

83
ISSN 0201—7997

ВСЕСОЮЗНАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
им. В. И. ЛЕНИНА

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НИКИТСКИЙ БОТАНИЧЕСКИЙ САД

ТРУДЫ, ТОМ LXXXIII

Издаются с 1890 г. Выходят 3 раза в год

**БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ
ВЕЩЕСТВА ПЛОДОВЫХ,
ПРЯНОАРОМАТИЧЕСКИХ
И ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ**

ВСЕСОЮЗНАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
им. В. И. ЛЕНИНА

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НИКИТСКИЙ БОТАНИЧЕСКИЙ САД

ТРУДЫ, ТОМ LXXXIII

Издаются с 1890 г. Выходят 3 раза в год

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПЛОДОВЫХ, ПРЯНОАРОМАТИЧЕСКИХ И ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ

Под редакцией кандидата
биологических наук Ю. А. Акимова

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ:

Ю. А. АКИМОВ, В. Н. ГОЛУБЕВ, А. Г. ГРИГОРЬЕВ, Т. К. ЕРЕМИНА (секретарь), В. Ф. ИВАНОВ, В. Ф. КОЛЫЦОВ, И. З. ЛИВШИЦ, А. И. ЛИЩУК, В. И. МАШАНОВ, Е. Ф. МОЛЧАНОВ (председатель), А. А. РИХТЕР, Н. И. РУБЦОВ, И. Н. РЯБОВ, Н. К. СЕКУРОВ, В. К. СМЫКОВ (зам. председателя), Л. Е. СОБОЛЕВА, А. В. ХОХРИН, А. М. ШОЛОХОВ, Е. А. ЯБЛОНСКИЙ, А. А. ЯДРОВ, Г. Д. ЯРОСЛАВЦЕВ.

Биологически активные вещества плодовых, пряноароматических и декоративных растений. Ялта, Никитский ботанический сад, 1981 г.

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

THE STATE NIKITA BOTANICAL GARDENS

PROCEEDINGS, VOL. LXXXIII

Published since 1890, three issues a year

BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES OF FRUIT,
SPICY-AROMATIC AND ORNAMENTAL PLANTS

EDITED BY MASTER OF BIOLOGY Y. A. AKIMOV

EDITORIAL-PUBLISHING BOARD:

Y. A. AKIMOV, V. N. GOLUBEV, A. G. GRIGORYEV, V. F. IVANOV,
V. F. KOLTSOV, A. I. LISHCHUK, I. Z. LIVSHITS, V. I. MASHANOV,
E. F. MOLCHANOV (Chairman), A. A. RIKHTER, N. I. RUBTSOV, I. N. RYABOV,
N. K. SEKUROV, V. K. SMYKOV (Deputy Chairman), L. E. SOBOLEVA,
A. V. KHOKHRIN, A. M. SHOLOKHOV, E. A. YABLONSKY, A. A. YADROV,
G. D. YAROSLAVTSEV, T. K. YERYOMINA (Secretary).

Biologically active substances of fruit, spicy and ornamental plants. Yalta, Nikita Botanical Gardens, 1981.



ВВЕДЕНИЕ

Всестороннее изучение биологически активных веществ растений — важный аспект проблемы мобилизации и использования мировых растительных ресурсов в народном хозяйстве. Биологически активные вещества высших растений имеют большое значение для обеспечения сохранности, улучшения качества и повышения ценности продуктов питания. Ряд отраслей промышленности испытывает потребность в безвредных и эффективных препаратах растительного происхождения с различными свойствами, в особенности с таким ценным свойством, как антимикробная активность. Весьма актуальна также задача поиска и оценки растений, которые могут служить источниками как новых, так и уже известных биологически активных веществ.

В сборнике нашли отражение различные стороны этой большой и важной в теоретическом и практическом отношении проблемы. В книге затрагиваются вопросы поиска новых антимикробных препаратов, закономерностей наследования биологически активных веществ в процессе селекции, связи химического состава растений с их таксономической приуроченностью, а также оценка содержания и состава различных групп соединений в растениях, зависимость качества урожая плодовых культур от содержания и состава биологически активных веществ.

В сборнике отражаются результаты многолетних исследований нового антимикробного препарата растительного происхождения с широким спектром действия, который имеет большие перспективы

для использования в промышленности. Дается также оценка возможностей повышения эффективности применения в качестве антимикробных препаратов широко распространенной группы терпеновых соединений.

Часть статей посвящена оценке содержания и состава эфирных масел растений и результатам изучения биологической ценности пряноароматических растений.

Заметное место отведено характеристике биологически активных веществ плодовых культур. В статьях этого раздела рассматриваются такие группы соединений, как белки, аминокислоты, жирные кислоты, каротиноиды и антоцианы.

ПЛЮМБАГИН — АНТИМИКРОБНОЕ ВЕЩЕСТВО РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Л. Р. ЩЕРБАНОВСКИЙ,
кандидат биологических наук

Исследование антимикробной активности высших растений по отношению к дрожжам и молочнокислым бактериям привело к обнаружению целого ряда ранее неизвестных продуцентов антибиотических веществ. К растениям, обладающим высокой антимикробной активностью, относятся *Ceratostigma plumbaginoides* Bunge (цератостигма свинчатковидная), *Ceratostigma willmottianum* Stapf (цератостигма вильмоттианская) и *Plumbagella micrantha* (Led.) Spach (зубница мелкоцветковая). Все три вида принадлежат к семейству свинчатковых.

В настоящей статье изложены способы выделения антимикробного вещества из тканей этих растений, результаты исследования физико-химических и антимикробных свойств выделенного вещества, а также указаны возможности его практического использования в народном хозяйстве.

Растения-продуценты

Цератостигма свинчатковидная представляет собой многолетнее травянистое растение, интродуцированное в Европу из Китая [18]. В качестве бордюрного растения культивируется в Крыму, на Кавказе и в странах средиземноморского бассейна. Имеет ветвистые стебли высотой до 35 см, покрытые цельными овальными листьями. Надземная часть возобновляется ежегодно из корневищ. Цветет голубыми цветками, начиная с июля, в течение 60—65 дней [19].

Цератостигма вильмоттианская — кустарник высотой до 50—60 см. Цветет голубыми цветками в июле-августе, используется в качестве декоративного растения.

Зубница мелкоцветковая — однолетнее травянистое растение. Стебли высотой 20—50 см, листья яйцевидно-ланцетовидные, гладкие, длиной 3—14 см и шириной 1—3 см. Произрастает на забро-

шенных полянах и залежах, около дорог, а также на горных склонах в Западной и Восточной Сибири, в Средней Азии, а за пределами СССР — в Монголии и Китае [6].

Выделение антимикробного вещества из тканей цератостигмы и зубницы

Тонкоизмельченные свежие корневища, стебли и листья цератостигмы подвергали перегонке с водяным паром и получили дистиллят, окрашенный в желтый цвет. Из дистиллята антимикробное вещество извлекали диэтиловым эфиром. После отгонки растворителя сухой остаток представлял собой кристаллический продукт коричневато-оранжевого цвета, легко поддающийся перекристаллизации из петролейного эфира и водного этанола.

После исчерпывающей перегонки с водяным паром растительный материал потерял антимикробную активность, которая полностью перешла в дистиллят. Полученное из дистиллята кристаллическое вещество легко растворяется в водных растворах щелочей, приобретающих при этом малиново-красный цвет. Интенсивность последнего зависит от концентрации вещества. Из щелочных растворов при их подкислении или пропускании через них тока CO_2 вещество выделяется в виде желто-оранжевого осадка. Вытеснение вещества из щелочных растворов током CO_2 указывает на его фенольный характер. Несмотря на хорошую растворимость активного вещества в водных растворах щелочей его извлечение непосредственно из растительного материала разбавленными щелочами нецелесообразно, так как масса извлекаемых при этом других компонентов растительных тканей намного превосходит искомое антимикробное вещество.

Полученные первые сведения о химических свойствах активного вещества позволили для его извлечения применить метод, основанный на растворимости последнего в щелочной среде и на выпадении в виде осадка при подкислении щелочных растворов.

Тонкоизмельченные свежие корневища, стебли и листья растений цератостигмы настаивали в течение 5—6 часов в десятикратном объеме петролейного эфира, отжимали растворитель через слой марли и повторяли настаивание в свежей порции растворителя. При первом настаивании извлекается около 82% активного вещества. Повторное настаивание позволяет практически полностью извлекать искомое вещество.

Экстракты, полученные с помощью петролейного эфира, содержали сравнительно небольшие количества балластных веществ (липиды, хлорофилл). Из объединенных экстрактов антимикробное вещество извлекали 0,1 н раствором едкого натра (до получения бесцветных щелочных извлечений). Объединенные щелочные извлечения подкисляли 10%-ной серной кислотой до pH 3—4. Переход от щелочной реакции среды к кислой сопровождается изменением цвета из малиново-красного в желтый. При высокой

концентрации из подкисленных растворов активное вещество выпадает в виде желтого хлопьевидного осадка. Последний легко извлекается из маточного раствора небольшими порциями диэтилового эфира.

Раствор вещества в диэтиловом эфире просушивали безводным сульфатом натрия. После удаления эфира получили сухой остаток в виде неочищенной кристаллической массы оранжевого цвета. Кристаллы имеют форму игл (рис. 1). Выход составил 0,15—0,20% от массы свежих листьев и около 1% от массы свежих корневищ це-

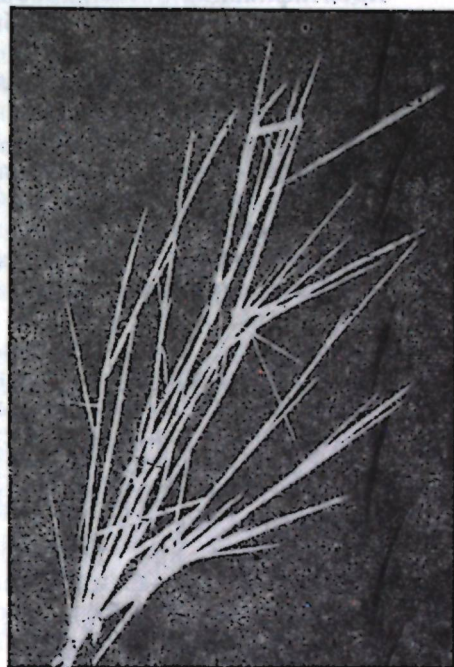


Рис. 1. Микроснимок кристаллов плюмбагина.

ратостигмы свинчатковидной. Выход из листьев и корневищ цератостигмы вильмоттанской составил соответственно 0,03% и 1%.

Из растений зубницы антимикробное вещество извлекали по той же методике, что и из цератостигмы. Однако двукратное настаивание измельченных корней, стеблей и листьев зубницы в петролейном эфире не обеспечивает исчерпывающего извлечения антимикробного вещества из-за его более высокого содержания. Для полного извлечения понадобилось четырехкратное настаивание в свежих порциях растворителя. Для ускорения процесса извлечения мы перемешивали измельченную свежую биомассу растений с сухой гигроскопической солью, обладающей нейтральной или слабодислой реакцией и способностью связывать воду, содержащуюся в свежих тканях растения. Для этой цели брали поваренную соль, хлористый кальций или сернокислый натрий. Биомассу с добавкой соли (25—30% от массы измельченных растений) перемешивали

и оставляли на воздухе в течение 30—40 минут. Затем настанвали в петролейном эфире в течение 40—45 минут. Первичный экстракт сливали, а растительный материал также в течение 40—45 минут экстрагировали свежей порцией петролейного эфира. Объединенные экстракты обрабатывали по той же схеме, что и экстракты из цератостигмы, а полученное вещество перекристаллизовывали из 50—60 % -ного этанола.

Идентификация антимикробных веществ из цератостигмы и зубницы

Кристаллические вещества, полученные из цератостигмы и зубницы, имеют температуру плавления 75—76° (из 50 % -ного этанола) и одинаковый состав ($C_{11}H_8O_3$).

Хроматографическое исследование чистых кристаллических веществ проводили на бумаге «Филтрак» (ГДР), пропитанной 5 % -ным раствором силиконового масла в циклогексане, в системе растворителей этанол — вода — уксусная кислота (75 : 22, 5 : 2,5). Каждое из исследуемых веществ образовало на хроматограммах по одному пятну. Пятна совпали по значению R_f и по окраске в нейтральной среде, и после проявления 1 % -ным раствором КОН в метаноле как между собой, так и с достоверным метчиком плюмбагином, препаративно полученным из корневищ свинчатки европейской. Смешение веществ с достоверным образцом плюмбагина не вызвало депрессии температуры плавления. ИК-спектры полученных веществ по всем полосам поглощения совпали с достоверным образцом плюмбагина.

Таким образом, кристаллические вещества $C_{11}H_8O_3$, выделенные из корневищ и надземной части цератостигмы свинчатковидной, цератостигмы вильмоттианской, а также из корней и надземной части зубницы мелкоцветковой, являются плюмбагином (2-метил-5-окси-1,4-нафтохинон). Разработанные способы получения плюмбагина из растений цератостигмы и зубницы защищены авторскими свидетельствами СССР [10, 8].

Распространение плюмбагина в природе

Впервые плюмбагин выделен Дюлонгом из корневищ свинчатки европейской (сем. свинчатковых) в 1828 г. Затем обнаружен также в свинчатке цейлонской и в с. розовой [16, 17].

Структурная формула плюмбагина была окончательно установлена лишь в 1936 г. путем синтеза, позволившего определить в молекуле положение всех заместителей [4, 5].

Продуцентами плюмбагина являются и некоторые виды семейства росянок: росянка английская, р. длиннолистная, р. щитовидная и р. круглолистная [13, 20].

Плюмбагин обнаружен также в коре и листьях некоторых видов

хурмы, произрастающих в Африке (в районе Берега Слоновой Кости) и в Австралии [14, 15, 21].

Нами исследовался состав нафтохинонов в листьях и древесине побегов произрастающих в Крыму хурмы виргинской и х. кавказской. В результате выявлены конденсированные окси-производные 1,4-нафтохинона [11], а плюмбагина в составе нафтохинонов этих видов хурмы не оказалось.

Химические свойства плюмбагина

Реакция со щелочами и серной кислотой. Плюмбагин легко растворяется в разбавленных щелочах с малиново-красным цветом растворов. При подкислении свежих щелочных растворов или при пропускании через них тока CO_2 вещество выделяется без каких-либо химических изменений. Через несколько часов в щелочном растворе происходит изменение цвета в сторону коричневого, малиновый оттенок исчезает. В более концентрированных растворах щелочи (порядка 1 н) изменение окраски происходит в течение часа, а при нагревании — в течение нескольких минут.

С разбавленной серной кислотой (1—2 н) плюмбагин не реагирует, в концентрированной серной кислоте растворяется (раствор красного цвета).

Реакция с сернистым ангидридом. Водный раствор сернистого ангидрида постепенно обесцвечивает желтые спиртовые растворы плюмбагина с образованием белого осадка. Одновременно сернистый ангидрид окисляется до серной кислоты, легко обнаруживаемой в реакционной смеси качественными реакциями с Ba^{2+} или Ca^{2+} .

Реакция с бисульфитами натрия и калия. Насыщенные растворы бисульфита натрия или калия обеспечивают спиртовые растворы плюмбагина. Из реакционных смесей выпадают белые осадки. В отличие от альдегидов и кетонов, образующих с бисульфитами комплексные соединения, плюмбагин, как и другие хиноны, восстанавливается бисульфитами щелочных металлов с одновременным образованием сульфокислоты. В отличие от альдегидов и кетонов реакции хинонов с бисульфитами щелочных металлов протекают необратимо.

Реакция с иодистым водородом. Если в спиртовые растворы плюмбагина, подкисленные концентрированной соляной кислотой добавить 5 % -ный раствор иодистого калия, происходит выделение элементарного иода. При высокой концентрации спирта качественная реакция иода с крахмалом недостаточно отчетлива, но если разбавить реакционную смесь водой, она достигает своей обычной чувствительности. Окисление иодистого водорода до иода характерно для веществ, содержащих хинондные карбонильные группы.

Реакция с треххлористым титаном. Если в раствор плюмбагина в метаноле добавить несколько капель 5%-ного раствора треххлористого титана, образуется коричневый осадок, который при встряхивании быстро растворяется (раствор красного цвета). Эта реакция характерна для хинонов. Заключается она, в образовании с трехвалентным титаном комплексного соединения, быстро окисляющегося на воздухе в соответствующее соединение четырехвалентного титана.

Исследование содержания плюмбагина в растениях-продуцентах

Колориметрический метод определения плюмбагина. Описанные в литературе химические методы определения производных 1,4-нафтохинона трудоемки, требуют для каждого анализа большого количества растительного материала. Поэтому для исследования динамики накопления плюмбагина в цератостигме мы разработали колориметрический метод, основанный на свойстве плюмбагина растворяться в щелочных растворах, которые окрашиваются при этом в малиново-красный цвет. Юглон (5-окси-1,4-нафтохинон) тоже растворяется в водных щелочах, но возникающая при этом вишневая окраска крайне неустойчива и закону Бугера-Ламберта-Бера не подчиняется. Мы нашли для плюмбагина концентрацию едкого натра (0,1-0,2 н), при которой в течение 40—60 минут оптическая плотность окрашенных растворов строго пропорциональна концентрации плюмбагина — в полном соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Минимальное количество растительного материала для определения плюмбагина по этому методу составляет 0,25—0,50 г. При наличии достаточного количества анализируемого материала удобнее пользоваться навеской в пределах 1—2 г. Точную навеску исследуемых органов цератостигмы или зубницы тщательно измельчали и заливали 25—50 мл петролейного эфира (фракция с температурой кипения до 65°). Петролейный эфир по сравнению с другими органическими растворителями имеет то преимущество, что извлекает из свежего растительного материала минимальное количество хлорофилла и других балластных веществ. После двух-трехчасового настаивания экстракт отфильтровывали, а растительный материал заливали свежей порцией растворителя. Объединенные петролейные экстракты обрабатывали в делительной воронке в 20—30 мл водного раствора едкого натра 0,1 н. При этом плюмбагин легко переходил в щелочной слой, окрашивая его в характерный малиново-розовый цвет.

В зависимости от количества содержащегося в экстракте плюмбагина обработку щелочью проводят два-три раза — до получения бесцветных порций. Щелочные извлечения объединяют, сливают в мерную колбу емкостью 50 и 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски) и доводят до метки исходным раствором едкого

натра 0,1 н. Если раствор опалесцирует (из-за эмульгированного в нем петролейного эфира), его следует профильтровать через бумажный фильтр, смоченный исходным раствором щелочи.

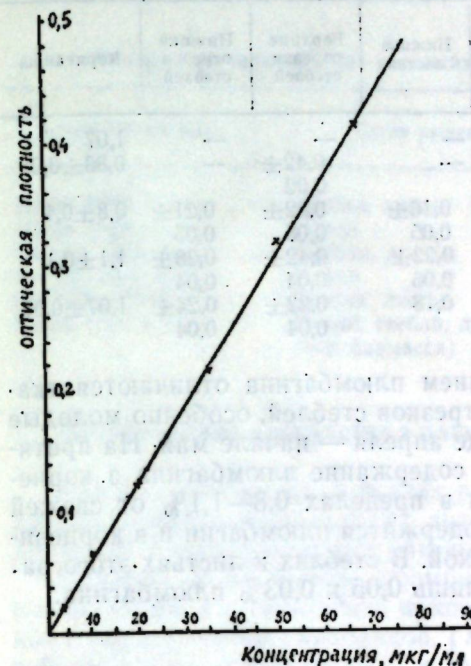


Рис. 2. Градуировочная кривая плюмбагина.

Оптическую плотность окрашенных щелочных растворов определяли с помощью фотоэлектроколориметра ФЭКН-57 (кювета 0,3 см, длина волны 550 мкм). Для построения градуировочной кривой (рис. 2) использовали кристаллический, хроматографически чистый плюмбагин. Перемножив установленную по градуировочной кривой концентрацию плюмбагина на объем окрашенного щелочного раствора, получали величину общего содержания плюмбагина в растворе, а следовательно и во взятой навеске растительного материала. Данная методика количественного определения плюмбагина в свежем растительном материале применима лишь в том случае, когда в растении отсутствуют другие окси-производные нафтохинона и антрахинона, способные окра-

сить щелочные растворы в красный или близкий к нему цвет.

Динамика содержания плюмбагина в цератостигме и зубнице

Содержание плюмбагина определяли отдельно в молодых листьях (верхних трех), в листьях средних ярусов, в нижних листьях, а также в верхних и нижних отрезках стеблей и в корневищах. Пробы для анализа отбирали в 9—10 часов утра, сразу же измельчали и брали из них навески для определения содержания плюмбагина, а также отдельные навески — для определения влажности: с тем, чтобы отнести содержание плюмбагина к абсолютно сухой массе растительных тканей. Высушивать растения предварительно недопустимо; так как при любом режиме сушки происходит резкое снижение содержания плюмбагина.

Результаты исследования количества плюмбагина, присутствующего в свежих листьях, стеблях и корневищах цератостигмы свинчатковидной объединены в табл. 1, а в пересчете на абсолютно сухой растительный материал представлены на рис. 3.

Таблица 1

Содержание плюмбагина в цератостигме свинчатковидной
(в проц. от свежей массы)

Месяцы	Верхние листья	Листья среднего яруса	Нижние листья	Верхние отрезки стеблей	Нижние отрезки стеблей	Корневища
Март.	—	—	—	—	—	11,07
Апрель —	0,38±	—	—	0,42±	—	0,83±0,08
май	0,3	—	—	0,02	—	—
Июнь —	0,42±	0,24±	0,16±	0,32±	0,21±	0,8±0,1
июль	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	—
Август	0,26±	0,23±	0,22±	0,42±	0,28±	1,1±0,1
	0,06	0,06	0,06	0,04	0,04	—
Сентябрь —	0,2±	0,18	0,18	0,32±	0,24±	1,07±0,07
октябрь	0,02	—	—	0,04	0,04	—

Наиболее высоким содержанием плюмбагина отличаются ткани молодых листьев и верхних отрезков стеблей, особенно молодые проростки, появляющиеся в конце апреля — начале мая. На протяжении всего периода вегетации содержание плюмбагина в корневищах цератостигмы колеблется в пределах 0,8—1,1% от свежей массы. В таком же количестве содержится плюмбагин и в корневищах цератостигмы вильмоттианской. В стеблях и листьях этого растения в мае обнаружено всего лишь 0,05 и 0,03% плюмбагина.

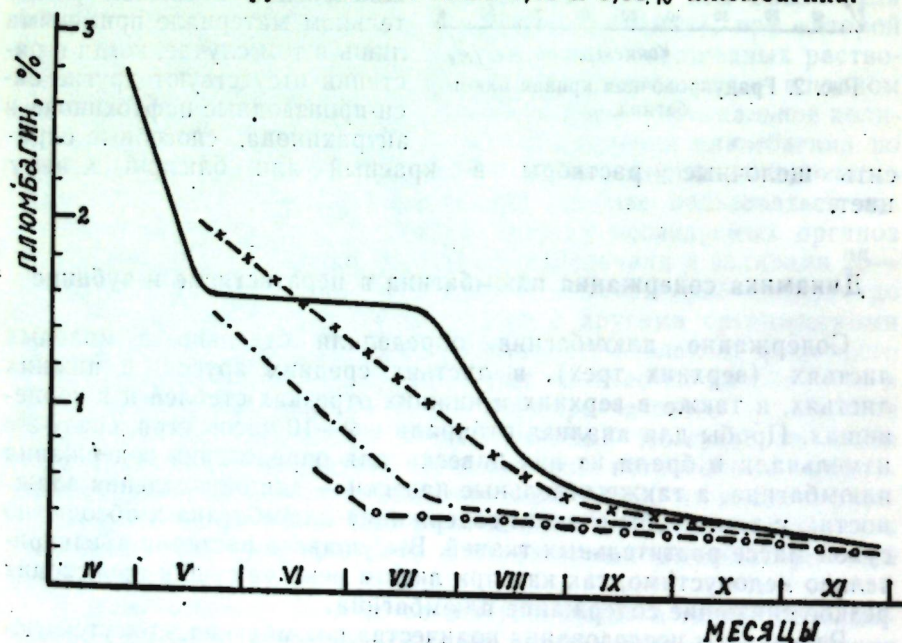


Рис. 3. Динамика плюмбагина в цератостигме свинчатковидной (в пересчете на абсолютно сухую массу). Условные обозначения: — молодая листва; листья нижних ярусов; x—x— верхние отрезки стеблей; o—o— нижние отрезки стеблей.

Содержание плюмбагина в зубнице мелкоцветковой приведено в табл. 2. Благодаря высокому содержанию плюмбагина в корнях и надземной части она может служить хорошим сырьем для производственного получения плюмбагина.

Таблица 2

Содержание плюмбагина в свежих тканях зубницы мелкоцветковой

Время отбора проб	Орган растения	Плюмбагин, проц. свежей массы
Июль 1973 г.	Стебли, листья	0,45
Июль 1973 г.	Корни	0,52
Август 1975 г.	Стебли, листья	0,36
Август 1975 г.	Корни	1,0
Сентябрь 1975 г.	Стебли, листья	0,46
Июль 1976 г.	Корни, стебли, листья (вся биомасса)	0,64

Исследование присутствия плюмбагина в составе гликозидов

Кроме плюмбагина, в тканях растений цератостигмы и зубницы других веществ, обладающих антимикробной активностью против дрожжей и молочнокислых бактерий, не обнаружено.

Наличие в молекуле плюмбагина ОН-группы в бензольном кольце создает возможность присоединения к нему сахарных остатков с образованием гликозидов. Гликозиды не растворимы в петролейном и диэтиловом эфирах, а также не летучи с водяным паром; поэтому их нельзя было обнаружить при выделении плюмбагина из цератостигмы и зубницы. Чтобы выяснить, присутствует ли плюмбагин в исследуемых видах растений в составе гликозидов (в виде их агликона), нами был удален свободный плюмбагин исчерпывающим экстрагированием растительных тканей с помощью петролейного эфира, а затем проведена экстракция горячим 80%-ным этанолом. К этанольной вытяжке добавили соляную кислоту (из расчета довести ее до 5%-ной концентрации в экстракте) и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут. После проведения гидролиза плюмбагин среди агликонов гидролизованных гликозидов обнаружен не был. На присутствие плюмбагина в составе гликозидов были исследованы и другие растения семейства свинчатковых, принадлежащие к родам армерия, гониолимон и кермек. Ни в свободном виде, ни в составе гликозидов в этих растениях плюмбагин также не обнаружен.

Антимикробные свойства плюмбагина

Данные мировой литературы свидетельствуют о том, что антимикробные свойства плюмбагина изучены в основном по отношению к патогенным для человека и животных микроорганизмам. В

концентрации 2—4 мкг/мл он подавляет развитие туберкулезной палочки [22], в концентрации 10 мкг/мл также воздействует на золотистого стафилококка и стрептококков [21], в концентрации 20 мкг/мл — на патогенных для человека микроскопических грибов [23], возбудителей брюшного тифа [22].

Мы изучали действие плюмбагина главным образом на дрожжи и молочнокислые бактерии. Минимальные концентрации, в которых плюмбагин действует фунгицидно на дрожжи и бактерицидно — на молочнокислые бактерии, были установлены методом серийных разведений. В разных сериях опытов с дрожжами объем виноградного сока, использованного в качестве питательной среды, составлял 20, 50 и 100 мл. В опытах с молочнокислыми бактериями объем капустного отвара в пробирках составлял 5 мл. В пробы плюмбагин вводили в рассчитанных количествах в виде спиртовых растворов. Количество вводимого при этом этанола не превышало 1—2% от объема среды, что само по себе отрицательно не влияло на рост тест-микроорганизмов. Равные количества этанола вносили в контрольные пробы. Фунгицидный и бактерицидный характер действия плюмбагина выявляли путем контрольных высевов на такие же питательные среды из проб, сохранивших первоначальную прозрачность после выдержки в термостате в течение пяти — семи дней.

Минимальные концентрации плюмбагина, вызвавшие в условиях опыта фунгицидное и бактерицидное действие, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Антимикробная активность плюмбагина по отношению к винным дрожжам и молочнокислым бактериям

Тест-микроорганизмы	Питательная среда	Микробная нагрузка в 1 мл среды	Микробицидные концентрации, мкг/мл
<i>Saccharomyces vini</i>	Виноградный сок	500 тысяч 1 млн	10—12 16
<i>Saccharomyces oviformis</i>	То же	500 тысяч	10—11
<i>Lactobacillus buchneri</i>	Капустный отвар	1 млн	10
<i>Lactobacillus plantarum</i>	То же	1 млн	10

В более низких концентрациях плюмбагин действует фунги- и бактериостатически. При этом он тормозит процесс брожения и значительно увеличивает его продолжительность [9].

При микроскопировании проб, в состав которых входил плюмбагин, обнаружено, что дрожжевые клетки после 48-часовой инкубации претерпели морфологические изменения. Они стали мелкими, округлыми. Совершенно отсутствовали почкующиеся клетки как в опытах, поставленных на виноградном соке, так и на водопроводной воде. После посева на агаризованное сусло проб, содер-

жащих плюмбагин в концентрациях, ниже фунгицидных, рост дрожжей отличался от роста в контрольных пробах. Колонии развивались слабо, состояли из клеток уменьшенного размера, окрашенных в желтоватый цвет. Это изменение окраски могло произойти в результате проникновения плюмбагина в клетки. Проверочный опыт поставили на пивных дрожжах. К суспензии дрожжей в пивном сусле добавили раствор плюмбагина, выдержали в термостате в течение 48 часов, затем дрожжи отделили фильтрованием, промыли водой и обработали 20%-ным раствором едкого натра. Дрожжи окрасились в розовый цвет, характерный для щелочных растворов плюмбагина. Адсорбция и фиксирование плюмбагина дрожжевыми клетками являются основной причиной зависимости его антифунгальной активности от концентрации дрожжевых клеток в питательной среде.

Совместно с ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии нами было изучено действие плюмбагина на ряд других микроорганизмов, в числе которых — сапрофитные и фитопатогенные грибы, а также сапрофитные бактерии. Одновременно (для сравнения) изучали действие на эти микроорганизмы юглона и 1,4-нафтохинона.

Питательной средой для грибов служило разбавленное солодовое сусло, а для бактерий — мясо-пептонный бульон. Опыты проводили в пробирках, объем среды составлял 5 мл. Микробная нагрузка в 1 мл среды составляла для дрожжей 500 тысяч, а для бактерий — 5 млн. Засев грибов производили двумя каплями суспензии спор плотностью 2,5—3 млн/мл (плотность определяли подсчетом в камере Горяева). Пробы с засевом грибов (в том числе дрожжей) выдерживали в термостате в течение пяти суток при 28°, а бактерий — при 37° в течение трех суток. Из проб, сохранивших первоначальную прозрачность до конца инкубационного периода, проводили контрольные высевы на скошенные агаризованные среды для установления микробицидного действия нафтохинонов. В каждой серии опытов ставили по две параллельные пробы для каждой концентрации, а также пять контрольных пробирок. Повторность всех серий пяти-семикратная.

Сравнительная характеристика антимикробной активности плюмбагина (2-метил-5-окси-1,4-нафтохинона), юглона (5-окси-1,4-нафтохинона) и 1,4-нафтохинона приведена в табл. 4.

Из данных таблицы 4 видно, что значительная антимикробная активность присуща и 1,4-нафтохинону, строение которого лежит в основе всех его производных как природных, так и синтетических. Она может быть обусловлена наличием в молекуле 1,4-нафтохинона карбонильных групп. Для проверки этого предположения мы испытывали антимикробную активность ацетилированного плюмбагина и его гидрохлорида (продукта реакции с 2,4-динитрофенилгидразином). Эти соединения, в которых карбонильные группы отсутствуют, не обладают антимикробной активностью.

После омыления ацетилированного плюмбагина и гидрохлорида антимикробная активность не восстанавливается. Это происходит

Таблица 4
Антимикробное действие плюмбагина, юглона и 1,4-нафтохинона

Тест-микрорганализмы	Микробицидные концентрации, мкг/мл		
	плюмбагин	юглон	1,4-нафтохинон
<i>Alternaria citri</i> Pierce	5	2	10
<i>Alternaria humicola</i> Oudemans	6,7	2	10
<i>Botrytis cinerea</i> Persoon	10	2	10
<i>Fusarium solani</i> App. et Wr.	10	10	20
<i>Sclerotinia libertiana</i> Fuck	2	2	10
<i>Verticillium dahliae</i> Kleb.	5	2	10
<i>Candida tropicalis</i> (Cost) Berkhuut	20	14	50
<i>Mycoderma vini</i> (Desm.) Lodder	20	6,7	50
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> Steinberg	5	10	20
<i>Rhodotorula rubra</i> (Demme) Lodder	5	20	20
<i>Bacillus subtilis</i> Cohn emend Prazmowski	1	5	5

потому, что при омылении карбонильные группы хинонов переходят в группы С-ОН. Различные заместители в хиноидном и бензольном кольцах могут усилить или, наоборот, ослабить антимикробное действие, связанное со структурой 1,4-нафтохинона. Анализ данных об антимикробных свойствах природных нафтохинонов [12] показывает, что наиболее высокой антимикробной активностью обладают производные 1,4-нафтохинона с метильной или метоксильной группой в положении 2 или с ОН-группой в положении 5. Присутствие ОН-группы в положении 2 (у лавсона) или метильных групп в бензольном кольце снижают антибиотическую активность, присущую 1,4-нафтохинону.

Вместе с сотрудниками отдела антибиотиков Украинского НИИ консервной промышленности изучалось действие плюмбагина на ряд микроорганизмов, вызывающих порчу пищевых продуктов. В опытах с бактериями микробная нагрузка (засев) составлял 200 тысяч/мл, а с грибами — 250—300 тысяч/мл. Результаты этих исследований указаны в табл. 5.

Из данных таблиц 3, 4 и 5 видно, что плюмбагин обладает широким антимикробным спектром и подавляет жизнедеятельность микроорганизмов различных физиологических групп. Растения, известные в настоящее время как продуценты плюмбагина, издавна применяются в Европе, обширных районах Африки и Юго-Восточной Азии для лечения коклюша, заболеваний кожи и пищеварительного тракта, различных опухолей, в том числе и злокачественных.

Скорость фунгицидного действия плюмбагина

В специально поставленных опытах, не связанных с предыдущими, изучалась скорость отмирания дрожжевых клеток в присутствии плюмбагина и (для сравнения) в присутствии других нафто-

Таблица 5
Антимикробное действие плюмбагина на возбудителей порчи пищевых продуктов

Тест-культуры	Микростатическая концентрация плюмбагина, мкг/мл
<i>Bacillus subtilis</i>	0,98
<i>Bacillus mesentericus</i>	5,0
<i>Bacillus coagulans</i>	0,98
<i>Bacillus aerothermophilus</i>	7,8
<i>Bacillus stearothermophilus</i>	7,8
<i>Clostridium sporogenes</i>	100

хинонов — юглона и 1,4-нафтохинона. Питательной средой служило солодовое сусло, разбавленное до 10%-ного содержания сахаров. Объем питательной среды в пробирках составлял 5 мл. Нафтохиноны вводили в питательную среду в виде растворов в этаноле из расчета их концентрации в пробах 15 и 40 мкг/мл. Исходная микробная нагрузка составляла 10 млн дрожжевых клеток на 1 мл, продолжительность экспозиции в термостате при 26—27° — 30, 60 и 120 минут. Для выявления фунгицидного действия производили контрольные высевы в солодовое сусло. Повторность опытов четырех-пятикратная.

В условиях наших опытов после двухчасовой экспозиции живые дрожжевые клетки были обнаружены только в контрольных пробах (табл. 6).

Данные мировой литературы свидетельствуют о том, что механизм антимикробного действия плюмбагина и других растительных нафтохинонов остается невыясненным. Известно, что нафтохиноны взаимодействуют с сульфгидрильными группами ферментных си-

Таблица 6
Скорость гибели дрожжевых клеток в присутствии нафтохинонов

Нафтохиноны	Концентрация мкг/мл	Результаты контрольных высева через определенные промежутки времени от начала опыта, мин.		
		30	60	120
Плюмбагин	15	+	+	0
	40	+	0	0
Юглон	15	+	0	0
	40	0	0	0
1,4-нафтохинон	15	+	+	0
	40	0	0	0
Контроль	—	+	+	+

Условные обозначения: + — рост дрожжей при контрольных посевах; 0 — отсутствие роста (пробы стерильны).

стем и выступают как ингибиторы процессов, в которых участвуют соединения, содержащие их. Известно, что нафтохиноны подавляют синтез АТФ, следствием чего является нарушение процесса дыхания микробной клетки и торможение биосинтеза веществ, в образовании которых участвует АТФ.

Нами установлено, что плюмбагин ингибирует гидролитическую активность АТФ-азы. Даже в минимальных концентрациях (0,1—1 мкг/мл) он более чем вдвое снижает интенсивность отщепления терминальных остатков фосфорной кислоты от молекул АТФ.

До определенного порога концентраций плюмбагин усиливает активность пероксидазы [2], полифенолоксидазы [3] и каталазы [7], а при дальнейшем увеличении концентрации плюмбагина происходит торможение этих ферментов.

Нами установлено, что плюмбагин даже в высоких концентрациях полностью не подавляет процесс аэробного дыхания дрожжевых клеток, а лишь снижает его интенсивность; зато полностью ингибирует брожение и вызывает прекращение выделения CO_2 через час после внесения пробы [7].

Использование плюмбагина в народном хозяйстве

Обладая высокой антимикробной активностью и широким спектром действия, плюмбагин представляет интерес не только как фактор взаимодействия растений-продуцентов и различных групп микроорганизмов в биогеоценозах, но и как вещество, способное подавить развитие микроорганизмов в некоторых пищевых продуктах.

Безалкогольные напитки относятся к быстропортящимся продуктам широкого потребления. Они содержат сахар, органические кислоты, аминокислоты, витамины и другие вещества растительного происхождения, являясь благоприятной средой для развития микроорганизмов, особенно дрожжей. Антимикробные и химические свойства плюмбагина позволяют использовать его с одобрения Министерства здравоохранения СССР в качестве консерванта безалкогольных напитков и вин. В концентрации 1 мг/л плюмбагин предохраняет безалкогольные напитки от развития микрофлоры в течение одного-трех месяцев (в зависимости от их состава).

Хорошая растворимость плюмбагина в минеральных маслах дает возможность ввести его в качестве антимикробного средства в герметизирующий состав, предохраняющий вина и другие гидрофильные жидкости от испарения, окисления и микробной порчи [1]. Герметизирующий состав, состоящий из вазелинового масла, полимерного загустителя и плюмбагина (или юглона) наносится тонким слоем на поверхность вин в крупногабаритных резервуарах и предохраняет их от развития аэробной микрофлоры.

