроматограммах.

Хроматографическое разделение токоферолов. Для хроматографического разделения токоферолов применялась бумажная хроматография.

Известно, что хроматографическая бумага содержит следы железа, в присутствии которого быстро изменяются легкоокисляемые природные соединения (Magby e. a., 1970). При сравнении хроматографических бумаг нами установлено, что для разделения токоферолов наиболее пригодна бумага «Филтрак» (ГДР) ФН-12 или ФН-16 и другие: фабричное приготовление которых предусматривает двойную промывку кислотой.

Такая хроматографическая бумага импрегнировалась углекислым цинком с добавкой флуоресценна. Для приготовления пропитывающей смеси 16 г окиси цинка и 25 г углекислого аммония растворяли в 600 мл дистиллированной воды и 150 мл 25%-ного водного аммиака. К этой смеси добавляли 5—10 мг флуоресценна (Analytical Methods Committee, 1959). Подготовленную таким образом бумагу необходимо тщательно высушить от следов аммиака и воды. Разгонку хроматограмм проводили в атмосфере азота в камерах, защищенных от света.

Количество токоферолов, наносимых на стартовую линию бумаги (при плотности 20 мг/см²), должно быть в пределах 20—40 мкг на 1 см. Увеличение его ведет к значительному искажению форм пятен токоферолов, что наблюдается обычно при хроматографическом разделении малорастворимых веществ, взятых в избытке (Хайс, Мацек, 1962).

Для разделения природных изомеров токоферолов и их токоотриенолов применяют двухмерную бумажную хроматографию. В качестве системы растворителей (Analytical Methods Committee, 1959) применяют бензол: циклогексан (1:3) или циклогексан (Хайс и Мацек, 1962) в первом направлении и 75%-ный этанол во втором. Для разделения на бумаге ФН-12 или ФН-16 можно применять несколько систем растворителей, данные о которых приведены в таблице 1. После разгонки хроматограммы в первом направлении бумага дополнительно пропитывалась 5%-ным парафиновым маслом в петролейном эфире. Разделение проводится в 75%-ном этаноле в течение часа. Величины R_f для α- и γ-токоотриенолов соответственно равны 0,70 и 0,80.

Таблица 1

Величина R_f токоферолов при разделении на бумаге «Филтрак» ФН-12 в различных системах растворителей

Система растворителей	Токоферолы		
	α-Т	γ-Т	δ-Т
Бензол : гексан (1 : 3)	0,71	0,63	0,57
Циклогексан	0,79	0,63	0,42
Бензол : циклогексан (1 : 3)	0,80	0,74	0,46
Бензол : гексан (1 : 1)	0,88	0,75	0,44

Пятна токоферолов обнаруживались на бумаге по способности гасить флуоресценцию в УФ-свете. Идентификация γ- и δ-токоферолов производилась по способности к положительной реакции азотосочетания с диазотированными азосоставляющими, например, с диазолом розовым «О» или р-нитроанилином, а также по сопоставлению спектров поглощения токоферолов, выделенных из пятен и аутентичных соединений.

Элюирование и количественное определение токоферолов. При принятых нами условиях время элюирования должно быть не менее 15—20 минут. Эта рекомендация очевидна из графика динамики извлечения α-токоферола из пятен на бумажной хроматограмме (рис. 2).

Вырезанную часть бумажной хроматограммы с пятном токоферола помещают в пробирку с 3,5 мл 0,07%-ного раствора α-а-дипиридила в абсолютном этаноле, ставят в темное место на 15—20 минут и часто перемешивают. Затем приливают 0,5 мл 0,2%-ного спиртового раствора хлорного железа. Кювету, куда перенесли раствор из пробирки, закрывают крышкой, раствор перемешивают и через две минуты определяют оптическую плотность раствора (D₁) на колориметре (ФЭК-56М, светофильтр № 5; ФЭК-60, светофильтр № 4) при 520 нм по отношению к оптической плотности вытяжек из части бумажной хроматограммы, не содержащей определяемых компонентов (D₀). Желательно, чтобы величина оптической плотности (D₀) по отношению к абсолютному этанолу не превышала 0,080—0,100.

Расчет токоферолов ведется по формуле:

$$X = \frac{(D_1 - D_0) \cdot \Phi \cdot O \cdot 1000}{O \cdot n} \text{ мкг/г масла, где } D_1 - D_0 \text{ — разница между}$$

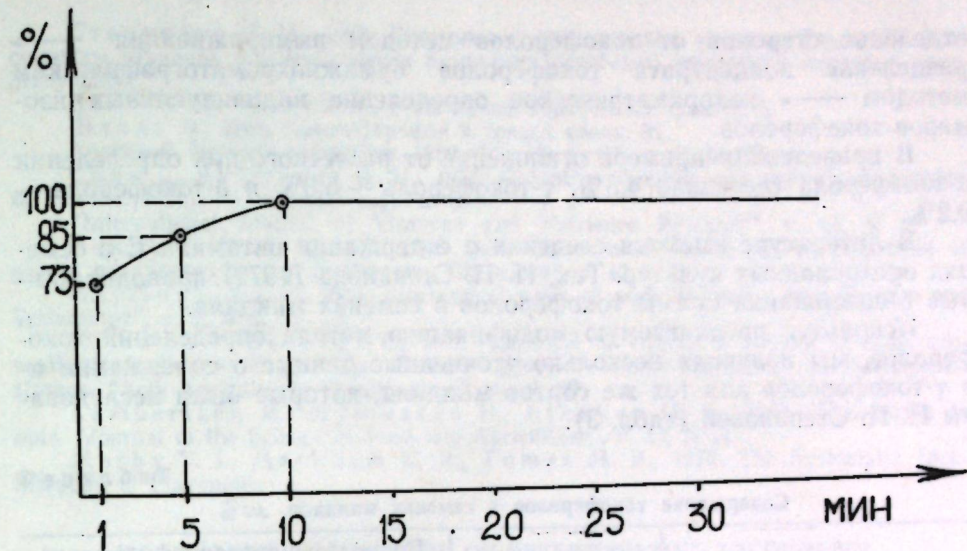


Рис. 2. Динамика элюирования токоферола из пятен на бумажной хроматограмме.

оптической плотностью опытной и контрольной вытяжек, Φ — спектрофотометрический фактор различных токоферолов (α-98, β-96, γ-90, δ-75), O — объем раствора суммы неомыляемых веществ (в мл), o — объем раствора неомыляемых веществ, наносимый на хроматограмму (в мкл), n — навеска масла (в г). Ошибка при определении токоферолов на бумажных хроматограммах для α-токоферола составляет ±0,25 мкг, или ±6,6% (при n=5) и для γ-токоферола ±1,0 мкг, или ±7,3 (при n=5). Расчеты сделаны на одно пятно.

