

УДК: 615.322:665.325.1

UDC: 615.322:665.325.1

**БОЯРЫШНИКИ ДАГЕСТАНА – ЦЕННЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Омариева Луиза Ванатиевна  
*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Республика Дагестан*

Исригова Татьяна Александровна  
д.с/х.н., доцент  
*Дагестанский государственный аграрный университет имени М.М. Джамбулатова, г. Махачкала, Республика Дагестан*

В статье рассматриваются боярышники Дагестана. Отмечено, что в Дагестане из более 100 видов встречаются 14 видов. Наиболее распространенные из них изучены как источник биологически активных веществ и биогенных элементов и возможность их использования в качестве пищевых добавок различного назначения. Определено содержание биологически активных веществ и биогенных элементов. Отмечено высокое содержание в *C. pentagyna* Waldst. et Kit фенольных веществ, играющих важную роль в образовании иммунитета и обладающими P-витаминной активностью. Методами ИОХ и ГЖХ определен аминокислотный и жирнокислотный состав плодов боярышника *Crataegus pentagyna* Waldst. et Kit, как наиболее ценного для использования в качестве пищевых добавок. В белковой составляющей плодов боярышника идентифицированы и количественно определены 16 аминокислот. Отмечено высокое содержание таких незаменимых аминокислот как лизин, треонин, валин, метионин, лейцин, изолейцин, фенилаланин. В том числе сумма незаменимых аминокислот составляет 296,1 мг/100г. Хроматографическое разделение метиловых эфиров жирных кислот позволило нам установить наличие следующих жирных кислот: пальмитиновая, олеиновая, стеариновая, линолевая и линоленовая, в том числе установлено наличие незаменимых жирных кислот – семейство альфа-линоленовой кислоты ОМЕГА -3 и семейство линолевой кислоты ОМЕГА -6

Ключевые слова: БОЯРЫШНИК, БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА, ФЛАВОНОИДЫ, КАРОТИНОИДЫ, АМИНОКИСЛОТЫ

**DAGESTAN HAWTHORN - A VALUABLE SOURCE OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

Omarieva Louisa Vanatievna  
*Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan*

Isrigova Tatiana Aleksandrovna  
Doctor of Agricultural Sciences, Associate Professor  
*Dagestan State Agricultural University named after M.M. Dzhambulatov, Makhachkala, Republic of Dagestan*

The article deals with hawthorn Dagestan. It is noted that the more than 100 species are found 14 species in Dagestan. The most common of them are studied as a source of biologically active substances and nutrients, and they can be used as food additives for various purposes. The content of biologically active substances and nutrients are defined. The high content of phenolic substances in *C. pentagyna* Waldst. et Kit, which play an important role in the formation of immunity and possessing P-vitamin activity is defined. Amino acid and fatty acid composition of the fruit of the hawthorn *Crataegus pentagyna* Waldst. et Kit, as the most valuable for using as food additives is defined by ion-exchange and gas-liquid chromatography. Sixteen amino acids were identified and quantified in the protein component of hawthorn fruit. The high content of essential amino acids such as lysine, threonine, valine, methionine, leucine, isoleucine, phenylalanine. The amount of essential amino acids is 296.1 mg / 100 g. Chromatographic separation of fatty acid methyl esters has enabled us to establish the presence of the following fatty acids: palmitic, oleic, stearic, linoleic and linolenic, including established the presence of essential fatty acids - the family of alpha-linolenic acid OMEGA -3 and linoleic acid family of OMEGA -6

Keywords: HAWTHORN, BIOLOGICALLY ACTIVE AGENTS, ASCORBIC ACID, FLAVONOIDS, CAROTENOIDS, AMINO ACIDS

Растения рода боярышник – *Crataegus* - перспективны как источники кардиотонических средств при функциональных расстройствах сердечной деятельности, что обусловлено наличием в них комплекса биологически

активных веществ: флавоноиды, антоцианы, дубильные вещества, каротиноиды, тритерпеновые сапонины, сахар, органические кислоты, пектины, жирное масло.