Плюмбагин является также эффективным консервантом сгущенной молочной сыворотки. Он легко растворяется в полиэтилене и парафине, сообщая им антимикробную активность. Из полиэтилена

и парафина плюмбагин постепенно улетучивается, благодаря чему антимикробное действие пленок и парафиновых покрытий, содержащих плюмбагин, проявляется не только при непосредственном контакте с микроорганизмами, но и на некотором расстоянии. Эти и другие свойства плюмбагина могут найти широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

ВЫВОДЫ

1. Из тканей растений цератостигмы свинчатковидной, ц. вильмоттианской и зубницы мелкоцветковой выделено вещество, обладающее высокой антимикробной активностью в отношении винных дрожжей, фитопатогенных микроорганизмов и бактерий, вызывающих порчу пищевых продуктов.

2. Установлено химическое строение выделенного вещества — 2-метил-5-окси-1,4-нафтохинон (плюмбагин), исследованы его химические и антимикробные свойства.

3. Разработан колориметрический метод определения содержания плюмбагина в тканях растений-продуцентов, изучена его динамика в цератостигме и зубнице, установлены оптимальные сроки переработки этих растений на плюмбагин.

4. Плюмбагин нашел практическое применение в народном хозяйстве в качестве консерванта ряда пищевых продуктов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев С. Э., Цимбал М. А., Тюрин С. Т., Щербановский Л. Р., Луговский Э. В., Тюрнина Л. В. Состав для предохранения вин и других гидрофильных жидкостей от испарения, окисления и микробной порчи. Авт. свид. СССР № 460294. Бюл. Комитета по делам изобр. и отк. СССР, 1975, № 6.
2. Благонравова Л. Н., Щербановский Л. Р. Влияние нафтохинонов на активность пероксидазы хрена обыкновенного. — Прикладная биохимия и микробиология, 1974, т. 10, вып. 5.
3. Благонравова Л. Н., Щербановский Л. Р. Влияние 1,4-нафтохинонов и сапонинов на активность полифенолоксидазы. — В кн.: Физиолого-биохимические основы взаимодействия растений в фитоценозах. Вып. 6. Киев, 1975.
4. Шемякин М. М., Хохлов А. С. Химия антибиотических веществ. М.—Л., 1949.
5. Шемякин М. М., Хохлов А. С., Колосов М. Н., Бергельсон Л. Д., Антонов В. К. Химия антибиотиков. Изд. 3, т. 1, М., 1961.
6. Штайнберг Е. И. Зубница. Флора СССР, т. 18. М.—Л., 1952.
7. Щербановский Л. Р., Благонравова Л. Н., Ковалева И. Г., Бурдейная Т. А., Рева А. Г. Влияние нафтохинонов и сапонинов на активность каталазы. — Прикладная биохимия и микробиология, 1976, т. 12, вып. 1.
8. Щербановский Л. Р., Кочкин М. А., Лукс Ю. А., Нилов Г. И. Способ получения плюмбагина. Авт. свид. СССР № 621351. Бюл. Комитета по делам изобр. и отк. СССР, 1978, № 32.
9. Щербановский Л. Р., Нилов Г. И. Цератостигма свинчатковидная — продуцент антибиотического вещества, подавляющего развитие дрож-

- жей, молочнокислых и уксуснокислых бактерий.— Растительные ресурсы, 1969, т. 5, вып. 4.
10. Щербановский Л. Р., Нилов Г. И. Способ получения плумбагина. Авт. свид. СССР № 351552. Бюл. Комитета по делам изобр. и отк. СССР, 1972, № 28.
 11. Щербановский Л. Р., Туркина Н. В. Содержание производных 1,4-нафтохинона в опавших листьях хурмы виргинской.— В кн.: Основы химического взаимодействия растений в фитоценозах. Материалы III Всесоюзного симпозиума. Киев, 1972.
 12. Щербановский Л. Р., Шубина Л. С. Бензо-, нафто- и антрахиноны цветковых растений как антимикробные вещества.— Растительные ресурсы, 1975, т. 11, вып. 3.
 13. Bendz G., Lindberg G. Naphthoquinones and anthocyanins from *Drosera* species. *Acta Chem. Scand.*, 1968, v. 22.
 14. Cooke R. G., Dowd H. Coloring matters of Australian plants. Naphthoquinones from *Diospyros hebecarpa*. *J. Sci. Research*, 1952, v. 5 a.
 15. Cooke R. G., Dowd H., Webb L. J. Naphthoquinones from *Diospyros hebecarpa*. *Nature*, 1952, v. 169.
 16. Greshoff M. Mitteilungen aus dem chemisch-pharmakologischen Laboratorium des Botanischen Gartens zu Buitenzorg (Java). *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, 1890, Bd. 23.
 17. Kinkl F. A., Rosenkranz J. Plumbagin. *Ciencia (Mex.)*, 1956, v. 16, N. 1—3.
 18. Le bon Jardinier (*Encyclopedie horticole*). Paris, 1964.
 19. Maatsch R. Parey's illustriertes Gartenbaulexicon. Berlin-Hamburg, 1956.
 20. Paris R., Denis J. C. *Droseras*, their characteristics in medicinal preparations. *Ann. Pharm. Franc*, 1957, v. 15.
 21. Paris R., Moysse-Mignon H. Pouvoir antimicrobien et présence de plumbagol chez deux *Diospyros* africains. *C. r. Acad. Sci. (Paris)*, 1949, v. 228.
 22. Rao K. R., Seshadri T. R. The tuberculostatic activity of some naturally occurring quinones. *J. Sci. Ind. Research*, 1955, v. 14c, N. 10.
 23. Saint-Rat L. de, Luteraan P. Action antibiotique, in vitro du plumbagol, à l'égard de champignons pathogènes pour l'homme. *C. r. Acad. Sci. (Paris)*, v. 224.

PLUMBAGIN — AN ANTIMICROBIAL SUBSTANCE OF PLANT ORIGIN

SHCHERBANOVSKY L. R.

SUMMARY

Antimicrobial substances oppressing development of distillery yeast, lactic-acid bacteria, phytopathogenic microorganisms and bacteria causing food spoiling have been isolated from plants of *Ceratostigma plumbaginoides*, *C. wilmottiana* and *Dentaria micrantha* (Plumbaginaceae).

On the basis of elementary analysis, IR-spectroscopy and chromatographic investigation, the isolated substances were identified as 2-methyl-5-oxy-1,4-naphthoquinone (plumbagin, Pl.). The colorimetric method of Pl. determination in tissues of plants-producents has been developed, its dynamics in *Ceratostigma* and *Dentaria* have been studied. Fungicidal action rate of Pl. was studied, as compared to juglone and 1,4-naphthoquinone. Plumbagin

is an efficient conservant for non-alcoholic drinks, wines and some other foods. Cultivation of *ceratostigma* was started in the Crimea as plant stuff for Pl. industrial production.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ В СМЕСЯХ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю. А. АКИМОВ,
кандидат биологических наук

Изучение антимикробного действия терпеновых соединений вызывает интерес у многих исследователей. В литературе содержатся обширные сведения об активности эфирных масел, представляющих природные смеси терпенов [2, 5, 6, 9 — 11, 13], а также индивидуальных терпенов как выделенных из эфирных масел, так и полученных синтетическим путем [7, 8, 11, 13]. Такой интерес объясняется многочисленными попытками использования эфирных масел как основы различных лечебных препаратов, широким применением их в качестве отдушек в различных парфюмерно-косметических изделиях и препаратах бытовой химии. При этом эфирным маслам и композициям наряду с функцией ароматизатора отводится также роль антимикробного компонента. Однако, несмотря на большое число работ, единого мнения об эффективности терпеновых соединений в качестве антимикробных препаратов нет.

Наряду с положительными мнениями о возможности использования эфирных масел и индивидуальных терпенов в качестве бактерицидных агентов в традиционной области их применения [8, 12], высказывается также точка зрения, что их бактерицидной активности недостаточно для создания достаточного эффекта при тех концентрациях, в которых они применяются в парфюмерных изделиях [11]. Существуют также значительные расхождения в оценке антимикробной активности эфирных масел.

По нашему мнению, главной причиной имеющихся расхождений является то, что основная часть исследований проводится на натуральных эфирных маслах, выделенных из растений, которые представляют сложные смеси терпеновых соединений. При этом неизбежны колебания состава эфирных масел, так как последний зависит от большого числа экологических факторов, состояния растительного сырья и технологии получения эфирного масла. Значительные изменения могут происходить и в процессе хранения масел.

Как было ранее показано на примере эфирных масел различных видов сосны [1, 3, 4], различия в количественном содержании компонентов приводят к значительным колебаниям антимикробного действия. При этом проследить зависимость активности от концентрации того или иного компонента не удается. В связи с этим нами было высказано предположение, что ведущим фактором проявле-

ния антимикробной активности являются синергические и ингибирующие эффекты в смесях терпеновых соединений.

Цель настоящей работы — экспериментальное выявление синергических и ингибирующих эффектов, раскрытие некоторых закономерностей их проявления, а также оценка возможностей использования явления синергизма для повышения и стабилизации антимикробной активности смесей терпенов. Решение этих вопросов — положительный факт в расширении и повышении эффективности применения терпенов в качестве антибактериальных препаратов.

Методика

Антимикробная активность определялась методом серийных разведений в мясо-пептонном бульоне образцов терпенов против стафилококка (*Staphylococcus aureus* и *S. albus*) кишечной палочки (*Escherichia coli*), сальмонеллы (*Salmonella newport*, *S. oranienburg*, *S. thyphimorium*), шигеллы (*Shigella sonnei*) и клебсиеллы (*Clebsiella pneumoniae*).

После засева бульонных культур проводилась суточная инкубация при температуре 37°, затем делался пересев на плотную питательную среду (мясо-пептонный агар) в чашки Петри. Действие образцов определяли по наличию или отсутствию роста культуры микроорганизма на мясо-пептонном агаре. Все образцы подвергались десятикратному разбавлению до прекращения действия на культуру микроорганизма.

Микробиологические исследования проводились в лаборатории экспериментальной микробиологии под руководством профессора Г. И. Харченко.

Экспериментальная часть

В состав эфирных масел входят как соединения различных химических групп (углеводороды, спирты, эфиры, фенолы, кислоты и т. п.), так и родственные по строению компоненты, относящиеся к одной химической группе. Влияние различных химических групп терпенов на антимикробную активность смеси изучалось нами на примере эфирных масел, выделенных из почек тополя и березы. Из целых эфирных масел обработкой 5%-ным раствором едкого натра отделили фенольные соединения и свободные кислоты. Фракцию фенолов получили нейтрализацией щелочного раствора углекислым газом с экстракцией выделившихся фенолов диэтиловым эфиром. Кислоты выделили подкислением остатка 10%-ным раствором серной кислоты и экстракцией свободных кислот диэтиловым эфиром.

Эфирное масло после выделения фенолов и кислот разделили на углеводороды и нейтральные кислородсодержащие компоненты хроматографией на колонке силикагеля. Углеводороды элюировали

и-пентаном, кислородсодержащие компоненты — этилацетатом. Полноту разделения контролировали газохроматографическим анализом. Перед микробиологическими испытаниями из всех фракций удаляли растворитель.

Дополнительными исследованиями установлено, что углеводороды и кислородсодержащие компоненты имели сесквитерпеновую природу.

Как показывают результаты испытаний (табл. 1) спектр и величина антимикробного действия эфирных масел и выделенных из них фракций не совпадает. Широкий спектр действия отличается фракция фенольных соединений, подавляющая развитие всех тест-культур. Более широким, чем у масла, спектром действия обладает углеводородная фракция эфирного масла тополя душистого. Напротив, фракции кислородсодержащих соединений эфирных масел тополя душистого и березы пушистой не действуют ни на один тест.

Сравнение характера антимикробной активности целых эфирных масел и их фракций показывает, что в эфирном масле березы пушистой единственной активной фракцией являются фенольные соединения. Однако их влияние на активность масла не проявляется из-за малого содержания (менее 1%). Сравнительно высокая активность масла по отношению к стафилококку штамм 343 может вызываться синергическим эффектом в смеси малоактивных компонентов.

Действие эфирного масла тополя бальзамического определяется главным образом активностью фракции кислородсодержащих компонентов, которая по спектру действия идентична исходному маслу. Взаимное влияние различных групп соединений проявляется в ослаблении действия на шигеллу и стафилококк штамм 343, а также в усилении активности по отношению к стафилококку штамм 25.

У эфирного масла тополя душистого наблюдается значительное расширение спектра действия после выделения из него фенолов и кислот. По-видимому, активность углеводородов в определенной степени ингибируется неактивной фракцией кислородсодержащих компонентов и, кроме того, — фенолами и свободными кислотами.

Таким образом, различные группы соединений, входящих в состав эфирных масел, отличаются по спектру и величине антимикробной активности как между собой, так и с целым эфирным маслом. Достаточно высокой активностью обладают лишь фенольные соединения. Это подтверждается литературными данными, свидетельствующими о более высокой активности масел, содержащих в качестве основных компонентов терпены фенольной природы [9, 10, 11, 13]. Что касается других групп соединений, то их активность зависит не только от химической природы, но и от состава входящих в группу соединений. Это видно на примере углеводородных фракций эфирных масел тополя душистого и березы пушистой, одна из которых имеет широкий спектр действия, а другая неактивна.

Антимикробная активность эфирных масел и выделенных из них фракций различной химической природы

Вид растения	Фракция	Тест-культуры				
		<i>Stenotrophomonas maltophilia</i> 0124	<i>Escherichia coli</i> 055	<i>Shigella sonnei</i> 62	<i>Salmonella newport oranienburg</i> 45 39	<i>Staphylococcus albus</i> 25 343
<i>Betula pubescens</i> Ehrh.	Цельное масло	+	+	+	+	+
	Фенолы	+	+	+	+	+
	Свободные кислоты	+	+	+	+	+
	Углеводороды	+	+	+	+	+
<i>Populus balsamifera</i> L.	Кислородсодержащие компоненты	+	+	+	+	+
	Цельное масло	+	+	+	+	+
	Фенолы	+	+	+	+	+
	Свободные кислоты	+	+	+	+	+
<i>Populus suaveolens</i> Fisch.	Кислородсодержащие компоненты	+	+	+	+	+
	Цельное масло	+	+	+	+	+
	Масло после выделения фенолов и кислот	+	+	+	+	+
	Углеводороды	+	+	+	+	+
	Кислородсодержащие компоненты	+	+	+	+	+
	Цельное масло	+	+	+	+	+
	Масло после выделения фенолов и кислот	+	+	+	+	+
	Углеводороды	+	+	+	+	+

Условные обозначения: (+) — наличие роста микроорганизмов; (—) — отсутствие их роста; (±) — слабый рост; отношения представляются собою максимальные разведения, при которых проявляется действие, в остальных случаях разведения составляют 1:20.

Для выявления роли индивидуальных компонентов в проявлении антимикробной активности смесей терпенов нами было изучено действие фракций эфирного масла можжевельника казацкого, полученных перегонкой в вакууме целого масла. Данные о составе фракций и характере их действия на тест-культуры приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, активность фракций по отношению к одной и той же культуре может меняться в сто раз в зависимости от качественного состава и соотношения компонентов. Отсутствует прямая зависимость между содержанием отдельных компонентов и величиной антимикробной активности. Так, наиболее низкая активность по отношению к стафилококку наблюдается у первой фракции и связана, видимо, с ингибирующим эффектом в смеси α -пинена и сабинена. У последующих фракций с меньшим содержанием этих компонентов активность более высокая.

Наиболее высокая активность фракций 4—7 связана, очевидно, с синергическим эффектом в смеси монотерпеновых углеводов мирцена, Δ^3 -карена, лимонена, терпинолена и п-цимола. Увеличение в этой смеси концентрации сабинета (фракция 3) приводит к снижению активности. Ингибирующий эффект наблюдается и в смеси монотерпеновых углеводов с такими кислородсодержащими компонентами, как туйон и сабинилацетат. При этом сабинилацетат в больших концентрациях (фракция 9) проявляет высокое антимикробное действие.

Наиболее активные по отношению к культуре шигеллы фракции 3 и 4 характеризуются примерно одинаковыми концентрациями сабинена и суммами других монотерпеновых углеводов. Такое их соотношение обуславливает синергический эффект, так как снижение содержания сабинена и повышение содержания других углеводов (фракции 5 и 6) приводит к снижению активности. Малоактивен и сам сабинен как при существенном преобладании его, так и в смеси со сравнимым количеством α -пинена (фракции 1 и 2). Наличие в смеси кислородсодержащих производных и сесквитерпенов не влияет на активность смеси.

Действие на сальмонеллу коррелирует с наличием главным образом сравнительно высоких концентраций сабинена (фракции 2—4). Резкое уменьшение его концентрации (фракция 7) приводит к значительному снижению активности. Как и в отношении других культур наблюдается ингибирующий эффект в смеси α -пинена и сабинена. Несколько в меньшей степени ингибируют действие сабинена высокие концентрации мирцена, Δ^3 -карена, лимонена, терпинолена и п-цимола. Малоактивны по отношению к сальмонелле сесквитерпеновые соединения.

В отношении действия на кишечную палочку наибольший интерес представляют три фракции с пониженной активностью. В первой фракции как и для предыдущих культур имеет место ингибирование активности в смеси α -пинена и сабинена. Малоактивна смесь таких монотерпеновых углеводов как мирцен, Δ^3 -карен,

Состав и антимикробная активность фракций эфирного масла можжевельника казацкого

Номер фракции	Содержание основных компонентов, %							Максимальное разбавление (отношение), при котором наблюдается действие на микроорганизмы					
	α-пинен	сабинен	мирцен	Δ ³ -карен	лимонен	терпинолен + п-цимол	тулон	сабинин-ацетат	сумма сесквитерпеновых соединений	Staphylococcus aureus	Shigella sonnei	Salmonella typhimurium	Escherichia coli
1	25,7	58,8	3,6	2,0	2,6	4,6	—	—	—	1:10	1:10	1:10	1:1
2	8,2	58,4	5,5	3,1	5,3	8,1	—	—	—	1:100	1:110	1:1000	1:100
3	3,6	46,4	11,2	8,3	7,1	16,1	—	—	—	1:100	1:1000	1:1000	1:100
4	1,2	32,4	11,8	12,0	8,8	16,1	—	—	—	1:1000	1:1000	1:1000	1:100
5	1,0	28,9	14,2	13,5	10,3	21,9	—	—	—	1:1000	1:100	1:100	1:100
6	1,7	24,2	15,0	14,2	10,0	27,3	—	—	—	1:1000	1:100	1:100	1:100
7	0,8	2,9	14,8	15,5	17,9	23,8	8,3	1,8	—	1:1000	1:100	1:10	1:10
8	0,7	1,4	3,8	2,5	22,6	24,2	10,9	18,1	—	1:100	1:100	1:100	1:100
9	0,6	1,5	4,7	1,5	5,8	5,5	5,0	51,1	—	1:1000	1:100	1:100	1:100
10	1,1	2,2	6,5	2,5	7,5	7,9	2,4	26,5	26,3	1:100	1:100	1:100	1:100
11	0,4	0,7	0,8	2,6	7,6	5,1	0,8	5,0	58,4	1:100	1:100	1:100	1:100
12	0,4	0,6	0,7	1,2	0,8	11,1	0,8	2,1	79,3	1:100	1:100	1:10	1:10

лимонен, терпинолен и п-цимол, что видно на примере фракции 7. Малоактивны и сесквитерпеновые соединения (фракция 12). Наиболее высокая активность обусловлена наличием сабинена и кислородсодержащих производных монотерпенов.

Таким образом, возможность значительного варьирования антимикробной активности смеси терпенов в зависимости от состава подтверждается экспериментально. Данные, приведенные в табл. 1 и 2, указывают на сложный характер проявления активности в зависимости от уровня содержания различных по химической природе групп веществ, от соотношения этих групп, а также от качественного состава и соотношения компонентов, относящихся к одной химической группе.

При наличии некоторых общих закономерностей — таких, например, как более высокая активность монотерпеновых углеводов и их кислородсодержащих производных по сравнению с сесквитерпеновыми соединениями, а также снижение активности в смеси α-пинена и сабинена, в целом преобладает явление видоспецифичности действия терпенов, то есть максимальная активность в отношении отдельных видов микроорганизмов свойственна различным по составу смесям и связана с разными компонентами и разными эффектами их взаимодействия. Это обстоятельство значительно усложняет прогноз характера и степени активности таких сложных смесей, как эфирные масла, и в то же время объясняет колебания их активности при изменении состава. По-видимому, обеспечение стабильной и высокой активности эфирных масел (учитывая влияние большого числа факторов на их состав) труднодостижимо. Более перспективным, на наш взгляд, является использование искусственных смесей терпеновых соединений с оптимальным в отношении антимикробного действия качественным составом и соотношением компонентов.

Для выявления реальных возможностей такого подхода нами изучена антимикробная активность индивидуальных монотерпеновых углеводов и их бинарных смесей с различными соотношениями компонентов. Эти соединения относятся к числу широко распространенных терпенов, имеющих промышленное значение. Образцы для исследования получали очисткой производственных образцов ректификацией в вакууме. Смесей составляли по весовым соотношениям. Данные микробиологических опытов приведены в табл. 3. Они экспериментально подтверждают наличие синергических и ингибирующих эффектов в смесях терпенов.

Характерно, что активность проявляют и смеси компонентов, неактивных в индивидуальном состоянии. Так, из четырех исследованных компонентов β-пинен и дипентен не проявили активности в разбавлении 1:20, тогда как их смеси во всех соотношениях были активны на уровне остальных компонентов и смесей.

В целом нужно отметить дискретный характер проявления антимикробной активности. Так, в смеси α-пинена и β-пинена добавка 25% β-пинена ингибирует действие α-пинена, но при более высо-

Антимикробная активность монотерпеновых углеводов

Культуры микроорганизмов	Разбавление, при котором обнаруживается						
	α-пинен	β-пинен	дипентен	Δ ³ -карен	α-пинен+β-пинен		
					1:3	1:1	3:1
<i>Clebsiella pneumoniae</i>	1:200	+	+	1:200	1:20	1:20	+
<i>Escherichia coli</i> 0124	1:200	+	+	1:20	1:20	1:20	+
<i>E. coli</i> 0,55	1:200	+	+	1:200	1:20	1:200	+
<i>Shigella sonnei</i> 62	1:200	+	+	1:200	1:20	1:200	+
<i>Salmonella newport</i> 45	1:200	+	+	1:20	1:20	1:200	+
<i>S. oranienburg</i> 39	1:200	+	+	1:20	1:20	1:200	+
<i>Staphylococcus albus</i> 25	1:200	+	+	1:200	1:20	1:200	+
<i>S. albus</i> 343	1:200	+	+	1:200	1:20	1:200	+

* (+) — рост культуры микроорганизмов при разбавлении в соотношении

ких его концентрациях активность смеси сохраняется, хотя и на более низком уровне. Смесь α-пинена и дипентена активна лишь при соотношении компонентов 1:1, причем это соотношение дает максимальную активность по отношению к обоим видам сальмонеллы. Смеси с отличным от указанного соотношением компонентов активности не проявляют.

Результаты этих опытов подтверждают видоспецифичность проявления антимикробной активности. В отношении каждой из тест-культур за исключением стафилококка максимально активны смеси определенного состава. Содержание терпенов в среде, соответствующее максимальному разбавлению, составляет 0,25%. Эта концентрация удовлетворяет нижнему пределу применения эфирных масел в качестве отдушек. Таким образом, подбор соответствующих искусственных смесей несложного состава может обеспечить достаточно высокий уровень антимикробного действия. При этом можно осуществить подбор смеси с направленным воздействием на конкретный вид микроорганизмов. Следует ожидать и более стабильной активности в смеси определенного и несложного состава.

Дискретный характер проявления антимикробного действия и его видоспецифичность несколько осложняют подбор необходимых смесей, так как в каждом конкретном случае требуется проведение специальных исследований. Поэтому нам представляется перспективной в теоретическом и практическом смысле работа по накоплению экспериментальных данных об антимикробной актив-

и их искусственных смесей

действие терпенов на микроорганизмы

α-пинен+дипентен			β-пинен+дипентен			α-пинен+Δ ³ -карен			дипентен+Δ ³ -карен		
1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1
+	1:20	+	1:20	1:20	1:200	1:20	1:400	1:20	1:200	1:20	1:200
+	1:20	+	1:20	1:20	1:200	1:20	1:200	1:20	1:20	1:20	1:20
+	1:20	+	1:20	1:20	1:200	1:200	1:200	1:20	1:200	1:20	1:20
+	1:20	+	1:20	1:20	1:20	1:200	1:20	1:20	1:400	1:20	1:20
+	1:400	+	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20
+	1:400	+	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20
+	1:20	+	1:200	1:20	1:20	1:200	1:200	1:200	1:200	1:200	1:200
+	1:20	+	1:200	1:20	1:20	1:200	1:200	1:200	1:200	1:200	1:200

1:20.

ности смесей терпенов того или иного качественного и количественного состава.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что антимикробная активность смесей терпенов изменяется в широких пределах в зависимости от их качественного и количественного состава. Существенную роль в проявлении антимикробной активности играют синергические и ингибирующие эффекты.

2. Зависимость величины активности смесей терпенов от содержания входящих в них компонентов носит дискретный характер, а само действие видоспецифично, то есть смеси различного состава максимально активны лишь против определенных видов микроорганизмов.

3. Перспективы расширения области применения терпенов в качестве антимикробных препаратов связаны с созданием искусственных смесей определенного состава, для чего необходимо накопление экспериментальных данных о спектре и величине антимикробной активности индивидуальных терпенов и их семей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов Ю. А. Состав и изменчивость эфирного масла сосен юга Украины и перспективы его применения. Автореф. дис. на соиск. учен. степени биол. наук. М., 1972.

2. Вицкайова С. А., Макарова Л. В., Рубинчик М. А., Адигина В. В. К вопросу об изучении антимикробных свойств эфирных масел.—Труды ВНИИ лекарственных растений, 1971, т. 14.
3. Нилов Г. И., Чиркина Н. Н., Акимов Ю. А., Лиштванова Л. Н. Состав и антимикробные свойства эфирных масел сосны.— В кн.: Актуальные проблемы изучения эфиромасличных растений и эфирных масел. Тезисы докладов. 11 Всес. симпозиума. Кишинев, 1970.
4. Чиркина Н. Н., Нилов Г. И., Акимов Ю. А. Эфирные масла некоторых видов сосны юга Украины.— В кн.: Рослинні ресурси України, їх вивчення та раціональне використання. Киев, 1973.
5. Genin G. L'emploi des huiles essentielles comme bactericides. La parfumerie moderne, 1932, N. 2.
6. Grover G. S., Tirumala R. I. Zur Wirkung ätherischer Öle gegen Bakterien und Pilze. Riechstoffe, Aromen, Körperpflegemittel, 1977, 27, N. 11, p. 303—304.
7. Guillot M. The antiseptic effectiveness of essential oils used for perfumery cosmetics. Recherches, 1974, N. 19, p. 119—130.
8. Jasper C., Maruzella J. C. The germicidal properties of perfume oils and perfumerychemicals. Amer. Perf. and Cosmet. 1962, 77, N. 10, Sect 2, p. 167-170.
9. Koedam A. Antimikrobielle Wirksamkeit ätherischer Öle. Eine Literaturarbeit 1960—1976. Teil I. Riechstoffe, Aromen, Körperpflegemittel, 1977, 27, N. 1, 6, 8—11. Teil II ibid, 27, N. 2, p. 36—41.
10. Maruzella J. C., Lichtenstein M. B. In vitro antibacterial activity of essential oils Amer. pharm. Soc. 1956, 45, p. 378.
11. Morris J. A., Khetty A., Seitz E. W. Antimikrobial activity of aroma chemicals and essential oils. Amer. Oil Chem. Soc. 1979, 56, N. 5, p. 595—603.
12. Munzing H. P., Schels H. Über Möglichkeiten des Ersatzes von Konservierungsmitteln in Kosmetischen Präparaten durch ätherische Öle. Soc. Cosmet. Chem., 1972, 23, N. 12, p. 841—852.
13. Schweisheimer W. Antiseptic properties of perfume oils and perfume chemicals. Fette, Seifen, 1973, 75(5), 330.

SPECIAL FEATURES OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY MANIFESTATION IN MIXTURES OF TERPENE COMPOUNDS

AKIMOV Y. A.

SUMMARY

Studies of the antimicrobial activities of essential oils, terpene groups of different chemical nature isolated from essential oils of fractions of different composition, as well as artificial mixtures of terpenes, have shown their significant variability depending on qualitative composition and components' ratio. Synergistic and inhibiting effects play an important role in the manifestation of the antimicrobial activity. The activity value dependence upon the components' content is of discrete character, and effect of terpenes itself on microorganisms is species-specific. The use of simple artificial mixtures with certain ratio of components must be considered as the most prospective direction of increasing efficiency of employing and stabilizing the terpenes' action as bactericidal preparations.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕКОТОРЫХ ПРЯНОАРОМАТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л. П. ДАВИДЮК, кандидат биологических наук;

С. В. БАРАНОВА, кандидат технических наук;

Б. А. ВИНОГРАДОВ

Отсутствие достаточно полных сведений о физиологическом действии, безвредности применения, химическом составе и природе веществ, формирующих аромат и вкус пряноароматического сырья, в значительной мере ограничивает его широкое использование в различных отраслях пищевой промышленности.

В связи с этим в отделе биохимии растений Никитского ботанического сада проводится работа по изучению химического состава пряноароматических растений, перспективных для пищевой промышленности. Отбор растений осуществляется на основе биохимической оценки вида, его бактерицидных и лечебных свойств, ароматических и вкусовых достоинств [2, 3, 7]. Выделенные растения используются для ароматизации концентрата молочной сыворотки, плавленых сырков и для создания новых безалкогольных напитков. Четыре из них «Искристый», «Рассвет», «Тоник-1» и «Пряное яблоко» дегустационным советом Укрглавпиво рекомендованы для промышленного выпуска.

Объектами исследования служили пряноароматические растения из коллекции технических культур Никитского ботанического сада. Исследовалась надземная часть цветущих растений и приготовленные из свежего сырья экстракты.

Экстракты готовили двукратным настаиванием сырья 70 и 40 %-ным этиловым спиртом в течение 8—10 суток при комнатной температуре и периодическом перемешивании.

Аскорбиновая кислота определена титрованием солянокислых вытяжек 2, 6-ди-хлорфенолиндофенолом [5]. Рибофлавин учитывали по К. Л. Поволоцкой [8]. Для освобождения его связанных форм проведен ферментный гидролиз дрожжами, подготовленными по В. А. Девятнину [4]. Тиамин определен по В. Н. Букину [1]. В качестве адсорбента использован пермутит, подготовленный по Morita, Kana, Minesita [10]. Связанные формы тиамина освобождали вышеупомянутым ферментным препаратом. Интенсивность флуоресценции измеряли на флуорометре типа ЭФ-3М.

Содержание свободных аминокислот определено на аминокислотном анализаторе НД-1200Е. Аминокислоты разделяли на сульфонируемом катионите КГ-53 в стандартном четырехчасовом режиме цитратным буферным раствором при возрастающем значении pH: 3,25, 4,25, 5,28.

Уровень содержания витаминов в надземной массе пряноароматических растений подвержен влиянию различных факторов. Однако в большинстве случаев отдельные виды и клоны в пределах

вида устойчиво различаются по этому признаку. В таблице 1 приведены данные по содержанию витамина С в траве нескольких клонов бессмертника итальянского, произрастающих на одних и тех же участках Никитского ботанического сада.

Эти данные свидетельствуют о разнокачественности сырья одного и того же вида.

Важным фактором, в значительной мере определяющим витаминную ценность растений, являются онтогенетические изменения. Например, в онтогенезе полыни лимонной № 66 содержание витамина С изменяется с 15,5 до 510,4 мг %.

Таблица 1

Содержание витамина С у разных клонов бессмертника итальянского

Клоны	Содержание витамина С, мг%	
	начало бутонизации	начало цветения
№ 189	11,3	19,7
№ 101	10,3	16,2
№ 158	7,2	23,3
№ 136	5,1	12,3
№ 197	16,9	29,2

По нашим данным максимальным содержанием витамина С характеризуются цветущие растения. Это согласуется с результатами исследований Г. В. Канделаки [7] по определению витаминности ряда пряноароматических растений Грузии. В дальнейшем для оценки витаминности пряноароматического сырья мы отбирали цветущие растения (табл. 2). Выявлена значительная межвидовая

Таблица 2

Содержание витаминов в вегетативной массе некоторых пряноароматических растений

Растения	Витамины, мкг%		
	Аскорбиновая кислота	Тиамин	Рибофлавин
Базилек душистый	63,0—45,0	30,5	28,3
Душица обыкновенная	45,2—61,5	31,5	62,0—99,0
Иссоп лекарственный	53,3—147,0	43,4	103,0—147,0
Мелисса лимонная	39,0—150,0	20,8	103,0
Мята длиннолистная	48,0—61,5	78,0	410,0
Чабер горный	26,8—50,0	27,8	—
Чабер крымский	45,9	36,4	59,6
Бессмертник итальянский	12,3—29,2	12,3—20,8	62,0—110,3
Бархатцы отмеченные	111,0	34,4	113,7
Полынь лимонная	153,6—510,4	62,0	143,0
Цефалофора ароматная	79,6—95,5	52,0	286,0
Пиретрум большой	10,0	70,0	30,0
Огуречная трава	15,5—41,0	15,4	101,0
Фенхель обыкновенный	105,0—130,0	21,7	68,2

и внутривидовая вариабельность по этому показателю. Так, в пиретруме большом содержится 10,0 мг % витамина С, в то время как в лучших образцах полыни лимонной — 510,4 мг %. Высокой С-витаминностью характеризуется сырье фенхеля обыкновенного (105,0—130,0 мг %), а также некоторых клонов мелиссы лимонной (150,0 мг %), иссопа лекарственного (147,0 мг %) и других видов. Пряноароматические растения по содержанию витамина С могут значительно превосходить многие плодовые культуры. Так, по данным И. А. Фрайман [10] плоды абрикоса Молдавии содержат от 7,6 до 40,0 мг % витамина С; вишни — 1,2—24,0; сливы — 1,1—22,5 и персика — 2,0—40,0 мг %.

Практический интерес представляют пряноароматические растения как источник витаминов В₁ и В₂. В их сырье содержится от 15,4 до 78,0 мкг % тиамин (у большинства видов от 21,0 до 43,0 мкг %). Богата тиамином трава мяты длиннолистной (78,0 мкг %), полыни лимонной и цефалофоры ароматной (по 52,0 мкг %).

Уровень содержания рибофлавина в пряноароматическом сырье значительно выше, чем тиамин. Так, максимальное содержание рибофлавина (410,0 мкг %) определено в надземной массе мяты длиннолистной, а минимальное — базилика душистого (28,3 мкг %). Большинство изученных растений содержит от 50,0 до 150,0 мкг % рибофлавина.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют растения, накапливающие комплекс витаминов в сбалансированных количествах. К ним следует отнести полынь лимонную, цефалофору ароматную, мяту длиннолистую, иссоп лекарственный, бархатцы отмеченные (табл. 2).

Поскольку ароматизация жидких продуктов осуществляется введением экстрактов пряноароматических растений, то интерес представляет оценка их витаминной ценности (рис. 1). Существующая технология получения ароматизированных экстрактов не обеспечивает полного извлечения витаминов В₁ и В₂ из сырья, так как основная их часть находится в связанной с белками форме и может быть освобождена лишь при помощи ферментного гидролиза. При измельчении и настаивании сырья возможны также значительные потери витамина С. Несмотря на неизбежность таких потерь, полученные экстракты большинства растений (тимьяна косматого, дубровника беловойлочного, железницы крымской, шандры обыкновенной, полыни лимонной и других) содержат значительные количества витаминов С. Тиаминная и рибофлавинная ценность экстрактов невысока. В большинстве из них содержание тиамин составляет менее 10,0 мкг %, и только в экстрактах тысячелистника и базилика — более 30,0 мкг %. Аналогичная картина наблюдается и при оценке экстрактов по содержанию рибофлавина.

Важным показателем пищевой и диетической ценности растительного сырья является содержание в нем азотистых соединений и, в частности, аминокислот. Известно, что аминокислоты играют определенную роль в формировании вкуса. Так, по данным Solms

[11], аланин и глицин обладают сладким вкусом, фенилаланин, тирозин и лейцин — горьким; цистеин и метионин придают сернистый вкус. Аргинин, аспарагиновая кислота, гистидин, лизин, изолейцин, пролин, серин и валин сами не имеют вкуса, однако некоторые из них (например, глутаминовая кислота) обладают способностью усиливать вкус других аминокислот.

Сведений о составе и содержании азотистых соединений в пряноароматическом сырье практически нет. Нами проведена оценка

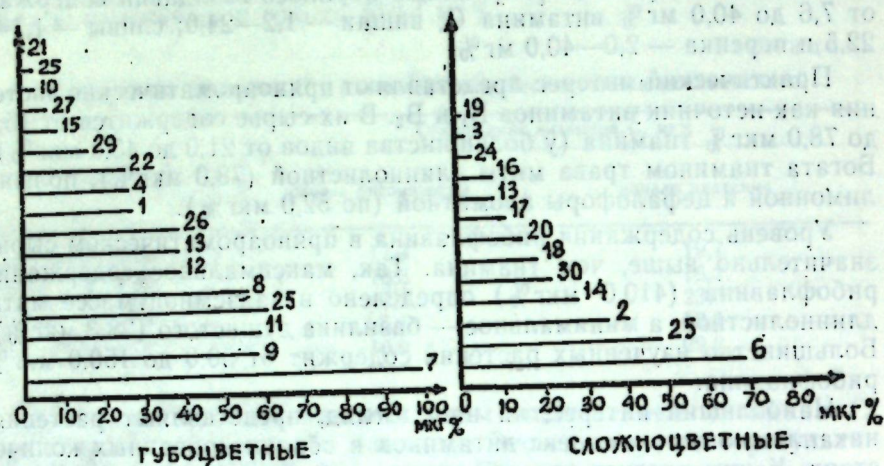


Рис. 1. Содержание рибофлавина в экстрактах пряноароматических растений. Условное обозначение экстрактов из ароматических растений:

1 — Базилек душистый, 2 — Бархатцы отечественные, 3 — Бессмертник итальянский, 4 — Дубровник беловидный, 5 — Дубровник пурпурный, 6 — Десятилист высокий, 7 — Душица обыкновенная, 8 — Железница крымская, 9 — Котовник венгерский, 10 — Котовник лимонный, 11 — Мелисса лимонная, 12 — Монарда лимонная, 13 — Мята длиннолистная, 14 — Пиретрум большой, 15 — Пижма северная, 16 — Полынь крымская, 17 — Полынь лимонная, 18 — Полынь однолетняя, 19 — Тысячелистник аргентинский, 20 — Тысячелистник обыкновенный, 21 — Тимьян косматый, 22 — Тимьян обыкновенный, 23 — Фенхель обыкновенный, 24 — Цафорофора ароматная, 25 — Чабер горный, 26 — Чабер крымский, 27 — Шалфей мускатный, 28 — Шандра обыкновенная, 29 — Эльсгольция Стаунтона, 30 — Огуречная трава. (То же для рис. 2 и 3).