Пример. Для определения содержания токоферолов были взяты масла с различным набором и соотношением изомеров токоферолов. Показателем точности опытов могут служить результаты определения состава изомеров токоферолов в маслах. При известном содержании токоферолов в маслах и определенном соотношении образцов масел должны получаться результаты, сопоставимые с показателями исходных смесей. В нашем примере навеска масла, содержащего α-, γ- и δ-токоферолы, была смешана с навеской масла, содержащего α- и γ-изомеры в соотношении 1:1. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Определение изомеров токоферолов при различном их соотношении в смеси масел, мг%

Масла	Состав токоферолов			Процентное соотношение		
	α-Т	γ-Т	δ-Т	α-Т	γ-Т	δ-Т
А	10,7	61,4	9,7	13,1	75,1	11,8
Б	47,0	9,5	—	83,2	16,8	—
Соотношение масел А:Б (1:1)	34,1	33,9	5,2	46,5	46,3	7,2
Расчетное соотношение А:Б (1:1)	28,8	35,5	4,9	41,7	51,3	7,0

Выделение и определение токоферолов проводилось по следующей схеме: омыление навески масла → экстракция неомыляемых веществ → концентрация выделенных неомыляемых веществ →

отделение стеролов от токоферолов методом вымораживания → разделение концентрата токоферолов бумажнохроматографическим методом → колориметрическое определение индивидуальных изомеров токоферолов.

В приведенном примере отклонение от расчетного при определении α -токоферола составило 4,8%, γ -токоферола — 5,0% и δ -токоферола — 0,2%.

В литературе имеются сведения о содержании витамина Е в семенах орехоплодных культур. Так, И. П. Степанова (1972) приводит данные о содержании суммы токоферолов в семенах миндаля.

Используя предлагаемую модификацию метода определения токоферолов, мы получили несколько уточненные данные о содержании α - и γ -токоферолов для тех же сортов миндаля, которые были исследованы И. П. Степановой (табл. 3).

Таблица 3

Содержание токоферолов в семенах миндаля, мг%

Сорт	Сумма Т (по Степановой, 1972)	По модифицированной методике		
		α -Т	γ -Т	сумма Т
Десертный	4,2	12,9	1,0	13,9
Ялтинский	4,6	14,4	0,7	15,1
Крымский	4,6	20,5	1,8	22,3
Никитский 62	6,2	13,4	0,7	14,1

Таким образом, с целью уменьшения потерь изомеров токоферолов за счет окислительной деструкции почти в каждый этап общепринятой схемы определения токоферолов внесены обоснованные изменения: 1) сокращено время экстракции липидов с 8—12 часов до 1 часа; 2) в качестве экстрагентов применены азеотропные смеси этанола с гексаном (или бензолом); 3) мисцелла концентрируется под током азота; 4) стеролы выделяются вымораживанием в гексане; для хроматографического разделения применены разные сорта бумаги, промытые кислотой, сокращено время элюирования токоферолов из пятен на бумаге.

В результате применения модифицированной методики определены значения R_f для α -, γ - и δ -токоферолов в четырех системах растворителей. Показано, что средняя величина отклонений при определении α -токоферола равна $\pm 0,25$ мкг (6,6%) и для γ -токоферола $\pm 1,0$ мкг (7,3%). Эти данные свидетельствуют о том, что предлагаемая нами методика позволяет более точно определять биологически активные изомеры токоферола при значительном сокращении времени анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Аристархова С. А., Бурлякова Е. Б., Храпова Е. Н., Сарычева И. К., Евстигнеев Р. П., 1974. К механизму различной биологической активности α - и γ -токоферолов. «Вопросы питания», № 5.
 Березовский В. М., 1973. Химия витаминов. М.
 Зиновьев А. А., 1952. Химия жиров. М.
 Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Ярош Н. П., Луковникова Г. А., 1972. Методы биохимического исследования растений. Л.
 Кривенцов В. И., Маркман А. Л., 1957. К вопросу о кинетике экстракции масла из хлопковых семян. Изв. АН Туркменской ССР, вып. 3.
 Преображенский Н. А., Евстигнеева Р. П., 1970. Химия биологически активных природных соединений. М.

Степанова И. П., 1972. Витамины у орехоплодных культур. Труды IV Всесоюзного семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Минчуринск.

Хайс И. М., Мацек К., 1962. Хроматография на бумаге. М.

Шталь Э., 1965. Хроматография в тонких слоях. М.

Analytical Methods Committee, 1959. "The Analyst", v. 84, N 999.

Chow C. K., Draper H. H., 1974. Oxidative stability and antioxidant activity of the tocopherols in corn and soybean oils.

"International Journal of Vitamins and Nutrience Research", v. 44, N 3.

Fan H. P., Morris J. C., 1948. Diffusion phenomenon in solvent extraction of peanut oil. "Industrial and Engineering Chemistry", v. 40, n 2.

Harrington J. F., 1973. Biochemical basis of seed longevity. Seed Science and Technology", v. 1, N 2.

Kivimae A., Carpena C., 1973. The level of vitamin E content in some conventional feeding stuffs and the effects of genetic variety; harvesting; processing and storage. "Acta Agriculturae Scandinavica", suppl. 19.

Lambertsen G., Myklestad H., Brekkan O. R., 1962. Tocopherols in nuts. "Journal of the Science of Food and Agriculture", v. 13, N 11.

Marby T. I., Markham K. R., Tomas M. B., 1970. The Systematic Identification of Flavonoids.

MODIFICATION OF METHOD OF DETERMINATING TOCOPHEROL ISOMERS AT ANALYSIS OF NUT CROP SEEDS

A. A. RIKHTER, V. I. KRIVENTSOV, G. I. NILOV

SUMMARY

To reduce tocopherols at the expense of oxydation, exhaustive extraction in the Soxhlet apparatus with petroleum diethyl ether was substituted for one-hour infusion with frequent mixing. Prerrefining of non-saponifying substances in adsorbent columns was replaced by precipitation of admixtures from the non-saponified substance solution in n-hexane at -10 , -15°C . Chromatographic paper impregnated with ZnCO_3 , type FN-12 and FN-16 (GDR), proved to be most suitable for the chromatographic separation of tocopherol isomers. A possibility of chromatographic separation of tocopherols in four systems of non-polar solvents is shown.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ И МЕТОД ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОНИТА

В. И. КРИВЕНЦОВ,
кандидат технических наук

Содержание органических водорастворимых нелетучих кислот, например, ди- и трикарбоновых, а также некоторых фенолкарбоновых, является одним из показателей физиологического состояния растений. Так, количественный состав кислот может служить диагностическим показателем заболевания растений хлорозом, обоснованием для подкормок растений, информацией о влиянии обработок пестицидами, для характеристики сырьевых источников биоактивных веществ и т. д. (Землянухин, 1965; Серова, Утиро, 1975; Серова, Гесь, 1975; Ильинская, Тищенко, 1964; Julin Su, Miller, 1961). Как соединения, отличающиеся наличием карбоксильной группы, органические кислоты в растениях относятся к различным классам химических соединений (Солдатенков, 1971). Поэтому не может быть универсального метода выделения и анализа всех органических кислот, входящих в состав растений.

В связи с методической разработкой определения органических кислот нами не рассматриваются аминокислоты, эфиры кислот, например, хлорогеновая кислота, а также соединения, входящие в состав растений в очень незначительном количестве (гибберелловые кислоты и др.) или распространенные только в некоторых семействах растений (терпеноиды, стероиды и др.). В настоящей работе мы основываемся на свойствах наиболее распространенных в растениях нелетучих водорастворимых алифатических и ароматических кислот (в основном ди- и трикарбоновых, оксibenзойных и оксикоричных кислот). Поскольку подобные соединения в растениях очень часто находятся в виде нейтральных солей органических кислот, нами рассматриваются свойства солей, в том числе труднорастворимых, представляющих особый интерес при изучении растений с пресным соком.

Известно, что, кроме карбоксилсодержащих веществ, в растение входит немало соединений, не имеющих карбоксильной группы, но обладающих кислотными свойствами. Такие соединения могут влиять на результаты определения органических кислот. Так, универсальное распространение в высших растениях имеют флавоноиды и другие фенольные соединения, у которых водород гидроксильных групп в ароматических кольцах участвует в равновесной реакции с основаниями. Например, у кверцетина со щелочами легко реагируют свободные OH-группы в 7, 3' и 4'-м положениях (Geissman, 1962).

Кислотные свойства характерны также для некоторых лактонов (аскорбиновая кислота) и хинонов. Хотя большинство фенольных соединений малорастворимо в воде, они могут явиться причиной значительных ошибок при определении органических кислот методом титро-

вания в случае, если вытяжки из растений получают сильно разбавленными.

Наконец, ошибка анализа может объясняться образованием в процессе анализа веществ со свойствами кислот. Такие процессы наблюдались при каталитическом окислении углеводов как в среде минеральных кислот, так и в щелочной среде (Фатеева, 1965). В некоторых растениях с пресным соком органические кислоты находятся в виде солей. С. В. Солдатенков и Т. А. Мазурова (1962) отмечают, что в случае, когда отношение растительная ткань : вода составляет 1 : 30, в вытяжку практически не переходят оксалат кальция и тартрат калия. В листьях многих растений преобладают кальциевые соли лимонной, яблочной, винной кислот, которые, как известно, очень плохо растворимы в воде. Так, количество окиси кальция в листьях махорки и табака достигает 10% на сухое вещество, а лимонной кислоты — 5—7%. Не меньше цитратов кальция в листьях некоторых сортов фасоли, хлопчатника и некоторых других растений (Шмук, Медников, Малов, 1948). Расчеты показывают, что при содержании в листьях 2,5—3% лимонной кислоты в виде цитрата кальция (растворимость в воде 0,065—0,075%) для его растворения на каждую часть листьев нужно брать по крайней мере 50—60 частей воды. Легко представить себе, что при таком большом разбавлении в вытяжку наряду с солями анализируемых кислот могут перейти в заметном количестве и другие труднорастворимые в воде соединения с кислотными свойствами.

В данной работе даются обоснование и методика получения концентрированных вытяжек органических кислот из растений. Эти вытяжки в значительной мере освобождены от плохорастворимых в воде сопутствующих веществ с кислотными свойствами, что повышает достоверность результатов определения органических кислот.

Обоснование процесса экстракции. Мы считаем наиболее приемлемыми методы получения вытяжки и выделения свободных кислот из солей при помощи катионита. В то же время эти методы могут быть усовершенствованы.

Рассмотрим критически одну из наиболее известных методик определения органических кислот (Солдатенков, Мазурова, 1962). Аликвотная часть фильтрата (75—125 мл) пропускается через колонку Селенжера, заполненную 15 г катионита КУ-1 или КУ-2 в Н-форме, затем колонка трижды промывается водой (порциями по 75—100 мл). Объединенный элюат титруется 0,1 н Ва(ОН)₂, а затем упаривается до небольшого объема для осаждения спиртом бариевых солей ди- и трикарбоновых кислот. На наш взгляд, такая методика весьма трудоемка. Вытяжка кислот получается чрезмерно разбавленной, что увеличивает возможность перехода в нее помимо органических кислот и других веществ, имеющих кислотные свойства. Это легко обнаружить, если элюат после прохождения колонки с катионитом сконцентрировать, а затем оттитровать раствором Ва(ОН)₂: присутствие флавоноидных соединений в щелочной среде легко обнаруживается по желтой окраске раствора. Концентраты элюата также дают характерные для фенольных соединений реакции азосочетания с диазолями, с раствором AlCl₃ и с другими характерными реактивами (опыты с листьями абрикоса, алычи, зизифуса, сливы).

Можно заметить также, что существенными недостатками страдает методика извлечения органических кислот диэтиловым эфиром. Во-первых, этот метод требует много времени: подготовка образца для экстракции эфиром занимает почти двое суток, примерно столько же продолжается процесс экстракции кислот этим экстрагентом.

Во-вторых, избирательная способность диэтилового эфира извлекать органические кислоты является весьма относительной. Например, аскорбиновая кислота, как и большинство органических кислот, в диэтиловом эфире труднорастворима, а в воде растворяется хорошо (18%). В то же время, судя по справочным данным, некоторые полифенольные соединения лучше растворимы в эфире, чем в воде (например, кверцетин, коричная кислота и др.). По Вольфу (1960), в эфир переходят некоторые минеральные кислоты, однако соли органических кислот в нем практически не растворимы. Поэтому из солей сначала извлекают свободные органические кислоты обработкой образцов сырья серной кислотой.

Вода в системе с эфиром нежелательна, так как в ней растворяется 9% (объемных) эфира. В эфир практически не переходит серная кислота. Поэтому для связывания воды образец растительного материала, смоченный раствором серной кислоты, растирают с безводным сульфатом натрия. По мере сорбции воды повышается концентрация серной кислоты, что в свою очередь может привести к изменению состава растительного образца — разрушению некоторых углеводов до кислотоподобных веществ, гидролизу гликозидов и т. д. Тем не менее диэтиловый эфир имеет определенные достоинства: он не извлекает из растений аминокислоты и наиболее заметную часть красящих веществ растений — антоцианидины.

Таким образом, в случаях, когда требуется полнота извлечения из растительного материала плохорастворимых в воде солей органических кислот, возникает дилемма: или получать очень разбавленные растворы или же мириться с нежелательными изменениями биохимического состава изучаемого растительного образца от действия серной кислоты, которая добавляется с целью выделения из соответствующих солей свободных органических кислот.

О механизме извлечения кислот из образца растительной ткани. Нам представляется возможным избежать основных недостатков перечисленных выше методов для извлечения кислот. Рассмотрим такую возможность. Цель предлагаемого методического приема заключается в том, чтобы выделить свободные кислоты из труднорастворимых солей при помощи твердой и нерастворимой в воде кислоты — катионита в Н-форме. При этом учитываются свойства свободных органических кислот: при самом высоком их содержании в материале достаточно всего нескольких частей воды на каждую часть растительного образца, чтобы перевести кислоты в водный раствор.

Для начала обмена катионами между солью и катионитом достаточно, чтобы какая-то часть соли была растворена и диссоциирована. Рассмотрим, с какой скоростью может происходить переход труднорастворимых в воде солей органических кислот в вытяжку.