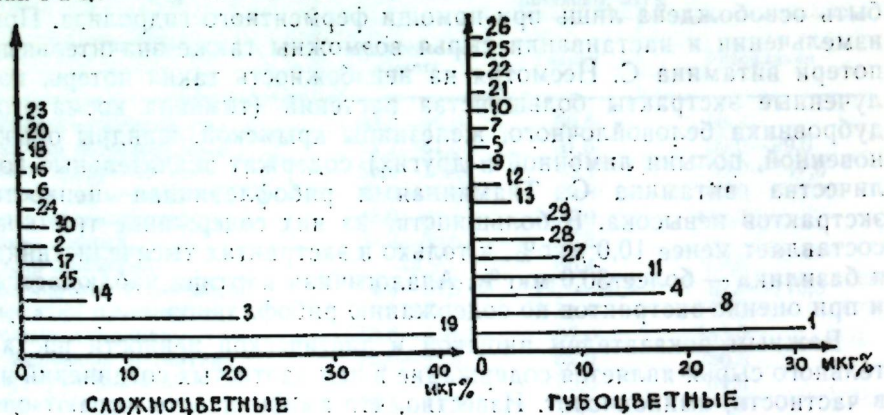


Рис. 2. Содержание тиамина в экстрактах пряноароматических растений.

растений и экстрактов по содержанию свободных аминокислот в 30 видах пряноароматических культур (табл. 3).

Как показали опыты, при одноразовой экстракции сырья около 28% аминокислот не переходит в раствор; применение двукратной экстракции обеспечивает их полное извлечение.

В изученных растениях семейства сложноцветных (бархатцы отмеченные, бессмертник итальянский, полынь однолетняя, пире-

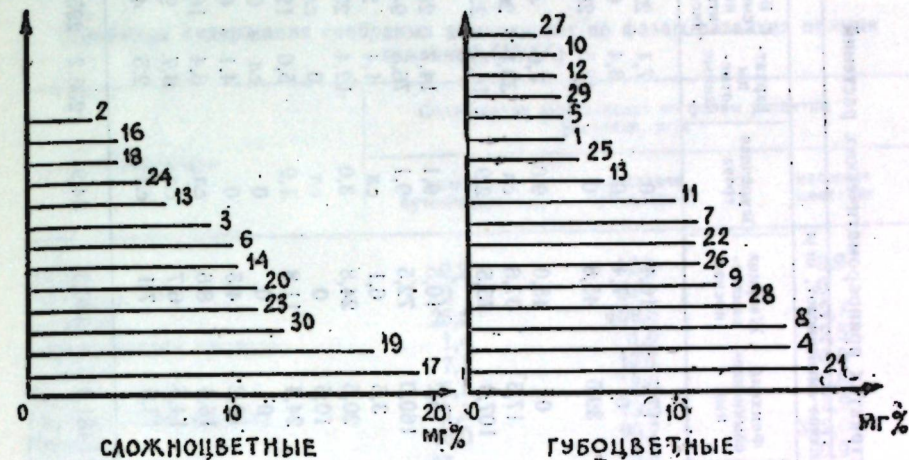


Рис. 3. Содержание аскорбиновой кислоты в экстрактах пряноароматических растений.

трум большой) идентифицировано 13—16 свободных аминокислот при их общем содержании 226,4—406,6 мг/л. Качественный состав аминокислот в сырье неодинаков. Так, метионин обнаружен лишь в надземной массе бархатцев, цистин отсутствует в полыни однолетней и бархатцах, серин не содержит полынь однолетняя, гистидин не обнаружен в траве бессмертника итальянского и полыни однолетней. В надземной массе бархатцев отмеченных и пиретрума содержится по 16 свободных аминокислот, но набор их неодинаков. В пиретруме определены значительные (18,6 мг/л) количества цистина, а в бархатцах его нет. Метионин, напротив, есть в бархатцах и отсутствует в пиретруме. Доминирующей аминокислотой этих растений является пролин, составляющий 32,5—38,8% общего количества аминокислот.

В балансе аминокислот бархатцев, бессмертника и полыни преобладают аргинин (9,5—17,9%) и треонин (9,0—25,3%), а в пиретруме — серин (18,9%). Глицин, гистидин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, аспарагиновая кислота, тирозин, цистеин и фенилаланин содержатся здесь в незначительных, часто следовых количествах.

По мере вегетации общее содержание свободных аминокислот возрастает за счет увеличения количества всех аминокислот. Это

Содержание свободных аминокислот в экстрактах прионароматических растений

Содержание аминокислот, мг/г

Аминокислоты	Мята длинно- листая	Бasilik севой	Котовник лимонный	Чабер крым- ский	Чабер горный	Фенхель обыкновен- ный	Жабрица кавказ- носная	Огуречная травя	Бархат- цы отме- ченные	Бес- смерт- ник итали- янский	Полынь одно- летняя	Пирет- рум бел- шой
Лизин	следы	1,3	5,6	сл	0	17,7	16,4	0	7,4	22,2	4,7	6,4
Гистидин	0	0	сл	0	0	0	7,4	0	6,4	0	0	сл
Аргинин	0	6,8	3,6	0	0	39,5	45,8	0	42,3	28,2	36,6	14,4
Аспарагиновая кислота	7,0	4,6	12,8	2,1	4,9	0	45,0	9,0	7,6	4,7	5,7	2,5
Треонин	126,0	50,2	16,4	0,6	1,3	17,3	37,6	сл	33,1	26,8	57,3	сл
Серин	3,6	0	16,3	1,1	3,7	107,0	75,5	2,9	16,5	22,7	0	76,8
Глутаминовая кислота	9,6	25,0	5,5	1,2	9,0	15,2	10,5	9,1	14,7	26,8	13,4	21,9
Пролин	3,7	48,0	13,0	14,0	12,3	160,0	72,5	9,1	76,5	94,1	82,6	158,0
Глицин	сл	0	12,7	0,2	сл	3,6	6,1	сл	1,4	2,9	0,7	0,6
Аланин	7,6	10,1	14,9	3,7	6,4	20,5	24,8	3,0	12,4	23,4	10,0	28,3
Цистин	18,9	0	0	0	0	10,5	0	сл	0	сл	0	18,6
Валин	2,8	2,7	5,0	1,8	1,9	24,4	11,8	1,9	5,6	12,4	4,3	39,5
Метионин	0	0	1,2	0	0	0	0	0	сл	0	0	0
Изолейцин	0,7	1,4	2,5	0,4	4,0	19,2	4,5	0	4,1	6,7	2,7	19,9
Лейцин	сл	1,3	0	1,0	1,5	18,4	8,6	сл	3,4	16,7	4,2	19,7
Тирозин	сл	1,3	3,0	сл	0,7	14,5	6,7	сл	8,7	9,1	3,8	сл
Фенилаланин	сл	1,1	2,0	сл	0,3	13,5	7,1	сл	2,5	4,3	1,3	сл
Сумма свободн. аминокислот	180,7	163,3	121,1	25,9	46,0	481,3	380,3	34,9	235,2	295,6	226,4	406,6

видно на примере изучения динамики свободных аминокислот у полыни лимонной (табл. 4).

Однако на фоне общего увеличения (за период от начала бутонизации до массового цветения) наблюдается некоторое количественное перераспределение их в общем балансе. Так, удельный вес аргинина в сумме аминокислот возрос с 21,4 до 46,1%, а про-

Таблица 4

Динамика содержания свободных аминокислот по фазам развития полыни лимонной (№ 66)

Аминокислоты	Содержание аминокислот по фазам развития растений, мг/г		
	начало бутонизации	массовая бутонизация	массовое цветение
Лизин	2,2	12,3	9,9
Гистидин	0	сл	0
Аргинин	25,2	159,5	42,7
Аспарагиновая кислота	1,4	11,0	12,5
Треонин	7,1	17,1	70,0
Серин	6,1	18,9	26,8
Глутаминовая кислота	11,3	19,3	15,9
Пролин	46,0	90,7	322,0
Глицин	сл	0,9	0,9
Аланин	10,2	14,6	11,2
Цистин	0	0	0
Валин	3,8	4,2	9,3
Метионин	0	сл	0
Изолейцин	0,8	0,9	6,0
Лейцин	1,5	3,4	3,8
Тирозин	1,1	2,3	сл
Фенилаланин	0,7	0,8	сл
Сумма свободных аминокислот	117,4	345,9	530,0

лина, напротив, — снизился с 39,2 до 26,2%. Возросла доля лизина, серина, глицина, но уменьшилась — глутаминовой кислоты, аланина, валина, тирозина и фенилаланина. Такое перераспределение аминокислот, по-видимому, связано с их функциями в процессе онтогенеза. Увеличение содержания суммы аминокислот в период цветения (почти в три раза) свидетельствует о мобилизации в организме легкоподвижных форм соединений.

За период от массовой бутонизации до массового цветения наблюдается снижение доли всех аминокислот в их сумме, за исключением пролина и треонина. Именно за счет их увеличения возрастает общее содержание аминокислот.

В изученных пяти видах растений семейства губоцветных (мята длиннолистная, базилик сеной, котовник лимонный, чабер крымский и горный) аминокислот содержалось значительно меньше, чем

у представителей семейства сложноцветных. Особенно мало аминокислот в чабере.

Преобладающей аминокислотой мяты длиннолистной, базилика седого и котовника лимонного является треонин, а у чабера горного и крымского — пролин. Интересно отметить, что количественное соотношение индивидуальных аминокислот в общем их содержании у разных видов различное. Так, в мяте длиннолистной треонин составляет 69,7% от общего количества аминокислот, цистин — 10,4%, глутаминовая кислота — 5,3%, аспарагиновая кислота, серин, пролин, аланин, валин, изолейцин (вместе взятые) — всего 13,8%.

Иная картина соотношения индивидуальных аминокислот, содержащихся в базилике. На долю преобладающей в нем аминокислоты (треонина), приходится 36,3% общего их содержания; пролина — 29,4%, глутаминовой кислоты — 15,3%. Остальные аминокислоты составляют менее 5% от общего количества свободных аминокислот.

Равномерно распределены аминокислоты котовника лимонного: треонин, серин, аланин, пролин, аспарагиновая кислота. Они содержатся почти в одинаковых количествах, каждая из них составляет от 10,5 до 13,5% общего количества свободных аминокислот.

Основными аминокислотами экстрактов фенхеля обыкновенного, жабрицы камединосной и огуречной травы являются пролин, серин, аланин и аспарагиновая кислота. Огуречная трава, как и чабер, отличается от других изученных пряноароматических растений очень низким (34,9 мг/л) содержанием свободных аминокислот.

Безвредность применения, ценные лечебные свойства, сочетание высоких ароматических качеств со значительным содержанием ряда биологически активных веществ — все это вызывает необходимость поисков путей более широкого использования пряноароматических растений в различных отраслях пищевой промышленности и, в особенности — в организации лечебного и профилактического питания.

ВЫВОДЫ

1. Содержание свободных аминокислот и витаминов В₁, В₂ и С в вегетативной массе пряноароматических растений достигает максимального уровня в период массового цветения.

2. Высокой С-витаминной активностью характеризуется свежее сырье полыни лимонной, фенхеля обыкновенного, бархатцев отмененных и цефалофоры ароматной.

3. Мята длиннолистная, цефалофора ароматная, полынь лимонная, иссоп лекарственный выделяются относительно высоким уровнем содержания витаминов В₁ и В₂.

4. Пряноароматические растения содержат 13—16 свободных

аминокислот при общем количестве от 25,9 до 406,0 мг/л. Среди них преобладают пролин, серин, треонин, аргинин и глутаминовая кислота.

5. При создании многокомпонентных ароматических композиций наряду с ароматическими достоинствами сырья необходимо учитывать содержание в нем биологически активных веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букин В. Н., Поволоцкая К. Л., Кондрашова А. А., Скоробогатова Е. П. Флуорометрический метод определения тиамин. — В кн.: Витаминные ресурсы и их использование. Сб. 3. М., 1955.
2. Давидюк Л. П., Виноградов Б. А. Свободные аминокислоты некоторых видов семейства губоцветных. — В кн.: Охрана среды и рациональное использование растительных ресурсов. М., 1976.
3. Давидюк Л. П., Баранова С. В., Нилов Г. И., Колесникова И. А. Биологически активные вещества растений некоторых видов, перспективных для безалкогольной промышленности. — В кн.: Новые культуры в народном хозяйстве и медицине. Киев, 1976.
4. Девятини В. А. Витамины. М., 1948.
5. Ермаков А. И., Арасимович В. В. Методы биохимического исследования растений. М., 1972.
6. Канделаки Г. В., Кезели Г. А., Тарасашвили К. М. К вопросу о содержании витаминов в некоторых пряных растениях Грузии. — Труды Тбилисск. ботан. ин-та, т. 16, 1954.
7. Осипова Е. А., Чиркина Н. Н., Баранова С. В. Бессмертник итальянский и перспективы его использования. — В кн.: Новые культуры в народном хозяйстве и медицине. Киев, 1976.
8. Поволоцкая К. Л., Зайцева Н. И., Скоробогатова Е. П. Флуорометрический метод определения рибофлавина. — В кн.: Витаминные ресурсы и их использование. Сб. 3. М., 1955.
9. Фрайман И. А., Арасимович В. В., Беспечальная В. В., Борщанская Н. А., Соловьева Н. А., Пономарева Н. П. Биохимия плодов косточковых Молдавии, Кишинев, 1969.

BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES OF SOME SPICE PLANTS PROSPECTIVE FOR FOOD INDUSTRY

DAVIDYUK L. P., BARANOVA S. V., VINOGRADOV B. A.

SUMMARY

Vitamins C, В₁ and В₂ content in over-ground mass and extracts of spice plants were studied. It was stated that many of them are a rich source for vitamin C. Considerable differences in contents of vitamins and amino acids in raw stuff of various species were observed. *Artemisia balchanorum*, *Foeniculum vulgare*, *Tagetes signata* and *Cephalophora aromatica* are characterized for higher content of vitamin C.

A number of plants rich in certain vitamins were selected. *Artemisia balchanorum*, *Cephalophora aromatica*, *Mentha longifolia* and *Hyssopus officinalis* are characterized for balanced content of vitamins C, В₁ and В₂.

In raw material of the spicy-aromatic plants 13—16 free amino acids have been identified. Their total content fluctuate from 25.9 to 406.0 mg/l. Proline, serine, threonine, arginine and glutamic acid predominate.

ЭФИРНЫЕ МАСЛА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ МОНАРДЫ И МЯТЫ

С. В. БАРАНОВА, кандидат технических наук;

Р. Л. ДОРОХОВСКАЯ;

И. Г. КАПЕЛЕВ, кандидат сельскохозяйственных наук

В последние годы большое внимание уделяется вопросам изучения внутривидового разнообразия эфирномасличных растений, раскрытию закономерностей внутривидовой структуры и изысканию новых хемотипов, что представляет значительный теоретический и практический интерес для селекции и внедрения в производство более продуктивных растений с высоким качеством эфирного масла [1, 2].

В литературе наиболее полно охарактеризовано эфирное масло мяты перечной, поэтому этот вид нами не изучался. По сравнению с мятой гораздо менее изучена культура монарды [3, 4].

В настоящей работе приводятся результаты изучения содержания и качественного состава эфирных масел многочисленных образцов некоторых видов монарды и мяты, возделываемых в условиях Южного берега Крыма (Никитский ботанический сад). Исходный материал монарды был получен из многих зарубежных стран; мята же была собрана, в основном, в природных местообитаниях Крыма и Закавказья. Всего изучено 10 видов монарды, представленных 60-ю образцами, и два вида мяты, представленных 40 образцами.

В качестве сырья использовали всю надземную часть растений в фазе массового цветения. Эфирное масло получено методом гидродистилляции в аппаратах циркулярного типа с охлаждаемым приемником. Расчет вели на абсолютно сухую массу растительного материала. Компонентный состав эфирного масла определяли методом газожидкостной хроматографии (прибор «Хром — 31,41»); колонка капиллярная 45 м×0,25 мм, неподвижная фаза полидизтиленгликольсукцинат; газ-носитель — гелий; детектор ионизационно-пламенный; программирование температуры термостата от 70° до 170°, со скоростью 3° в минуту; температура испарителя 220°.

Идентификация компонентов проводилась сравнением с литературными данными с использованием меткико-индивидуальных чистых веществ. Точность идентификации проверялась путем установления химической природы веществ с помощью характерных реакций, а также выделения отдельных компонентов [5]. Расчет содержания компонентов делался методом внутренней нормализации по площади пиков.

Монарда (Monarda L.)

Характеристика изученных видов монарды по содержанию эфирного масла и компонентному составу приводится в таблице 1. Анализ таблицы показывает, что содержание эфирного масла в надземной части цветущих растений разных видов монард колеблется от 0,63 до 3,52%. Самой низкомасличной была *M. menthaefolia*.

Таблица 1

Содержание и компонентный состав эфирного масла видов монарды (1976—1977 гг.)

Номер образца	Выход эфирного масла в проц. на абс. сух. в-во	Компонентный состав эфирного масла, %						
		тимол	карвакрол	1,8-цинеол	монотерпеновые углеводороды			
					сумма	α и β-пинен	п-цимол	мирсен
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>M. citriodora</i>								
70975	1,69	64,1	21,3	1,8	8,2	0,2	6,8	0,6
8676	2,64	57,5	8,0	6,1	10,1	2,0	3,7	2,1
29872	2,35	54,7	9,7	10,9	16,9	4,0	7,9	2,9
13056	2,47	48,6	11,1	13,7	14,0	1,7	7,8	2,7
44775	2,47	38,9	33,7	6,8	10,0	0,6	4,7	1,5
50575	1,65	38,9	13,6	20,6	15,4	2,2	6,1	3,8
26276	2,0	13,9	37,9	11,2	14,8	3,1	6,8	2,3
16562	1,86	3,5	62,3	7,3	15,8	2,0	9,7	1,2
58972	2,13	2,1	63,9	6,6	9,4	1,4	5,4	1,4
<i>M. didima</i>								
12459	2,87	72,1	5,1	1,3	13,0	0,4	9,7	1,4
56076	1,81	70,8	6,5	2,7	7,2	0,5	2,7	1,9
12393	2,64	66,4	4,4	5,6	10,9	3,4	4,6	1,5
56575	2,03	64,3	4,9	2,9	12,8	1,0	7,2	1,9
52175	0,91	64,1	2,3	2,3	21,3	11,2	8,9	0,7
41075	2,37	59,3	8,3	12,2	16,9	1,6	12,3	0,7
67575	2,75	59,4	4,5	10,1	11,7	2,2	5,0	2,8
32770	2,80	55,5	7,8	8,7	17,2	1,8	9,4	3,0
58475	1,81	54,8	6,1	9,8	19,4	2,3	10,2	2,6
18072	2,03	48,2	8,4	8,5	12,3	1,3	3,1	2,0
49375	1,93	40,6	24,3	13,8	14,3	1,7	5,3	5,8
70475	1,09	23,6	11,3	17,8	23,6	4,2	10,0	5,5
72375	1,90	27,0	50,0	7,7	8,0	0,2	5,4	1,1
26475	1,97	2,4	39,7	10,0	23,0	3,0	11,7	2,8
<i>M. stricta</i>								
56775	0,85	64,1	2,6	13,0	12,2	1,9	6,2	3,0
<i>M. menthaefolia</i>								
11971	0,83	31,3	12,7	3,7	19,7	14,2	3,7	0,3
<i>M. romaleui</i>								
50675	0,86	49,9	3,9	12,6	20,7	3,8	10,0	5,1
16559	2,12	39,5	21,7	14,0	14,8	1,8	8,8	2,0
<i>M. fistulosa</i>								
8073	3,43	71,8	2,5	8,2	6,8	0,2	5,3	0,4
15115	1,84	43,6	7,1	19,1	18,1	2,0	11,0	3,0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
52375	1,00	41,6	2,9	13,5	24,2	4,0	11,7	6,4
15434	1,76	33,6	15,5	9,4	22,6	8,5	8,6	1,9
24475	2,00	29,6	32,2	8,3	6,3	0,7	0,2	4,0
26775	0,70	16,0	36,8	12,5	10,9	0,9	7,8	2,1
<i>M. clinopodia</i>								
56475	1,06	72,8	3,9	4,5	12,5	2,7	4,0	1,7
25073	2,03	61,8	14,1	6,4	9,4	0,9	6,2	1,5
61371	1,92	49,0	25,2	6,6	8,8	0,9	5,4	1,4
50775	0,80	21,2	46,5	14,4	24,5	3,4	10,0	5,8
67172	3,20	19,4	53,7	2,9	12,2	1,4	8,2	1,2
<i>M. russeliana</i>								
14472/2	2,35	61,3	2,7	7,9	14,6	3,1	6,3	2,6
67275	2,71	52,6	2,6	16,0	15,9	2,6	6,7	4,0
14472	2,18	53,5	5,1	15,0	13,8	1,9	8,2	1,6
44875	2,83	45,5	4,8	1,0	6,5	0,8	4,8	0,1
<i>M. punctata</i>								
67375	1,11	53,0	9,1	5,6	9,7	0,4	0,7	3,6
70275	2,32	58,7	7,3	17,6	24,3	2,5	2,5	6,4
8576	2,23	19,9	52,0	4,5	11,1	0,6	8,3	1,2
<i>M. bradburiana</i>								
18275	2,00	62,2	4,9	11,3	14,9	3,0	7,4	2,9
11972	2,72	49,1	5,4	16,9	14,3	2,6	8,2	1,6

Свыше 3,0% эфирного масла имели только три образца видов *Monarda*-*M. clinopodia* (3,20%), *M. fistulosa* (3,43%), *M. bradburiana* (3,52%). У большинства же образцов разных видов монарды (более 80%) содержание эфирного масла от 1 до 3%.

Наиболее перспективными для интродукции по этому показателю, кроме трех названных видов, являются также *M. didima*, *M. citriodora* (м. лимонная) и *M. russeliana*.

В составе эфирного масла исследованных видов монарды идентифицированы: α-пинен, β-пинен, камфен, сабинен, мирцен, лимонен, п-цимол, 1,8-цинеол, тимол и карвакрол. Это постоянные компоненты эфирного масла, их сумма составляет 85—100%. Основными компонентами эфирного масла монарды являются терпеновые фенолы — тимол и карвакрол. Нижний уровень их суммарного содержания равен 34,8, верхний — 77,3%.

Как видно из таблицы, содержание тимола и карвакрола в эфирном масле монарды составляет, соответственно, 2,1—72,8 и 2,3—63,9%; монотерпеновых углеводов — от 0,7 до 24,3%, 1,8-цинеола — 1,8—20,6%. Остальные идентифицированные компоненты эфирного масла монарды содержатся в малом количестве (менее одного процента) или присутствуют лишь их следы (данные по их содержанию не представляют интереса).

Существенных величин в отдельных образцах достигает содержание 1,8-цинеола. Его максимум определен в образце 50575 (20,6%). Почти в сорока процентах образцов этот компонент со-

ставляет более чем десятую часть содержания. Суммарное содержание монотерпеновых углеводов варьирует в пределах от 5,6 до 24,5%. У 16 процентов образцов количество их превышает пятую часть содержания у четверти образцов — только около 10%. Причем, в последней группе преобладает п-цимол, количество которого варьирует в размерах от 1,9 до 12,5%.

У изученных образцов эфирных масел разных видов монарды существенных качественных различий не установлено. По количественному же содержанию отдельных компонентов наблюдаются значительные колебания в пределах каждого вида, что указывает на наличие внутривидовой химической изменчивости.

Анализ особенностей внутривидовой изменчивости состава эфирного масла различных видов монарды позволяет выделить три основных хемотипа: тимольный, с преобладающим содержанием тимола; карвакрольный, с преобладающим содержанием карвакрола, и промежуточный. Для каждой группы образцов характерно сравнительно выровненное содержание по ведущим компонентам. У двух наиболее широко представленных видов монарды: *M. citriodora* и *M. didima* преобладает тимольный хемотип. У м. лимонной к этому хемотипу относится 58% образцов, а у *M. didima* — 72% образцов. Карвакрольные хемотипы у обоих видов составляют 17% и смешанные — соответственно 25 и 11%. У *M. fistulosa* выявлены — тимольный (67% образцов) и смешанный тимольно-карвакрольный хемотипы (33% образцов).

У *M. clinopodia* 67% образцов тимольных хемотипов и 33% карвакрольных. *M. russeliana* представлена только тимольным хемотипом. Следует отметить, что формы с высоким содержанием тимола в эфирном масле представляют собой большой интерес для практического использования.

Внутри каждой из форм можно выделить образцы с повышенным содержанием 1,8-цинеола или суммы монотерпеновых углеводов, что дает дополнительные источники для отбора с возможно меньшим содержанием углеводов и 1,8-цинеола. Такие образцы масел есть у различных видов: м. лимонной (37374, 70975, 8676), *M. didima* (12459, 56075, 12392), *M. fistulosa* (8073, 70375, 56275) и другие. Некоторые образцы, имея оптимальный состав эфирного масла, дают сравнительно низкий его выход, что ограничивает возможность их практического использования.

Анализ приведенных в таблице 1 данных показывает, что практически каждый вид представляет интерес для интродукционно-селекционной работы. Наиболее перспективными из них являются *M. fistulosa* и *M. didima*, у которых имеются формы с удачным сочетанием показателей высокого выхода эфирного масла и содержания тимола. У образцов № 8073 (*M. fistulosa*) и № 12459 (*M. didima*) при наличии эфирного масла соответственно 3,43 и 2,87%, тимола в масле содержится около 72%. Карвакрольные формы наиболее удачно сочетаются с высоким содержанием эфирного масла у м. лимонной.

В ходе изучения установлено, что основная часть эфирного масла локализуется в соцветиях и листьях (табл. 2).

Таблица 2

Содержание и качественный состав эфирных масел в отдельных органах различных видов монарды

Номер образца	Орган растения	Выход эфир. масла %, асв	Компонентный состав эфирного масла, %								
			тимол	карвакрол	1,8-цинеол	монотерпеновые углеводороды					
						сумма	α -пинен	сабинен	лимонен	мицен	п-цимол
M. citriodora											
14372	соцветия,	3,66	65,7	4,5	13,9	25,7	0,2	1,7	3,6	1,8	4,5
	листья,	3,39	57,1	3,5	6,6	20,7	0,3	1,7	2,8	2,0	7,3
	над. масса	1,76	52,5	7,1	11,2	14,8	2,2	2,1	2,3	2,3	7,1
56375	соцветия,	3,38	43,5	25,7	9,5	21,6	1,6	1,7	0,2	3,2	5,5
	листья,	3,33	58,0	24,7	2,9	21,2	1,1	3,0	0,1	1,8	2,3
	над. масса	1,71	53,2	15,4	7,3	9,6	2,8	1,1	2,0	0,5	3,2
36874	соцветия,	2,69	77,1	4,5	4,9	12,0	1,1	0,9	0,1	1,5	3,5
	листья,	2,53	63,5	4,1	8,6	13,8	2,5	2,2	0,2	3,2	7,1
	над. масса	1,68	68,8	7,3	4,0	11,5	3,2	1,3	0,2	1,9	4,9
M. didima											
67175	соцветия,	4,47	65,6	5,6	9,7	22,2	1,6	2,1	0,3	3,7	4,8
	листья,	3,44	61,9	4,6	8,0	19,9	1,7	2,3	0,2	2,7	5,0
	над. масса	0,88	59,9	2,7	12,8	15,7	2,4	2,1	0,3	3,5	5,4
26875	соцветия,	3,34	41,4	26,5	13,6	23,9	2,5	1,3	0,1	2,0	4,4
	листья,	2,61	33,3	32,7	6,7	20,2	4,4	1,8	0,2	2,5	4,5
	над. масса	1,67	40,5	23,6	1,5	16,6	4,6	4,0	0,8	4,9	1,9
63375	соцветия,	3,22	32,5	45,5	7,3	16,5	2,5	1,2	0,1	2,0	3,4
	листья,	3,00	32,5	37,5	8,7	18,9	1,4	2,4	0,1	2,4	4,6
	над. масса	1,68	31,9	46,5	7,8	12,9	1,2	0,9	0,1	1,4	4,3
53670	соцветия,	4,33	54,1	1,8	15,4	15,7	2,5	2,0	0,1	3,3	7,9
	листья,	3,28	54,4	1,6	15,5	15,9	2,4	1,8	0,1	3,3	8,3
	над. масса	1,55	51,6	2,9	11,9	17,3	3,4	2,9	1,9	3,9	5,2
M. fistulosa											
66275	соцветия,	4,27	62,5	1,6	10,3	28,3	4,1	3,7	0,3	4,1	5,8
	листья,	2,36	58,1	4,7	7,7	22,8	3,2	2,6	0,2	1,8	5,9
	над. масса	2,80	63,7	5,6	9,5	18,0	1,9	1,1	0,2	2,2	3,6
703	соцветия,	3,70	52,5	6,8	14,8	25,5	4,5	2,2	0,2	3,6	6,3
	листья,	2,56	54,0	6,7	15,7	22,1	2,3	2,3	0,2	3,3	6,3
	над. масса	1,86	57,7	4,9	12,8	17,9	3,6	1,1	0,2	2,8	4,5
M. bradburiana											
26572	соцветия,	2,70	66,7	3,7	7,4	17,1	1,4	0,2	2,3	2,0	3,5
	листья,	1,93	59,9	5,0	10,4	21,8	1,6	0,3	3,5	2,1	5,0
	над. масса	3,50	55,6	2,4	11,3	20,8	1,9	0,2	2,2	3,5	9,0
71075	соцветия,	3,14	36,1	56,6	0,6	1,6	0,2	0,1	0,1	2,2	4,9
	листья,	2,19	27,4	45,9	4,9	4,1	0,3	1,3	0,5	1,5	3,8
	над. масса	1,57	28,5	40,4	6,2	2,1	0,5	2,2	0,9	2,2	5,9
M. clinopodia											
70875	соцветия,	2,73	68,3	9,9	1,7	4,9	0,4	0,4	0,1	0,7	2,9
	листья,	2,42	68,4	9,3	1,7	1,97	0,9	0,7	0,1	0,7	2,9
	над. масса	1,39	56,9	6,1	2,8	14,4	0,7	0,4	0,6	3,3	4,7

Состав эфирного масла в органах растений исследованных образцов позволяет выявить те же зависимости изменчивости эфирного масла монарды по выделенным трем хемотипам. Важно отметить, что главные компоненты эфирного масла (тимол и карвакрол) накапливаются в основном в соцветиях и листьях. Эфирное масло монарды, выделенное из этих органов, содержит также значительное количество монотерпеновых углеводов.

Мята (Mentha L.)

Исследованные образцы представлены в основном мятой длиннолистной *Mentha longifolia* и в небольшом количестве мятой водяной *Mentha aquatica*. По обоим видам в составе эфирных масел идентифицированы α -пинен, лимонен, 1,8-цинеол, октанол, транс-сабиненгидрат, мантон, изоментон, неоментон, неоиоментон, ментилацетат, ментол, пулегон, пиперитон, карвон и другие вещества. Сумма идентифицированных соединений составила 75—96%. Характеристика изученных образцов мяты по содержанию эфирного масла в надземной части цветущих растений и по его компонентному составу приводится в таблице 3.

Состав масла охарактеризован следующим образом. Группа монотерпеновых углеводов, среда которых преобладают α -пинен (0,2—8,2%) и лимонен (0,5—14,9%); 1,8-цинеол (0,2—28,4%). Группа ментона, в которую объединены ментон (0,6—66,5%) и изоментон (до 19,5%). Группа ментола, в которую входят все изомеры ментола и ментилацетат; отдельные компоненты — пулегон (2,2—52,7%), пиперитон (1,5—76,1%), карвон (0,2—12,6%). Причем, в группе ментола значительно преобладает ментол, а в группе ментона — ментон. Из 33 образцов, приведенных в табл. 3, наибольшим количеством представлена ментонная форма (11 образцов); шесть образцов, у которых ментон и ментол находятся примерно в равных количествах; пулегонных — семь образцов, пиперитонных — шесть и только три образца чисто ментольных.

У мяты длиннолистной можно выделить следующие хемотипы: ментонный, пулегонный, пиперитонный и ментольный. Наибольшее количество образцов ментонного хемотипа с содержанием компонентов ментонной группы от 20,4 до 80,2%. Пулегонный хемотип этого вида представлен шестью образцами с содержанием пулегона от 37,4 до 52,7%. К эффективным продуцентам пулегона относятся образцы 16702, 67871, 115576 и 62874 (48,6—54,2%). Пятью образцами представлена пиперитонная группа с содержанием основного компонента — пиперитона — от 34,7 до 57,8%. В образцах 106375, 69774 преобладает группа ментола, а количество ее основного компонента — ментола колеблется в пределах 44,8—49,1%. Образец 113575 представляет собой смешанный ментольно-пиперитонный тип, содержащий эти две группы в одинаковом соотношении.

Среди изученных образцов мяты длиннолистной образцы с вы-

Таблица 3

Содержание и компонентный состав эфирного масла мяты
(средние данные за 1976—1977 гг.)

Номер образца	Выход эфирного масла, в проц. на абс. сух. в-во	Компонентный состав масла							
		группа менто- на	группа менто- ла	пулегон	пипери- тон	карвон	α -пинен	лимо- нен	1,8-цинеол
Mentha longifolia									
78075	1,72	80,2	0,6	4,4	4,6	0,5	0,2	1,4	1,8
62774	0,82	66,5	12,0	2,7	5,1	—	1,7	0,8	1,3
60074	1,36	57,3	4,3	2,2	9,9	1,0	1,7	0,8	0,6
68274	0,54	56,0	0,6	22,0	4,7	0,2	0,2	1,7	2,5
62874	1,17	48,4	3,6	21,1	0,8	2,3	0,5	1,6	1,1
19872	0,86	48,2	17,0	3,0	3,7	3,7	1,1	0,4	0,6
77975	1,53	47,3	2,8	2,3	1,9	1,6	0,7	11,8	8,0
93775	1,31	47,2	3,7	—	9,6	4,3	3,1	4,9	0,8
42872	1,00	34,5	6,8	11,9	14,8	1,3	0,6	1,4	0,6
115275	1,11	21,2	18,0	2,5	11,5	2,2	0,8	8,1	10,0
115875	0,20	20,4	10,5	8,1	2,0	1,8	1,8	0,5	1,0
115575	0,53	16,1	3,7	52,7	4,6	1,9	0,9	7,8	7,0
16702	1,26	6,7	12,2	49,0	3,9	1,1	1,0	8,2	4,3
67871	1,69	24,1	4,5	48,6	6,7	0,3	1,2	2,6	2,5
62874	0,56	15,7	—	48,6	9,6	1,0	1,9	0,5	1,2
61774/a	1,60	28,3	15,2	37,8	7,2	1,0	4,4	5,1	0,7
55576	1,60	17,3	21,8	37,4	3,2	1,1	2,2	1,4	0,7
113475	0,66	8,3	4,3	2,4	57,8	1,5	3,1	4,6	3,1
51470	0,77	14,1	6,5	2,6	47,6	5,6	0,9	5,5	1,2
16666	0,77	6,0	8,2	1,7	44,9	1,7	1,9	12,0	4,4
106075	1,03	5,6	19,8	1,2	34,7	7,9	3,2	14,6	0,9
113575	0,79	6,6	36,5	3,6	36,3	2,3	2,1	5,8	0,2
106375	0,32	14,2	49,1	2,6	1,5	—	1,0	4,4	1,5
69774	1,10	19,0	44,8	15,3	8,8	1,6	0,3	1,1	2,6
106575	0,87	28,3	33,1	3,6	3,0	2,8	0,3	1,5	0,6
106075	0,72	34,5	30,0	1,9	2,7	—	1,6	8,8	1,8
106175	0,64	3,5	4,2	0,7	76,1	—	1,0	1,0	1,3
115375	0,69	18,1	9,3	9,3	0,3	33,4	12,6	1,4	1,9
Mentha aquatica									
35373	1,37	8,2	7,4	25,0	6,4	4,5	0,4	9,8	7,3
12571	1,00	24,1	20,9	2,9	4,7	2,2	7,7	4,1	17,2
42572	1,13	18,9	25,5	7,5	3,2	1,7	4,9	1,5	9,2
115775	0,92	29,2	4,7	4,0	37,5	2,7	0,8	9,4	1,3
105975	0,20	2,3	10,3	9,3	11,8	1,8	1,7	16,7	12,3

соким содержанием карвона не выявлены. Максимальное его количество (7,9%) обнаружено в образце 106075.

Распределение содержания и состава эфирного масла по органам растений у некоторых видов и образцов мяты, выявленных в ходе исследования, приведено в табл. 4.

Данные таблицы 4 показывают, что наибольшее количество масла локализуется в соцветиях. Различия по составу эфирного масла в соцветиях и листьях невелики, в большинстве случаев они

Таблица 4

Содержание и компонентный состав эфирных масел в отдельных органах растений мяты

Номер образца	Орган растения	Выход эф. м. в проц. на абс. сух. в-во	Компонентный состав масла, %							
			группа ментона	группа ментола	α -пинен	лимонен	1,8-цинеол	пулегон	пиперитон	карвон
Mentha aquatica										
11628	соцветия	5,83	6,0	10,7	0,9	7,5	1,5	—	52,6	3,5
	листья	3,69	8,4	9,4	0,1	2,8	5,5	—	53,4	6,2
	стебли	0,1	10,0	7,4	0,3	1,4	2,2	—	59,2	6,5
72171	соцветия	3,17	1,5	2,3	0,6	17,6	0,1	1,5	55,6	3,2
	листья	1,92	1,7	9,3	2,9	13,2	8,4	1,7	42,7	0,9
	стебли	0,1	1,8	4,9	8,2	2,4	0,4	3,6	57,8	4,4
55576	соцветия	3,55	2,9	28,2	0,9	1,3	2,3	40,9	1,3	1,5
	листья	1,53	25,1	22,3	0,1	0,5	0,6	37,8	5,0	2,7
69674	соцветия	1,06	26,4	23,2	1,5	1,7	2,8	3,2	4,9	4,6
	листья	0,84	24,0	24,5	0,1	1,0	0,9	1,6	4,7	1,3
Mentha aquatica										
42572	соцветия	2,17	30,0	43,7	2,7	6,1	4,9	0,3	4,4	2,2
	листья	1,06	13,8	34,5	0,6	0,9	4,5	3,1	4,1	5,2

характеризуют один и тот же тип маслообразовательного процесса.

Эфирное масло соцветий мяты содержит больше лимонена и ментона, а эфирное масло листьев — ментона и пиперитона. В ходе исследований эфирных масел растений мяты длиннолистной и водяной выявлены различия как по качественному составу, так и по количественному соотношению его компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы содержание эфирного масла и его качественный состав у растений некоторых видов монарды и мяты, выращиваемых в условиях культуры на Южном берегу Крыма.