Известно, что механизм процесса экстракции вещества из растительного материала заключается в эндосмосе растворителя внутрь клетки, растворения внутриклеточного содержимого, экзосмоса раствора в вытяжку со скоростью, соответствующей значениям коэффициента диффузии вещества в воде (Силин, 1941; Кривенцов, Маркман, 1957). Коэффициент диффузии вещества в данной среде зависит от строения и молекулярного веса вещества, но не связан со степенью его растворимости. На скорость диффузионного переноса вещества оказывает влияние градиент концентрации. Для сахарозы, как для вещества, имеющего молекулярный вес, сопоставимый с молекулярным весом цитрата кальция, значение коэффициента диффузии $D = 1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (Силин, 1941).

Наши исследования показали, что величина коэффициента диффузии для цитрата кальция близка к приведенной выше. Следовательно, при таком значении коэффициента диффузии скорость перехода в водную вытяжку цитрата кальция и других подобных труднорастворимых в воде солей органических кислот будет относительно большой. Методическая задача заключается в том, чтобы создать необходимый градиент концентраций солей на границе раздела фаз в растворе и в растительной ткани.

Максимальная величина градиента концентрации раствора солей на границе раздела фаз растворитель — ткань растения достигается только в первый момент экстракции, когда труднорастворимые соли практически не успели «насытить» раствор. В данном случае нельзя непрерывно подводить к границе раздела фаз чистую воду, так как это исключает возможность получения концентрированной вытяжки органических кислот. Эту задачу можно решить, уменьшая концентрацию солей в вытяжке не разбавлением их, а заменой катионной части солей, определяющих плохую растворимость их в воде.

Последнее легко достигается при контакте солей с катионитом в Н-форме, например, путем создания замкнутой системы циркулирования раствора, последовательно проходящего через образец растительного материала и через слой катионита. Правда, при этом для каждого образца растения нужна принудительная прокачка раствора. Этот способ, безусловно, сложен для аналитических целей.

Тем не менее рассмотрим характерные особенности этого способа и его возможности для получения концентрированных вытяжек органических кислот.

Объем растворителя в замкнутой циркулирующей системе складывается из объемов жидкости, смачивающей анализируемый образец растительной ткани; жидкости, смачивающей катионит, а также жидкости, заполняющей коммуникации между образцом растений, насосом и катионитом. Этот объем лимитирует концентрацию органических кислот в растворе. Если уменьшить объем раствора, то концентрация хорошо растворимых веществ в нем соответственно увеличится. Этого можно достигнуть, как можно больше приблизив катионит к экстрагируемому образцу, т. е. убрав по возможности весь объем жидкости, кроме необходимого для смачивания образца ткани и катионита. С этой целью мы смешивали катионит с измельченным образцом растительной ткани и добавляли в эту смесь воду в количестве, необходимом для получения искомой концентрации органических кислот в вытяжке. При равномерном распределении части катионита и образца растения до минимума сокращается путь, который проходит молекула в растворе от частицы анализируемого образца растения до частицы катионита в Н-форме.

Эти условия позволяют быстро получать вытяжки для хроматографического анализа методами ТСХ или БХ, концентрация органических кислот в которых достаточно высока (1—10 мг/мл). Эти вытяжки пригодны без дополнительного концентрирования для нанесения на пластинки или хроматографическую бумагу.

Отрицательные стороны описанного процесса устраняются при использовании смеси катионита с измельченной растительной тканью и небольшим количеством воды. Более того, известно, что на катионите в Н-форме сорбируются также относительно хорошо растворимые в воде полифенольные соединения, как антоцианы, обладающие свойствами пириллиевых оснований. Сорбируются на катионите и аминокислоты.

Таким образом, применение смеси катионита с анализируемым об-

разцом позволяет получать вытяжку органических кислот, которую можно использовать для качественной и количественной оценки кислот.

При количественном анализе необходимо иметь в виду, что при большой концентрации органических кислот в вытяжке и относительно большом количестве смолы в смеси возможно влияние катионита на концентрацию кислоты. Это обусловлено свойством смол набухать в растворах и при этом в различной степени поглощать воду и в разной степени ионизированные вещества (доннановское равновесие).

Осложняющим фактором для количественного определения органических кислот в присутствии катионита может явиться энергетическая неравноценность воды, поглощаемой смолой в разные периоды времени: некоторая часть воды очень быстро и очень прочно связывается смолой. Рассчитанная плотность этой воды достигает 1,5 г/см³. Количество связанной воды или катионита может быть различным. Так, для КУ-2 эта величина, вычисленная по теплотам смачивания, равна 6,3 моль/г-экв (Мягкой, Мелешко, Рягузов, 1966). Относительно состояния прочно связанной воды можно заметить, что до сих пор для нее отсутствует строго обоснованная количественная теория, хотя термодинамике взаимодействия воды со смолой КУ-2 посвящен ряд работ. Это количество связанной воды не входит в водную фазу и поэтому не участвует в растворении органических кислот. Следовательно, поглощение воды сухой смолой может повысить концентрацию органических кислот в вытяжке на величину, соответствующую количеству воды, прочно сорбированной катионитом.

При дальнейшем поглощении воды в толщу смолы диффундируют молекулы неионизированных веществ и слабые электролиты.

По теории ионного обмена проникновение в смолу из раствора ионизированных растворенных веществ при концентрации их до 1М пренебрежимо мало (Некряч, Тороховатская, Авранчук, Куриленко, 1966). Слабые кислоты способны проникать и в катиониты. Однако распределение таких веществ между раствором и зернами ионита имеет почти пропорциональную зависимость от концентрации веществ в растворе и практически не влияет на степень набухаемости смолы (Грибах, 1963). Следовательно, в таких условиях можно найти поправочный коэффициент для определения влияния свойств смолы на концентрацию органических кислот в вытяжке (на основании данных об исходном влагосодержании смолы и количестве в ней прочно сорбированной воды).

Экспериментальная часть. Для опыта были взяты образцы трудно растворимого в воде цитрата кальция, малата кальция, тартрата кальция и приготовлены образцы катионита КУ-2 в Н-форме при различной влажности. Исходное равновесное влагосодержание в образце КУ-2 — 50,9%. Навески соли помещались в склянки с притертыми пробками. К ним добавлялись навески КУ-2 при различном влагосодержании, а затем точное количество воды. Содержимое перемешивалось. Через час отбиралась аликвотная часть раствора и титровалась щелочью или 0,05 н раствором фенолфталеината натрия. Для расчета учитывалось абсолютное содержание сухих веществ в навеске КУ-2. С этой целью часть образца катионита высушивали при 105° до постоянного веса, а затем выдерживали двое суток над пятиокисью фосфора.

По данным титрования щелочью аликвотной части раствора расчет концентрации органических кислот в нем вели по формуле:

$$M = A(B + C + D), \text{ где}$$

M — количество органических кислот, мг-экв;

А — количество щелочи, пошедшей на титрование 1,00 мл вытяжки, мг-экв;

В — количество воды, добавленной в анализируемую смесь, г;

С — сумма свободной воды (C_1) в навеске катионита и воды, добавленной к анализируемому образцу растения (C_2), г;

Д — содержание воды в анализируемом образце растения, г.