2. В составе эфирного масла монарды идентифицировано 19 компонентов, 9 из которых являются основными; тимол, карвакрол, 1,8-цинеол, а также монотерпеновые углеводороды (α - и β -пинен, сабинен, мирцен, п-цимол, лимонен). Качественный состав эфирных масел изученных видов монарды идентичен, однако количественное соотношение отдельных компонентов у видов и разных образцов одного и того же вида неодинаково.

Установлено внутривидовое многообразие хемотипов, основными из которых являются тимольный (с преобладанием тимола), карвакрольный (с преобладанием карвакрола) и промежуточный — тимольно-карвакрольный (со сравнительно выравненным содер-

жанием этих компонентов). Соотношение хемотипов в каждом виде различно, внутри выявленных хемотипов установлены вариации по содержанию 1,8-цинеола и суммы монотерпеновых углеводов.

3. В составе эфирных масел мяты длиннолистной и мяты водяной идентифицировано 17 компонентов. Эти виды, особенно мята длиннолистная, характеризуются значительной внутривидовой изменчивостью. Выявлены ментоловый, ментоновый, пулегонный, пиперитоновый и смешанный хемотипы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буйко П. А., Гращенков А. Е., Маковкина А. И., Соколов В. С. Библиография по эфирномасличным растениям и эфирным маслам. Л., 1968.
2. Дикорастущие полезные растения Крыма. Под ред. проф. Н. И. Рубцова. Ялта, 1971.
3. Попа Д. П. Высшие терпеноиды растений семейства губоцветных. Кишинев, 1976.
4. Горьев М., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962.
5. Hefendehe F. W. Monoterpene composition of a containing polyploid strain of *Mentha longifolia* (L.) Hunds., *Herba humd.* 1977, 16, N. 1.

ESSENTIAL OILS OF SOME MONARDA AND MENTHA SPECIES

BARANOVA S. V., DOROKHOVSKAYA R. L., KAPELEV I. G.

SUMMARY

Data on content and composition of essential oils in 60 samples, which represent ten *Monarda* species, and in 40 samples of *Mentha longifolia* and *M. aquatica* are given. Considerable intraspecific variety by ratio of basic essential oil constituents was stated. A characteristics of predominant chemotypes is given and plant specimens promising for industrial usage are singled out.

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ЛЕТУЧИХ ТЕРПЕНОВ У СОСНЫ КРЫМСКОЙ

Ю. А. АКИМОВ, А. А. ВЫСОЦКИЙ,

кандидаты биологических наук

Летучие терпены, продуцируемые хвойными растениями, особенно представителями рода *Pinus* L., широко используются в медицине и парфюмерии, а также в производстве лаков, растворителей, пластмасс, синтетических душистых веществ и пестицидов. Находят они применение и в других отраслях народного хозяйства.

В промышленных целях летучие терпены выделяют из вегетативных органов перегонкой с паром или экстракцией в виде эфирного масла, а из стволовой древесины — путем подсочки с последующей перегонкой выделившейся живицы. Полученный таким

образом продукт — скипидар — занимает основное место в производстве и потреблении летучих терпенов.

В связи с дефицитом скипидара в последние годы большое внимание уделяется вопросам освоения новых районов эксплуатации хвойных насаждений, интродукции и изучению новых видов, пригодных для промышленной эксплуатации, а также селекции новых высокопродуктивных форм. При этом основное направление — селекция на внутривидовом уровне.

Цель нашей работы — изучение внутривидовой изменчивости содержания и состава скипидара у сосны крымской *Pinus pallasiana* Lamb. — одной из наиболее перспективных в условиях СССР пород для эксплуатации с целью производства как эфирного масла, так и скипидара. Сосна крымская широко распространена в культуре в европейской части СССР, занимая в отдельных районах (Ворошиловградская, Херсонская, Киевская, Курская области) значительные площади [10]. Содержание эфирного масла у нее выше, чем у основного в СССР промышленного вида — сосны обыкновенной [1], а состав ее эфирного масла отличается преобладанием α и β -пиненов, что определяет его высокое качество и возможность широкого применения без предварительного разделения. Отмечена высокая смолопродуктивность сосны крымской и не менее высокое содержание скипидара в получаемой при подсочке живице [6]. По мнению некоторых ученых разведение сосны крымской может стать основным направлением в решении проблемы обеспечения народного хозяйства страны продуктами подсочки и эфирным маслом [7, 8].

Упомянутые работы [1, 3] по изучению летучих терпенов вегетативных органов сосны крымской в достаточной степени характеризуют внутривидовую изменчивость содержания и состава эфирного масла, перспективу его промышленного производства, а также возможность отбора высокопродуктивных форм на уровне индивидуальных деревьев. Сведения о содержании и составе летучих терпенов стволовой древесины (скипидара) ограничены в основном средними для вида данными [4, 5], что для определения перспектив селекционной работы недостаточно.

В настоящей работе поставлена также задача сравнительного изучения состава скипидара и эфирного масла, которые являются биогенетически единой группой соединений. Направления, сложившиеся в области терпенов рода сосны, связаны с независимым исследованием эфирного масла и скипидара. В то же время задачи комплексного использования растительного сырья, а также некоторые теоретические проблемы (как, например, хемосистематика и вопросы биогенеза) требуют наличия данных о соотношении содержания и состава терпенов в различных органах растения.

Методика исследований

Объектом исследований служила сосна крымская, растущая в следующих местообитаниях: район Ялты — естественное местообитание

тание, возраст деревьев 60—80 лет; район Алушты — лесные культуры в возрасте 15—20 лет; район Курской области, Карыжское лесничество — лесные культуры в возрасте 15—20 лет.

Образцы живицы со всех деревьев отбирали в период вегетации (июль — август) с помощью специальных приспособлений, исключающих потери летучих терпенов при сборе и в процессе хранения.

Для оценки характера смолопродуктивности по каждому району определялся средний выход живицы. Деревья с показателями, близкими к среднему выходу, относили к среднесмолопродуктивным. Деревья с выходом живицы не менее, чем в 2,5 раза выше среднего, относили к высокосмолопродуктивным, а деревья с выходом в 2,5—3 раза ниже среднего — к низкосмолопродуктивным.

В районе Алушты и в Курской области объем выборки составил 400 деревьев, а в районе Ялты — 19 деревьев.

Отбор образцов вегетативных органов для анализа эфирного масла проводился в октябре, в период покоя.

Летучие терпены живицы (скипидар) и вегетативных органов (эфирное масло) выделяли гидродистилляцией в модифицированных аппаратах Клевенджера. Время хранения образцов живицы от сбора до перегонки не превышало пяти-шести суток. Вегетативные органы подвергались перегонке в свежесобранном виде.

Последовательность анализа образцов определялась методом случайной выборки без предварительной классификации по какому-либо признаку.

Состав летучих терпенов определялся методом газожидкостной хроматографии: прибор Хром-31, колонка 2,4×6 мм, неподвижная фаза — Реоплекс-400 в количестве 15% на хроматоне N-AW-DMCS с размером частиц 0,20—0,25 мм, детектор ионизационно-пламенный, температура термостата (от 70 до 190°) программировалась линейно со скоростью 2° в минуту. Расчет содержания компонентов делался по площадям пиков методом внутренней нормализации. Идентификация компонентов проводилась сравнением с заведомо чистыми веществами и образцами известного состава.

Статистическая обработка результатов производилась общепринятыми методами.

Внутривидовая изменчивость содержания и состава скипидара

Во всех районах, где проводились исследования, наблюдалась значительная изменчивость по выходу живицы. Так, в районе Ялты интервал варьирования составил от 3,5 до 25 мл на приемник, а в районе Алушты — от 0,2 до 83 мл. Количество деревьев, отнесенных к категории высокосмолопродуктивных, не превышало 4% от объема выборки, а с максимальной смолопродуктивностью были лишь единичные деревья.

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что потенциальные возможности сосны крымской по смолопродуктивности доста-

точно велики, а структура существующих насаждений не является с этой точки зрения оптимальной. За счет индивидуального отбора растений с повышенной смолопродуктивностью можно создать насаждения для подсобного производства значительно более эффективные.

Состав скипидара (табл. 1) во всех случаях характеризуется преобладанием α -пинена, тогда как количество Δ^3 -карена относительно невелико. В то же время варьирование содержания компонентов довольно значительно, что дает известные возможности для отбора деревьев с оптимальным качеством скипидара. Следует отметить наличие хемоформ, особенностью которых являются или повышенное содержание β -пинена, или же высокое содержание сесквитерпенов и окисленных монотерпенов. Эти хемоформы представлены единичными экземплярами.

У одновозрастных насаждений (район Алушты и Курская область) наблюдается довольно высокое сходство состава терпенов по средним показателям. Как тенденцию можно отметить некоторое снижение содержания α -пинена и увеличение количества лимонена и высококипящих компонентов в более северном районе — Курской области. В целом же приведенные данные свидетельствуют об устойчивости состава скипидара в разных по климатическим условиям районах произрастания.

Более существенным является различие в составе скипидара в связи с возрастом деревьев. В группе деревьев возрастом 60—80 лет (Ялта) содержание α -пинена значительно ниже, чем у 15—20-летних деревьев (Алушта), соответственно увеличивается и содержание высококипящей фракции. Таким образом, с возрастом деревьев у сосны крымской происходит сдвиг процессов биосинтеза терпенов в сторону окисленных компонентов и соединений с более длинным углеродным скелетом (сесквитерпены). На качество скипидара такие изменения влияют отрицательно.

Некоторые различия в составе скипидара проявляются в связи с принадлежностью к той или иной группе деревьев по смолопродуктивности. Для деревьев, относящихся к высокопродуктивной группе, можно отметить более высокое содержание α -пинена и в большинстве случаев более узкие интервалы изменчивости содержания отдельных компонентов. В образцах скипидара деревьев со средней и низкой смолопродуктивностью интервал варьирования количества α -пинена значительно больше при снижении среднего его показателя. Почти вдвое по сравнению с группой высокопродуктивных деревьев возрастает содержание β -пинена, Δ^3 -карена и высококипящей фракции скипидара. Указанные особенности проявляются независимо от района произрастания. Характерно, что только в группе средне- и низкосмолопродуктивных деревьев встречаются хемоформы с повышенным количеством β -пинена или высококипящих компонентов и более низким содержанием α -пинена, тогда как скипидар высокосмолопродуктивных деревьев отличается однородностью состава.

Состав летучих терпенов, продуцируемых

Район произрастания	Группа смолопродуктивности	Содержание							
		α-пинен			камфен			β-	
		миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.
Ялта	Высокая	77,2	78,0	77,4±0,3	7,0	7,3	6,5±0,6	3,4	5,3
	Средняя	61,8	70,2	64,7±2,7	5,1	7,7	6,4±0,7	3,3	22,6
	Низкая	50,7	62,1	56,7±3,3	3,5	6,8	5,1±1,0	1,6	2,2
	В среднем по выборке	50,7	78,0	63,3±2,2	3,5	7,7	5,7±0,1	1,6	22,6
	Алушта	75,2	93,7	85,8±1,0	2,2	6,2	3,3±0,2	1,3	7,2
Курская обл.	Высокая	44,7	94,8	85,4±1,9	1,3	5,3	3,1±0,2	1,4	5,3
	Средняя	58,0	96,4	79,0±1,8	0,9	7,1	3,9±0,3	0,8	22,7
	Низкая	44,7	96,4	83,4±0,7	0,9	7,1	3,5±0,2	0,8	22,7
	В среднем по выборке	44,7	96,4	83,4±0,7	0,9	7,1	3,5±0,2	0,8	22,7
	Алушта	76,6	87,8	84,5±0,9	2,3	3,2	2,8±0,1	2,5	4,1
Курская обл.	Высокая	69,3	86,2	80,5±1,7	3,0	7,8	4,0±0,4	3,5	8,4
	Средняя	63,1	84,8	71,5±3,2	1,6	4,2	2,7±0,4	2,3	9,5
	Низкая	63,1	84,8	71,5±3,2	1,6	4,2	2,7±0,4	2,3	9,5
	В среднем по выборке	63,1	87,8	79,6±1,0	1,6	7,8	3,4±0,2	2,3	9,5
	Алушта	76,6	87,8	84,5±0,9	2,3	3,2	2,8±0,1	2,5	4,1

Все отмеченные различия сравнительно невелики и статистически недостоверны ($P < 0,95$), поэтому использование их для предварительного отбора невозможно. С полной определенностью из селекционного процесса можно исключить лишь хемоформы с отклонением от типичного для сосны крымской состава летучих терпенов.

Более существенные различия между деревьями с разной смолопродуктивностью наблюдаются по общему содержанию летучих терпенов в живице (табл. 2).

Для группы высокопродуктивных деревьев среднее содержание скипидара в живице в 1,5 раза выше, чем у среднесмолопродуктивных, и в два раза выше, чем у низкосмолопродуктивных. Это соотношение наблюдается в насаждениях как района Алушты, так и Курской области.

Характер распределения деревьев по содержанию летучих терпенов в живице в зависимости от смолопродуктивности (см. рис.) показывает, что этот признак можно с достаточно высокой степенью вероятности использовать для выделения высоко- и низкосмолопродуктивных деревьев. Степень перекрытия кривых графика распределения между крайними по смолопродуктивности группами не превышает 10% образцов. Вероятность выделения среднесмолопродуктивной группы несколько ниже. В перекрывающейся области с группой высокосмолопродуктивных деревьев по району Алушты находится около 40% среднесмолопродуктивных образцов

Таблица 1

стволовой древесины (скипидар)

компонентов, %									
пинен	Δ3-карен			лимонен			Сумма сесквитерпенов и кислородсод. моно-терпенов		
	среднее	миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.
Ялта	4,3±0,5	2,0	3,4	2,6±0,1	4,1	4,5	4,3±0,1	3,5	5,1
	9,7±6,3	2,4	11,9	1,6±0,1	0,1	3,0	1,2±0,9	4,9	26,5
	1,9±0,1	0,4	2,3	1,5±0,6	0,5	1,3	0,8±0,2	29,9	40,3
	3,9±1,1	0,4	3,4	1,2±0,1	0,1	4,5	1,9±0,3	3,5	40,3
	3,6±0,3	0,1	5,8	1,7±0,1	1,2	8,6	3,2±0,4	0,0	2,8
Алушта	3,3±0,2	0,5	5,6	1,8±0,2	0,2	6,0	2,7±0,3	0,0	49,5
	5,1±1,0	0,7	17,7	3,6±0,9	0,8	10,2	3,9±0,5	0,0	17,6
	4,4±0,3	0,1	17,7	2,3±0,2	0,2	10,2	3,1±0,1	0,0	49,5
	3,3±0,1	0,9	2,2	1,7±0,1	2,1	6,4	4,8±0,5	0,0	6,2
	4,9±0,5	1,4	4,0	2,3±0,2	3,6	9,1	5,5±0,7	1,0	6,2
Курская обл.	5,3±1,1	1,1	4,6	3,1±0,5	3,6	9,9	5,3±1,0	5,7	16,9
	4,4±0,3	0,9	4,6	2,3±0,2	2,1	9,9	5,0±0,3	0,0	16,9
	4,4±0,3	0,9	4,6	2,3±0,2	2,1	9,9	5,0±0,3	0,0	16,9
	4,4±0,3	0,9	4,6	2,3±0,2	2,1	9,9	5,0±0,3	0,0	16,9
	4,4±0,3	0,9	4,6	2,3±0,2	2,1	9,9	5,0±0,3	0,0	16,9

Таблица 2

Общее содержание летучих терпенов в живице деревьев сосны крымской

Район произрастания	Содержание летучих терпенов в живице, %								
	группа высокосмолопродуктивных деревьев			группа среднесмолопродуктивных деревьев			группа низкосмолопродуктивных деревьев		
	миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.	среднее	миним. альн.	максим. альн.	среднее
Алушта	16,9	28,1	23,9±0,8	8,4	25,0	17,3±0,7	8,0	20,0	12,8±1,1
Курская обл.	8,8	34,1	23,8±1,8	10,0	22,7	16,4±1,5	8,0	12,5	9,7±1,0

и по району Курской области — около 20%. Таким образом, определение общего содержания летучих терпенов в живице дает возможность с высокой степенью вероятности выделить группу высокосмолопродуктивных деревьев. Несмотря на то, что в отобранной таким образом группе будут деревья со средней смолопродуктивностью, объем предварительной селекционной работы значительно сократится, так как существующие методы прямого хроматографического определения летучих веществ в растительных образцах и твердых материалах [2, 9] позволяют исключить процесс длитель-

ного отбора проб живицы для определения смолопродуктивности. Полному исследованию в этом случае будет подвергаться лишь часть селективного материала.

Связь состава скипидара и эфирного масла

Для сравнительных исследований было отобрано 36 деревьев в районе Алушты. Анализ подвергались хвоя и обесхвоенные побеги первого года жизни.

Общее содержание летучих терпенов в хвое прямо пропорционально величине выхода живицы. Для содержания летучих терпенов в обесхвоенных побегах такой зависимости не выявлено. Эти особенности хорошо характеризуют показатели среднего содержания летучих терпенов в группах деревьев с различной смолопродуктивностью (табл. 3).

Таблица 3

Содержание летучих терпенов в вегетативных органах деревьев сосны крымской различной смолопродуктивности

Характеристика смолопродуктивности	Содержание летучих терпенов (в проц. на абсолютно сухую массу растительного материала)					
	в хвое			в обесхвоенных побегах		
	миним.-малый.	максим.-малый.	среднее	миним.-малый.	максим.-малый.	среднее
Высокая	0,02	0,68	$0,32 \pm 0,06$	0,05	1,06	$0,53 \pm 0,04$
Средняя	0,02	0,46	$0,25 \pm 0,06$	0,14	0,82	$0,44 \pm 0,08$
Низкая	0,01	0,36	$0,16 \pm 0,03$	0,20	1,12	$0,64 \pm 0,09$

отбор проб вегетативных органов и их анализ осуществляется значительно проще, чем анализ проб живицы.

Данные сравнительного анализа состава летучих терпенов, продуцируемых различными органами (табл. 4), показывают значительную изменчивость соотношений компонентов. Средние показатели отражают преобладающие особенности состава терпенов в каждом из органов. Так, в хвое наблюдается значительно более низкое содержание α -пинена и более высокое — сесквитерпенов и кислородсодержащих монотерпенов. При этом если различие по количеству α -пинена носит регулярный характер, то по другим признакам оно обусловлено более частой встречаемостью соответствующих хемоформ. Не носят регулярного характера различия в содержании Δ^3 -карена, лимонена и других минорных компонентов. Разница в средних показателях характеризует лишь частоту встречаемости таких соотношений.

В целом анализ соотношения компонентов, продуцируемых различными органами, свидетельствует о независимости процессов их биосинтеза и метаболизма. Так, низкое содержание α -пинена или высокое — β -пинена в хвое во многих случаях не сопровождается аналогичными отклонениями состава в побегах или древесине. С другой стороны, отклонение от типичного состава летучих терпенов в побегах или ствольной древесине может не сопровождаться соответствующими отклонениями в других органах.

С точки зрения промышленного использования терпенов можно отметить значительное сходство состава летучих терпенов побегов и ствольной древесины. Состав терпенов, продуцируемых хвоей, значительно различается. Соответственно и области применения этих продуктов различны. По-видимому, при планировании комплексной переработки для сосны крымской целесообразно предусматривать отдельную переработку хвои.

Независимость процессов биосинтеза терпенов в различных органах, необходимо учитывать и в разработке таких проблем, как

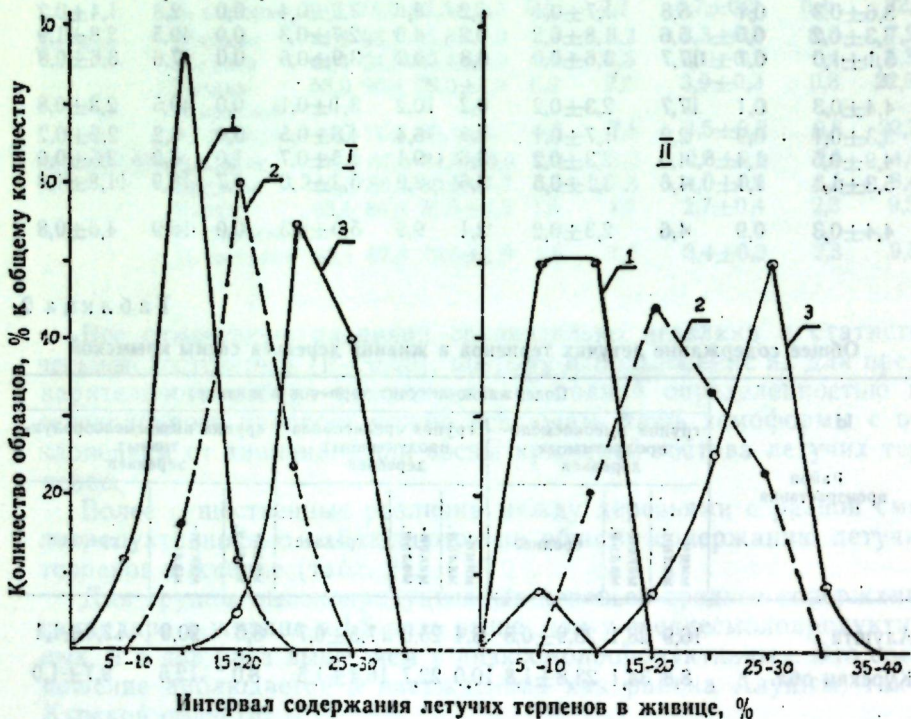


Рис. Распределение образцов по содержанию летучих терпенов в живице.

I — район Алушты; II — район Курской области.

1 — группа низкосмолопродуктивных деревьев; 2 — группа среднесмолопродуктивных деревьев; 3 — группа высокосмолопродуктивных деревьев.

Величина коэффициента корреляции между выходом живицы и содержанием летучих терпенов в хвое составляет 0,3, а различия в среднем содержании статистически достоверны на уровне $P > 95\%$ для крайних групп — высоко- и низкосмолопродуктивных. Этот показатель удобен для предварительного отбора, так как

Сравнительный состав летучих терпенов, выделенных из различных органов

Номер образца	Содержание									
	α -пинен			камфен			β -пинен			Δ^3 -карен
	хвоя	побеги	скипидар	хвоя	побеги	скипидар	хвоя	побеги	скипидар	
1	46,8	56,4	62,3	1,8	3,6	7,7	119,1	111,8	122,6	11,7
2	42,7	65,7	61,8	1,7	5,4	6,5	9,8	117,6	3,3	1,5
3	53,3	67,8	78,0	5,3	3,7	7,3	2,4	4,9	3,4	1,3
4	48,0	59,5	62,1	1,5	5,8	5,0	14,4	110,0	11,6	1,0
5	59,3	70,3	57,3	1,2	3,1	6,8	2,1	9,5	2,2	0,9
6	61,7	63,8	77,2	1,9	4,8	7,0	3,1	9,8	5,3	2,2
7	30,9	72,9	76,9	2,2	1,9	5,1	117,7	110,8	4,7	0,2
8	36,8	81,4	89,8	2,9	3,3	3,1	5,3	4,8	3,1	2,2
9	62,1	63,2	83,2	11,7	3,2	4,4	2,7	5,4	4,3	1,2
10	56,2	57,2	80,3	3,3	3,7	4,3	27,8	111,1	4,5	3,7
11	50,6	80,1	94,8	2,2	0,6	11,3	2,6	3,7	1,4	0,5
12	117,0	73,8	83,1	11,5	3,8	11,4	20,4	5,5	4,6	1,8
13	29,6	61,7	75,0	1,8	3,4	5,0	24,6	110,9	4,8	2,1
14	53,1	74,2	87,2	2,6	4,8	2,8	22,0	8,9	3,6	2,3
15	33,1	56,8	75,2	2,0	6,2	6,2	112,1	111,9	7,2	2,1
16	42,4	72,7	85,0	1,6	3,0	4,2	20,7	3,9	4,0	2,5
17	31,5	64,1	90,3	3,1	4,4	3,0	26,7	7,5	3,3	3,1
18	49,7	76,4	86,8	11,4	2,7	3,4	9,9	4,5	2,8	2,1
19	42,3	64,7	89,2	2,2	3,2	11,9	4,1	4,1	2,1	1,5
20	43,2	72,3	87,1	1,1	4,1	3,5	125,8	6,3	4,3	2,3
21	36,5	74,1	85,0	1,6	11,3	1,9	115,6	110,6	2,9	2,0
22	66,3	85,1	82,8	2,7	3,8	3,5	3,1	2,2	4,0	1,6
23	67,4	58,7	83,0	11,5	5,5	3,2	2,7	112,5	5,8	11,7
24	38,8	81,7	78,2	1,5	5,1	5,1	16,0	5,2	5,4	1,8
25	57,8	77,9	85,6	2,0	2,4	5,0	8,8	112,8	4,4	2,2
26	81,0	83,3	88,5	3,3	2,3	2,9	3,1	2,9	2,4	1,7
27	42,3	80,0	85,7	8,2	4,8	2,6	27,5	6,4	3,5	2,8
28	62,0	72,8	86,6	11,5	2,3	2,9	25,1	4,8	2,4	1,6
29	19,4	68,7	87,0	0,8	6,1	3,5	115,6	113,1	3,8	1,4
30	50,1	70,6	72,1	2,3	11,5	3,3	22,8	116,0	8,9	2,9
31	45,2	57,8	76,8	2,7	4,3	5,5	113,6	6,1	7,2	1,9
32	30,2	83,2	71,5	1,0	2,6	3,1	1,2	2,8	2,3	0,2
33	43,4	83,5	84,2	11,4	2,7	2,8	15,8	4,6	3,7	1,7
34	118,7	69,0	82,2	1,0	11,1	3,6	7,9	117,0	4,5	0,7
35	44,5	66,6	78,6	11,0	4,6	3,4	9,5	6,4	3,5	1,0
36	46,8	82,1	87,2	1,2	2,1	2,7	111,4	6,9	3,0	2,2
Среднее	45,6	70,3	80,5	2,1	3,5	4,1	13,1	8,1	4,4	1,7

использование данных о составе терпенов с целью систематики. Ориентация на анализ терпенов только из одного органа (что имеет место в настоящее время) может привести к различным точкам зрения, особенно в вопросах внутривидовой изменчивости и выявления хемоформ. Более объективная оценка может быть сделана при сравнительном анализе терпенов из различных органов. Ведущая роль в хемотаксономической оценке должна отводиться, на наш

деревьев сосны крымской

компонентов, %											
карен			лимонен			сумма монотерпеновых углеводов			сумма сесквитерпенов и кислородсодержащих монотерпенов		
побеги	скипидар		хвоя	побеги	скипидар	хвоя	побеги	скипидар	хвоя	побеги	скипидар
2,0	1,4	1,4	4,1	0,4	73,9	82,6	74,7	26,1	117,4	25,3	
2,3	1,9	3,1	5,0	3,1	61,1	96,5	73,5	38,9	3,5	126,5	
2,0	3,4	2,8	3,6	4,4	66,9	97,6	94,9	33,1	2,4	5,1	
2,0	0,4	1,4	2,3	0,8	69,4	81,6	70,1	30,6	18,4	29,9	
1,7	2,3	0,5	3,5	11,3	66,2	88,3	70,1	33,8	111,7	29,9	
2,5	2,5	11,5	6,9	4,1	73,2	90,1	59,7	26,8	9,9	40,3	
11,9	2,6	6,8	7,4	3,6	73,7	95,4	93,5	26,3	4,6	6,5	
11,9	11,5	3,5	4,0	2,3	64,3	96,1	110,0	45,7	3,9	0,0	
2,5	2,6	2,1	113,2	4,6	72,0	89,0	99,1	28,0	1,0	0,9	
2,9	2,2	3,1	111,2	5,8	95,2	90,0	97,7	4,8	110,0	2,3	
1,9	0,8	11,5	6,0	1,2	57,9	94,8	110,0	42,1	5,2	0,0	
2,2	2,2	2,2	6,6	4,3	50,1	93,2	93,1	49,9	6,8	0,9	
2,3	4,2	11,7	110,5	7,5	64,6	89,7	97,1	35,9	110,3	2,9	
2,0	11,8	2,0	4,8	2,7	89,6	96,0	99,0	10,4	4,0	1,0	
11,9	3,5	1,0	4,8	5,8	56,4	86,1	98,2	43,6	113,9	1,8	
11,6	11,6	4,4	4,1	2,1	76,8	91,8	98,4	23,2	8,2	1,6	
2,6	1,3	2,7	8,6	2,1	77,4	84,3	100,0	22,6	15,7	0,0	
11,9	3,3	1,8	6,5	2,6	69,2	93,1	99,2	30,8	6,9	0,8	
2,2	0,9	11,9	9,4	3,9	56,1	87,2	98,2	43,9	112,8	11,7	
2,2	2,0	3,8	3,4	3,0	77,6	91,1	100,0	22,4	8,9	0,0	
1,3	11,9	2,6	5,0	5,2	59,9	92,3	98,0	40,1	7,7	2,0	
0,5	11,7	2,1	1,9	4,3	78,3	93,8	97,2	21,7	6,2	2,8	
3,6	11,1	1,5	3,3	11,7	76,8	87,3	95,0	23,2	12,7	5,0	
11,8	2,6	1,0	11,8	3,7	60,8	95,9	97,0	39,2	4,1	3,0	
1,4	11,8	0,7	2,0	11,8	74,4	97,2	98,8	25,6	2,8	1,2	
11,1	11,6	4,3	3,8	2,2	93,8	96,1	98,5	6,2	3,9	1,5	
2,6	11,5	4,8	4,1	2,2	87,6	98,6	97,2	12,4	1,4	2,8	
11,4	11,6	1,0	5,3	2,2	93,1	86,6	98,5	6,9	113,4	1,5	
3,8	2,0	0,9	5,6	2,0	42,5	88,0	99,0	57,5	12,0	1,0	
4,1	2,0	11,8	2,7	4,4	83,9	96,3	99,4	116,1	3,7	0,6	
3,1	2,8	3,9	12,3	5,8	70,8	84,4	98,1	29,2	15,6	1,9	
0,6	117,7	0,9	1,0	11,3	35,8	93,8	97,1	64,2	6,2	2,9	
11,5	5,6	11,4	11,4	3,1	65,4	97,0	99,4	34,6	3,0	0,6	
0,6	2,4	0,3	0,2	5,4	30,4	90,6	98,1	69,6	9,4	1,9	
11,6	3,8	11,0	1,8	2,6	61,0	88,6	98,1	39,0	111,4	11,9	
2,1	1,6	2,8	3,2	2,0	67,4	97,4	98,5	32,6	2,6	1,5	
2,0	2,8	2,2	5,2	3,1	68,4	91,9	94,2	31,6	8,4	5,8	

взгляд, составу терпенов из вегетативных органов, так как процессы биосинтеза терпенов в них более устойчивы. Так, характерное для сосны крымской преобладание в терпенах содержания β -пинена над содержанием Δ^3 -карена сохраняется для хвои и побегов у всех без исключения образцов, тогда как в четырех образцах скипидара наблюдается обратное соотношение. Все указанные образцы получены от низкосмолопродуктивных деревьев. Это дает осно-

вание предположить, что при пониженной способности к накоплению терпенов в стволовой древесине может наблюдаться и отклонение от нормального направления в процессах биосинтеза летучих терпенов.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены значительная внутривидовая изменчивость и большие потенциальные возможности селекции сосны крымской по смолопродуктивности, выходу скипидара и его составу.
2. Установлена зависимость между содержанием летучих терпенов в живице и хвое и смолопродуктивностью у сосны крымской, которая может служить показателем отбора плюсовых деревьев.
3. Анализ соотношения компонентов летучих терпенов из различных органов свидетельствует в пользу независимости процессов биосинтеза. Состав летучих терпенов побегов и стволовой древесины имеет большую степень сходства, тогда как состав летучих терпенов хвои существенно отличается от них.
4. Хемотаксономические исследования должны основываться на сравнительном анализе состава терпенов в различных органах. При этом необходимо учитывать, что соотношения компонентов, продуцируемых вегетативными органами, более устойчивы, чем в стволовой древесине.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов Ю. А. Состав и изменчивость эфирного масла сосен юга Украины и перспективы его применения. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. М., 1972.
2. Акимов Ю. А., Лиштванова Л. Н., Перерва А. Е. Устройство для ввода растительных образцов в газовый хроматограф. Авт. свид. СССР № 343216. Бюл. Комитета по делам изобр. и отк. СССР, 1972, № 10.
3. Акимов Ю. А., Нилов Г. И., Лиштванова Л. Н. Количественное содержание компонентов эфирного масла сосны обыкновенной и сосны крымской в течение вегетации. — Растительные ресурсы, 1973, т. 9, № 4.
4. Бардышев И. И., Бардышева К. Г. Свойства и состав скипидара сосны крымской. — Журн. прикладной химии, 1952, т. 25, № 10.
5. Бардышев И. И., Донцова Э. П. О химическом составе смесей моно-терпенов, продуцируемых различными хвойными породами. — В кн.: Синтетические продукты из капида и скипидара. Горький, 1970.
6. Ворошилов В. Н. Поиски нового лекарственного сырья. М., 1941.
7. Гордеев А. В. Расширение ареала сосны крымской в целях облесения песков степной зоны и создания новой базы терпентинного производства. М., 1965.
8. Гордеев А. В. Перспективы дальнейшего развития подсосного производства. — Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1969, № 3.
9. Кокшаров А. С. Способ определения количества эфирного масла в растительном сырье. Авт. свид. СССР № 491888. Бюл. Комитета по делам изобр. и отк. СССР, 1975, № 42.
10. Смелянец В. П. Устойчивость сосны крымской и обыкновенной к вредным насекомым на юге Украины. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. Киев, 1967.

CONTENT AND COMPOSITION OF VOLATILE TERPENES IN PINUS PALLASIANA

AKIMOV Y. A., VYSOTSKY A. A.

SUMMARY

The content and composition of volatile terpenes in different organs of *Pinus pallasiana* L. were studied.

Considerable variability of resin yield, content and composition of turpentine and large potentialities of intraspecific selection by these characters have been shown.

Studies of special features of content and composition of volatile oils in groups of trees with different resin yield has revealed a possibility of selecting high-productive forms by turpentine content in galipot and essential oil content in needles.

A comparison of composition of the volatile terpenes isolated from various organs indicates independence of the terpene biosynthesis processes in these organs.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА СЕМЯН ГРЕЦКОГО ОРЕХА И МИНДАЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО

В. Х. ПЫЖОВ, кандидат биологических наук;

А. А. ЯДРОВ, кандидат сельскохозяйственных наук

Семена орехоплодных культур представляют большой интерес как источник важнейших для питания человека веществ.

Основными компонентами семян этих культур являются жирное масло и белок. Суммарное содержание жирного масла и белка у главных представителей орехоплодных культур — грецкого ореха и миндаля — около 85%. Кроме того, семена этих культур содержат также важные для человека соединения как углеводы, витамины и минеральные вещества [1, 8, 9, 11, 12, 17, 18].

Максимальное введение ценных сортов и форм грецкого ореха и миндаля в промышленные насаждения требует более глубокого изучения их химических признаков с целью выявления свойств и возможностей данных культур.

В настоящей работе дана оценка сортов и форм грецкого ореха и миндаля по содержанию и качеству жирного масла, белка, углеводов, дубильных веществ. Кроме того, мы попытались определить отличительные особенности изучаемых культур, пределы колебания и взаимосвязь некоторых составляющих их компонентов.

Объекты и методы исследований

Исследования велись в течение трех лет. В изучение было включено 92 сорта и формы грецкого ореха и 94 — миндаля, выращен-

ных в условиях Степного отделения Никитского ботанического сада, расположенного на границе предгорно-степного и степного Крыма.

Почва здесь — южный карбонатный чернозем на хрящеватых краснотуреских глинистых глинах.

Отбор образцов и подготовку материала для анализа производили по методам, описанным в книге «Методы биохимического исследования растений» [3]. В образцах семян грецкого ореха и миндаля определяли количество жирного масла [14], общий азот — микрометодом Кьельдаля в модификации Лясковского [6, 10]; азот отдельных белковых фракций (фракции извлекали из муки семян грецкого ореха) 20%-ным раствором NaCl, миндаля — 5%-ным раствором NaCl и 0,2%-ным раствором NaOH; для отделения альбуминов от глобулинов проводился диализ солевого экстракта; аминокислотный состав суммарного белка (после гидролиза 6 NCl) на аминокислотном анализаторе НД-1200Е; общий сахар и формы сахара, дубильные вещества — по методике государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур [7].

Результаты исследований

Изучение семян грецкого ореха и миндаля показало, что в них накапливается значительное количество запасных питательных веществ (табл. 1).

Содержание жирного масла в семени грецкого ореха (в пределах изученных сортов и форм) неодинаково, оно колеблется в пределах 62,6—72,4%. Коэффициент же вариации (V%) по данному признаку незначителен (3,1%). В семенах миндаля жирного масла накапливается 49,8—63,3%, при V=5,2%.

Таблица 1

Изменчивость биохимических показателей орехоплодных культур

Вид	Кол-во образцов	Показатели	Колебания, % на а. с. в.	Среднее, % на а. с. в.	Коефф. вариации, %
Грецкий орех	92	Жирное масло	62,6+72,4	68,3	3,1
		Общий азот	9,1+12,8	11,1	8,3
		Общий сахар	7,2+19,8	11,6	24,6
		Моносахара	1,6+4,9	2,5	27,6
		Сахароза	5,2+17,7	9,1	31,0
		Дубильные вещества	1,6+4,2	3,0	18,6
Миндаль	94	Жирное масло	49,8+63,3	56,2	5,2
		Общий азот	6,4+14,3	9,6	7,5
		Общий сахар	6,0+20,0	10,0	35,5
		Моносахара	0,5+5,7	2,4	15,0
		Сахароза	3,6+14,4	7,1	41,1
		Дубильные вещества	0,2+0,7	0,3	9,0

Как видно, исследуемые представители орехоплодных культур содержат большое количество жирного масла (у грецкого ореха в среднем 68,3%, у миндаля — 56,2%), то есть по этому компоненту грецкий орех и миндаль заметно отличаются от других масличных культур.

Если еще учесть то обстоятельство, что качественный состав жирного масла представлен эссенциальными жирными кислотами (грецкий орех: линолевая 52,3—57,5%, линоленовая 15,9—17,9%; миндаль: линолевая 17,7—32,1%, обладающих специфичностью биологического действия, то легко понять всю важность орехоплодных культур для питания человека [4, 12, 13].

Кроме жирного масла, в семенах орехоплодных культур содержится большое количество белковых веществ. Высокое содержание белков (которое обычно в 1,5—2 раза больше, чем в злаках) еще более повышает ценность этих культур.

Количество общего азота в обезжиренной муке у грецкого ореха колеблется в пределах 9,1—12,8% при V=8,3%, у миндаля — 6,4—14,3% при V=7,5%.

Таким образом, внутри каждой из приведенных культур количество жирного масла и общего азота варьирует незначительно, и потому в какой-то степени может служить признаком культуры.

Химическая изменчивость сортов и форм орехоплодных культур наиболее ярко проявляется в качестве белкового комплекса.

Многочисленными биохимическими исследованиями установлено, что белковый комплекс семян различных видов и сортов растений характеризуется определенным соотношением растворимых групп белков. Это соотношение зависит как от биологических особенностей и происхождения растений, так и от условий их произрастания. Отдельные белковые компоненты неравноценны по аминокислотному составу и по тем функциям, которые они выполняют в процессе обмена веществ.

Фракционный и аминокислотный состав белков орехоплодных культур изучен мало.

Результаты наших анализов (табл. 2) сортов и форм грецкого ореха и миндаля показали, что по фракционному составу эти культуры отличаются друг от друга. Так, для грецкого ореха характер-

Таблица 2

Изменчивость фракционного состава белков орехоплодных культур (Проц. на абс. сух. массу муки)

Вид	Кол-во образцов	Азот альбуминов			Азот глобулинов			Азот глютелинов		
		колебание	среднее	коефф. вариации, %	колебание	среднее	коефф. вариации, %	колебание	среднее	коефф. вариации, %
Грецкий орех	20	0,3—0,9	0,6	33,3	4,3—9,1	6,9	19,8	0,1—0,9	0,2	60,1
Миндаль	20	1,0—3,4	2,0	70,2	6,4—8,5	7,7	8,8	0,3—1,1	0,6	37,5

но низкое содержание альбуминов (в среднем по сортам 0,6% и глобулинов (в среднем 0,2%) и, наоборот, — высокое содержание глобулинов (в среднем 6,9%). Такой же фракционный состав свойствен и семенам миндаля. Однако в количественном отношении (по средним данным) здесь содержится в три раза больше альбуминов и глобулинов, чем в грецком орехе, и несколько больше глобулинов.

Колебания белковых фракций семян в зависимости от вида изменяются по-разному. У грецкого ореха по всем трем фракциям эти колебания существенны. Наибольшее варьирование отмечено по содержанию глобулинов ($V=60,1\%$) и альбуминов ($V=33,3\%$). В семенах миндаля очень сильно варьируют альбумины ($V=70,2\%$), а затем глобулины ($V=37,5\%$) и незначительно — глобулины ($V=8,8\%$).

Таким образом, в зависимости от пределов колебания и средних данных по каждой из фракций можно получить представление о составе белкового комплекса культуры. Данные показывают, что основным компонентом белка орехоплодных являются глобулины, которые в меньшей степени зависят от сортовых и экологических условий, что является важным моментом при решении селекционных задач.

Кроме белкового комплекса нами исследован аминокислотный состав семян грецкого ореха и миндаля. Сведения об аминокислотном составе этих культур (в видовом и сортовом отношении) в литературе крайне невелики. Исследования содержания аминокислот суммарного белка (табл. 3) показали, что обе культуры обладают сходным аминокислотным составом. Гидролизаты белков содержат

Таблица 3

Изменчивость аминокислотного состава семян орехоплодных культур
(граммов аминокислоты на 100 г белка)

Аминокислота	Грецкий орех	Миндаль
Лизин	2,2—3,7	1,7—3,6
Гистидин	2,4—3,0	2,5—3,1
Аргинин	10,2—14,7	8,6—13,1
Аспарагиновая кислота	7,3—10,6	8,9—11,2
Треонин	2,1—3,8	2,5—2,8
Серин	3,9—6,8	3,1—5,0
Глутаминовая кислота	24,4—30,1	23,9—33,4
Пролин	2,2—5,2	следы — 7,8
Глицин	3,7—6,9	1,3—6,4
Аланин	3,2—4,7	3,0—5,1
Цистин	2,4—4,4	4,3—5,8
Валин	3,0—5,6	3,3—6,4
Метионин	0,9—1,8	0,4—0,9
Изолейцин	2,2—4,6	3,3—3,7
Лейцин	5,0—9,2	5,6—6,9
Тирозин	2,2—3,0	1,8—2,8
Фенилаланин	1,8—5,1	3,8—5,8

почти все протенигенные аминокислоты. В пределах каждой культуры отмечается больший или меньший диапазон изменчивости аминокислот, особенно серина, пролина, лейцина, фенилаланина — у грецкого ореха и пролина, валина, метионина — у миндаля. У большей части сортов содержание этих аминокислот изменяется в 1,5—2 раза. Небольшие сортовые различия как у грецкого ореха, так и у миндаля, наблюдаются по содержанию лизина, аспарагиновой кислоты и тирозина.

Суммарный белок грецкого ореха и миндаля характеризуется высоким содержанием гистидина, глутаминовой и аспарагиновой кислот, аргинина. Как известно [5, 16], эти аминокислоты полезны человеку для повышения его физиологических возможностей.

Суммарный белок отличается высоким содержанием суммы незаменимых аминокислот (около 30%). В семенах грецкого ореха и миндаля почти все незаменимые аминокислоты содержатся в достаточном количестве, то есть по аминокислотному составу белки хорошо сбалансированы. Нами не обнаружено больших различий по содержанию аминокислот в зависимости от количества белка в семени. Отмечено только несколько более повышенное содержание фенилаланина у высокобелковых форм грецкого ореха.

Ряд авторов [2, 15], исследуя различные культуры, показал зависимость между содержанием лизина, с одной стороны, и аспарагиновой, и глутаминовой кислотами, а также пролином, с другой. В ходе наших исследований такой зависимости не наблюдалось.

Исследования показали (табл. 1), что содержание общего сахара в муке семян грецкого ореха и миндаля находится примерно на одном уровне при очень значительном коэффициенте вариации. Необходимо отметить, что количество сахаров по сравнению с количеством жирного масла и белка очень сильно изменяется в зависимости от сорта и формы как у грецкого ореха, так и у миндаля. Из форм, составляющих общий сахар, моносахара содержатся в меньшем количестве (1,6—4,9% у грецкого ореха и 0,5—5,7% у миндаля) по сравнению с сахарозой (5,2—17,7% у грецкого ореха и 3,6—14,4% у миндаля). Сортовые различия очень четко проявляются по содержанию сахарозы.

Таким образом, по содержанию общего сахара и его форм обе орехоплодные культуры имеют неустойчивые показатели.

По содержанию дубильных веществ (табл. 1) семена грецкого ореха и миндаля сильно отличаются друг от друга (1,6—4,2% у грецкого ореха и 0,2—0,7% у миндаля). Кроме того, этот признак сильно варьирует у грецкого ореха и слабо — у миндаля.

ВЫВОДЫ

1. Семена грецкого ореха и миндаля в основном характеризуются сходным составом биологически активных веществ.
2. Изучение химического состава позволило установить разную изменчивость отдельных компонентов семян.

Внутри каждой культуры количество жирного масла, общего азота и глобулинов варьирует незначительно, а потому может служить признаком культуры. Наблюдались значительные колебания в содержании альбуминов, глютенинов, общего сахара и его форм.

3. Суммарный белок грецкого ореха и миндаля характеризуется высоким содержанием гистидина, глутаминовой и аспарагиновой кислот, а также аргинина и суммы незаменимых аминокислот.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапачко М. П. Химическая характеристика плодов крымских миндалей.— Труды ВИР по прикл. ботанике, генетике и селекции. 1930—31, т. 15, вып. 1.
2. Долбин А. Синтез белка в эндосперме кукурузы.— В кн.: Кукуруза с высоким содержанием лизина. М., 1959.
3. Ермаков А. И. и др. Методы биохимического исследования растений. М.—Л., 1952.
4. Кравченко О. Я. Лечебные свойства сладкого миндаля.— Виноградарство и садоводство Крыма, 1962, № 5.
5. Лингцель В.— Труды III Международного хлебного конгресса. М., 1958.
6. Лясковский Г. М. К вопросу определения азотистых веществ в растении калориметрическим методом.— Труды Харьковского с/х ин-та, 1963, т. 62.
7. Методика государственного сортоиспытания с/х культур, вып. 7. М., 1970.
8. Милованова Л. В., Радушинская И. П. Биохимическая характеристика молдавских форм грецкого ореха и миндаля.— Труды МНИИСВиВ, 1969, т. 15.
9. Павленко О. Н. Биохимия миндаля.— В кн.: Биохимия культурных растений. Плодовые и ягодные культуры. М.—Л., 1940.
10. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М., 1968.
11. Полящук Л. К. Биохимический состав ядер грецкого ореха на Украине.— В кн.: Биохимия плодов и овощей, № 6, М., 1961.
12. Пыжов В. Х. Состав и метаболические изменения белков и жирного масла семян миндаля. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. Ялта, 1973.
13. Радушинская И. П. Жирное масло семян молдавских форм и сортов миндаля и грецкого ореха.— В кн.: Биология и биохимия плодовых и винограда. Кишинев, 1972.
14. Рушковский С. В. Методы исследования при селекции масличных растений на содержание масла и его качество. М., 1957.
15. Созинов А. А. и др. Сравнение аминокислотного состава белков высоколизиновых и обычных ячменей.— Физиология и биохимия культурных растений. 1978, т. 10, вып. 2.
16. Штрауб Ф. Б. Биохимия. Будапешт, 1965.
17. Церевитинов В. Ф. Химия и товароведение свежих плодов и овощей. М., 1930.
18. Ярош Н. П. Биохимические особенности плодов сладкого миндаля в условиях юго-западной Туркмении.— Известия Акад. наук Туркм. ССР. Сер. биол. наук, 1961, № 3.

AMINO ACID COMPOSITION OF PROTEINS IN PROCESS OF FORMATION AND RIPENING OF ALMOND SEEDS

PYZHOV V. C., RIKHTER A. A.

SUMMARY

The formation rate of certain amino acids in almond seed proteins has been studied which allows to conclude on ceasing

of synthetic processes and coming of the physiological stage of ripeness. The purified protein fractions (albumins, globulins, glutelins) were hydrolysed with 6 N HCl at 105°C for 24 hours. The amino acid composition of proteins was determined with analyser ND 1200 E (CSSR).

The objective laws of protein synthesis intensity and amino acids accumulation while almond seed ripening have been stated. It was shown that active proline synthesis occurs mainly in the protein globulin fraction as arginine and glutamin acid formation rate decreases.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЕМЯДОЛЕЙ РАЗВИВАЮЩИХСЯ РАСТЕНИЙ МИНДАЛЯ

А. А. РИХТЕР,
кандидат биологических наук

При прорастании семян подсолнечника запасенные в них углеводы, белки и жиры постепенно расходуются, причем, на начальных стадиях прорастания семян используются главным образом углеводы, в последующем — белки и затем жиры [10]. Установлено, что в белковый комплекс семян миндаля входят альбумины, глобулины и глютенины, а преобладающей фракцией являются глобулины [7]. Ранее сообщалось, что при шестидесятисуточной стратификации семян миндаля за счет распада глобулинов в них увеличивается количество свободных аминных групп [2].

При прорастании семян арахиса, сои и других растений наблюдаются гидролитические процессы, а по мере увеличения кислотного числа масла возрастает и активность липазы. Содержание ненасыщенных жирных кислот снизилось, а во фракции свободных жирных кислот количество линоленовой кислоты увеличилось в несколько раз [5, 14]. Полиненасыщенные жирные кислоты при окислении перекисными соединениями, образующимися при дыхании семян, являются источниками свободных радикалов. Токоферолы ингибируют липоксигеназную ферментативную активность и регулируют цепное окисление липидов.

При прорастании семян огурца, кунжута и других растений наблюдалось резкое снижение общего содержания токоферолов [17]. В некоторых случаях в семенах пшеницы при прорастании происходит увеличение суммарного количества токоферолов [20].

В настоящей работе дается анализ результатов исследований изменения содержания токоферолов и жирных кислот в семядолях формирующихся растений миндаля. По литературным данным обсуждаются вопросы процесса распада белков в семядолях масличных растений, а также синтеза жирных кислот и токоферолов в образующихся проростках.

Методика исследований

Объектом исследования служили семена промышленных сортов миндаля: Никитский 62, Десертный и Крупноплодный. Костянки миндаля проращивали на влажном песке при температуре 10°.

Экстракцию липидов вели в аппаратах Сокслета в течение 16 часов. Растворитель — петролейный эфир с температурой кипения 40—60° [6].

Жирнокислотный состав липидов (в виде метиловых эфиров) определяли методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-1». Образцы липидов омыляли 10%-ным раствором КОН в метаноле. Свободные жирные кислоты этерифицировали метанолом в присутствии ацетилхлорида [3].

Для разделения метиловых эфиров жирных кислот использовали колонку с 10% ПЭГС на целите 545. Длина колонки — 2 м, диаметр — 4 мм, скорость газа — 80 мл/мин, температура термостата — 200°, испарителя — 275°; газ-носитель — гелий. Расчет количественного содержания компонентов производили по методу внутренней нормализации.

Для анализа токоферолов применяли препаративную хроматографию на бумаге с последующим элюированием этанолом отдельных гомологов токоферола. Их количественную оценку делали на основании данных оптической плотности элюатов токоферолов по реакции Эммери-Энгеля [8].

Результаты исследований

Плоды сортов Десертный и Крупноплодный по сравнению с плодами сорта Никитский 62 отличались более мягкой скорлупой, что отразилось на скорости их прорастания. Так, через 90 суток опыта проросло 86% семян сорта Десертный и 70% семян сорта Крупноплодный. Семена сорта Никитский 62 проросли только на 37%. В дальнейшем (на 120-е сутки) семена всех трех сортов проросли на 90—95%.

Появление первых корешков у отдельных семян отмечено на 60-е сутки опыта, а на 70-е сутки начали формироваться побеги. В течение 70-ти суток было израсходовано примерно 40% первоначального содержания липидов (табл. 1).

Таблица 1

Изменение содержания липидов и влажности в семядолях миндаля при прорастании семян

Сорт. Продолжительность прора- щивания, сутки	Содержание липидов в абс. сух. семени, %	Количество мобилизован- ных липидов, %	Влажность семян, %
Никитский 62			
исходные данные	57,7	0	5,11
70	32,6	43,5	38,23
90	16,5	71,5	32,12
Десертный			
исходные данные	61,5	0	4,72
70	36,7	40,4	41,07
90	6,6	89,3	33,88
Крупноплодный			
исходные данные	53,7	0	5,62
70	32,4	39,7	39,00
90	5,6	89,6	34,64

Содержание линолевой кислоты в липидах семядолей сорта Никитский 62 уменьшилось на 2,6%, а у сортов Крупноплодный и Десертный на 0,7 и 1,8% от первоначального количества. Содержание α -токоферола в семядолях снизилось до 56—59%, а количество γ -токоферола уменьшилось до 30—45% от первоначального количества в зависимости от сорта (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Изменение жирнокислотного состава липидов при прорастании семян миндаля

Сорт. Продолжитель- ность проращива- ния, сутки	Содержание кислот, в проц. от суммы									
	C _{18:2}	C _{18:1}	C _{18:0}	C _{16:1}	C _{16:0}	C _{12:0}	x	y	на- сыщен- ных	насы- щен- ных
Никитский 62										
исходные данные	27,5	65,7	0,6	0,7	5,4	0,4	—	—	93,6	6,4
70	24,9	69,1	0,6	0,4	4,3	0,7	—	—	94,4	5,6
90	22,9	69,6	1,5	0,6	5,1	0,3	—	—	93,1	6,9
Десертный										
исходные данные	14,5	79,9	0,5	0,5	4,3	0,3	—	—	94,9	5,1
70	13,5	81,0	0,6	0,8	3,6	0,5	—	—	95,3	4,7
90	3,0	82,1	0,9	0,5	5,4	1,2	5,9	11,0	85,6	14,4
Крупноплодный										
исходные данные	22,7	69,7	0,7	0,9	6,0	сл	—	—	93,3	6,7
70	20,9	69,5	1,5	1,0	6,6	0,5	—	—	91,4	8,6
90	2,5	78,4	1,7	0,9	7,8	0,8	5,6	2,5	81,6	18,4

Таблица 3

Изменение содержания токоферолов при прорастании семян миндаля

Сорт. Продолжитель- ность проращива- ния, сутки	Токоферолы, мг на 100 г липидов			Токоферолы, мг на 100 г сух. семян		
	α — Т	γ — Т	Σ — Т	α — Т	γ — Т	Σ — Т
Никитский 62						
исходные данные	25,9±0,4	2,0±0,1	27,9±0,5	14,9±0,3	1,2±0,1	16,1±0,3
70	25,9±0,7	1,2±0,1	27,2±0,6	8,5±0,2	0,4±0,1	8,9±0,3
90	22,7±0,2	0,7±0,1	23,4±0,3	3,8±0,1	0,1±0,0	3,9±0,1
Десертный						
исходные данные	28,8±0,3	2,4±0,2	31,2±0,3	17,8±0,2	1,5±0,1	19,3±0,3
70	27,4±0,8	1,7±0,1	29,1±0,8	10,0±0,9	0,6±0,0	10,6±0,1
90	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Крупноплодный						
исходные данные	27,4±0,6	1,8±0,2	29,2±0,8	14,8±0,1	0,9±0,1	15,7±0,1
70	27,0±0,1	1,1±0,1	28,1±0,1	8,8±0,1	0,4±0,1	9,2±0,1
90	следы	следы	следы	следы	следы	следы

В фазу сформировавшегося растения происходит интенсивная мобилизация липидов в семядолях и существенное изменение их жирнокислотного состава (табл. 1 и 2). Наиболее наглядно это видно на 90-е сутки опыта, когда растения достигли высоты 12—

15 см. Так, содержание линолевой кислоты в липидах семян сортов Десертный и Крупноплодный снизилось по сравнению с первоначальной величиной соответственно до 2,5 и 3,0%, то есть она была почти полностью израсходована, α - и γ -токоферолы в этот период обнаружены в виде следов (табл. 3). В то же время растения сорта Никитский 62 на 90-е сутки опыта только сформировались и достигли высоты всего в 3 см. В семенах этих растений количество липидов снизилось до 16,5% (табл. 1), линолевой кислоты — уменьшилось до 22,9%, а содержание α -токоферола в семенах составило 25,5% от первоначального (табл. 2 и 3).

Наблюдаемые изменения в содержании жирных кислот, вероятно, связаны с энергичным расходом линолевой кислоты на процессы жизнедеятельности. Например, при стратификации семян грецкого ореха в течение 132-х суток при 5° было израсходовано 60% первоначального количества липидов. В относительном количестве связанных жирных кислот изменений не обнаружено, а в свободных жирных кислотах содержание стеариновой кислоты возросло на 0,5%, пальмитиновой на 3%, а линолевой — снизилось на 2,7% по сравнению с первоначальной величиной [18]. На начальных этапах прорастания семян подсолнечника наблюдается ферментативное расщепление углеводов, белков и липидов [10], а в корнях формирующихся растений хлопчатника, пшеницы, кукурузы отмечено накопление токоферолов и линолевой кислоты [13, 16].

При стратификации семян миндаля происходит распад в первую очередь глобулиновой фракции белка [2]. В связи с этим превращения белков рассмотрим на примере двудольных растений. В прорастающих семенах арахиса выявлено три группы пептидаз: кислые карбоксилазы с рН-оптимумом около 5, ариламидазы и щелочные пептидазы с рН-оптимумом 8—10. Каждая из этих групп пептидаз имеет различные функции в прорастающем семени. В семенах арахиса свободные аминокислоты образуются вне белковых тел под действием щелочных пептидаз и ариламидаз, а распад запасных белков до пептидов идет с участием протеиназ белковых тел [19]. В период прорастания запасные белки семян подвергаются модификациям, которые делают их доступными для действия протеаз.

В результате распада белковых соединений в семенах гороха, вики и фасоли происходит снижение содержания общего и белкового азота, тогда как количество небелкового азота несколько увеличивается [4]. Наряду с этим процессом отмечен также синтез новых белков, что связано с новообразованием ряда ферментов [9].

Установлено, что глюкозо-6-фосфат, КоА, АТФ и фруктозо-1,6-дифосфат стимулируют синтез жирных кислот в листьях гидриллы [11]. Считается, что пластиды являются местом локализации синтетазы жирных кислот, а также источником этих кислот, включающихся затем в мембраны развивающихся органелл [12].

В колеоптилях проростков происходит активный синтез преинильных соединений. Так, при инкубации ферментного препарата,

полученного из тканей колеоптилей шестидневных этиолированных проростков кукурузы с (2С-¹⁴)-мевалоновой кислотой или (С¹⁴)-геранилгеранилпирофосфатом в присутствии АТФ, НАДФ Н₂, MgCl₂ и MnCl₂ происходит включение радиоактивности в ент-каурон, сквален и фитонин [15]. Геранилгеранилпирофосфат приводит к синтезу фитона и каурена, причем фитол входит в молекулу токоферола [1]. Это указывает на то, что в этиолированных тканях побегов может идти активный синтез токоферолов, в то время как в тканях семян эти соединения израсходованы (табл. 3). В отличие от этиолированных тканей синтез токоферолов в корнях проростков кукурузы происходит из гомогенизированной кислоты, формирующейся прямо из р-гидроксифенилпировиноградной кислоты [21].

ВЫВОДЫ

1. На основании приведенных данных можно заключить, что снижение содержания линолевой кислоты в семенах развивающихся растений миндаля обусловлено ферментативными процессами гидролиза липидов, высвобождением жирных кислот и расходом главным образом линолевой кислоты.

2. Изменение содержания линолевой кислоты в семенах положительно коррелирует с содержанием токоферолов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артамонов В. И. Стероидные соединения растений. — Успехи современной биологии, 1978, т. 86, вып. 1/4.
2. Благовещенский А. В. Биохимическая эволюция цветковых растений. — М., 1966.
3. Верещагин А. Г., Скворцова С. В., Исхаков Н. И. Состав триглицеридов масла хлопчатника. — Биохимия, 1963, т. 28, вып. 5.
4. Гукова М. М., Бражникова Т. С. Превращение белковых веществ при прорастании семян вики и гороха. — Известия ТСХА, 1971, вып. 4.
5. Малышева А. Г. Изменение биохимических свойств семян масличных культур в процессе их хранения. — В кн.: Биохимия и физиология масличных растений, вып. 11. Майкоп, 1967.
6. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М., 1968.
7. Пыжов В. Х., Нилов Г. И., Рихтер Ал. Ал. Белки семян миндаля. — Труды Никитск. ботан. сада. 1977, т. 72.
8. Рихтер А. А., Кривенцов В. И., Нилов Г. И. Модификация метода определения изомеров токоферолов при анализе семян орехоплодных культур. — Труды Никитск. ботан. сада 1976, т. 69.
9. Сокольская Т. И. Динамика состава белков семян фасоли в процессе прорастания семян. — Известия ТСХА, 1970, вып. 6.
10. Энгель О. С. Мобилизация запасных веществ при прорастании семян подсолнечника. — Физиология растений, 1957, т. 4, вып. 6.
11. Bhatia I. S., Ahuja K. L., Sukhija P. S. Fatty acid synthesis in *Nidrella chloroplasts*. — *Physiol. Plant.*, 1979, v. 47, N. 2.
12. Brady V., Harry B. Fatty acid synthesis in endosperm of young castor bean seedlings. — *Plant. Physiol.*, 1978, v. 62, N. 2.
13. Green J. The distribution of tocopherols during the life cycle of some plants. — *J. Sci. Food Agric.*, 1958, v. 9, N. 10.

14. Harwood J. H. Lipid synthesis by germinating soya bean.— *Phytochem.* 1975, v. 14, N. 9.
15. Nedden P., Phinney B. O. Comparison of ent-kaurene and ent-isokaurene synthesis in cell-free systems from etiolated shoots of normal and Dwarf-5 maize seedlings.— *Phytochem.*, 1979. v. 18, N. 9.
16. Joshi A. C., Doctor V. M. Distribution of fatty acids during germination of cottonseeds.— *Lipids*. 1975, v. 10, N. 3.
17. Kartha A. R. S. A study of the mobilization of free tocopherols in germinating seeds.— *J. Sci. Food Agric.*, 1964, v. 15, N. 1.
18. Kawecki Z., Yaworski J. Fatty acids of crude fat in stratified walnut seeds (*Juglans regia* L.).— *Fruit Sci., Repts.*, 1975, v. 2, N. 2.
19. Mikola J. Functions of different plant peptidases in germinating seeds.— *Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Math. Naturwiss. Techn.*, 1978, N. 4.
20. Nordfeldt S., Olsson N., Anstrand G., Hellstrom V. Influence of storage upon total tocopherols in wheat germs. Effect of germination upon total tocopherols in wheat.— *Kungl. hantbrukshogsk. Ann.*, 1962, v. 28.
21. Whistance G. R., Threlfall D. R. Biosynthesis of phytoquinones: utilization of homogentisic acid by maize shoots for the biosynthesis of plastoquinones.— *Biochem J.*, 1968, v. 109.

CHANGE OF COTYLEDONS CHEMICAL COMPOSITION IN DEVELOPING ALMOND PLANTS

RIKHTER A. A.

SUMMARY

Changes in content of tocopherols and fatty acids in cotyledons of developing almond plants were studied. The fatty acid composition of lipids was determined using gas-liquid chromatography (GLC), and tocopherols were determined by means of paper chromatography followed by colorimetry of tocopherol eluates according to Emmeri-Engel reaction. It was stated that linoleic acid decrease in cotyledons is stipulated for enzymatic processes of lipids hydrolysis and expenditure mainly of linoleic acid for life activity processes. Change of linoleic acid content correlates positively with the tocopherol content.

ИММУНОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛКОВ СЕМЯН ПЕРСИКА *

Т. А. КРАВЦОВА

Персик по праву считается одним из самых замечательных растений юга СССР. Это скороплодная высокоурожайная культура. Плоды его отличаются тонким ароматом, приятно освежающим

* Автор выражает глубокую благодарность академику ВАСХНИЛ Конареву Василию Григорьевичу и кандидату биологических наук Гаврилюк Инне Павловне за содействие в подготовке и проведении исследований, а также кандидату сельскохозяйственных наук Денисову Виталию Петровичу за помощь в подборе и определении материала.

вкусом, утоляющим жажду соком, высокой питательностью и легкой усвояемостью. В них гармонично сочетается сахаристость с приятной кислотностью.

Персики богаты витаминами, минеральными солями, способствуют образованию гемоглобина и красных кровяных шариков в организме человека, а также поддерживают кислотно-щелочное равновесие в крови и тканях. Плоды используют в свежем виде, но они также дают и высококачественную консервную продукцию. В медицине как лечебное средство используются листья, цветки, семена персика.

Все перечисленные свойства характеризуют культуру персика как очень перспективную, но в СССР распространенную мало. В последние годы, однако, намечается явный сдвиг в сторону увеличения производства персика как за счет расширения площадей в зонах его исконной культуры, так и создания промышленных насаждений в новых, более северных районах.

Вид *Persica* Mill относится к семейству розоцветных, подсемейству сливовых. Некоторые ботаники западных стран, придерживающиеся систематики А. Редера [21], причисляют персик к роду *Prunus*, подроду *Amygdalus* (L.) Focke, секции *Euamygdalus* Schn.

Ботаники нашей страны придерживаются классификации, который подразделяет род *Prunus* на несколько более узких родов. В частности, персик выделен в самостоятельный род — *Persica* Mill. (2—16). Этот род включает шесть видов: персик Давида (*P. Davidiana* Carr), персик гансунский (*P. Kansuensis* Rihder). (Kov. et Kost), персик мира (*P. Mira* Kochne Kov. et Kost), персик Потанина (*P. Potanini* Betal Kov. et Kost), персик ферганский (*P. Ferganensis* Kost et Ryabov) и персик обыкновенный (*P. vulgaris* Mill) [11].

Персик мира с гладкой косточкой и персик Давида с малосочным, как у миндаля, околоплодником сближает род *Persica* с родом *Amygdalus*.

Персик Потанина для плодоводства имеет малое значение. По мнению Бревильери [19], он относится к типу персика Давида — косточка удлиненная, почти одинаковой ширины и толщины, с ямками, более вытянута, чем у персика Давида. Используется как декоративное растение.

Персик гансунский наиболее близок к культурному, и, как доказывает И. Н. Рябов [11], возможно, он участвовал в формировании группы сортов культурного персика с мелкими колокольчатыми цветками.

Персик ферганский в виде культурных сортов в основном распространен в Средней Азии и Западном Китае. В 1932 г. К. Ф. Костиной и И. Н. Рябовым выявлен как подвид персика, а в 1936 г. на основании существенных устойчивых морфологических отличий им же выделен как отдельный вид.

В литературе также упоминается персик Симони, который по Бревильери относится к роду персика, а по Жуковскому (1964 г.) — к роду слива [5].

А. Г. Жучков (1854) [6] указывает, что есть маньчжурский вид персика, который известен под названием Мао-Тха-Ор, однако латинского названия этот вид не имеет и в ботанической литературе не числится.

К персику обыкновенному относится подавляющее большинство культурных сортов персика, привлекающихся в селекцию.

Как свидетельствуют приведенные здесь сведения, единого мнения по вопросу таксономии персика как в отношении родовой, так и видовой классификации нет.

Культура персика в Крыму, находясь в условиях северного ареала его промышленного распространения, более, чем другие плодовые нуждается в новых сортах с повышенной зимостойкостью и устойчивостью к основным болезням. Успешно решить эти задачи можно путем использования в селекции методов отдаленной межвидовой и междодродовой гибридизации [12], что, в свою очередь, связано с применением новых методов оценки исходного селекционного материала, основанных на принципах молекулярной биохимии и генетики.

Одним из таких методов является метод белковых маркеров генома [1, 9], основанный на том, что отдельные белки или их группы хорошо отражают структуру генома или его областей, контролирующих биосинтез этих белков.

Такие белки являются своеобразными маркерами геномов и используются в геномном анализе растений. Наиболее успешно этот принцип разработан на белках зерна пшеницы, ячменя, кукурузы, семян бобовых, клубней картофеля [1, 2, 4, 8, 10, 15, 18].

В настоящее время среди биохимических методов генетического анализа растений по белкам наибольшей разрешающей способностью, чувствительностью и специфичностью обладает иммунохимический анализ. Однако иммунохимические методы анализа, позволяющие проследить за эволюционными изменениями химического строения белков по изменению их антигенной активности, не нашли пока применения в изучении древесных плодовых культур и, в частности, персика.

Автором статьи проведена работа по изучению возможности применения этих методов для решения вопросов таксономии, эволюции и филогении персика.

Настоящее сообщение посвящено исследованию и иммунохимической характеристике белков семян персика. В связи с этим стояла задача по отработке методики иммунохимического анализа белков семян персика и проведению сравнительного, иммунохимического анализа видов и сортов.

Объектом исследования служили водо-солерастворимые белки семян двух культурных видов (персик обыкновенный и п. Ферганский) и одного дикого вида — п. Давида. Всего взято 80 образцов

из коллекции Никитского сада и ВИРа; идентификация образцов контролировалась специалистами этих организаций.

Для проведения анализа извлеченные из семян ядра измельчали в ступке. Полученную муку заливали различными экстрагентами: физраствором pH 5,0—7,0; 1М NaCl на фосфатном буфере pH=7,4; 1М Веронал-ацетатным буфером pH=8,65; Трис — ЭДТА pH=8,6 и депонизированной водой. Экстракцию проводили при 5—7° в течение 24 часов. В результате установлено, что максимальное извлечение белка дает 1М NaCl в буфере с pH=7,2—7,4. В связи с этим в дальнейшем для иммунохимического анализа экстракцию суммарного белка проводили физраствором с pH=7,0—7,2, настаиванием на холоду (5—7°) в течение 24 часов. Экстракт очищали центрифугированием в течение 15—20 минут при 10 тыс. об/мин. В результате получали суммарный белок, концентрация которого по Лоури [20] при соотношении экстрагируемого порошка к экстрагируемому раствору 1 : 10 (по массе составляла 9—25 мг/мл — в зависимости от видовой и сортовой принадлежности).

Для эксперимента, учитывая широкое использование персика обыкновенного в селекции, были получены сыворотки к белкам этого вида (сорта Новый Ранний и Фаворит Мореттини). Сыворотки получены по схеме, принятой в ВИР [1].

Для иммунизации использовали кроликов породы шиншилла массой 1,5—2 кг каждый. Инъекции проводили дробными дозами подкожно и внутримышечно по 20 мг белка три раза, с недельными интервалами. Для проведения иммунизации экстракты суммарного белка (альбуминов и глобулинов) очищали от низкомолекулярных соединений на колонке с биогелем Р₆. Через 45 дней (считая от последней иммунизации) провели реиммунизацию 20 мг белка с адьювантом. Титр проверили на восьмой день, кровь взяли на десятый день (считая от последней инъекции). Сыворотку консервировали добавлением мертиолята в концентрации 1 : 10 000 и хранили в запаянных ампулах при температуре —10°.

Суммарные белки изучали методом иммуноэлектрофореза и двойной иммунодиффузией в гель при гомологичном и гетерологичном проявлении белков.

Сравнительное изучение белков семян персика с целью выявления и идентификации белков-маркеров проводили методом двойной диффузии в 1,5%-ном агаре Дифко на медиал-цитратном буфере с pH=8,65 по микрометоду А. И. Гусева и В. С. Цветкова [3] на предметных стеклах.

Для анализа использовали 0,2%-ный раствор белка. Концентрацию белка определяли по Лоури [20].

Иммуноэлектрофорез проводили в микромодификации по Ф. Шкваржиллу [17]. Постановка велась в 1,5%-ном агаре Дифко на медиал-цитратном буфере с pH=8,65 на стеклах, размером 5×5 см, при градиенте потенциала 6 в/см и силе тока 3 мА/см в

течение одного часа. Электрофореграмма инкубировалась с иммунной сывороткой 24 часа при комнатной температуре.

Иммуноэлектрофореграммы анализировали с учетом электрофоретической и диффузионной подвижности, а также идентичности белковых компонентов.

Результаты анализа документировали фотографированием, неокрашенных (сырых) и окрашенных (сухих) препаратов. При сравнительном анализе иммунофореграмм учитывали наличие соответствующих линий преципитаций, их число и интенсивность.

Сравнивая иммуноэлектрофореграммы белков семян персика с фореграммами других двудольных (бобовых), можно отметить аналогичность распределения белковых фракций (рис. 1). На иммунофореграмме различаются три четких зоны: вицелиноподобная, легуминоподобная и катодная. Это свидетельствует о том, что проявление способности запасных белков семян вступать в иммунологическую реакцию с антисывороткой, выработанной к белкам одного из видов, можно ожидать, и в пределах изучаемого рода. Поэтому признак присутствия — отсутствия реакции антисыворотки с белками определенного таксона можно рассматривать как указание на удаленность этого таксона от реперного.

При изучении водо-солерастворимых белков семян п. обыкновенного иммунохимически выявляется большое число компонентов (19—25), что свидетельствует о высокой гетерогенности белков. Наиболее интенсивно выражены компоненты стартовой зоны, где сосредоточены глобулины. Это свидетельствует о значительном преобладании глобулинов в семенах персика.

Анализ 76 сортов, относящихся к персику обыкновенному, не показал качественных различий в составе белков семян одного вида, что свидетельствует о единой белковой основе, обусловленной, по-видимому, единой родоначальной формой. Различия, обнаруживаемые в общей части спектров, проявляются в степени интенсивности линий преципитации и перераспределении их подвижности. Обусловлены они различным количественным содержанием антигенных детерминант в анализируемых белках, и при более глубоком анализе эти различия, очевидно, можно будет использовать для характеристики внутривидовых форм (сортов).

При проявлении сывороткой на белки семян персика обыкновенного в белках других видов п. Давида и п. Ферганского на иммуноэлектрофореграммах отсутствовал компонент в катодной зоне, но более интенсивно проявлялся легуминоподобный компонент (рис. 2). Это свидетельствует о том, что катодный компонент данного вида специфичен. Наличие видоспецифичного компонента в белках п. обыкновенного подтверждается и результатами двойной иммунодиффузии (рис. 3). Видоспецифичный компонент, как и на иммунофореграмме, соответствует компоненту средней интенсивности. Мы считаем возможным обозначить видоспецифичный компонент в двойной иммунодиффузии, как «катодный компонент» иммунофореграммы. Этот компонент присутствует в белках всех

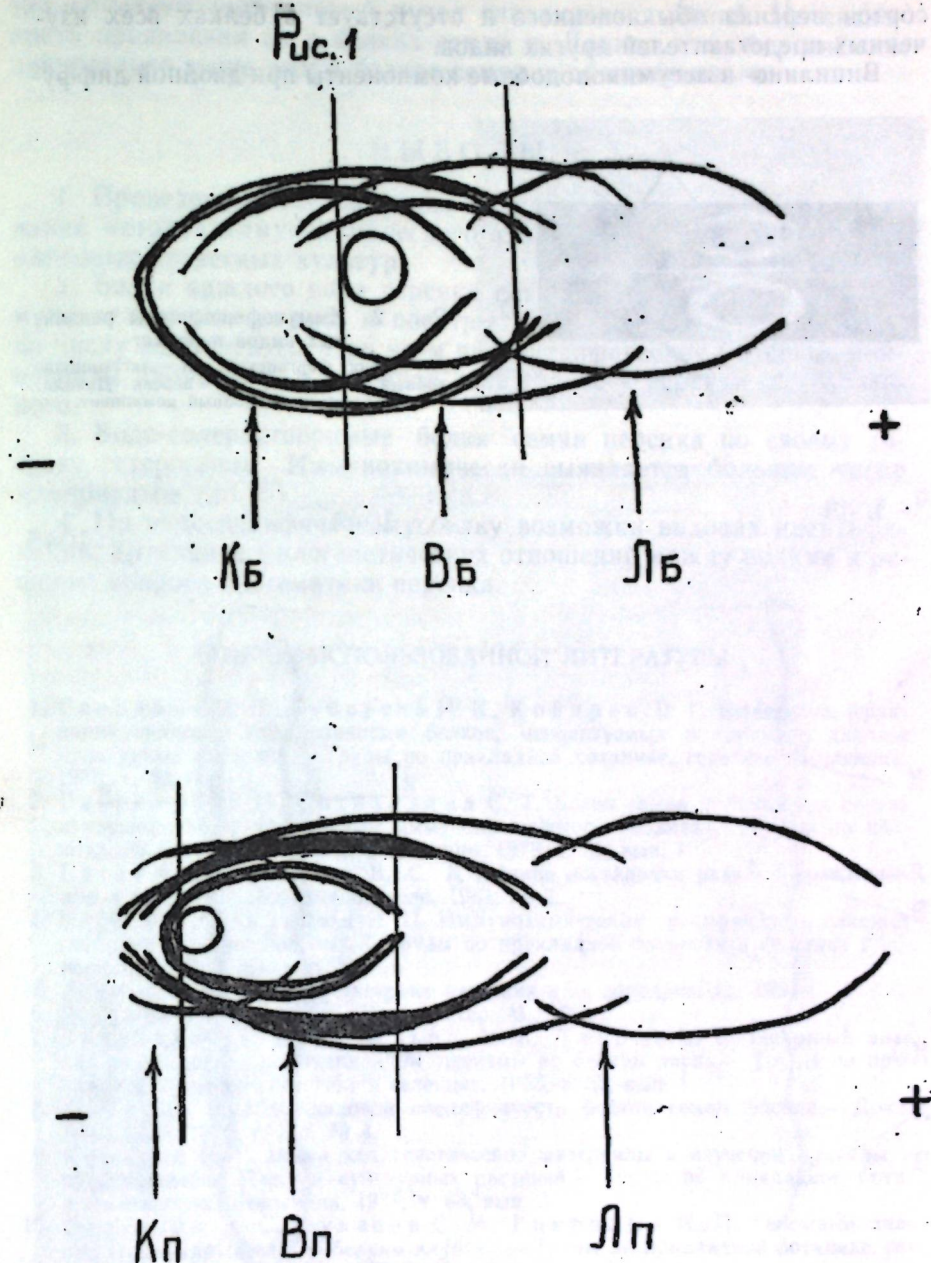


Рис. 1. Схема иммунофореграмм белков семян персика и бобовых. Условные обозначения:

Кп — катодный компонент персика; Вп — вицелиноподобные компоненты персика; Лп — легуминоподобные компоненты персика; КБ — катодный компонент бобовых; ВБ — вицелиноподобные компоненты бобовых; ЛБ — легуминоподобные компоненты бобовых.