В свою очередь, чтобы найти С, необходимо вычислить C_1 . Для этого нужно знать абсолютное содержание сухих веществ (F) в навеске катионита (E), а также количество в ней прочно сорбированной воды.

Исходя из экспериментальных данных, для КУ-2 в Н-форме нами принят коэффициент, равный 0,92, учитывающий количество прочно сорбированной катионитом воды.

Отсюда, $C_1 = E - (F \cdot 0,92 + F)$, где

E — навеска катионита при фактической влажности, г;

F — абсолютное содержание сухих веществ в навеске катионита, г.

В таблице 1 приведены результаты вычисления по формуле концентрации кислот в растворе, содержащем навески катионита.

Из приведенных данных видно, насколько важно учитывать количество воды, сорбированной смолой. В противном случае при применении высушенного катионита расчетное количество кислот в модельном растворе (по данным титрования 1 мл раствора) будет завышенным по сравнению с фактическим. И наоборот, если для анализа взять увлажненную смолу, содержащую свободную воду, то расчетное количество кислот в растворе может быть занижено на 15—20%. И только расчет по формуле количества воды в системе смола — модельный раствор кислот с учетом результата определения концентрации кислот в растворе позволяет достаточно точно определить исходную навеску соли органических кислот.

Отметим, что для приготовления смолы с номинальным количеством сорбированной воды (в данном случае 92% от сухой навески смолы) ее надо выдержать 3—5 дней в эксикаторе над раствором серной кислоты при активности воды 0,92.

Предлагаемый метод определения содержания органических кислот в образцах растительной ткани, в том числе имеющих пресный сок, мы сопоставили с методикой определения кислот по Солдатенкову — Мазуровой (1962).

Для анализа было взято по три грамма сухих листьев зизифуса (табл. 2). По методике, взятой для сравнения, навеску настаивали в 100 мл воды при температуре 25°. Получено 75 мл фильтрата, который был пропущен через колонку с 10 мл КУ-2 в Н-форме.

Из промывных вод и элюата (280 мл) взято 93 мл для концентрирования. После длительного упаривания остаток был перенесен в небольшую взвешенную колбу. Общее количество концентрированного раствора доведено до 10 г. Отсюда взяты пробы на содержание флавоноидных веществ и получены положительные количественные реакции со щелочью, азосочетаниями с диазотированной серной кислотой и др. (Geissman, 1962).

По 0,3 мл концентрата наносилось на хроматографическую бумагу (БХ) в виде полос, рядом с ними ставились пятна растворов метчиков кислот. Проводилась разгонка в системе растворителей, позволяющей хорошо разделить органические кислоты (Кривенцов, 1975). Хроматограммы тщательно высушивались, и из них вырезались полосы, соответствующие положению на хроматограмме метчиков лимонной и яб-

Таблица 1

Влияние количества воды в смоле КУ-2 на изменение концентрации органической кислоты в водной фазе

содерж. сухих веществ, %	КУ-2	Кальциевая соль органической кислоты		Вода, г		Количество щелочи, пошедшей на титрование 1 мл раствора, мг-экв	Расчет количества кислоты в водной фазе				
		название	навеска	добавлено к смоле	количество в водной фазе (по формуле)		по количеству воды, добавленной к смоле		по количеству воды, вычисленной по формуле		
							г	мг-экв	мг-экв	% от фактической взятой	мг-экв
97,5	0,429	Цитрат	0,107	1,22	3,97	3,60	0,344	1,37	112	1,24	101
99,5	0,418	Малаг	0,186	2,16	3,93	3,54	0,617	2,42	112	2,18	101
95,0	0,439	Тартрат	0,159	1,22	3,91	3,58	0,342	1,34	110	1,22	100
49,1	1,35	Цитрат	0,215	2,50	3,92	3,98	0,625	2,48	99	2,48	99
49,1	2,58	Тартрат	0,649	4,98	7,85	7,90	0,625	4,81	97	4,90	99
35,0	1,19	Цитрат	0,107	1,22	3,92	4,31	0,288	1,13	93	1,24	102
35,0	1,19	Тартрат	0,133	1,02	3,91	4,31	0,243	0,905	88,5	1,04	101
32,1	1,30	Цитрат	0,161	1,84	3,98	4,49	0,400	1,59	86,5	1,79	97,5
27,9	1,40	Тартрат	0,108	1,26	3,91	4,50	0,279	1,08	86	1,27	100
	1,49	Цитрат	0,145	1,65	3,95	4,64	0,352	1,38	84,5	1,64	100
27,9	1,49	Малаг	0,148	1,14	3,96	4,67	0,236	0,92	80,5	1,10	96,5

Таблица 2

Сравнительные показатели извлечения органических кислот из листьев зизифуса*

Сравниваемые показатели	Контроль	Предлагаемый способ
Отношение — растительный материал : вода (вес/вес)	30	10
Количество КУ-2 в Н-форме, г	5	1
Количество элюата, прошедшее через колонку с КУ-2 (вместе с промывными водами), мл	280	—
Общая титруемая кислотность, мг-экв	9,6	7,4
Выпаривание в мягких условиях части элюата. (перед нанесением ее на бумажную хроматограмму), час	3—4	—

Средние результаты количественного определения кислот после разделения их методом бумажной хроматографии

Лимонная кислота, мг-экв	43,7	44,0
Яблочная кислота, мг-экв	131,3	128,4

* Экстракт, полученный по известному способу определения органических кислот (Солдатенков, Мазурова, 1962), содержит больше фенольных соединений, чем экстракт, полученный по предлагаемому способу. Полуколичественный анализ получен путем сравнения интенсивности окрашивания равных аликвотных вытяжек, обработанных диатрированной сульфаниловой кислотой и щелочью.

лочной кислот как основных кислот листьев зизифуса. Полосы элюировались 10%-ным этанолом путем пропускания растворителя вдоль бумаги сверху вниз (Кривенцов, 1975). Элюаты (4—6 мл) собирались в тарированные бюксы. После взвешивания проводилось титрование каждого элюата 0,01—0,05 н фенолфталеином натрия. Одновременно из хроматограммы вырезалась контрольная полоса бумаги, примерно такой же ширины, как и основные полосы. На контрольной полосе кислоты отсутствуют. Элюат с этой полосы взвешивался, а затем титровался таким же образом, как и элюат, полученный промыванием основных полос БХ. Результаты титрования элюата из контрольной полосы учитывались в качестве «холостого» опыта.

В опыте, проведенном по методике, предлагаемой нами, бралось по 1,0 г такого же образца листьев, к ним было добавлено по 1,00 г КУ-2 в Н-форме при влагосодержании его 49,1%, а затем добавлено по 10,00 мл воды. Содержимое пробирок после встряхивания оставлялось на 2—4 часа. Затем из надосадочной жидкости отбиралось по 0,3 мл для хроматографического анализа. На этом заканчивался процесс получения концентрированной вытяжки органических кислот.

Из сопоставления результатов определения органических кислот двумя рассматриваемыми методами видно (табл. 2), что предлагаемый нами способ экономичнее общепринятого, в нем отсутствует длительное элюирование колонок, а затем выпаривание элюата.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИЕМОВ В МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В РАСТЕНИЯХ С ПРЕСНЫМ СОКОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОНИТА

1. Образец растения измельчается. Усредненная часть его отбирается в бюксы для определения влагосодержания. Анализ желательно проводить в мягких условиях высушивания — при 65—70° и остаточном давлении 0,05—0,1 атм (Кривенцов, 1976).

2. Для определения органических кислот отбираются образцы растительной ткани весом 0,500—3,00 г и помещаются в тарированные склянки с притертой пробкой емкостью 50 мл. К образцу добавляется вода примерно в десятикратном объеме от содержания сухих веществ в навеске образца растения, а затем катионит КУ-2 в Н-форме с известным содержанием сухих веществ в количестве примерно равном навеске анализируемого образца.

После добавления каждого компонента склянки закрывают пробкой и взвешивают.

3. Перемешивание содержимого склянок нами проводилось на магнитной мешалке в течение 2 часов. Опыты удобно ставить к концу дня, чтобы содержимое склянок оставлять на ночь. Перед отбором вытяжки желательно сделать контрольное взвешивание склянки. Пробу вытяжки отбирают пипеткой, имеющей приспособление для фильтрования.

4. Аликвотную часть вытяжки (0,1—1,0 мл) для определения общего содержания органических кислот помещают в чашку для титрования. Титрование проводят 0,1—0,005 н раствором щелочи или фенолфталеината натрия. Для перемешивания содержимого чашки при титровании удобно пользоваться магнитной мешалкой. Следует отметить следующее удобное приспособление: на оттянутый кончик бюретки мы надевали трубочку из полиэтилена. Конец трубочки оттянут в капилляр, загнут в сторону и погружен в титруемую жидкость. Указанное приспособление оказалось весьма полезным для более точного титрования (в этом случае щелочной раствор поступает не отдельными каплями, а непрерывной струйкой).

5. Для хроматографического разделения органических кислот аликвота вытяжки (0,10—0,30 мл) наносится в виде 10—15-сантиметровых полос на стартовую линию листа бумаги, а рядом отдельно ставится пятно вытяжки (контроль), а также пятна с метчиками органических кислот. Для разделения используются методы подготовки системы растворителей для образования в них эфиров муравьиной кислоты, что способствует хорошему разделению органических кислот (Кривенцов, 1975).

6. Хроматограммы высушиваются, контрольная полоса бумаги с контрольным пятном отрезается и проявляется соответствующим проявителем. Соответственно полученным пятнам кислот отмечаются поперечные полосы непроявленных кислот. Эти полосы вырезаются и автоматически элюируются 10%-ным этанолом при помощи, на наш взгляд, удобного для этой цели приспособления (Кривенцов, 1975). Элюат из каждой полосы титруется 0,01—0,05 н раствором фенолфталеината натрия.

7. Для расчета концентрации каждой кислоты в вытяжке берутся данные титрования 3—4 хроматограмм. Для определения количества вытяжек учитывается влагосодержание образца растительной ткани, содержание сухих веществ в смоле (для определения количества связанной и свободной воды) в соответствии с расчетной формулой.

ЛИТЕРАТУРА

- Вольф И., 1960. Нелетучие моно-, ди- и трикарбоновые кислоты. В кн.: Биологические методы анализа растений. ИЛ, М.
Гриссбах Р., 1963. Теория и практика ионного обмена. ИЛ, М.
Землянухи А. А., 1965. Влияние высших органических кислот трикарбонового цикла на рост и обмен веществ. В сб.: Общие закономерности роста и развития растений. Вильнюс.
Ильинская Н. Л., Тищенко А. Н., 1964. Влияние условий минерального

питания на накопление органических кислот у растений с пресным клеточным соком. Вестник ЛГУ, Л.

Кривенцов В. И., Маркман А. Л., 1957. К вопросу о кинетике экстракции масла из хлопковых семян. Изв. АН СССР, № 3.

Кривенцов В. И., 1975. Два способа приготовления систем растворителей для хроматографического разделения органических кислот. «Прикладная биохимия и микробиология», № 5.

Кривенцов В. И., 1975. Устройство для элюирования бумажных хроматограмм. «Лабораторное дело», Д-628.

Кривенцов В. И., 1976. К методике определения сухих веществ при высушивании образцов плодов. Труды Никитского ботан. сада, т. 69.

Мягкой О. Н., Мелешко В. П., Рягузов А. И., 1966. Тепловые эффекты при набухании ионитовых смол. В сб.: Иониты и ионный обмен. М.

Некряч Е. Ф., Гороховатская Н. В., Аваранчук Л. П., Курленко О. Д. Сорбция водных паров и теплового смачивания сульфостирольного катионита КУ-2. В сб.: Иониты и ионный обмен. «Наука», М.

Серова З. Я., Утирсо Л. В., 1975. Качественные изменения анаэробного окисления в проростках ржи. В сб.: Физиолого-биохимические аспекты роста и развития растений. «Наука и техника», Минск.

Серова З. Я., Гесь Д. Н., 1975. Активность некоторых ферментов цикла Кребса ржи в связи с поражением их бурой листовой ржавчиной. В сб.: Физиолого-биохимические аспекты роста и развития растений. «Наука и техника», Минск.

Силин П. Н., 1941. Теория процессов диффузии. Пищепромиздат, М.

Солдатенков С. В., 1971. Биохимия органических кислот растений. Изд-во Ленингр. ун-та, Л.

Солдатенков С. В., Мазурова Т. А., 1962. Анализ органических кислот методом ионообменных смол и хроматографирования на бумаге. В сб.: Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот растений. АН СССР, М.—Л.

Справочник по растворимости, т. 1, кн. I. 1963. Госхимиздат, М.

Справочник химика, т. 2. 1963. Госхимиздат, М.—Л.

Фатеева М. В., 1965. Очистка растворов органических кислот и сахаров перед хроматографией на бумаге с помощью отечественных ионообменных смол. «Журн. прикладной химии», 38, вып. 11.

Шмук А. А., Медников А. И., Малов М. К., 1948. Производство никотина и лимонной кислоты у махорочного сырья. Пищепромиздат, М.

Julin Su L. and Miller G., 1961. Chlorosis in Higher Plants as related to Organic Acid Content. "Plant Physiology", 1961, N 4.

Gessman T., 1962. The Chemistry of Flavonoid Compounds. Pergamon Press. New-York—London.

Linke F., Seidel A., 1958. Solubilities in organic compounds. Toronto—London—New-York.

TLC methods, since they are almost free of contamination with polyphenolic compounds and amino acids. The analysis term is shortened and its equipment lay-out is simplified, as compared with other methods of determination of acids in plants using ion-exchange resin. A calculation formula for quantitative analysis is given in which water content of various forms in the resin is taken into consideration.