сорт персика обыкновенного и отсутствует в белках всех изученных представителей других видов.

Вицилино- и легуминоподобные компоненты при двойной диффу-

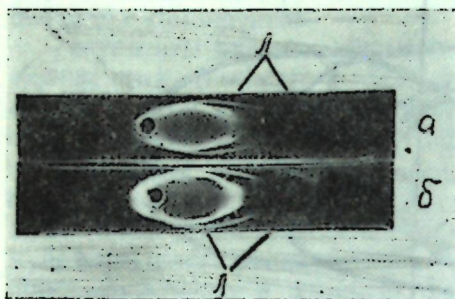


Рис. 2. Иммунофореграммы различных видов персика:

а — персик Ферганский, Л — легуминоподобный компонент; б — персик Давида, Л — легуминоподобный компонент.

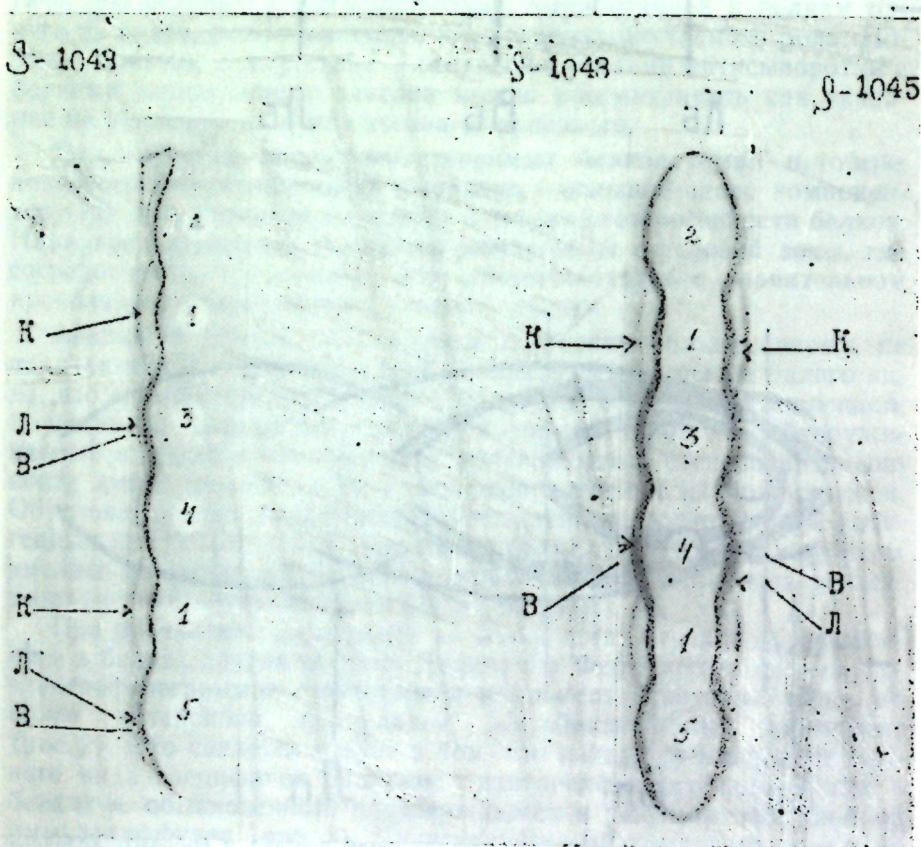


Рис. 3. Спектры линий преципитации различных видов персика.

Условные обозначения: 1 — гомологичная реакция с белками; 2, 3, 4, 5 — гетерологичные реакции с белками персика Ферганский белый, Мао-Тха-Ор, Мира и Давида; К — катодный компонент; В — вицилиноподобный компонент; Л — легуминоподобный компонент; S-1043 — сыворотка на сорт Новый ранний; S-1045 — сыворотка на сорт Фаворит Мореттини.

зии образуют интенсивный пучок сливающихся линий. Интенсивность проявления их в белках семян п. Давида и п. Ферганского значительно выше, чем в белках семян п. обыкновенного.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали возможность использования методов иммунохимического анализа в изучении и селекции плодовых древесных культур.

2. Белки каждого вида персика дают характерные для них иммуноэлектрофореграммы и спектры преципитации, отличающиеся по числу компонентов. При этом видоспецифические белковые компоненты проявились в катодной зоне только у персика обыкновенного.

3. Водно-солеорастворимые белки семян персика по своему составу гетерогенны. Иммунохимически выявляется большое число компонентов (до 25).

4. По видоспецифическому белку возможна видовая идентификация, выяснение филогенетических отношений между видами и решение вопроса систематики персика.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилюк И. П., Губарева Н. К., Конарев В. Г. Выделение, фракционирование и идентификация белков, используемых в геномном анализе культурных растений. — Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 1973, т. 52, вып. 1.
2. Гаврилюк И. П., Сатбалдина С. Т. Белки семян бобовых, их состав и специфичность (по данным иммунохимического анализа). — Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 1973, т. 52, вып. 1.
3. Гусев А. И., Цветков В. С. К технике постановки реакции преципитации в агаре. — Лабораторное дело, 1961, № 2.
4. Егги Э. Э., Гаврилюк И. П. Иммунохимическая специфичность главных глобулинов семян бобовых. — Труды по прикладной ботанике и генетике и селекции, 1979, т. 63, вып. 3.
5. Жуковский П. М. Культурные растения и их сородичи. Л., 1964.
6. Жучков Н. Г. Частное плодоводство. М., 1954.
7. Зарубайло Т. Я., Губарева Н. К., Таврин Э. В. Геномный анализ межвидовых амфидиплоидов пшеницы по белкам зерна. — Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 1973, т. 52, вып. 1.
8. Конарев В. Г. О видовой специфичности белков семян фасоли. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 4.
9. Конарев В. Г. Белки как генетические материалы в изучении природы и происхождения геномов культурных растений. — Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 1979, т. 63, вып. 3.
10. Оглуздин А. С., Букасов С. М., Гаврилюк И. П. Геномный анализ видов картофеля по белкам клубней. — Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 1979, т. 63, вып. 3.
11. Рябов И. Н. Классификация персиков. М., 1939.
12. Рябов И. Н. Отдаленная гибридизация. — Труды Никитск. ботан. сада, 1978, т. 76.
13. Ряднова И. М. Персик Северного Кавказа. Краснодар, 1974.
14. Соколова С. А., Соколов Б. В. Персик. Кишинев, 1977.
15. Тарлаковская А. М. Сравнительный иммунохимический анализ белков

семян видов вики в связи с систематикой и эволюцией рода.— Бюл. ВИР, 1976, вып. 62.

16. Шайтан И. М. Культура персика. Киев, 1967.
17. Skvaril F., Rejnek et al. Nase Zkusenostia micromodificaci immuno-electrophoresy (our experience with a mikromodification of immunoelectrophoresis) Cs. Epidemiol., Microbiol., Immunol., 1958, 6.
18. Klotz J., Klotzova E. The protein Euphaseolin in phaseolinae a Chemotaxonomical study Biol. Plant, 1974, v. 16 (4).
19. Breviglieri N., Perchicollura. Roma, 1950.
20. Lowry O. H. et al. Protein measurement with Poliphenol reagent— J. Biol. Chem, 1957, N. 193.
21. Rehder A. Manual of cultivated trees and Shrubs Hardy in North America. New York, 1949.

IMMUNOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PEACH SEED PROTEINS

KRAVTSOVA T. A.

SUMMARY

An approbation of the immunochemical analysis technique (immuno-electrophoresis and double immuno-diffusion) on seed proteins of wild and cultivated peach species (*Persica vulgaris*, *P. ferganica* and *P. davidiana*) has been carried out.

The immunochemical characteristics of proteins from peach seeds is given. While investigating total protein, a species-specific constituent in *P. vulgaris* has been revealed which was named «cathodic globulin».

When investigating 76 peach varieties from the Nikita Garden collection by the method of double immuno-diffusion significant differences in the protein composition of peach seeds belonging to one species have not been found.

The obtained data show that, basing on the species-specific proteins, specific identification, revealing of philogenetic relations between species and solution of problems concerning systematics of *P. persica* and its wild relatives are possible.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ БЕЛКОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ И СОЗРЕВАНИЯ СЕМЯН МИНДАЛЯ

В. Х. ПЫЖОВ, А. А. РИХТЕР,
кандидаты биологических наук

Исследование скорости образования запасных веществ в семенах позволяет судить о характере синтетических процессов и наступлении физиологической стадии зрелости. В процессе созревания семян миндаля происходит снижение содержания азота альбуминов и глобулинов при увеличении азота глобулинов [4]. В зрелых

семенах альбумины составляют (8,0—19,0%), глобулины (71,3—83,8%) и глютелины (5,4—11,9%) [7].

Известно, что по мере формирования и созревания семян миндаля происходит снижение содержания углеводов и белков при усилении биосинтеза липидов. На стадии формирования семян миндаля окислительно-восстановительные реакции сопровождаются интенсивным синтезом тиамина и рибофлавина. Уменьшение содержания кофермента оксидоредуктаз—рибофлавина по мере созревания семян приводит к снижению активности окислительных процессов [8].

В настоящей статье рассмотрены закономерности синтеза аминокислот в отдельных фракциях белка при созревании семян миндаля.

Работу проводили в течение двух лет на промышленных сортах Первенец и Поздний, плоды которых созревают в сентябре.

Содержание форм азота после озолени образцов определяли колориметрическим методом с реактивом Несслера [2]. Отдельные фракции белка выделяли 5%-ным раствором NaCl, 70%-ным этанолом и 0,2%-ным раствором NaOH. Для отделения альбуминов от глобулинов проводили диализ солевого экстракта. Очищенные фракции белка гидролизвали 6 н HCl при 105° в течение 24 часов. Аминокислотный состав белков определяли на анализаторе НД 1200Е (ЧССР) [5].

Установлено, что для обоих сортов (Первенец и Поздний) характерна одинаковая закономерность интенсивности синтеза белков и накопления аминокислот. В связи с этим найденные зависимости рассмотрим на примере сорта Поздний (табл. 1—3).

Фаза развития, когда зародыш занимает четвертую часть объема семени миндаля, приходится на конец июня (25.06). Этот период формирования семян совпадает с началом интенсивного синтеза аминокислот, главным образом в альбуминовой и глютелиновой фракциях белка (табл. 4, 5).

Следующая фаза развития, когда зародыш занимает половину объема семени, наступает в середине июля (до 19.07). Для сорта Поздний этот момент характеризуется максимальной скоростью накопления аминокислот в составе альбуминов и глютелинов при одновременном усилении синтеза аминокислот в глобулиновой фракции белка (табл. 4—6).

В дальнейшем, к моменту созревания семян наблюдается постепенное снижение содержания и скорости накопления аминокислот, что характерно для всех белковых фракций (табл. 1—6).

Сопоставив интенсивность биосинтеза глобулинов, альбуминов и глютелинов со скоростью накопления аминокислот в этих фракциях, можно увидеть определенную связь этих процессов (табл. 4—6). Во время созревания семян в альбуминовой фракции отмечено снижение синтеза глютаминовой кислоты и пролина, а в глютелиновой фракции максимум синтеза глютаминовой кислоты приходится на конец июля (до 30.07) при снижении синтеза пролина

Таблица 1

Изменение содержания аминокислот в альбуминовой фракции белка
при созревании семян миндаля сорта Поздний*
(Содержание аминокислот в проц. от суммы кислот)

Аминокислоты	Дата отбора проб				
	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	2,20	1,29	1,75	2,56	2,17
Гистидин	2,52	2,50	1,85	2,57	2,50
Аргинин	111,10	111,09	9,79	110,75	110,03
Аспарагиновая к-та	115,40	10,30	111,84	4,78	11,38
Треонин	2,00	1,90	2,19	2,41	2,06
Серин	3,66	4,52	4,87	5,64	4,89
Глутаминовая к-та	30,07	31,94	31,59	31,20	30,74
Пролин	0,12	4,13	2,21	2,35	2,73
Глицин	4,66	4,31	4,33	4,95	4,47
Аланин	3,64	3,69	4,35	4,85	4,53
Цистин	1,96	2,29	1,17	1,47	1,29
Валин	3,80	3,50	3,94	4,43	4,17
Метионин	0,12	0,08	0,05	0,04	0,06
Изолейцин	3,40	3,24	3,67	4,22	4,19
Лейцин	5,98	5,97	6,73	6,46	4,40
Тирозин	3,27	3,04	3,34	4,14	3,52
Фенилаланин	5,56	5,80	5,95	6,82	6,44
Триптофан	0,48	0,41	0,38	0,34	0,43
Альбумины (в проц. от абс. сух. массы се- мени)	0,91	0,95	1,25	1,20	1,26

* Среднее за два года наблюдений. То же для табл. 2, 3.

(табл. 4, 5). Наиболее наглядно превращение этих аминокислот видно в процессе синтеза глобулинов — преобладающей белковой фракции семян миндаля. Так, за время с 7.07 до 30.07 уменьшалась интенсивность синтеза глутаминовой кислоты при увеличении синтеза пролина (табл. 6). Эти данные соответствуют представлению о том, что в условиях окислительно-восстановительных реакций пролин может синтезироваться за счет глутаминовой кислоты.

В период формирования семян (июнь, июль) в глутелиновой фракции белка отмечено снижение скорости образования гистидина, в то время как в альбуминах и глобулинах во время созревания семян (август) происходит усиление его образования (табл. 4—6).

В середине июля в альбуминах и глутелинах уменьшается интенсивность синтеза фенилаланина и увеличивается образование тирозина, что также подтверждает возможность превращения фенилаланина в тирозин. В глобулинах максимум синтеза этих аминокислот наступает в конце июля (табл. 6).

На протяжении всего периода формирования и созревания семян для глобулинов и альбуминов характерно снижение скорости

Таблица 2

Изменение содержания аминокислот глутелиновой фракции белка
при созревании семян миндаля сорта Поздний
(Содержание аминокислот в проц. от суммы кислот)

Аминокислоты	Дата отбора проб					
	25.06	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	3,07	3,17	3,23	2,07	2,43	2,14
Гистидин	2,54	2,98	2,63	2,75	2,78	2,83
Аргинин	9,44	8,50	9,96	9,87	8,78	9,37
Аспарагиновая к-та	10,44	8,64	9,25	9,09	7,84	7,67
Треонин	2,33	3,19	2,55	2,19	2,52	2,91
Серин	5,00	5,07	4,89	4,23	3,82	3,86
Глутаминовая к-та	25,97	23,04	26,68	28,87	24,48	22,91
Пролин	3,54	5,00	5,80	5,14	8,34	6,35
Глицин	5,47	7,36	5,88	7,42	7,45	8,00
Аланин	4,66	4,58	4,08	3,97	4,03	4,47
Цистин	2,24	0,15	1,50	2,31	1,81	2,25
Валин	5,47	4,91	4,15	4,00	4,24	4,88
Метионин	0,09	3,54	1,55	0,19	3,16	1,09
Изолейцин	3,68	3,52	3,26	3,21	3,21	3,37
Лейцин	6,74	7,58	6,49	6,31	6,54	8,20
Тирозин	3,36	2,86	3,21	2,69	2,73	3,11
Фенилаланин	5,55	5,62	5,62	5,35	5,24	6,27
Триптофан	0,41	0,29	0,27	0,34	0,61	0,37
Глутелины (в проц. от абс. сух. массы семени)	0,54	0,72	0,74	0,69	0,58	0,59

Таблица 3

Изменение содержания аминокислот в глобулиновой фракции белка
при созревании семян миндаля сорта Поздний
(Содержание аминокислот в проц. от суммы кислот)

Аминокислоты	Дата отбора проб				
	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	2,11	2,10	1,52	2,62	2,16
Гистидин	3,15	2,93	2,40	3,48	3,27
Аргинин	15,42	18,17	14,19	14,29	12,84
Аспарагиновая к-та	117,41	15,86	13,06	12,65	14,15
Треонин	2,40	3,09	2,27	2,33	2,02
Серин	2,99	2,72	3,99	3,96	5,06
Глутаминовая к-та	29,03	30,12	24,14	24,84	24,42
Пролин	0,20	0,20	5,58	0,45	0,28
Глицин	3,11	2,89	4,20	4,41	3,30
Аланин	2,42	2,29	2,87	3,09	3,41
Цистин	0,20	0,20	0,21	0,15	0,11
Валин	4,47	4,08	4,80	5,29	5,14
Метионин	0,24	0,18	0,14	0,10	0,12
Изолейцин	2,91	2,63	3,83	3,75	4,08
Лейцин	4,70	5,29	7,10	7,91	7,81
Тирозин	2,42	2,25	3,17	3,27	4,36
Фенилаланин	5,96	4,23	5,80	6,72	6,79
Триптофан	0,88	0,77	0,69	0,31	0,68
Глобулины (в проц. от абс. сух. массы семени)	3,48	3,88	6,03	6,01	6,25

Таблица 4

Интенсивность синтеза аминокислот в альбуминовой фракции белка
($\Delta x/\Delta t$)

Аминокислоты	Дата отбора проб				
	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	-0,07	+0,04	+0,02	-0,02	
Гистидин	0,00	-0,06	+0,02	0,00	
Аргинин	0,00	-0,11	+0,03	-0,03	
Аспарагиновая к-та	-0,42	+0,14	-0,21	+0,28	
Треонин	-0,01	+0,03	+0,01	-0,01	
Серин	+0,07	+0,03	+0,02	-0,03	
Глутаминовая к-та	+0,15	-0,03	-0,01	-0,02	
Пролин	+0,33	-0,17	+0,01	+0,02	
Глицин	-0,02	0,00	+0,02	-0,02	
Аланин	0,00	+0,01	+0,02	-0,01	
Цистин	+0,02	-0,11	+0,01	-0,01	
Валин	-0,02	+0,04	+0,01	-0,01	
Метионин	-0,003	-0,002	0,00	+0,001	
Изолейцин	-0,02	+0,04	+0,14	0,00	
Лейцин	0,00	+0,07	-0,01	-0,08	
Тирозин	-0,02	+0,03	+0,02	-0,03	
Фенилаланин	+0,02	+0,01	+0,02	-0,02	
Триптофан	-0,01	0,00	-0,001	+0,003	
Альбумины	+0,003	+0,02	-0,004	+0,002	

Таблица 5

Интенсивность синтеза аминокислот в глобулиновой фракции белка
($\Delta x/\Delta t$)

Аминокислоты	Дата отбора проб					
	25.06	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	+0,07	+0,01	-0,11	+0,01	-0,01	
Гистидин	+0,03	-0,02	+0,01	0,00	+0,02	
Аргинин	-0,07	+0,12	-0,01	-0,03	+0,02	
Аспарагиновая к-та	-0,13	+0,05	-0,01	-0,37	-0,07	
Треонин	+0,06	+0,05	+0,03	+0,01	+0,02	
Серин	+0,01	-0,02	-0,06	-0,12	+0,01	
Глутаминовая к-та	-0,23	+0,22	+0,29	-0,13	-0,06	
Пролин	+0,11	+0,07	-0,06	+0,09	-0,03	
Глицин	+0,14	-0,12	+0,14	0,00	+0,02	
Аланин	-0,01	-0,04	-0,01	0,00	+0,19	
Цистин	-0,16	+0,11	+0,07	-0,01	+0,02	
Валин	-0,04	-0,06	-0,01	+0,01	+0,02	
Метионин	+0,26	-0,16	-0,12	+0,09	-0,09	
Изолейцин	-0,01	-0,03	0,00	0,00	+0,01	
Лейцин	+0,06	-0,09	-0,02	+0,01	+0,07	
Тирозин	-0,03	+0,03	-0,05	0,00	+0,02	
Фенилаланин	+0,01	0,00	-0,02	0,00	+0,04	
Триптофан	-0,003	-0,001	+0,006	+0,003	-0,006	
Глютелины	+0,013	+0,001	-0,004	-0,003	+0,001	

Таблица 6

Интенсивность синтеза аминокислот в глобулиновой фракции белка
($\Delta x/\Delta t$)

Аминокислоты	Дата отбора проб				
	7.07	19.07	30.07	1.09	24.09
Лизин	0,00	-0,05	+0,03	-0,02	
Гистидин	-0,01	-0,04	+0,03	-0,01	
Аргинин	+0,23	-0,36	+0,03	-0,06	
Аспарагиновая к-та	-0,12	-0,25	-0,01	+0,06	
Треонин	+0,05	-0,07	+0,01	-0,01	
Серин	-0,02	+0,12	0,00	+0,05	
Глутаминовая к-та	+0,09	-0,54	+0,02	-0,02	
Пролин	0,00	+0,48	-0,15	-0,07	
Глицин	-0,02	+0,12	+0,01	-0,05	
Аланин	-0,01	+0,05	+0,01	+0,01	
Цистин	0,00	+0,001	-0,001	-0,001	
Валин	-0,03	+0,06	+0,01	-0,01	
Метионин	-0,005	-0,003	-0,001	+0,001	
Изолейцин	-0,02	+0,02	-0,002	+0,01	
Лейцин	+0,05	+0,16	+0,02	-0,004	
Тирозин	-0,01	+0,03	0,00	+0,05	
Фенилаланин	-0,14	+0,14	+0,02	0,00	
Триптофан	-0,01	-0,01	-0,01	+0,01	
Глобулины	+0,03	+0,19	0,00	+0,01	

синтеза аргинина при усилении его образования в глютелинах в конце июля (табл. 4—6). Можно предположить, что аргинин под действием аргиназы превращается в орнитин с последующим синтезом пролина.

Анализируя полученные результаты (табл. 1—3), можно заключить, что содержание незаменимых аминокислот в составе альбуминов возрастает от 23,60 (7.07) до 23,84 % (24.09), глютелинов — от 27,34 (25.06) до 29,23 % (24.09) и глобулинов — от 23,67 (7.07) до 28,80 % (24.09).

Считается, что питание семян масличных растений осуществляется за счет ассимилятов вегетативных органов и зеленого околоплодника [6]. В процессе созревания плодов миндаля из околоплодника происходит транспорт около 30 % ранее накопленного количества общего азота, который используется развивающимся семенем [1]. Высокая активность α -амилазы в тканях эндосперма и нуцеллуса в начале формирования семян миндаля свидетельствует об интенсивном расщеплении углеводов, расходуемых на синтез белков и липидов [11].

Ранее было показано [4], что фаза, когда зародыш занимает четверть объема семени (25.06), характеризуется содержанием альбуминов 23,6 % от суммарного белка, глютелинов — 19,6 и глобулинов — 56,8 %. К моменту съемной зрелости семян (24.09) доля глобулинов возрастает до 77,2 %, а содержание альбуминов и глютелинов снижается соответственно до 15,5 и 7,3 %.

Известно, что в процессе метаболизма углеводов образуется пировиноградная кислота, включающаяся в цикл Кребса и наряду с другими органическими кислотами (фумаровой), α -кетоглутаровой, щавелевоуксусной, является предшественником синтеза аминокислот (аланина, аспарагиновой, глутаминовой кислот и других).

На ранних стадиях формирования, когда зародыш занимает четверть семени миндаля, обнаруживаются окислительные процессы, что связано с высокой концентрацией рибофлавина и активностью оксидоредуктаз [8]. Наряду с этим активен синтез терпеноидов — геранилгеранилпирофосфата, каурена, фитола [11], а также отмечен синтез токоферолов и линолевой кислоты, причем периоды интенсивного синтеза липидов и токоферолов совпадают (начало августа) [9]. Можно предположить, что на ранних стадиях формирования семян при наличии окислительных процессов и низкой концентрации токоферолов, их антиокислительная активность должна дополняться другими антиоксидантами.

Помимо регулирования образования гидроперекисей при окислении липидов семян миндаля [10], токоферолы предохраняют SH группы тиоловых ферментов (цитратсинтетазы и дегидрогеназы α -кетокислот) от окисления и аинактивации, а также нормализуют активность пируват- α -кетоглутарат- и малатдегидрогеназы при перекисидации [3]. В то же время гистидин, треонин, триптофан, метионин, аргинин и некоторые другие аминокислоты в системе линолеата проявляют синергизм по отношению к токоферолу и тем самым усиливают его антиокислительные свойства [12]. Не исключено участие этих кислот в регулировании образования гидроперекисей при формировании семян миндаля.

Сопоставив полученные результаты с данными, опубликованными ранее [4], можно заключить, что процесс накопления липидов и белков в семенах миндаля начинается почти одновременно. Период интенсивного синтеза глобулинов (середина июля) характеризуется снижением синтеза альбуминов и глютелинов и опережает максимум синтеза липидов (начало или середина августа).

ВЫВОДЫ

1. В процессе созревания семян миндаля происходит активный синтез аминокислот, в первую очередь в альбуминовой и глютелиновой фракциях белка, а в последующем — в глобулиновой фракции.

2. Скорость накопления и содержание всех аминокислот в белках по мере созревания снижается (при некотором их увеличении к моменту полной зрелости).

3. Окислительно-восстановительные реакции в период формирования семян в глобулиновой фракции белка сопровождаются снижением скорости образования аргинина и глутаминовой кислоты при усилении синтеза пролина.

4. Содержание незаменимых аминокислот (лизина, треонина, валина, метионина, изолейцина, лейцина, фенилаланина, триптофана) возрастает главным образом в глобулинах — от 23,67% (от суммы кислот при формировании семян) до 28,80% в момент сбора урожая; в альбуминах и глютелинах эти изменения не существенны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенкен А. А., Рихтер А. А. Биохимическое изучение плодов миндаля в процессе созревания.— Труды Никитск. ботан. сада, 1971, т. 52.
2. Ляковский Г. М. К вопросу определения азотистых веществ в растении колориметрическим методом.— Научные труды Харьковского с.-х. ин-та, 1963, т. 17.
3. Мхитарян Л. В. Влияние совместного применения пероксидированной оленовой кислоты и α -токоферилацетата на цикл Кребса.— Биологический журнал Армении, 1979, т. 32, № 5.
4. Нилов Г. И., Рихтер А. А., Пыжов В. Х. Накопление запасных веществ в семенах миндаля в процессе созревания.— Труды Никитск. ботан. сада, 1976, т. 69.
5. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М., 1968.
6. Прокофьев А. А. Некоторые физиологические особенности плодов и семян масличных растений.— В кн.: Биохимия и физиология масличных растений, вып. 11, Майкоп, 1967.
7. Пыжов В. Х., Нилов Г. И., Рихтер А. А. Белки семян миндаля.— Труды Никитск. ботан. сада, 1977, т. 72.
8. Радужинская И. П. Изменчивость химического состава плодов грецкого ореха (Костюженский) и миндаля (Кишиневский-1) при созревании.— В кн.: Селекция и селектирование плодовых и орехоплодных культур. Кишинев, 1977.
9. Рихтер А. А. Токоферолы и жирные кислоты в семенах миндаля.— Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. Л., 1979.
10. Рихтер А. А. Исследование окисления липидов из семян миндаля и грецкого ореха.— В кн.: VI конференция молодых ученых-ботаников Украины. Киев, 1979.
11. Ryugo K. Gibberellin-like substances in the endosperm-nucellus tissues of the developing almond (*Prunus amygdalus* Batsch.) cv. Jordanolo.— J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1976, v. 101, N. 5.
12. Watanabe Y., Ayano Y. Effect of added amino acids on antioxidative activity of α -tocopherol.— J. Jap. Soc. Food and Nutr., 1972, v. 25, N. 8.

BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN WALNUT AND ALMOND SEEDS

PYZHOV V. Kh., YADROV A. A.

SUMMARY

The content and quality of chemical complex of walnut and almond seeds grown under same conditions in the Steppe Crimea have been studied.

Ranges of variability and variation of the following chemical features in given nut species: fatty oil, total nitrogen, fraction and amino acid composition, total sugar and its forms, as well as tanning substances have been stated.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРНОГО МАСЛА В ПЛОДАХ НЕКОТОРЫХ ГИБРИДОВ МАСЛИНЫ И ИХ РОДИТЕЛЬСКИХ ФОРМ

С. В. КАРАХАНОВА, кандидат биологических наук;
В. А. ШОЛОХОВА, кандидат сельскохозяйственных наук

Маслина — новая промышленная культура для юга СССР. Ее выращивают в Крыму, Закавказье, Краснодарском крае и Туркменинии.

Это вечнозеленая засухоустойчивая культура, хорошо развивается и плодоносит в районе сухого и умеренно влажного климата.

Плод маслины — костянка с мясистым околоплодником, удлиненооформной формы. Кожица плода плотная, темно-фиолетового или черного цвета, покрыта восковым налетом.

Плоды маслины очень питательны и обладают лечебными свойствами. В пищу используют консервированные зеленые, полуспелые и спелые плоды.

Оливковое масло, получаемое из плодов маслины, широко используется в консервной промышленности, кулинарии и медицине.

Для выяснения вопроса о количественном накоплении масла в период формирования плодов маслины целесообразно было изучить содержание масла в плодах некоторых гибридов маслины и их родительских форм в процессе созревания. На основании этих данных можно выяснить является ли наследуемым признаком содержание масла в плодах гибридных форм маслины.

Материалы и методы исследования

Изучение содержания масла в плодах гибридных и родительских форм маслины проведено в течение 1972—1978 гг. на восьми исходных родительских и 26 гибридных формах, произрастающих в условиях Южного берега Крыма.

19 гибридных форм входит в состав четырех изученных селекционных семей: Никитская Крупноплодная × Асколано (8 гибридов); Обильная × Асколано (2 гибрида); Кореджоло × Крымская (6 гибридов); Мелколистная × Никитская (3 гибрида).

Из родительских форм взяты сорта Никитская Крупноплодная, Асколано, Обильная, Ранняя, Крымская, Кореджоло, Мелколистная, Никитская.

Никитская Крупноплодная (синонимы Никитская II, Отур) — сорт выделен из деревьев, произрастающих в районе Ялты. Дерево сильнорослое, крона ажурная. Листья крупные, заостренно-ланцетовидной формы, плотные. Плоды крупные, удлинено-овальные.

Асколано — сорт средиземноморского происхождения. Никитским садом получен из Артвинского питомника в 1902 г. Дерево сильнорослое, крона чашевидная. Листья среднего размера, удли-

ненно-ланцетовидной формы. Плоды крупные, удлинено-округлые.

Ранняя — сорт маслины, отобранный из сеянцев от свободного опыления сорта Кореджоло. Дерево среднерослое, крона шаровидная. Листья крупные, заостренно-ланцетовидной формы, кожистые. Плоды крупные, овальные.

Крымская (синоним Крымская 172) — сорт был выделен при обследовании насаждений маслины на Южном берегу Крыма. Дерево сильнорослое, крона густая, с приподнятыми ветвями, пирамидальной формы. Листья крупные, заостренно-ланцетовидные, плотные. Плоды крупные, округло-овальные.

Кореджоло (синоним Бутко) — сорт средиземноморского происхождения. Никитским садом получен из Италии в 1898 г. Дерево сильнорослое, крона шаровидная. Листья средней величины, ланцетовидные, кожистые. Плоды мелкие, удлинено-овальные.

Мелколистная — происхождение этого сорта не установлено. Дерево сильнорослое, крона компактная, шаровидная. Листья мелкие, ланцетовидной формы, плотные. Плоды среднего размера, овальные.

Никитская (синоним Никитская I, Никитская Скороспелая, Ново-Афонская, Сухумская) — сорт выделен из насаждений маслины на территории Никитского сада. Позже были получены аналогичные этому сорту растения под названием Ново-Афонская и Сухумская из Абхазии. Дерево сильнорослое, крона шаровидная. Листья сравнительно небольшие, заостренно-ланцетовидные, кожистые. Плоды средних размеров, удлинено-овальные.

Содержание масла в плодах маслины определяли по Ермакову [1].

Плоды для анализа отбирали по трем стадиям зрелости и по сумме температур: I — наступление «консервной спелости» плодов (зеленые плоды). Эта фаза наступает при сумме температур 1800—2200° (от цветения до пикули) в зависимости от сорта; II — наступление фазы «полной пигментации» плодов (бурые плоды), сумма температур 2600—2800° (от цветения до массовой пигментации); III — наступление полного созревания плодов (черные плоды), сумма температур 2700—2900° (от цветения до массового созревания).

Экспериментальный материал подвергнут однофакторному дисперсионному анализу [2].

Результаты исследования

Исходя из полученных данных видно, что процесс образования основного количества масла происходит главным образом в бурых и черных плодах. Масличность зеленых плодов для разных сортов колеблется от 17,6 до 63,4%; бурых — от 39,8 до 71% и черных от 46,2 до 78,8% (на сухую массу).

Статистическая обработка материала показывает с высокой

достоверностью ($p > 0,99$), что в бурых плодах содержание масла больше, чем в зеленых.

Из изученных родительских форм (табл. 1) наибольшим содержанием масла в черных плодах отличаются сорта Никитская Крупноплодная — 70%, Ранняя — 63,9%, Никитская — 63,8% (среднее по годам на сухую массу). В некоторые годы содержание масла

Таблица 1

Содержание масла в плодах родительских форм маслины
(в проц. на сухую массу)

Сорт	Стадия созревания плодов	Год							Среднее по годам
		1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	
Никитская	Зелен.	64,4	58,9	30,9	27,6	57,6	54,9	55,0	49,9
	Бурые	63,4	61,0	63,2	39,8	64,6	45,4	63,4	57,2
	Черн.	67,3	68,1	67,2	62,3	67,5	52,7	61,2	63,8
Никитская Крупноплодная	Зелен.	57,0	65,7	51,3	41,0	52,4	56,8	58,4	54,6
	Бурые	66,3	67,0	62,0	60,5	65,5	56,6	57,1	62,1
	Черн.	64,5	69,8	72,3	74,1	73,9	64,6	71,2	70,0
Крымская	Зелен.	36,0	48,9	42,4	22,4	—	23,2	45,0	36,3
	Бурые	69,0	57,1	53,8	58,9	—	44,6	62,7	57,3
	Черн.	65,0	63,0	58,8	70,5	—	51,1	68,3	62,8
Асколано	Зелен.	47,4	48,7	31,5	27,0	47,6	55,1	52,4	44,2
	Бурые	51,5	50,7	56,8	48,8	50,3	59,8	52,7	51,5
	Черн.	60,8	—	60,1	49,5	57,3	—	57,9	57,1
Обильная	Зелен.	54,1	58,9	31,9	43,6	64,9	48,2	60,9	48,9
	Бурые	61,8	59,9	40,6	45,2	52,0	49,4	63,8	51,7
	Черн.	63,7	60,9	46,2	47,3	74,9	52,9	58,3	57,7
Мелколистная	Зелен.	61,0	—	34,3	—	—	46,5	—	47,2
	Бурые	65,6	—	58,7	—	—	71,0	—	65,1
	Черн.	56,3	—	62,9	—	—	—	—	59,6
Кореджоло	Зелен.	50,2	—	30,3	51,4	—	48,5	43,1	44,7
	Бурые	56,4	—	57,1	61,5	—	55,6	54,6	57,0
	Черн.	64,8	—	58,2	72,5	—	66,1	57,9	63,9
Ранняя	Зелен.	—	59,9	46,1	40,9	—	46,1	61,1	48,9
	Бурые	—	60,2	60,4	65,0	—	52,7	61,3	59,9
	Черн.	—	63,3	66,9	66,1	—	61,0	62,5	63,9

увеличивается. Так, в черных плодах сорта Никитская Крупноплодная в 1975 и 1976 гг. количество масла достигло соответственно 74,1% и 73,9%. В черных плодах сорта Крымская в 1975 г. содержание масла было также высоким (70,5%). В черных плодах сорта Асколано по сравнению с другими сортами масла накапливается меньше — 57,1% (среднее по годам). В отдельные годы содержание масла снижается до 49,5 (1975 г.).

Высокой маслянистостью плодов разной стадии созревания отличаются сорта Никитская, Никитская Крупноплодная, Кореджоло, Ранняя (в проц. на сухую массу, среднее по годам) соответственно: зеленые плоды — 49,9; 54,6; 44,7 и 48,9%; бурые — 57,2; 62,1; 57,0 и 59,9%; черные — 63,8; 62,1; 63,9 и 63,9%.

Интересные результаты получены при изучении содержания масла в плодах семьи Никитская Крупноплодная × Асколано (таблица 2).

Таблица 2

Содержание масла в плодах гибридных форм маслины
Никитская Крупноплодная × Асколано
(в проц. на сухую массу)

Гибрид	Стадия созревания плодов	Год						Среднее по годам
		1973	1974	1975	1976	1977	1978	
5/15	Зелен.	56,0						
	Бурые	57,5						
	Черн.	59,2						
5/16	Зелен.	48,2				52,9	52,0	51,0
	Бурые	63,7				63,0	53,1	59,9
	Черн.	60,0				60,4	60,7	60,4
5/21	Зелен.	57,5					53,6	55,5
	Бурые	60,5					60,4	60,4
	Черн.	64,1					60,6	62,3
5/22	Зелен.	43,3						
	Бурые	51,5						
	Черн.	64,6						
15/8	Зелен.	39,4						
	Бурые	47,4						
	Черн.	64,6		58,6				61,6
15/11	Зелен.	57,0					46,9	51,9
	Бурые	65,6		65,6		52,4	57,0	57,6
	Черн.	61,9		68,5		68,0	67,3	66,4
15/13	Зелен.		49,4					
	Бурые		45,6					
	Черн.		45,4	52,2				48,8
15/15	Зелен.	57,0			43,2		48,8	49,6
	Бурые	58,7			57,3		58,9	58,3
	Черн.	61,4		56,1	67,1		59,0	60,9

Из восьми исследуемых гибридов этой семьи высоким содержанием масла в черных плодах отличаются гибриды; 5/21—62,3; 15/8—61,6; 15/11—66,4; 15/15—60,9%. В черных плодах гибридов 15/13 и 5/22 накопление масла несколько ниже — соответственно 48,8 и 54,6% (среднее по годам на сухую массу).