ORGANIC ACID DETERMINATION IN PLANTS WITH FRESH SAP

V. I. KRIVENTSOV

SUMMARY

A method for determining organic water-soluble, non-volatile acids distributed universally in higher plants was developed. Defects of accepted methods of determination of organic acids in samples of plants with fresh sap are considered, as well as of methods of isolating acids from hardly-soluble salts (calcium citrate, Ca-malate, Ca-oxalate et al.). It was shown that polyphenolic and other compounds possessing acidic properties affect the determination precision of organic acid content. It is proposed to combine the extraction process of organic acid salts and the ion exchange process of them on cationite Q-2 in H-form. The proposed method of raw plant material analysis for organic acid content has, compared to other methods, the following advantages; the extracts obtained have higher concentration of total organic acids, without any additional treatment (to 1—10 mg/ml), being suitable for direct estimate both by means of acid sum titration and for acid separation by PC or

УДК 634.25.664.292

Обмен пектиновых веществ в процессе созревания плодов персика. Давидюк Л. П., Нилов Г. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 5—26.

Изучено изменение содержания пектиновых веществ и их ферментов при созревании плодов у 25 сортов среднеспелых персиков, различающихся по эколого-географическому происхождению, типу строения цветка, окраске и консистенции плодовой мякоти. Содержание пектиновых веществ варьирует от 1,5 до 7,8% от сухого веса мякоти плодов. Синтез их протекает до наступления у плодов физиологической зрелости. Основным фактором, определяющим консистенцию плодовой мякоти, является соотношение фракций пектина: преобладание протопектина обуславливает плотную мякоть, растворимой фракции — рыхлую. Водорастворимый пектин персика низкомолекулярен, с высокой степенью этерификации. Выявлено действие полигалактуроназы и пектинэстеразы. Максимальная активность полигалактуроназы присуща физиологически зрелым плодам, а пектинэстеразы — перезревшим. Вероятно, гидролиз протопектина осуществляется комплексным действием названных энзимов, а не гипотетической протопектиназой.

Таблиц 10, иллюстраций 6, библиография 39 названий.

УДК 634.11 : 632.95.024.4

Влияние малообъемных опрыскиваний на содержание фосфорных соединений в листьях яблони. Благойрадова Л. Н., Нилов Г. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 27—52.

Изучалось влияние метатиона и фталофоса на фосфорный обмен в листьях яблони Ренет Симиренко. Установлено, что фосфорный обмен в листьях при обработке испытуемыми ядохимикатами претерпевает заметные изменения. Метатион и фталофос увеличивают содержание общего фосфора в листьях яблони. Повышенные концентрации пестицидов при сниженной норме расхода рабочей жидкости увеличивают содержание общего кислоторастворимого фосфора, органического фосфора, растворимого в кислотах; кроме того, они вызывают наибольшие изменения в содержании фосфора 7-минутного гидролиза, лабильного фосфора. Применение метатиона и фталофоса независимо от концентрации препаратов и нормы расхода рабочей жидкости приводит к изменениям в содержании нуклеиновых кислот в листьях яблони как за счет фосфора РНК, так и ДНК. Испытуемые ядохимикаты, по-видимому, вызывают нарушение в ядерном аппарате клетки. Ингибирование синтеза нуклеиновых кислот и накопление минеральной формы фосфора в листьях яблони при обработке метатионом и фталофосом может привести к ослаблению роста, преждевременному старению и снижению продуктивности растений.

Таблиц 8, иллюстраций 5, библиография 19 названий.

УДК (664.856/857+658.562) : 577.15

Влияние ферментного осветления на качество плодовых соков. Баранова С. В., Давидюк Л. П., Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 53—59.

С помощью желатина и отечественных ферментных препаратов аваморина П10Х и циторозимина получены осветленные соки из плодов алычи, абрикоса, сливы, персика и болгарского перца. Изучено влияние ферментного осветления

на качество этих соков. Установлено, что в процессе осветления значительно увеличиваются набор и количество свободных аминокислот, несколько снижается содержание сахаров. Определено различное соотношение моносахаров и сахарозы в осветленных соках по сравнению с исходным сырьем. Показано, что эффективность осветляющего действия ферментных препаратов зависит не только от количества пектиновых веществ в плодах, но и от их химического состава.

Таблиц 7, библиография 12 названий.

УДК 577.1 : 634.551

Химический состав орехов миндаля в условиях степного Крыма. Молчанов Е. Ф., Пыжов В. Х. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 61—69.

Изучен химический состав семян миндаля: содержание минеральных элементов, белка и жирного масла. Установлено, что в семенах миндаля из зольных элементов больше всего содержится калия и фосфора (50—60% веса золы). Количество жирного масла и белка достигает 80—90% веса семени. Обнаружена отрицательная связь (при $P > 0,9$) между количеством жирного масла и белка. Прослеживается некоторая связь между содержанием в плодах жирного масла, белка и зольных элементов. Однако достоверность этой связи недостаточно высокая или не повторяется по годам. Количество золы, кальция, магния, фосфора, калия, железа, марганца в семенах миндаля зависит от погодных условий года.

Таблиц 6, библиография 13 названий.

УДК 577.1 : 634.551

Накопление запасных веществ в семенах миндаля в процессе созревания. Нилов Г. И., Рихтер А. А., Пыжов В. Х. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 71—78.

Изучалась динамика накопления жирового и белкового комплексов у сортов миндаля различного срока цветения. Установлено, что усиленный биосинтез жирного масла, белка и составляющих их компонентов наблюдается через 80 дней после окончания цветения. По мере созревания семян миндаля происходят глубокие изменения в содержании жирных кислот, форм азота, фракционном составе. Аминокислотный состав изменяется незначительно. При влажности около 32% наступает полная зрелость семян миндаля.

Иллюстраций 4, библиография 13 названий.

УДК 547.913 : 581.135.51

Эфирные масла можжевельников древнего Средиземья. Состав, свойства и перспективы использования. Акимов Ю. А., Нилов Г. И., Литвиненко Р. М., Кузнецов С. И., Чиркина Н. Н., Крылова А. П. Труды Государственного Никитского ботанического сада, том 69, стр. 79—93.

Изучены содержание, состав и антимикробные свойства эфирного масла 12 видов можжевельников, относящихся к флористической Области Древнего Средиземья. Большинство изученных видов имеет высокое содержание эфирного масла (до 3% на абсолютно сухой вес растительного материала) и являются перспективными эфирноносителями. Можжевельники способны накапливать значительное количество таких компонентов, как α -пинен, сабинен, мирцен, лимонен, туйон, сабиниллацетат, цидрол и другие сесквитерпеновые соединения (от 0,2 до 1,5% на абсолютно сухой вес растительного материала). Состав эфирного масла специфичен у каждого вида и вместе с тем проявляет тенденцию к внутривидовой и географической изменчивости. Показано наличие антимикробной активности эфирных масел по отношению к грамположительной, грамотрицательной, грибковой и дрожжевой микрофлоре. Максимальная активность проявляется у каждого вида, как правило, лишь в отношении одной группы микроорганизмов. Обсуждаются возможности использования можже-

вельников в качестве эфирносов, эффективных продуцентов отдельных терпенов, в озеленительных насаждениях с целью очистки воздуха от болезнетворной микрофлоры, а также применение показателей содержания и состава эфирного масла при идентификации видов, испытаниях и отборе форм.