Сравнение содержания масла в зеленых, бурых и черных плодах гибридов этой семьи свидетельствует, что зеленые плоды гибридов 5/15, 5/16 и 5/21 отличаются высокой маслянистостью — соответственно 56,0; 51,0 и 55,5%, незначительно уступаая черным плодам, в которых накапливается масла соответственно 59,2; 59,9 и 60,4% (на сухую массу). Бурые плоды занимают промежуточное положение между зелеными и черными по содержанию масла (5/15—57,5%; 5/16—59,9; 5/21—60,4%).

В зеленых плодах гибрида 15/8 количество масла в 1,5 раза меньше, чем в черных.

Содержание масла в плодах гибридных форм маслины
Кореджоло×Крымская
(в проц. на сухую массу)

Гибрид	Стадия созревания плодов	Г о д					Среднее по годам
		1972	1973	1974	1975	1976	
5/3	Зелен.	41,7	42,9	24,9	17,6	45,2	34,4
	Бурые	52,0	43,6	35,4	24,1	45,8	40,1
	Черн.	56,0	49,9	39,6	33,3	47,7	45,3
6/12	Зелен.		43,7			46,5	45,1
	Бурые		46,0			49,2	47,1
	Черн.		69,2		78,8	64,7	70,9
7/3	Зелен.	59,6					
	Бурые	65,3					
	Черн.	66,2					
7/4	Зелен.		53,0		53,0	47,0	51,0
	Бурые		59,7		65,7	52,1	59,1
	Черн.		62,7		77,6	62,8	67,7
7/11	Зелен.		60,4			52,4	56,2
	Бурые		60,6			53,3	56,9
	Черн.		60,8		54,2	56,3	57,1
7/13	Зелен.		55,3			56,4	55,8
	Бурые		62,6			58,5	61,3
	Черн.		71,3			66,0	67,5

5/3 наибольшее содержание масла в 1972 г. — (56,0%), а в черных плодах гибрида 7/13 в 1973 г. накопилось 71,3% масла (на сухую массу). Интерес вызывает гибрид 7/11. Зеленые, бурые и черные плоды его содержат почти одинаковое количество масла — соответственно 56,2; 56,9 и 57,1%. Разница в масличности зеленых и черных плодов других гибридов значительная. Так, в зеленых плодах гибрида 7/13 масла содержится 55,8, а в черных — 67,5%; у гибрида 7/4 в зеленых плодах — 51,0%, а в черных — 67,7%.

Из других изученных гибридов по содержанию масла в черных плодах выделяются сеянец Кореджоло от свободного опыления (1/31) — 72,5%; гибриды 2/20 (Ранняя×Асколано) — 63,8%, 15/23 (Кореджоло×Никитская Крупноплодная) — 63,4%; 5/19 (Никитская×Асколано) — 64,7% (табл. 5).

По содержанию масла в зеленых и бурых плодах представляют интерес гибриды 5/19 (Никитская×Асколано) и 1/31 (сеянец Кореджоло). В зеленых плодах накапливается соответственно 53,2 и 56,0% масла, а в бурых — 55,2 и 57,3%.

Результаты многолетней работы позволяют выделить сорта и гибриды маслины с высоким содержанием масла в черных плодах и могут оказаться важными в селекционной работе, особенно при подборе пар для скрещивания.

В семье Мелколистная×Никитская (табл. 3) гибриды 6/8 и 6/9 оказались более масличными, чем родительские формы. В черных плодах гибридов накапливается соответственно 71,7 и 72,2% масла, а в черных плодах родительских форм — Никитская — 63,8%, Мелколистная — 59,6% масла на сухую массу (среднее по годам). В зеленых плодах этих гибридов процент содержания масла также высокий — 6/8 — 56,6%, 6/9 — 57,8%.

В семье Обильная×Асколано (табл. 3) оба гибрида по накоплению масла в черных плодах схожи с сортом Обильная. Зеленые

Таблица 3

Содержание масла в плодах гибридных форм маслины
Мелколистная×Никитская и Обильная×Асколано
(в проц. на сухую массу)

Гибрид	Стадия созревания плодов	Г о д							Среднее по годам
		1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	
5/13 Мелколистная×Никитская	Зелен.	63,4	46,5	39,8				48,3	49,5
	Бурые	59,0	63,1	53,4				59,4	58,7
	Черн.	62,7	61,3	60,6	64,8			61,1	62,1
6/9 Мелколистная×Никитская	Зелен.	61,2					52,2	60,1	57,8
	Бурые	71,3					63,8	66,1	67,0
	Черн.	67,1					78,0	71,5	72,2
6/8 Мелколистная×Никитская	Зелен.				56,2			57,1	56,6
	Бурые				64,1			60,8	62,4
	Черн.				74,5			69,0	71,7
1/17 Обильная×Асколано	Зелен.	56,7	44,0				48,0		49,5
	Бурые	66,0	61,3				60,5		62,6
	Черн.	71,4					68,4		64,9
5/11 Обильная×Асколано	Зелен.			32,9		36,2			34,5
	Бурые			46,2		55,9			50,1
	Черн.			64,8		73,4			69,1

плоды гибрида 5/11 отличаются небольшим количеством масла (34,5%) по сравнению с зелеными плодами гибрида 1/17 (49,5%). По мере созревания плодов наблюдается резкое увеличение содержания масла в бурых плодах гибрида 1/17 (62,6%) и гибрида 5/11 — (50,1%) — на сухую массу. В процессе потемнения плодов (полное созревание) масличность их возрастает. Причем, в черных плодах гибрида 1/17 наблюдается незначительное накопление масла (до 64,9%) по сравнению с бурыми плодами, а в черных плодах гибрида 5/11 содержание масла увеличивается до 69,1%.

Гибриды, полученные от скрещивания Кореджоло×Крымская, отличаются высоким содержанием масла в зеленых, бурых и черных плодах, кроме гибрида 5/3 (табл. 4). В зеленых плодах этого гибрида содержание масла от 17,6 до 45,2% (в зависимости от года), в то время, как в зеленых плодах других гибридов количество масла доходит до 60,8% (гибрид 7/11). В черных плодах гибрида

Таблица 5

Содержание масла в плодах гибридных форм маслины
(в проц. на сухую массу)

Гибрид	Стадия созревания плодов	Г о д							Среднее по годам
		1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	
4/2 Обильная × × Крымская	Зелен.	35,0			30,5		43,6		36,3
	Бурые	47,3			48,0		43,1		46,1
	Черн.	48,2			59,1		62,7		56,6
2/20 Ранняя × × Асколано	Зелен.	58,8		39,7	33,1		53,4	49,5	46,9
	Бурые	63,7		53,8	57,3		68,3	54,4	59,5
	Черн.	62,2		61,8	65,4		68,8	61,0	63,8
5/19 Никитская × × Асколано	Зелен.	63,3		39,4	39,7	63,9		60,0	53,2
	Бурые	65,3		45,9	42,2	62,3		60,6	55,2
	Черн.	68,2		59,6	69,1	65,6		61,3	64,7
14/37 Асколано × × (Никитская + + Крымская)	Зелен.	54,7	46,6	32,2	34,3		51,5	49,0	44,7
	Бурые	63,8	57,4	47,6	63,0		51,6	51,8	55,7
	Черн.	62,5	65,7	50,6	67,2		52,9	63,2	60,3
1/31 Сеянец Ко- реджоло от сво- бодного опыления	Зелен.		56,0						
	Бурые		57,3						
	Черн.		62,3		78,3			77,0	72,5
15/23 Кореджо- ло × Никитская Крупноплодная	Зелен.			42,6			49,0		45,8
	Бурые			57,4			45,7		51,5
	Черн.			70,6	66,4		53,3		63,4

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков А. И., Арасимович В. В. и др. Методы биохимического исследования растений. М.—Л., 1952.
2. Плохинский Н. А. Алгоритмы биометрии. Изд-во МГУ, 1967.

STUDIES OF FATTY OIL CONTENT IN FRUIT OF SOME
HYBRID OLIVES AND THEIR PARENTAL FORMS

KARAKHANOVA S. V., SHOLOKHOVA V. A.

SUMMARY

The oil content dynamics in olive fruits, as they ripen, were studied.

Greatest oil content was in ripened fruit of the following varieties: Ranniaya — 63.9%; Nikitskaya Krupnoplodnaya — 70%; Nikitskaya — 63.8% on dry weight (avg. by years).

Among the hybrids with higher oil content (on dry weight basis) the following plants are singled out: 1/31 seedling of Koredjolo — 72.5%; 2/20 Ranniaya × Acolano — 63.8%; family Koredjolo × Krymskaya: 6/12 — 70.9%; 7/4 — 67.7%; 7/13 — 67.5%; family Melkolistnaya × Nikitskaya: 6/8 — 71.7%; 6/9 — 72.2%.

ПРЕПАРАТИВНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
КАРОТИНОИДОВ

В. И. КРИВЕНЦОВ,
кандидат биологических наук

В последние годы выявлена положительная роль каротиноидов в процессах адаптации и устойчивости организмов растений и животных к загрязнению среды, к явлениям старения и защиты от мутагенных воздействий [5, 13, 21, 22]. Наряду с биологически активными свойствами изучается полифункциональная роль каротиноидов в регуляции процессов фотосинтеза и участия их в системах, связанных с проявлениями фототропизма [6, 16]. Эти соединения привлекают внимание и в качестве хемотаксонов растений [23]. Каротиноиды плодов влияют на их товарные качества и отличаются от пигментов пластид листьев более сложным составом [20]. Вопросам идентификации каротиноидов посвящено более 1600 работ [24].

Для изучения каротиноидов в составе растений нужны оперативные и простые методы их качественного и количественного определения. Мы разработали метод препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ), который использовали для изучения количественного состава известных каротиноидов в растениях. В статье приводится краткое обоснование некоторых изменений в известных методиках ТСХ-каротиноидов, а также дано описание практических приемов применения ПТСХ. Литературные ссылки сделаны на главные источники информации, на вспомогательную литературу ссылки даны в качестве типичных примеров.

Особенности хроматографического изучения каротиноидов

Многочисленность каротиноидов (сейчас известно свыше 400 соединений) [25], сложность идентификации некоторых из них обуславливают необходимость выбора методик качественного и количественного определения изучаемых веществ в соответствии с ожидаемым составом их в анализируемом образце растения.

При изучении каротиноидов в природных объектах больше всего работ сделано методом колоночной хроматографии [9, 17, 18, 24] с применением «ступенчатого разделения». Сущность этого приема заключается в последовательном разделении смеси каротиноидов на зоны, каждая из которых затем может быть перенесена в другую колонку со своим адсорбентом, чтобы в свою очередь разделить ее на новые зоны. Приемы выделения зон и последовательное разделение их на составные компоненты могут повторяться несколько раз. Таким образом, оперируя большими объемами растворов, метод колоночной хроматографии позволяет выделить все каротиноиды, входящие в исходную смесь. Успехи колоночной хроматографии настолько бесспорны, что высказывалось мнение о том,

что этот метод единственно возможный для хроматографического разделения природных смесей каротиноидов [9].

Однако нельзя не отметить и немаловажный недостаток колоночной хроматографии: многократное разделение на зоны проходит очень долго. Это нежелательное явление для многих каротиноидов (как чрезвычайно лабильных соединений) может иметь драматические последствия — изменение их структуры, то есть образование артефактов. В связи с длительностью процесса последовательного деления каротиноидов на зоны было высказано сомнение в достоверности исследований Карля [9], который с помощью методов колоночной хроматографии обнаружил в плодах абрикоса и персика 30—40 каротиноидов [20]. Вероятность получения каротиноидов — артефактов во время разделения последних возрастает от действия тепла, света и длительности их контакта с воздухом.

Накопленный опыт применения методов ТСХ и теория этого метода сейчас позволяет утвердительно сказать, что «возможность селективного разделения методами ТСХ значительно шире, чем в колоночной хроматографии» [11].

Из литературы известно, что, несмотря на простоту методики бумажной хроматографии каротиноиды на бумаге разделяются плохо. По Д. И. Сапожникову (вместе с его сотрудниками) [1, 10] для разделения каротиноидов пигментов пластид листьев методом БХ нужно ставить хроматограммы в разных растворителях. Но и при этом не достигается полного разделения каротиноидов, а получаются две их смеси: а) лютеин-5,6-эпоксид и зеаксантин и б) смесь каротинов. Не полностью разделяются и другие каротиноиды пластид, в том числе виолаксантин, антраксантин, как компоненты системы, регулирующей фотосинтез [21]. Тем не менее эти методы применяются для изучения пигментов пластид и динамики каротиноидов в листьях в онтогенезе различных растений.

Адсорбенты для тонкослойной хроматографии на пластинках

Изучая литературу, можно установить, что в ТСХ каротиноидов наиболее часто применялись силикагель, окись алюминия и кизельгур [3, 8, 12, 17, 18, 24]. Но эти сорбенты имеют относительно сильные полярные свойства и лучше разделяют окисленные производные каротинов, то есть более пригодны для изучения каротиноидов пластид зеленых частей растения, чем для изучения каротиноидов плодов. Сделаны попытки применить в ТСХ и низкополярные адсорбенты: сахарозу, маннит, цинк углекислый, кальция гидроокись, кальция окись, различные смеси более и менее полярных адсорбентов: SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 и Al_2O_3 , SiO_2 и MgO и т. д. [12, 14, 15, 17, 19]. Такое многообразие методик скорее всего свидетельствует о том, что тонкослойная хроматография каротиноидов находится в стадии своего совершенствования.

Среди адсорбентов, обладающих средними показателями полярности и применяемых в ТСХ каротиноидов, выделяется группа $\text{MgO}-\text{CaCO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти адсорбенты предложены Хагером и его сотрудниками в соотношении 3:45:2 и 3:15:2 [19]. На пластинки

наносилась водная суспензия смеси адсорбентов. Режим высушивания в значительной степени определял разделяющую способность готовых ТСХ-пластинок. Упомянутые выше авторы применяли их для разделения каротиноидов пластид (β -каротин, лютеин-5,6-эпоксид, виолаксантин и неоксантин). Дальнейшее важное усовершенствование этого метода сделано Корнюшенко и Сапожниковым [7]. Для разделения пигментов пластид они применяли отечественные сорбенты CaCO_3 (ГОСТ 4530—48); MgO (МРТУ 6-09-3391-67) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соотношении 30:6:5 и систему растворителей бензол-бензин-ацетон (3:5:5). По нашему мнению, разделяемые каротиноиды имели слишком широкие интервалы изменения величин R_f . Например, для зеаксантина и неоксантина эти величины соответственно были равны 0,25—0,40 и 0,29—0,48. Это можно объяснить трудностью приготовления пластинок с одинаковым качеством адсорбентов. Каротиноиды в этой системе идут широкими полосами (иногда частично перекрывая друг друга), что затрудняет количественную оценку каждого из них.

Нами упрощен состав адсорбентов: вместо трех компонентов оставили два — MgO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В упомянутых выше работах соединения кальция почти в шесть раз преобладают над MgO ; мы приняли обратное соотношение: соединений кальция в пять раз меньше, чем MgO . Из таблицы видно, что увеличение доли MgO в смеси адсорбентов повышает их разделяющую способность. Если сравнить селективность разделений каротиноидов адсорбентами при разном соотношении MgO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можно заметить, что смесь адсорбентов с преобладающим содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дает более широкие полосы разделяемых компонентов и менее четкое их разделение. Так как эта система имеет более полярные свойства, в ней хуже разделяются низкополярные каротиноиды (каротины), но лучше — ксантофиллы (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика хроматограмм каротиноидов, полученных при разных соотношениях адсорбентов в системе $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_{14}$ (2:1) (высота фронта растворителей — 14 см)

Каротиноиды	$\text{MgO}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4:1)		$\text{MgO}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1:4)	
	$R_f \cdot 100$	ширина полос, мм	$R_f \cdot 100$	ширина полос, мм
α -каротин	92 ± 5	2	$99^* \pm 6$	3
β -каротин	88 ± 4	3	$97^* \pm 6$	4
γ -каротин	82 ± 4	4	—	—
Криптоксантин	75 ± 6	5	90 ± 6	7
Криптофлавин	70 ± 4	3	—	—
Лютеин	68 ± 5	4	78 ± 6	6
Лютеин — 5, 6-эпоксид	46 ± 3	3	—	—
Зеаксантин	37 ± 5	6	65 ± 8	8
Антраксантин	26 ± 3	3	42^*	5
Виолаксантин	20 ± 3	3	32^*	7
Ликопин	10 ± 3	5	26^*	13
Полиены *	00—03*	1	02^*	1

* Полосы не полностью разделены между собой.

Подготовка адсорбентов и нанесение их на ТСХ-пластинки

MgO и Ca(OH)₂ пропускали через сито с размером отверстий 0,05 мм. Порошки прогревались около 15 минут при 110°, затем хранились в банках с притертыми пробками. В качестве носителя адсорбента применяли стеклянные пластинки 13×18 см. С одной стороны пластинки имели матовую поверхность. Такие две пластинки легко изготовить за 8—10 минут притиркой между собой в порошок наждака.

Адсорбент MgO — Ca(OH)₂ (4:1) наносился на пластинки без связующего вещества. Приготавливая суспензии адсорбентов, мы отказались от применения воды как жидкой фазы. Это вызвано не только длительностью процесса высушивания водной суспензии: свойства тонкого слоя адсорбента в значительной степени зависят от условий высушивания и достичь воспроизводимости свойств адсорбента для пластинок, полученных в разное время, трудно. Вместо воды применяли органические растворители. Так хлороформ позволяет получать хорошее покрытие пластинок слоем адсорбента. Однако в нем могут быть следы соляной кислоты, способной изменять структуру каротиноидов-эпосидов. Поэтому заменили хлороформ на бензол, также дающий суспензию хорошего качества. К 2,5 г смеси MgO — Ca(OH)₂ (4:1) в глубокой фарфоровой ступке добавляли 18 мл бензола, быстро и тщательно растирали пестиком и выливали содержимое на пластинку. Пластинку встряхивали для ускорения распределения полужидкого слоя адсорбента на поверхности и тотчас же помещали на строго горизонтальную подставку под вытяжным шкафом. Как только растворитель улетучивался, пластинку можно было применять для разделения каротиноидов. Слой адсорбента, образующийся в таких условиях, оказался более прочным, чем следовало ожидать от слоя, не содержащего связывающих веществ: готовую пластинку можно переворачивать слоем адсорбента вниз без опасения ее осыпания.

Наиболее подходящими для работы оказались следующие растворители: н-гексан (т. кипения 68,7°, вязкость — 0,32 сантипауза при 15°, диэлектрическая константа — 1,89) и бензол (т. кипения 80,1°, вязкость — 0,70 сантипаузы, диэлектрическая постоянная — 2,28). Благодаря близким величинам диэлектрических констант у этих растворителей, смесь их позволяет плавно изменить диэлектрические показатели системы, и таким образом выбрать условия для селективного разделения той или иной группы каротиноидов.

Стартовая полоса

Селективность разделения зависит от константных характеристик системы адсорбент — растворитель. К числу контролируемых факторов, влияющих на качество разделения, относится ширина стартовой полосы. С уменьшением ширины стартовой полосы растет число возможных разделений. Размер стартового пятна опре-

деляет размер пятен разделяемых компонентов. По Кайзеру, величина пятна разделенного компонента может достигать 125% величины стартового. Однако практически стартовое пятно в два-три раза меньше пятна разделенного компонента [4]. При хорошем качестве стартовые полосы получают прямолинейными с равномерной интенсивностью по длине. Разработаны специальные (порой сложные) устройства, позволяющие наносить на ТСХ-пластинку пробы в минимальных количествах (нанолитровых объемах). Некоторые из разработок сделаны на основе автоматического пробоотборника для ГЖХ. Это позволяло получать стартовые пятна размером до 1 мм, а диаметр пятен после разделения не превышал 3 мм. Уменьшение диаметра стартового пятна повышает возможность его детектирования, особенно при малом количестве вещества. В образцах ТСХ-пластинок с известным составом пятен можно делать их количественное определение экспресс-методом путем детектирования и денситометрирования. В этом случае достаточно ограничиться нанесением стартовых пятен (не полос).

Однако, если качественный и количественный состав каротиноидов определяется на основании их спектров поглощения, то на стартовую линию надо наносить больше каротиноидов. Практически нужно в 1000 раз нанести больше каротиноидов по сравнению с тем, сколько требуется, если пользоваться устройствами Рипфана и Халпаана [11]. Кроме того, судя по описанию, фирменные устройства предназначены для работы только на закрепленном слое адсорбента.

Нами показана возможность достижения высокого качества стартовой полосы на незакрепленном слое при помощи простого приспособления — насадки на капиллярную трубочку. Сущность устройства приспособления заключается в применении кисточки-фитиля, укрепленного на конце стеклянной капиллярной трубки с помощью полиэтиленовой трубки, длиной около 4—5 мм, с внутренним диаметром с одного конца 0,5 мм и со второго — 2,4 мм. Такую трубку легко изготовить. В нее вставляется пучок волокон хлопчатника (лучше из гигроскопической глазной ваты). Затем полиэтиленовая трубка своим широким концом надевается на капиллярную трубку. Приспособление почти готово. Остается только отрезать лишнюю часть кисточки-фитиля и можно приспособление использовать для нанесения смеси на стартовую полосу ТСХ-пластинки.

Расчет допустимой нагрузки хроматограммы — количества наносимой вытяжки

На качество ТСХ каротиноидов влияет количество вытяжки, наносимой на стартовую линию. Малое количество смеси при разделении даст слабоокрашенные полосы, которые трудно детектировать, а чрезмерное — вызовет существенное снижение качества разделения каротиноидов. Перегруженная веществом полоса при-

обретает неровную изломанную форму, местами излишне широкую. При этом разделение компонентов происходит неполно.

Ниже приводится обоснование расчета примерного объема вытяжки, необходимого для получения качественной хроматограммы.

Опытным путем установлено, что каждая из хорошо разделенных полос может содержать 20—25 мкг каротиноидов (при длине полосы 9—10 см).

С другой стороны, по литературным и экспериментальным данным, обычно в состав растения входят два-четыре основных каротиноида, (каждый из которых составляет свыше 10% от суммы всех каротиноидов) и пять-восемь других компонентов (каждый из которых составляет несколько процентов от суммы каротиноидов) [20, 24]. Остальные каротиноиды присутствуют в виде следов, в минимальном количестве.

Мы исходим из усредненного числа главных компонентов в вытяжке (3—4 каротиноида). Следовательно, для нанесения на стартовую полосу ТСХ-пластинки можно брать 70—90 мкг каротиноидов в вытяжке (7—9 мкг на 1 см длины стартовой линии).

Для определения зависимости между концентрацией каротиноидов в вытяжке и их оптической плотностью в табл. 2 приведены литературные данные $E_{1\text{см}}^{1\%}$ для некоторых наиболее распространенных каротиноидов [16].

Таблица 2

Значение $E_{1\text{см}}^{1\%}$ для распространенных каротиноидов плодов

Каротиноиды	Количество структурных групп			Удельная оптическая плотность	
	—ОН	5, 6-эпоксиды	5, 8-эпоксиды	λ_{max} , нм	$E_{1\text{см}}^{1\%}$
β -каротин	—	—	—	451	2692
Криптосантин	1	—	—	452	2460
Зеаксантин	2	—	—	450	2340
Мутатоксантин	2	—	1	456	2240
Виолаксантин	2	2	—	454	2216
α -каротин	—	—	—	445	2800
α -криптосантин	1	—	—	448	2625
Лютеин	2	—	—	445	2160
Ликопин *	—	—	—	446	2665

* Рассчитан по спектрам поглощения для 446 нм.

Из табличных данных для расчета нужного объема вытяжки принимаем усредненное значение $E_{1\text{см}}^{1\%}$ 2200 в диапазоне длин волн 445—455 нм. Отсюда следует, что единице оптической плотности соответствует концентрация каротиноидов примерно в $1 \times 1000000 : 2200 \times 100 = 4,5$ мкг/мл. На 1 см длины стартовой линии, таким образом, требуется 7—9 мкг каротиноидов. Следовательно,

9 мкг каротиноидов будут входить в вытяжку, оптическая плотность которой равна $D_k = 2,0$ при $\lambda = 450$ нм и рабочей длине кюветы $l = 1$ см.

Пример. Определить объем вытяжки, нужный для нанесения на стартовую линию ТСХ-пластинки длиной $L = 10$ см. При разбавлении концентрата вытяжки в $R = 6$ раз и длине кюветы $l = 0,5$ см оптическая плотность раствора $D = 0,665$. Отсюда требуемый объем концентрированной вытяжки равен

$$V = \frac{D_k \cdot l \cdot a}{D \cdot R} = \frac{2,0 \times 0,5 \times 10}{0,665 \times 6} = 2,5 \text{ мл.}$$

Режим процесса хроматографического разделения каротиноидов

Хроматографическими камерами служили цилиндрические сосуды диаметром 15 и высотой 20—25 см. По внутренним стенкам камеры укладывалась полоса фильтровальной бумаги размером 20×50 см с узким конусообразным вырезом — окном в средней части полосы бумаги. Большая поверхность фильтровальной бумаги способствовала быстрому насыщению камеры парами растворителя и предохраняла пластинку от воздействия световых лучей.

В каждую камеру помещали лист фильтровальной бумаги и наливали 60 мл смеси бензол-н-гексан-этанол с требуемым соотношением компонентов и, кроме того, — 1,5—2,0 мл парафинового масла ВМ-1.

Разгонка хроматограммы продолжалась около 1,5 часа. За это время фронт растворителя поднимался на 13—14 см.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика препаративной тонкослойной хроматографии природных смесей каротиноидов на незакрепленном слое $\text{MgO} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ (4:1) с применением систем растворителей бензол-н-гексан-этанол (40:20:1). На каждой ТСХ-пластинке можно выделить до 10—12 индивидуальных каротиноидов в количестве, достаточном для их последующей качественной и количественной оценки по спектрам поглощения и некоторым цветным реакциям.

2. Воспроизводимость разделения каротиноидов достигается за счет стандартизации методик приготовления ТСХ-пластинок: суспензия адсорбентов для нанесения на пластинку делается без добавления воды. Добавки масла ВМ-1 в систему растворителей уменьшают влияние содержащегося на стартовой полосе некоторого количества липидов на R_f -каротиноидов.

3. Качество разделения компонентов улучшено за счет нанесения узких стартовых полос при помощи предложенного приспособления.

4. Новая методика позволила сократить время приготовления пластинок и повысить качество хроматографического разделения каротиноидов.

1. Бажанова Н. В., Алтунян М. Г. К вопросу определения пигментов пластид методом хроматографии на бумаге и в тонком слое. — Биол. журнал Армении. 1976, 29, № 9.
2. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители ИЛ. М., 1958.
3. Деренько С. А. Каротиноиды *Sorbus aucuparia* — Химия природных соединений, 1978, № 4.
4. Кайзер Р. Е. Методы введения пробы в ВЭТСХ-систему. — В кн.: Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М., 1979.
5. Карнаухов В. Н. Функции каротиноидов в клетках животных. М., 1973.
6. Кичигин А. А. Каротин и корреляционные эффекты. — В кн.: Рост, развитие и урожайность растений в условиях Европейского Северо-Востока СССР. Вологда, 1978.
7. Корнюшенко Г. К., Сапожников Д. И. Методика определения каротиноидов зеленого листа с помощью тонкослойной хроматографии. — В кн.: Методы комплексного изучения фотосинтеза. Л., 1969.
8. Мерзляк М. Н. Денситометрическое определение каротиноидов растений в тонком слое на пластинках «Силуфол». — Докл. Высшей школы. Биол. науки, 1978, № 1.
9. Савинов Б. Г., Кудрицкая С. Е. О некоторых общих принципах идентификации каротиноидов плодов и ягод. — Труды 4 Всесоюзного семинара по биол. активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Мичуринск, 1972.
10. Сапожников Д. И., Бажанова Н. В., Маслова Г. Г. и др. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследований. М.—Л., 1964.
11. Халпаан Х., Рипфан Ж. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. Результаты разделения. Под ред. А. Златкина, Р. Кайзера, М., 1979.
12. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Шталя. М., 1965.
13. Щербakov В. К. Защитно-восстановительные системы организмов и новые принципы селекции. — В кн.: Биофизические и физиолого-биохимические исследования плодовых и ягодных культур. М., 1974.
14. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis. 11th ed., Washington, DC, 1970.
15. Carotenoids. Ed. by Isler. Birkhauser-Verlag, Basel, 1971.
16. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. 2nd ed., v. 1. Ed. by T. W. Goodwin, Academic Press, New York — San Francisco, 1976.
17. Davies B. H. Analytical methods of carotenoids pigment. In «Chem. and Biochem. of Plant Pigments», 2nd ed., v. 1, Ed. by T. W. Goodwin, Academic Press, New York 1976.
18. Harborne J. B. Phytochemical methods. Chapman and Hall, London, 1973, 119 p.
19. Hager A., Berterath T. Verteilungs-chromatographische Trennung von Chlorophyllen und Carotinoiden grüner Pflanzen und Dünnschichten. Planta, Archiv für wissenschaftliche Botanik, 1962, v. 58, No. 5, 564 p.
20. Hulme A. C. The biochemistry of fruits and their products. Vol. I, Academic Press, London — New York, 1970.
21. Yamamoto H. J. Biochemistry of the violoxanthin cycle in higher plants. Pure and Appl. Chemistry, 1979, v. 51, No. 3, 639 p.
22. Krinsky N. J. Carotenoid protection against oxidation. Pure and Appl. Chem., 1979, v. 51, No. 3, 649.
23. Liaaen-Jensen S. Carotenoids and chemosystematic approach. Pure and Appl. Chem., 1979, v. 51, No. 3, 661.
24. Sestak Z. Photosynthetic characteristics during ontogenesis of leaves. 3. Carotenoids. Photosynthetica, 1978, v. 12, No. 1, 89.
25. Straub O. Key to carotenoids. Lists of Nature Carotenoids. Birkhäuser, Basel, 1976.
26. Weedon B. S. L. Carotenoid research — past, present and future. Pure and Appl. Chem., 1979, v. 51, No. 3, 138.

A PREPARATIVE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF CAROTENOIDS

KRIVENTSOV V. I.

SUMMARY

The technique substantiation for the carotenoids preparative thin-layer chromatography is given. A half-fixed layer of adsorbents $MgO - Ca(OH)_2$ (4:1) was laid on a plate as a suspension in benzene. The system of solvents: benzene — p, hexane — ethanol (20:40:1) with addition of 2% oil BM-1 allowed to separate the mixtures of natural carotenoids and simultaneously isolate to ten individual substances for preparative purposes in quantity to 20—25 mkg each of them.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ БЕЛО- И ЖЕЛТОМЯСЫХ СОРТОВ ПЕРСИКА

Л. П. ДАВИДЮК, кандидат биологических наук;

Г. Ф. ВШИВКОВА

К настоящему времени накоплена обширная информация по химии и биохимии каротиноидов, в той или иной мере отражающая вопросы их распространения, взаимопревращения, биогенеза и функций в жизнедеятельности растений и животных. Сведения же по филогенетическим закономерностям накопления каротиноидов разрознены, зачастую противоречивы. Существует точка зрения, что образование и накопление каротиноидов в листьях и плодах представляют собой независимые друг от друга процессы [2]. Наряду с этим практики-селекционеры наблюдают связь между окраской центральной жилки листа взрослого дерева и окраской мякоти его плода. Это побудило нас к проведению исследований по изучению метаболизма каротиноидов в листьях персика, различающихся по окраске плодовой мякоти.

Исследования проведены в 1977—1978 гг. на восьми сортах персика, произрастающих в коллекционных насаждениях Никитского ботанического сада на Южном берегу Крыма. Из них четыре сорта — Успех, Лауреат, Боксер и Колленс — характеризуются желтой окраской мякоти плодов, а Штурм, Отечественный, Герой Севастополя и Франт — белой. Плодоносящие деревья изученных сортов произрастают на второй и третьей террасе 1 северного участка, а неплодоносящие — на 6-м и 10-м кварталах.

Отбор листьев для анализа производили из средней части однолетних побегов по всему габитусу кроны дерева. Качественный состав и количественное содержание желтых красящих пигментов определяли методом бумажной микрохроматографии (бумага марки Ватман № 1 и Шлейхер—Шюлл 20436 МО-1). Разделение каро-

тиноидов осуществлено в смеси бензол : петролейный эфир — 2:1 [1]. Пятна элюировали смесью этанола и ацетона — 1:3. Содержащие каротиноиды и ксантофиллы устанавливали по оптической плотности элюатов (ФЭК — 56 м, сф. № 4). Калибровочный график построен по азобензолу.

Каротиноиды идентифицировали сопоставлением окраски, расположения пятен на хроматограммах и значений R_f с литературными данными и метчиками, а также проведением качественных реакций на предполагаемый каротиноид. Метчиками служили β -каротин, выделенный нами из моркови и крапивы, и лютеин, выделенный из крапивы.

Для выявления существенности предполагаемых различий по содержанию каротиноидов в листьях бело- и желтомясых сортов экспериментальный материал был подвергнут статистической обработке. При этом аналитические данные разделили на две альтернативные совокупности: беломясые и желтомясые сорта. Другие факторы (возраст деревьев и листьев, ярусность ветвей и т. д.) не учитывались. Существенность различий оценивали по t -критерию [3].

По данным 1977—1978 гг., независимо от окраски мякоти плодов, в листьях персика обнаружено пять каротиноидов (рис. 1) с R_f — 0,61; 0,68; 0,76; 0,81; 0,94 (среднее 62-х определений).

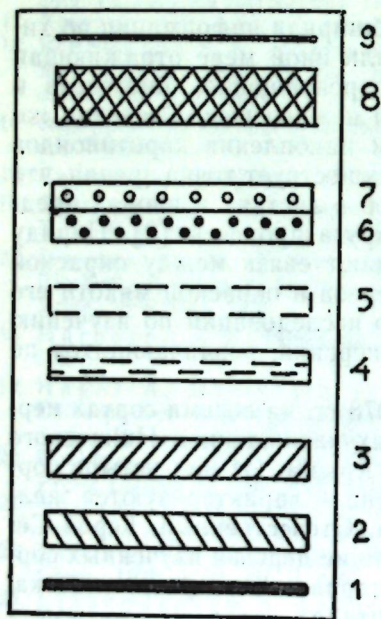


Рис. Распределение отдельных зон пигментов на одномерной хроматограмме:

1 — стартовая линия; 2 — хлорофилл «б»; 3 — хлорофилл «а»; 4 — виолоксантин; 5 — лютеин-эпоксид; 6 — зеаксантин; 7 — лютеин; 8 — β -каротин; 9 — фронт растворителя.

1. Первый пигмент (R_f — 0,61), расположенный за хлорофиллом «а», обнаружен во всех образцах. Сопоставление окраски, значений R_f и расположения пятна на хроматограммах с литературными данными дает основание предположить, что оно образовано виолоксантином.

2. Второй пигмент, образующий на хроматограммах желто-розовое пятно (R_f — 0,68), обнаружен в следовых количествах не во всех образцах. По расположению на хроматограммах, окраске пятна и значению его R_f пигмент соответствует эпоксидной форме лютеина.

3. Третье, желто-розовое пятно, содержится на хроматограммах всех образцов, пигмент не полностью отделяется от следующего (четвертого). При воздействии концентрированной серной кислотой элюат окрашивается в устойчивый темно-синий цвет. Расположение на хроматограммах, значение R_f (0,76), окраска и качественные реакции соответствуют зеаксантину.

4. Пигмент с интенсивной желто-оранжевой окраской пятна (R_f — 0,81) дает качественные реакции, характерные для лютеина. В концентрированной серной кислоте растворяется с образованием продуктов зеленой окраски, которая переходит в синюю. Растворы в бензоле и хлороформе окрашены в золотисто-желтый цвет. Значение R_f соответствует метчику лютеина, выделенного нами из крапивы.

5. Пятый пигмент проявляется на хроматограммах желто-оранжевым пятном с коэффициентом распределения 0,94. При действии концентрированной серной кислоты элюат образует синеокрашенный продукт, переходящий в слой серной кислоты. Элюат хлороформа при обработке дымящей серной кислотой окрашивается в синий цвет, который затем переходит в зеленый и грязно-желтый. Качественные реакции и значение R_f пятна соответствуют метчику β -каротина, выделенному нами из моркови и крапивы.

В таблице 1 представлен спектр каротиноидов листьев плодоносящих и не плодоносящих деревьев персика, различающихся по окраске мякоти плодов. Во всех случаях β -каротин количественно преобладает над лютеином, лютеина всегда больше, чем зеаксантина. Эпоксидная форма лютеина обнаружена в следовых количествах в листьях не плодоносящих деревьев всех изучаемых сортов. В листьях же плодоносящих деревьев сортов Отечественный, Герой Севастополя и Успех эпоксид-лютеина нет.

По средним данным (табл. 2) общее содержание каротиноидов в листьях беломясых сортов составляет 39,8, в том числе β -каротина 22,5, ксантофиллов — 17,3 мг %.

Преобладающим компонентом является β -каротин, составляющий около 55 % их общего содержания.

Независимо от возраста деревьев соотношение β -каротин: ксантофиллы составляет 1,2 : 1 (за исключением сорта Штурм, где это соотношение равно 1,9 : 1).

Значительно большее количество желтых красящих пигментов синтезируется листьями желтомясых сортов. По средним данным общее содержание их составляет 99,8, β -каротина 69,9 и ксантофиллов 29,9 мг %. По сравнению с беломясыми сортами в них значительно возросло содержание β -каротина, на долю которого приходится 70 % общего количества желтых красящих пигментов. Соот-

Таблица 1

Каротиноиды листьев бело- и желтомясых сортов персика

Сорт	Дерево	Каротиноиды (условная оценка по пятибалльной системе)				
		виолоксантин	лютеин-эпоксид	зеаксантин	лютеин	β-каротин
Беломясые сорта						
Герой Севастополя	Плодонос.	II	—	I	3	4
Отечественный	>	II	—	I	3	4
Франт	>	II	сл.	I	3	4
Штурм	>	II	>	I	3	4
Герой Севастополя	Неплодонос.	I	>	II	2	4
Отечественный	>	II	>	II	2	4
Франт	>	II	>	II	3	4
Штурм	>	I	>	II	2	4
Желтомясые сорта						
Боксер	Плодонос.	I	>	II	4	5
Лауреат	>	II	>	I	4	5
Успех	>	II	>	II	4	5
Колленс	Неплодонос.	I	—	I	4	5
Успех	>	I	сл.	I	4	5

Таблица 2

Накопление каротиноидов листьями бело- и желтомясых сортов персика (1977 г.)

Сорт	Дерево	Мг% на абсолютно сухую массу...		
		общее содержание	β-каротин	ксантофиллы
Беломясые сорта				
Герой Севастополя	Плодонос.	41,4	22,5	18,9
Отечественный	>	38,2	22,4	15,8
Франт	>	56,8	33,1	23,7
Штурм	>	53,4	35,4	18,0
Герой Севастополя	Неплодонос.	32,6	18,3	14,3
Отечественный	>	25,4	13,5	11,9
Франт	>	45,4	20,3	25,1
Штурм	>	25,7	13,5	12,2
Желтомясые сорта				
Боксер	Плодонос.	96,4	62,9	33,5
Лауреат	>	104,2	—	—
Успех	>	126,4	92,0	34,4
Колленс	Неплодонос.	97,8	70,0	27,8
Успех	>	76,4	54,7	21,7

ношение β-каротин:ксантофиллы для этой группы в среднем составляет 2,3:1.

Приведенные данные показывают значительное варьирование каротиноидов внутри сравниваемых групп сортов. Среди многих причин, обуславливающих этот факт, основной, на наш взгляд, является довольно условное деление сортов на бело- и желтомясые; каждая из этих групп включает сорта с промежуточными окрасками мякоти плодов, в той или иной мере приближающихся к альтернативным. Четко выражено влияние возраста деревьев на уровень накопления каротиноидов: листья плодоносящих деревьев их продуцируют больше, чем неплодоносящих.

В 1978 г. была исследована количественная изменчивость каротиноидов в онтогенезе листьев (табл. 3, 4, 5). Из приведенных

Таблица 3

Динамика накопления желтых красящих пигментов в листьях персика (1978 г.)

Сорт	Дерево	Мг% на абсолютно сухую массу			
		12.VII	25.VII	21.VIII	18.IX
Беломясые сорта					
Штурм	10 7/7	39,3	39,8	75,1	50,7
Штурм	10 8/6	37,9	35,0	60,2	46,0
Отечественный	10 7/14	41,4	48,4	52,7	54,1
Франт	6I 1/1	48,6	41,6	60,8	41,9
Франт	10 11/6	36,8	44,6	55,6	38,8
Франт	6 I 1/14	35,5	39,5	55,5	49,6
Герой Севастополя	6 II 1/40	44,9	—	56,6	45,1
Желтомясые сорта					
Успех	10 3/11	59,4	79,5	129,5	106,0
»	5 VI 1/17	51,1	80,6	113,5	120,7
»	5 VI 1/18	58,0	99,7	124,1	116,9
Колленс	6 I 2/25	58,3	70,5	110,5	96,1
»	6 I 2/25	52,7	—	100,5	56,9
»	6 I 1/24	56,0	62,8	82,7	72,6

данных видно, что в июньских листьях беломясых сортов общее содержание желтых красящих пигментов составляет 40,6 мг% (при отклонениях от 35,5 до 48,6 мг%). Несколько выше этот показатель для листьев желтомясых персиков — 55,9 мг% (при варьировании от 51,1 до 59,4 мг%), то есть в этот период развития альтернативные группы листьев статистически неразличимы между собой. В последующие месяцы вегетации наблюдается увеличение содержания каротиноидов в листьях как желтомясых, так и беломясых персиков, однако интенсивность накопления в них различная. Если в листьях желтомясых сортов за период июль — август — сентябрь содержание каротиноидов возрастает в 1,4—1,95—1,7 раза (по сравнению с июньскими), то в листьях беломясых это увеличение

Таблица 4

Динамика накопления β -каротина в листьях персика
(1978 г.)

Сорт	Дерево	Мг% на абсолютно сухую массу			
		12.VI	25.VII	21.VIII	18.IX
Беломясые сорта					
Штурм	10 7/7	27,5	27,1	36,8	36,4
»	10 8/6	28,0	26,4	32,3	32,9
Отечественный	10 7/14	29,3	35,0	37,9	32,9
Франт	6 I 1/1	28,9	29,0	35,2	30,0
»	10 1/6	25,3	26,3	35,9	28,3
»	6 I 1/14	35,9	32,3	35,7	35,1
Герой Севастополя	6 II 1/40	33,5	—	39,2	31,9
Желтомясые сорта					
Успех	10 3/11	45,7	65,8	82,5	68,1
»	5 VI 1/17	41,6	66,8	77,3	68,6
»	5 VI 1/18	46,0	84,0	80,9	74,7
Колленс	6 I 2/25	48,3	59,2	73,5	50,6
»	6 I 1/25	43,2	—	63,9	43,7
»	6 I 1/24	46,2	57,3	—	51,0

Таблица 5

Динамика накопления ксантофиллов в листьях персика
(1978 г.)

Сорт	Дерево	Мг% на абсолютно сухую массу			
		12.VI	25.VII	21.VIII	18.IX
Беломясые сорта					
Штурм	10 7/7	11,8	12,7	20,8	14,3
Штурм	10 8/6	9,9	8,6	17,3	13,0
Отечественный	10 7/14	12,1	13,5	14,8	21,2
Франт	6 I 1/1	10,0	10,2	25,6	11,9
>	10 1/6	10,9	18,3	19,7	9,7
>	6 I 1/14	6,7	9,3	19,3	14,5
Герой Севастополя	6 II 1/40	11,4	—	17,4	13,2
Желтомясые сорта					
Успех	10 3/11	13,7	13,7	43,4	37,9
>	5 VI 1/17	9,6	13,75	36,2	52,1
>	5 VI 1/18	12,1	15,0	43,2	42,2
Колленс	6 I 2/25	9,3	—	36,6	33,2
>	6 I 1/25	9,8	9,0	—	21,6
>	6 I 1/24	10,3	11,3	37,0	45,5

составляет всего лишь 10—42—24%. Аналогичная картина наблюдается при изучении динамики β -каротина. С июня по сентябрь содержание β -каротина в листьях беломясых сортов возросло примерно на 20%, а в желтомясых за тот же период — в 1,6—1,7 раза.

Июньские листья беломясых персиков содержат от 6,7 до 12,1 мг % ксантофиллов. В июле содержание их возросло незначительно, а в августе в 2—2,5 раза (по сравнению с июньскими). Июньские и июльские листья бело- и желтомясых сортов не различаются между собой по уровню накопления ксантофиллов. В августе листья желтомясых сортов в два, а в сентябре в два с половиной раза содержат больше ксантофиллов, чем листья беломясых.

Статистическая обработка материала показывает высокую вероятность ($P > 0,99$) наличия связи между уровнем содержания каротиноидов в листьях и окраской мякоти плодов. Наиболее четкое выражение этой связи наблюдается в августе — сентябре. Это свидетельствует о зависимости последней от возрастных особенностей листьев.

ВЫВОДЫ

1. Состав каротиноидов листьев персика является стабильным биохимическим признаком.

2. Каротиноиды листьев персика представлены β -каротином, лютеином, зеаксантином и виолксантином. Эпоксидная форма лютеина не всегда присуща листьям персика.

3. Установлена связь ($P > 0,99$) между уровнем накопления каротиноидов в листьях персика и окраской мякоти его плодов. Осенние листья желтомясых сортов примерно вдвое богаче листьев беломясых персиков каротиноидами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавриленко В. Ф., Ладыгина М. Е., Хандобина Л. М. Разделение и количественное определение основных пигментов зеленого листа методом хроматографии на бумаге. Большой практикум по физиологии растений. М., 1975.
2. Гудвин Т. Сравнительная биохимия каротиноидов. М., 1954.
3. Плохинский Н. А. Алгоритмы биометрии. Изд-во МГУ, 1967.

COMPARATIVE STUDY OF CAROTENOIDS IN LEAVES OF WHITE- AND YELLOW-FLESHED PEACH VARIETIES

DAVIDYUK L. P., VSHIVKOVA G. F.

SUMMARY

A search work has been carried out to reveal distinctive characters of carotenoid metabolism in leaves of peach varieties which differ with flesh color of fruit.

It was revealed that carotenoid composition of peach leaves is a stabile biochemical character. Irrespective of flesh coloration, age of plants and leaves, and also the year of studies, the carotenoids in peach leaves are represented by β -carotene, lutein,

zeaxanthin and violoxanthin. β -carotene quantitatively prevails over lutein, the latter always being more than zeaxanthin. An epoxide form of lutein was found in trace quantities in leaves of non-fruited plants.

The relationship ($p > 0.99$) between carotenoid accumulation level in peach leaves and flesh color has been stated. Leaves of yellow-fleshed varieties in autumn are nearly twice as much in carotenoids as leaves of white-fleshed ones.

АНТОЦИАНЫ СОКА ПЛОДОВ ГРАНАТА

В. И. КРИВЕНЦОВ, Н. К. АРЕНДТ,
кандидаты биологических наук

Сок — содержимое сочных оболочек семян плодов граната — саркотесты. Семена граната вместе с саркотестой принято называть зернами. Саркотесты составляют 71—94% массы зерен [6]. Выход сока от массы плода у лучших сортов достигает 52% (Гюлейша Розовая) [3]. К моменту созревания плодов биохимический состав саркотесты значительно изменяется.

У разных сортов граната сок содержит 50—1000 мг% антоцианов, 0,5—4% лимонной кислоты, 6—50 мг% аскорбиновой кислоты; витамины: B_1 — 0,015 мг%, B_2 — 0,200 мг%, B_9 — 0,07 мг% и другие биоактивные вещества, а также 5—10% фруктозы, 4—8% глюкозы, 0,5—2% сахарозы [2, 4, 5, 6, 8]. Сок граната с давних времен ценится кухней Востока, а также применяется в качестве лечебно-профилактического средства [8, 9].

Плоды граната не отличаются хорошей стойкостью: в холодильнике их можно сохранять лишь 2—3 месяца. В связи с этим предпочитают получать сок, который после пастеризации может храниться в несколько раз дольше плодов. Особенно ценится сок интенсивно красного цвета. К сожалению, красящие вещества иногда выпадают в осадок, снижая тем самым товарные качества сока. Полагают, что неустойчивость этого продукта обусловлена сортовыми особенностями биохимического состава плодов, или же, возможно, является следствием бактериальных загрязнений. То есть, причины неустойчивости сока еще полностью не установлены.

Задача настоящей работы — качественное и количественное определение некоторых полифенольных соединений сока перспективных сортов граната из коллекционных насаждений Никитского ботанического сада.

Нами замечено, что стабильность сока при хранении различна у разных сортов граната: хорошо сохраняется сок Вандерфула, Шаартузского и плохо — Пейпа Шелл. Однако устойчивость сока при его хранении для одного и того же сортообразца в разные годы может меняться.

Среди биохимических компонентов, влияющих на стабильность сока, большая роль принадлежит лейкоантоцианам, способным к реакции конденсации с другими полифенольными соединениями, а

также с белками [1]. Например, лейкоантоцианы солода, применяемого в пивоварении, соединяясь с белками, образуют осадок в пиве [11]. К сожалению, о лейкоантоцианах сока граната известно мало. Содержание лейкоантоцианов в соке граната одного и того же сорта может быть различным: сорт Каим Анор из Ферганской долины содержит почти в два раза больше антоцианов и в два раза меньше лейкоантоцианов, чем тот же сорт Каим Анор из Крыма [12]. Сообщается о низком содержании антоцианов в гранатах Узбекистана (150—192 мг%) и о повышенном — лейкоантоцианов (26—46 мг%) [10]. В соке сорта Казаке из Крыма найдено в три раза больше антоцианов, чем в соке этого же сорта из Таджикистана [12].

Противоречивы данные и о составе антоцианов в соке граната. По Харборну сок содержит 3,5-диглюкозид дельфинидина [15]. Колесник и Карашарлы [4] установили, что в ярко окрашенном соке содержится два глюкозида мальвидина, два глюкозида дельфинидина и один — цианидина [3]. Ду, Вонг и Френсис обнаружили в соке граната 3-глюкозиды и 3,5-диглюкозиды пеларгонидина, дельфинидина и цианидина, но не нашли мальвидина [14]. Фельдман, Марх и другие считают, что в соке граната нет пеларгонидина, но есть два производных цианидина и два — дельфинидина [12].

Методика и результаты исследований

Для получения сока плоды граната надрезали по кожистой части, а затем разламывали. Из плаценты выбирали неповрежденные зерна, составляли их среднюю пробу. Зерна помещали в мешок из чулочной капроновой ткани и раздавливали, отжимали сок, а потом отфильтровывали через фильтр из пористого стекла.

При количественном определении антоцианов сока по оптической плотности для разбавления сока применяли HCl в этаноле с таким расчетом, чтобы в анализируемом растворе сока конечная концентрация HCl была примерно 1 N [16, 18].

Оптическая плотность определялась на фотоколориметре ФЭК-60 при светофильтре № 4 (максимум пропускания 520 нм).

Для сопоставления величин оптической плотности сока в различных образцах плодов пересчитывали показатели измерения, приводя их к определенным «стандартным» условиям с учетом разбавления сока и длины рабочей кюветы. Расчет концентрации пигментов в соке делали по формуле:

$$\text{Мг\%} = k \frac{D \cdot R}{l}$$

где D — оптическая плотность анализируемого раствора при фактическом разбавлении сока;

R — кратность разбавления сока;

l — рабочая длина кюветы, см;

k — коэффициент пересчета. Для раствора цианидина 3-глюкозида как основного антоциана очень многих растений $k=15$ (получен на основании калибровочной кривой). Определение лейкоантоцианов велось по Свейну-Хиллису в модификации Вигорова [10].

Пример. 1,00 мл сока граната сорта Гюлейша Розовая добавлено к 19,0 мл 1N HCl в этаноле. Оптическая плотность полученного раствора $D=0,625$. Измерение делалось в кювете $l=0,5$ см.

$$Mg\% = k \frac{D \cdot R}{l} = 15 \cdot \frac{0,625 \cdot 20}{0,5} = 375$$

Для идентификации антоцианов сока вначале проводили их разделение методом препаративной бумажной хроматографии в трех системах растворителей: I — уксусная кислота — соляная кислота — вода (10:3:30); II — муравьиная кислота — соляная кислота — вода (5:2:3) и III — н-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5). Полосы отдельных антоцианов вырезали, а пигменты извлекали 0,1 N HCl в метаноле. В каждом из элюатов изучали спектральные характеристики пигмента. Таким же образом оценивали продукты кислотного гидролиза сока. Наряду с определением максимумов поглощения, находили величину сдвига максимумов поглощения образцов после добавления $AlCl_3$ для выявления характера замещения гидроксильных групп в молекуле антоциана.

В результате хроматографического разделения антоцианов сока на бумагах Филтрак № 16 и Ватман № 1 в трех системах растворителей получено только по четыре пятна. Из них два красного цвета, характерного для цианидина, леонидина и их глюкозидов; два пятна красно-лилового или пурпурного с синеватым оттенком, характерного для агликонов и гликозидов мальвидина, дельфинидина или петунидина. Элюаты с антоцианами, выделенными из полос хроматограмм, подвергали гидролизу водной 10%-ной HCl. Пробы гидролизата отбирали через 15 минут и наносили на хроматограмму. В гидролизатах было найдено только два агликона. Причем, из антоцианов, имеющих пятна красного цвета, получен только один антоцианидин (А), а другой антоцианидин (Б) получен из двух других антоцианов, дающих пятна с лиловым оттенком.

Распределение агликонов в этих системах и максимумы поглощения метанольной вытяжки с 0,1 N HCl приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика антоцианидинов из гидролизатов сока плодов граната (сортобразец Вандерфул)

Антоцианидины	Система растворителей			Максимум поглощения, nm
	I	II	III	
Гидролизат А	0,48	0,24	0,65	535
Гидролизат Б	0,30	0,13	0,36	545
Метчики				
Цианидин	0,50	0,23	0,65	535
Мальвидин	0,60	0,28	0,60	542
Пеларгонидин	0,70	0,35	0,75	520
Дельфинидин	0,32	0,13	0,42	546

Известно, что в приведенных системах растворителей, среди Rf антоцианидинов дельфинидин отличается наименьшими значениями. Кроме того, из распространенных антоцианидинов дельфинидин имеет наибольшую величину λ_{max} поглощения [13—18]. Этим свойствам отвечают показатели гидролизата Б (табл. 2). Пятен маль-

Таблица 2

Хроматографическая и спектрофотометрическая характеристика свойств антоцианов гранатового сока

Антоцианы и гидролизаты	Значение Rf в системах растворителей		Спектральная характеристика		
	I	III	MeOH HCl	$AlCl_3$	$E_{440} \cdot 100$ Е вид
Антоциан 1	0,15	0,35	523	542	25
Антоциан 3	0,28	0,28	525	542	12
Антоциан 2	0,22	0,12	532	553	10
Антоциан 4	0,10	0,25	534	554	18
Гидролизат А	0,08	0,70	535	535	—
Гидролизат Б	0,03	0,42	546	569	—
Метчики					
Цианидин	0,10	0,68	535	535	—
Дельфинидин	0,3	0,42	546	569	—

Таблица 3

Спектральные данные гликозидов цианидина и дельфинидина [13, 16, 18]

Антоцианы	MeOH HCl	$AlCl_3$	$E_{440} \cdot 100$ Е вид
Цианидин	535	535	—
Цианидин 3-глюкозид	523	542	25
Цианидин 3,5-диглюкозид	525	542	12
Дельфинидин	546	569	—
Дельфинидин 3-глюкозид	534	555	18
Дельфинидин 3,5-диглюкозид	532	552	10

видина (метчик выделен из ягод винограда сорта Матраса) и пеларгонидина в соке не обнаружено.

Таким образом, по спектральным и хроматографическим свойствам антоцианидин — гидролизат А вероятно является цианидином (табл. 1).

Характеристические показатели гидролизата совпадают с соответствующими свойствами цианидина, выделенного нами из лепестков розы Хук Диксон. Свойства второго гидролизата Б соответствуют табличным данным, характерным для дельфинидина.

В таблице 2 приведены хроматографические и спектральные характеристики антоцианов в исходных продуктах и после гидролиза.

Для идентификации антоцианов мы сопоставили опытные данные спектрального анализа с табличными показателями для глюкозидов цианидина и дельфинидина.

По-видимому, в состав сока некоторых сортов образцов граната в небольшом количестве входят ацилированные производные антоцианов. Об этом можно судить по небольшим полосам слабой интенсивности, расположенным на БХ в системе III выше цианидина (это соединение можно принять за пеларгонидин). Количественная оценка каждого антоциана для подробной характеристики пигментного состава сока граната (отдельных его сортов) в статье не приводится.

В табл. 4 дана общая, суммарная оценка содержания антоцианов в соке 16 сортов образцов. Установлено, что из перспективных

Таблица 4

Содержание антоцианов, лейкоантоцианов и свободных кислот в соке некоторых сортов граната

Сортообразец	Кислота, %	Антоцианы, мг%	Лейкоантоцианы, мг%	Осадок в соке
Бумажный	0,5	226	36	есть
Севильский	0,6	235	9	>
Гюлейша Розовая	1,8	377	18	незначительный
Казаке	1,9	400	20	слабый
Сеянец-100	1,0	470	34	есть
Никитский-127	2,5	480	34	слабый
Никитский Ранний	2,0	568	18	незначительный
Смородинный 6157	3,5	590	10	нет
Калифорнийский 6313	2,0	500	11	>
Узбекский Ранний	2,0	665	36	незначительный
Пурпурный	—	665	34	слабый
Гюлейша Красная	—	660	31	нет
Сеянец F ₃ -16	—	700	8	>
Шаартузский	2,5	750	—	>
Вандерфул	—	600	30	>
Гюлейша Кзыл Атрекская	2,5	775	30	>

сорта образцов граната меньше всего антоцианов в соке плодов сорта Бумажный (Пейпа Шелл) и Севильский. Наибольшей интенсивностью окраски и отличным качеством сока характеризуются сорта образцы Гюлейша Красная, Сеянец F₃ — 16, Шаартузский, Вандерфул и Гюлейша Кзыл-Атрекская.

Содержание лейкоантоцианов и образование осадка в соке — явления, по-видимому, взаимосвязанные. Но эта связь сложная, так как необходимо учитывать, что лейкоантоцианы более стойки в кислой среде. Поэтому при повышенном содержании кислот в соке

выпадения осадков обычно не происходит. Из табл. 4 видно, что сорта образцы граната, для которых характерно низкое содержание кислот, имеют мало стабильный сок. Увеличение содержания лейкоантоцианов характеризует ухудшение стабильности сока. Однако, если содержание кислот высокое, устойчивость сока при хранении хорошая.

ВЫВОДЫ

1. Определен состав антоцианов в соке плодов 16-ти перспективных сортов образцов граната. Слабую окраску сока (около 200 мг% антоцианов) имеют сорта образцы Бумажный (Пейпа Шелл) и Севильский. Интенсивным красным цветом (600—765 мг% антоцианов) отличается сок плодов сортов образцов граната Вандерфул, Гюлейша Красная, Гюлейша Кзыл-Атрекская, Шаартузский, Сеянец F₃-16.

2. Предполагается, что одной из основных причин выпадения осадка в соке является повышенное содержание в последнем лейкоантоцианов.

3. Антоцианы интенсивно окрашенного сока, плодов граната состоят из цианидин 3-глюкозида, цианидин 3,5-диглюкозида, дельфинидин 3-глюкозида и дельфинидин 3,5-диглюкозида.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биохимия фенольных соединений. Под ред. Дж. Харборна. М., 1968.
2. Габасова Л. Б., Абдуразакова С. Х. Химический состав гранатового сока. — Известия высших учебных заведений СССР. 1969, № 2.
3. Животинская С. М. Изучение азербайджанских сортов граната в Ташкентском оазисе. — Субтропические культуры Узбекистана, 1979, вып. 4.
4. Колесник А. А., Карашарлы А. С., Зелепуха С. И. Антоцианы и дубильные вещества кожуры и сока плодов граната. — Труды 3 Всесоюзного семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Свердловск, 1968.
5. Колесник А. А., Карашарлы А. С. Антоцианы плодов граната. — Труды Всесоюзного научно-технического совещания по витаминным препаратам из растительного сырья. Уфа, 1965.
6. Левин Г. М. Полиморфизм семян граната и перспективы его использования в селекции. — Субтропич. культуры Узбекистана, 1979, вып. 4.
7. Марх А. Г., Лысогор Т. А. Полифенолы граната. Известия высших учебных заведений СССР. 1973, № 2.
8. Кезели Г. А. Витамины в растениях Грузии. Тбилиси, 1966.
9. Российский Д. М. О лечебном действии плодов гранатового дерева. — Фармация, 1946, № 2.
10. Коробкина З. В., Костычева Ф. С. Витаминная ценность плодов Узбекистана. — Труды 3 Всесоюзного семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Свердловск, 1968.
11. Скривченко Л. К., Емельянова Н. А., Мальцева П. М. Антоцианогены пивоваренных сортов ячменя Украины и их изменение при солоторащивании. — Известия высших учебных заведений СССР. 1973, № 2.
12. Фельдман А. Л., Марх А. Г., Костинская Л. И., Лысогор Т. А., Шевченко Л. Г. Биологически активные вещества персиков, гранатов, черной смородины и земляники юга Украины и Средней Азии. — Труды 4 Всесоюзного семинара по биологически активным (лечебным) веществам плодов и ягод. Минчуринск, 1972.

13. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. Ed. by Goodwin T. W. 2nd ed. Academic Press. New York, London, San Francisco. 1976.
14. Du C. T., P. L. Wang, F. J. Francis. Anthocyanins of pomegranate *Punica granatum*. Journal of Food Science. 1975, v. 40, N. 2: 417.
15. Food Science and Technology. Ed. by A. C. Hulme, v. 1. Academic Press. London — New York, 1970.
16. Harborne J. B. Phytochemical methods. Chapman and Hall. London, 1973, 59.
17. Tomas M. si St. Stoleriu. Identificarea cromatografica antocianidilor si antocianozidelor din florile si fructele unor plante indigene. Studi si cercetari de biochimie. 1976, 19, No. 1: 113.
18. Structural and functional aspects of phytochemistry. Recent advances in phytochemistry. Ed. by V. C. Runeles and T. C. Teo, v. 5. Academic Press. New York — London, 1972.

ANTHOCYANS OF POMEGRANATE JUICE

KRIVENTSOV V. I., ARENDT N. K.

SUMMARY

Anthocyanins of intensively stained pomegranate juice contain four main pigments: cyanidine 3-glucosid, cyanidine 3,5-diglucosid, delphinidine 3-glucosid and delphinidine 3,5-diglucosid. Taking the studies of 16 standard pomegranate varieties as an example, it was shown that leucoanthocyanins decrease stability of juice pigments at storage and acidity increases it.

РЕФЕРАТЫ

УДК 581.192 : 615.779.9.

Плюмбагин — антимикробное вещество растительного происхождения. Щербановский Л. Р. Труды Государственного Никитского ботанического сада. 1981, том 83, с. 7.

Из растений цератостигмы свинчатковидной, ц. вильмоттианской и зубницы мелкоцветковой (сем. свинчатковых) выделены антимикробные вещества, подавляющие развитие винных дрожжей, молочнокислых бактерий, фитопатогенных микроорганизмов и бактерий, вызывающих порчу пищевых продуктов.

На основании анализа элементного состава, ИК-спектров и хроматографического исследования выделенные вещества идентифицированы как 2-метил-5-окси-1,4-нафтохинон (плюмбагин, пл.). Разработан колориметрический метод определения пл. в тканях растений-продуцентов, изучена его динамика в цератостигме и зубнице. Изучена скорость фунгицидного действия пл. в сравнении с юглоном и 1,4-нафтохиноном. Пл. является эффективным консервантом безалкогольных напитков, вин и некоторых других пищевых продуктов. В Крыму начато возделывание цератостигмы как растительного сырья для промышленного производства пл. Ил. 3, табл. 6. библ. 23 назв.

УДК 615799+547.913 : 633.88.

Особенности проявления антимикробной активности в смесях терпеновых соединений. Акимов Ю. А. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 23.

Исследованиями антимикробной активности эфирных масел, групп терпенов различной химической природы и выделенных из эфирных масел фракций различного состава, а также искусственных смесей терпенов показана значительная ее изменчивость в зависимости от качественного состава и соотношения компонентов. Важную роль в проявлении антимикробной активности играют синергические и ингибирующие эффекты. Зависимость величины активности от содержания компонентов носит дискретный характер, а само действие терпенов на микроорганизмы видоспецифично. Наиболее перспективным направлением повышения эффективности применения и стабилизации действия терпенов как бактерицидных препаратов следует считать использование простых искусственных смесей с определенным соотношением компонентов.

Табл. 3, библ. 13 назв.

УДК 581.19 : 635.7.

Биологически активные вещества некоторых пряноароматических растений, перспективных для пищевой промышленности. Давидюк Л. П., Баранова С. В., Виноградов Б. А. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том. 83, с. 33.

Изучено содержание витаминов С, В₁ и В₂ в надземной массе в экстрактах пряноароматических растений. Установлено, что многие из них являются обильным источником витамина С. Наблюдаются существенные различия по содержанию витаминов и аминокислот в сырье различных видов. Высокой С-витаминностью характеризуется полынь лимонная, фенхель обыкновенный, бархатцы отмеченные, цефалофора ароматная.

Выделен ряд растений с высоким содержанием отдельных витаминов. По-
лынь лимонная, цефалофора ароматная, мята длиннолистная, иссоп лекар-
ственный характеризуются сбалансированным содержанием витаминов
С, В₁, В₂.

В сырье пряноароматических растений идентифицировано 13—16 свободных
аминокислот. Общее содержание их колеблется от 25,9 до 406,0 мг/л. Пре-
обладающими аминокислотами являются пролин, серин, треонин, аргинин
и глутаминовая кислота.

Ил. 3, табл. 4, библи. 11 назв.

УДК 633.81 : 635.72 : 581 : 19.

Эфирные масла некоторых видов монарды и мяты. Баранова С. В.,
Дороховская Р. Л., Капелев И. Г. Труды Государственного
Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 42.

Приводятся данные по содержанию и составу эфирных масел у 60 образ-
цов, представляющих 10 видов монарды, и у 40 образцов мяты длинноли-
стной и водяной. Установлено значительное внутривидовое разнообразие по
соотношению основных компонентов эфирного масла. Дана характеристика
преобладающих хемотипов и выделены образцы, перспективные для про-
мышленного использования.

Табл. 4, библи. 5 назв.

УДК 581.19 : 547.913 : 582.475.

Содержание и состав летучих терпенов у сосны крымской. Аки-
мов Ю. А., Высоцкий А. А. Труды Государственного Никитского
ботанического сада, 1981, том 83, с. 50.

Исследовано содержание и состав летучих терпенов в различных органах
сосны крымской.

Показана значительная изменчивость смолопродуктивности, содержания и
состава скипидара и большие потенциальные возможности внутривидового
отбора по этим признакам.

Изучение особенностей содержания и состава летучих терпенов у групп
деревьев с различной смолопродуктивностью показало возможность отбора
высокосмолопродуктивных форм по содержанию скипидара в живице и
содержанию эфирного масла в хвое.

Сравнение состава летучих терпенов, выделенных из различных органов,
свидетельствует о самостоятельности процессов биосинтеза терпенов в этих
органах.

Ил. 1, табл. 4, библи. 10 назв.

УДК 634.551 : 612.015.348.

Биологически активные вещества семян грецкого ореха и миндаля
обыкновенного. Пыжов В. Х., Ядров А. А. Труды Государственно-
го Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 61.

Изучалось содержание и качество химического комплекса семян грецкого
ореха и миндаля, выращенных в одинаковых условиях в степном Крыму.

Установлены пределы изменчивости и вариации химических признаков у
данных видов орехоплодных культур: жирного масла, общего азота, фрак-
ционного и аминокислотного состава, общего сахара и его форм, а также
дубильных веществ.

Табл. 3, библи. 18 назв.

УДК 581.19+634.55 : 581.142.

Изменение химического состава семян развивающихся растений мин-
даля. Рихтер А. А. Труды Государственного Никитского ботаниче-
ского сада, 1981, том 83, с. 67.

Исследовано изменение содержания токоферолов и жирных кислот в семя-
долях развивающихся растений миндаля. Жирнокислотный состав липидов
определялся методом ГЖХ, а содержание токоферолов — методом хрома-
тографии на бумаге с последующим колориметрированием элюатов токофе-
ролов по реакции Эммери-Энгеля. Установлено, что снижение содержания
линолевой кислоты в семядолях обусловлено ферментативными процессами
гидролиза липидов, и расходом на процессы жизнедеятельности глав-
ным образом линолевой кислоты. Изменение содержания линолевой кисло-
ты положительно коррелирует с содержанием токоферолов.

Табл. 3, библи. 21 назв.

УДК 581.19 : 547.962 : 634.25.

Иммунохимическая характеристика белков семян персика. Кравцо-
ва Т. А. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981,
том 83, с. 72.

Проведено апробирование методов иммунохимического анализа (иммуно-
электрофореза и двойной иммунодиффузии) на белках семян диких и куль-
турных видов персика (обыкновенного, ферганского и Давида).

Дана иммунохимическая характеристика белков семян персика. При иссле-
довании суммарного белка выявлен видоспецифичный компонент у персика
обыкновенного, который назван «катодным глобулином».

При исследовании методом двойной иммунодиффузии 76 сортов, относя-
щихся к виду п. обыкновенный коллекции Никитского сада, значительных
различий в составе белков семян персика одного вида не обнаружено.

Полученные данные показывают, что по видоспецифичным белкам возмож-
ны видовая идентификация, выявление филогенетических отношений меж-
ду видами и решение вопросов систематики персика и его диких сородичей
Библи. 21 назв.

УДК 612.398.192 : 634.55.

Аминокислотный состав белков в процессе формирования и созревания
семян миндаля. Пыжов В. Х., Рихтер А. А. Труды Государствен-
ного Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 80.

Исследована скорость образования отдельных аминокислот в белках семян
миндаля, что позволяет судить о прекращении синтетических процессов и
наступлении физиологической стадии зрелости. Очищенные фракции белка
(альбумины, глобулины, глютелины) гидролизовали 6 н НСl при 105° в те-
чение 24 часов. Аминокислотный состав белков определялся на анализаторе
НД 1200Е (ЧССР).

Установлены закономерности интенсивности синтеза белков и накопления
аминокислот при созревании семян миндаля. Показано, что по мере сни-
жения скорости образования аргинина и глутаминовой кислоты, происхо-
дит активный синтез пролина главным образом в глобулиновой фракции
белка.

Табл. 6, библи. 12 назв.

УДК 655.327.3 : 634.63.

Изучение содержания жирного масла в плодах некоторых гибридов маслины и их родительских форм. Караханова С. В., Шолохова В. А. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 88.

Изучена динамика содержания масла в плодах маслины по мере созревания.

Показано, что наибольшее количество масла в зрелых плодах следующих сортов: Ранняя — 63,9%; Никитская Крупноплодная — 70%; Никитская — 63,8% на сухую массу (среднее по годам).

Среди гибридов с повышенным содержанием масла (на сухую массу) в плодах выделяются растения: 1/31 сеянец Кореджоло — 72,5%; 2/20 Ранняя × Асколано — 63,8%; семья Кореджоло × Крымская: 6/12 — 70,9%; 7/4 — 67,7%; 7/13 — 67,5%; семья Мелколистная × Никитская: 6/8 — 71,7%; 6/9 — 72,2%.

Табл. 5, библ. 2 назв.

УДК 543.544 : 547.979 7/8.

Препаративная тонкослойная хроматография каротиноидов. Кривенцов В. И. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том 93, с. 95.

Дано обоснование методики препаративной тонкослойной хроматографии каротиноидов. Полузакрепленный слой адсорбентов $MgO - Ca(OH)_2$ (4:1) наносился на пластинку в виде суспензии в бензоле. Система растворителей бензол — п. гексан — этанол (20:40:1) с добавкой 2% масла ВМ-1 позволяла разделять смеси природных каротиноидов и одновременно выделять до 10 индивидуальных веществ для препаративных целей в количестве до 20—25 мкг каждого из них.

Табл. 2, библ. 25 назв.

УДК 581.19 : 634.25.

Сравнительное изучение каротиноидов в листьях бело- и желтомясых сортов персика. Давидюк Л. П., Вшивкова Г. Ф. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 103.

Проведена поисковая работа по выявлению отличительных особенностей метаболизма каротиноидов в листьях сортов персика, различающихся окраской мякоти плодов.

Выявлено, что состав каротиноидов листьев персика является стабильным биохимическим признаком. Независимо от окраски мякоти плодов, возраста растений и листьев, а также года проведения исследований каротиноиды листьев персика представлены β-каротином, лютеином, зеаксантином и виолксантином. β-каротин количественно преобладает над лютеином, которого всегда больше, чем зеаксантина. Эпоксидная форма лютеина обнаружена в следовых количествах в листьях неплодоносящих растений.

Установлена связь ($P > 0,99$) между уровнем накопления каротиноидов в листьях персика и окраской мякоти его плодов. Листья желтомясых сортов осенью примерно вдвое богаче каротиноидами листьев беломясых сортов.

Ил. 1, табл. 5, библ. 3 назв.

УДК 634.644+641.547.

Антоцианы сока плодов граната. Кривенцов В. И., Арендт Н. К. Труды Государственного Никитского ботанического сада, 1981, том 83, с. 110.

Антоцианы интенсивно окрашенного сока граната содержат четыре основных пигмента: цианидин 3-глюкозид, цианидин 3,5-диглюкозид, дельфинидин 3-глюкозид и дельфинидин 3,5-диглюкозид. На примере изучения 16-ти сортов образцов граната показано, что содержание лейкоантоцианов устойчивость пигментов сока при хранении снижает, а кислотность — повышает. Табл. 4, библ. 18 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Щербановский Л. Р. Пломбагин — антимикробное вещество растительного происхождения	7
Акимов Ю. А. Особенности проявления антимикробной активности в смесях терпеновых соединений	23
Давидюк Л. П., Баранова С. В., Виноградов Б. А. Биологически активные вещества некоторых пряноароматических растений, перспективных для пищевой промышленности	33
Баранова С. В., Дороховская Р. Л., Капелев И. Г. Эфирные масла некоторых видов монарды и мяты	42
Акимов Ю. А., Высоцкий А. А. Содержание и состав летучих терпенов у сосны крымской	50
Пыжов В. Х., Ядров А. А. Биологически активные вещества семян грецкого ореха и миндаля обыкновенного	61
Рихтер А. А. Изменение химического состава семян развивающихся растений миндаля	67
Кравцова Т. А. Иммунохимическая характеристика белков семян персика	72
Пыжов В. Х., Рихтер А. А. Аминокислотный состав белков в процессе формирования и созревания семян миндаля	80
Караханова С. В., Шолохова В. А. Изучение содержания жирного масла в плодах некоторых гибридов маслины и их родительских форм	88
Кривенцов В. И. Препаративная тонкослойная хроматография каротиноидов	95
Давидюк Л. П., Вшивкова Г. Ф. Сравнительное изучение каротиноидов в листьях бело- и желтомясых сортов персика	103
Кривенцов В. И., Арендт Н. К. Антоцианы сока плодов граната	110
Рефераты	117

CONTENTS

Introduction	5
Shcherbanovskiy L. R. Plumbagin — an antimicrobial substance of plant origin	7
Akimov Y. A. Special features of antimicrobial activity manifestation in mixtures of terpene compounds	23
Davidyuk L. P., Baranova S. V., Vinogradov B. A. Biologically active substances of some spice plants prospective for food industry	33
Baranova S. V., Dorokhovskaya R. L., Kapilev I. G. Essential oils of some Monarda and Mentha species	42
Akimov Y. A., Vysotsky A. A. Content and composition of volatile terpenes in Pinus pallasiana	50
Pyzhov V. K., Yadrov A. A. Biologically active substances in walnut and almond seeds	61
Rikhter A. A. Change of cotyledons chemical composition in developing almond plants	67
Kravtsova T. A. Immunochemical characteristics of peach seed proteins	72
Pyzhov V. K., Rikhter A. A. Amino acid composition of proteins in process of formation and ripening of almond seeds	80
Karakhanova S. V., Sholokhova V. A. Studies of fatty oil content in fruit of some hybrid olives and their parental forms	88
Kriventsov V. I. A. preparative thin-layer chromatography of carotenoids	95
Davidyuk L. P., Vshivkova G. F. Comparative study of carotenoids in leaves of white- and yellow-fleshed peach varieties	103
Kriventsov V. I., Arendt N. K. Anthocyanins of pomegranate juice	110
Synopses	117

ПЕЧАТАЕТСЯ ПО ПОСТАНОВЛЕНИЮ
РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКОГО СОВЕТА
ГОСУДАРСТВЕННОГО НИКИТСКОГО
БОТАНИЧЕСКОГО САДА

**БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
ПЛОДОВЫХ, ПРЯНОАРОМАТИЧЕСКИХ
И ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ**

Труды, том LXXXIII

Редактор *Н. К. Секуров*
Технический редактор *Л. Н. Прокопенко*
Корректор *А. И. Киселева*

Сдано в набор 9.02.1981 г. Подписано в печать 7.12.1981 г.
БЯ 00386. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 1. Гар-
нитурa шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 7,75.
Уч.-изд. л. 7,45. Тираж 500 экз. Заказ № 115. Цена 65 коп.

Адрес редакции: 334267, Ялта Крымской обл., Никитский бо-
танический сад, редакционно-издательская группа, тел. 33-55-22.

Типография издательства «Радянська Донеччина». 340015,
Донецк, ул. газеты «Социалистический Донбасс», 4.