Таблиц 6, библиография 13 названий.

УДК 58.032.1 : 634.1/7

К методике определения сухих веществ в образцах сочной растительной ткани. Кривенцов В. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 95—97.

Рассмотрена закономерность потерь сухих веществ за счет их окислительной деструкции в процессе высушивания сочных плодов. Величина потерь сухих веществ (ошибка опыта) зависит от биохимического состава плодов и условий высушивания (снижается с увеличением навески образцов). При высушивании 10-граммовых образцов в сушильном шкафу при 100—105° средние значения потерь для плодов фейхоа, яблок и низифуса могут достигать соответственно 10; 8 и 6% от содержания сухих веществ. Высушивание плодов при 65—70° и остаточном давлении 0,1—0,2 атм позволяет более чем в 2 раза уменьшить потери сухих веществ, в несколько раз повысить точность анализа, результаты которого становятся практически мало зависящими от продолжительности высушивания. Предлагается простое приспособление для высушивания плодов в мягких условиях.

Таблиц 1, библиография 2 названия.

УДК 577.161.3.088 : 634.5

Модификация метода определения изомеров токоферолов при анализе семян орехоплодных культур. Рихтер А. А., Кривенцов В. И., Ниллов Г. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 99—105.

Для уменьшения потерь токоферолов за счет окисления исчерпывающая экстракция в аппарате Сокслета петролейным или диэтиловым эфиром заменена одночасовым настаиванием с частым перемешиванием. Предварительная очистка неомыляемых веществ на колонках с адсорбентами заменена осаждением примесей из раствора неомыляемых веществ в н-гексане при —10, —15°. Для хроматографического разделения изомеров токоферолов наиболее пригодной оказалась импрегнированная углекислым цинком хроматографическая бумага типа ФН-12 и ФН-16 (ГДР). Показана возможность хроматографического разделения токоферолов в четырех системах неполярных растворителей.

Таблиц 3, иллюстраций 2, библиография 16 названий.

УДК 581.11.08.547.29

Органические кислоты в растениях и метод их определения с применением катионита. Кривенцов В. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1976, том 69, стр. 107—117.

Разработан метод определения органических водорастворимых нелетучих кислот, имеющих универсальное распространение в высших растениях. Рассмотрены недостатки общепринятых методов определения органических кислот в образцах растений, имеющих пресный сок, и методов выделения кислот из состава труднорастворимых солей (цитрата, малата, оксалата кальция и других). Показано, что на точность определения содержания органических кислот оказывают влияние полифенольные и другие соединения, обладающие кислотными свойствами. Предложено совместить процесс экстракции солей органических кислот и процесс ионного обмена их на катионите КУ-2 в Н-форме. Предлагаемый метод анализа растительного сырья на содержание органических кислот по сравнению с другими методами имеет следующие преимущества: получаемые вытяжки сразу без дополнительной обработки имеют высокую концентрацию суммы органических кислот (до 1—10 мг/мл) и пригодны для непосредственной

оценки как путем титрования суммы кислот, так и для разделения кислот методами ВХ или ТСХ, поскольку они почти свободны от загрязнений полифенольными соединениями и аминокислотами. Сокращено время анализа, упрощено его аппаратное оформление по сравнению с другими методами определения кислот в растениях с использованием ионообменной смолы. Для количественного анализа дана формула расчета, в которой учитывается содержание в смоле разных форм воды.

Таблиц 2, библиография 22 названия.

СОДЕРЖАНИЕ

ДАВИДЮК Л. П., НИЛОВ Г. И. Обмен пектиновых веществ в процессе созревания плодов персика	5
БЛАГОНПРАВОВА Л. Н., НИЛОВ Г. И. Влияние малообъемных опрыскиваний на содержание фосфорных соединений в листьях яблони	27
БАРАНОВА С. В., ДАВИДЮК Л. П. Влияние ферментного осветления на качество плодовых соков	53
МОЛЧАНОВ Е. Ф., ПЫЖОВ В. Х. Химический состав орехов миндаля в условиях степного Крыма	61
НИЛОВ Г. И., РИХТЕР А. А., ПЫЖОВ В. Х. Накопление запасных веществ в семенах миндаля в процессе созревания	71
АКИМОВ Ю. А., НИЛОВ Г. И., ЛИТВИНЕНКО Р. М., КУЗНЕЦОВ С. И., ЧИРКИНА Н. Н., КРЫЛОВА А. П. Эфирные масла можжевельников древнего Средиземья. Состав, свойства и перспективы использования	79
КРИВЕНЦОВ В. И. К методике определения сухих веществ в образцах сочной растительной ткани	95
РИХТЕР А. А., КРИВЕНЦОВ В. И., НИЛОВ Г. И. Модификация метода определения изомеров токоферолов при анализе семян орехоплодных культур	99
КРИВЕНЦОВ В. И. Органические кислоты в растениях и метод их определения с применением катионита	107
РЕФЕРАТЫ	120

CONTENTS

DAVIDYUK L. P., NILOV G. I. Pectin substance exchange in the course of peach fruit ripening	5
BLAGONRAVOVA L. N., NILOV G. I. Influence of low volume sprayings on phosphorous compounds in apple leaves	27
BARANOVA S. V., DAVIDYUK L. P. Effects of enzymatic clarification on juice quality	53
MOLCHANOV E. F., PYZHOV V. K. Almond seed chemical composition under conditions of the Steppe Crimea	61
NILOV G. I., RIKHTER A. A., PYZHOV V. K. Reserve substance accumulation in almond seed during maturation	71
AKIMOV Y. A., NILOV G. I., LITVINENKO R. M., KUZNETSOV S. I., SHIRKINA N. N., KRYLOVA A. P. Essential oils of junipers from Ancient Mediterranean Region. Composition, properties and prospectives of use	79
KRIVENTSOV V. I. To the procedure of dry substance determination in samples of fresh plant tissue	95
RIKHTER A. A., KRIVENTSOV V. I., NILOV G. I. Modification of method of determinating tocopherol isomers at analysis of nut crop seeds	99
KRIVENTSOV V. I. Organic acid determination in plants with fresh sap	107
ABSTRACTS	120

ПЕЧАТАЕТСЯ ПО ПОСТАНОВЛЕНИЮ РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКОГО
СОВЕТА ГОСУДАРСТВЕННОГО НИКИТСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

БИОХИМИЯ ЮЖНЫХ ПЛОДОВЫХ И ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ

Труды, том LXIX

Ответственный за выпуск
кандидат биологических наук Г. И. НИЛОВ.

Редактор С. Н. Солодовникова
Технический редактор Л. Н. Прокопенко
Корректор Е. К. Мелешко

Сдано в производство 26.VII 1976 г. Подписано к печати 14.XII 1976 г.
БЯ 02928. Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Объем: 7,75
физ. п. л., 7,9 усл. п. л., 8,1 уч. изд. л.
Тираж 600 экз. Заказ № 85. Цена 64 коп.

Типография издательства «Таврида» Крымского ОК Компартии Украины.
Симферополь, проспект им. Кирова, 32/1.