Из более 100 видов боярышника на Кавказе произрастает 14 [2]. Из них в Дагестане встречаются: согнутостолбиковый (*C. Kyrstostyla Fingerh*), однопестичный (*C. monogyna Jacq.*), пятипестичный (*C. pentagyna Waldst. et Kit*) и колючий (*C. oxycantha*)

Фитохимический состав этих видов боярышника мало изучен и при этом внимание уделяется в основном комплексу фенольных соединений, тритерпеновым сапонином и их сапогенам а также аскорбиновой кислоте [1]. Однако белковому и липофильному составу (маслам) не уделяется, на наш взгляд, достаточного внимания, хотя эти компоненты представляют несомненный интерес в качестве составляющих питательных, лекарственных и косметических средств и поскольку свойства белков и масел определяются входящими в его структуру аминокислотами и жирными кислотами представляет интерес изучение аминокислотного состава белка и жирно-кислотного состава масла плодов и поэтому целью нашей работы является изучение содержания в плодах этих видов комплекса биологически активных веществ.

Цель работы состояла в изучении химического состава образцов плодов боярышника пятипестичного (*C. pentagyna Waldst. et Kit*), согнутостолбикового (*C. Kyrstostyla Fingerh*), и колючего (*C. oxycantha*), (далее в тексте Б.П., Б.С., Б.К. соответственно), а также возможности использования их в качестве добавок при производстве биологически ценных напитков и других пищевых продуктов.

Первоначально, данные образцы были исследованы на содержание экстрактивных веществ, извлекаемых различными растворителями (табл.1).

Таблица 1

## Содержание экстрактивных веществ в плодах боярышника

| № <sub>П/П</sub> | Экстрагент | Содержание, % | № <sub>П/П</sub> | Экстрагент | Содержание, % |
|------------------|------------|---------------|------------------|------------|---------------|
| 1                | 2          | 3             | 1                | 2          | 3             |
| 1                | Вода       | 12,39         | 3                | 70% этанол | 35,64         |
| 2                | 40% этанол | 33,17         | 4                | 96% этанол | 23,78         |

Из табл.1 видно, что максимальное количество экстрактивных веществ извлекаются 70% этиловым спиртом.

Поскольку, показатель экстрактивных веществ лишь косвенно отражает химический состав растения, а стандартизация сырья по экстрактивным веществам рекомендуется в случаях, когда фармакологическое действие растения связано с суммой веществ или отсутствуют нормы содержания определенных компонентов, все образцы были подвергнуты химическому анализу на содержание биологически активных веществ.

Для количественного определения суммы флавоноидов использовалась методика дифференциальной спектрофотометрии, основанная на реакции комплексообразования с раствором алюминия хлорида в слабокислой среде [2]. В условиях методики реакция является селективной для флавоноидов и позволяет определить их содержание в пересчете на рутин и (или) кверцетин присутствии других веществ.

Количественное определение кислоты аскорбиновой проводили фотоколориметрическим методом, основанным на реакции окисления кислоты аскорбиновой желтым фосфорно-молибденовым гетероциклом с последующим определением поглощения фосфорно-молибденового комплекса при  $\lambda = 720$  нм [3].

Содержание антоцианов определяли спектрофотометрически по хлориду кобальта [4]; каротиноидов - фотоколориметрически по бихромату калия [5]; дубильных веществ определяли перманганатометрически по методике ГФ XI [6]; органических кислот –

методом нейтрализации по ГФ XI с применением метиленового синего; водорастворимых полисахаридов – гравиметрически [7]; глюкозы - по Вильштеттеру и Шудлю [8]; минеральных веществ методом атомно-адсорбционной спектроскопии [9].

Результаты исследований представлены в табл.2.

Таблица 2

Химический состав плодов боярышника

| Компонент                 | Содержание, % |      |      |
|---------------------------|---------------|------|------|
|                           | Б.П.          | Б.С. | Б.К. |
| флавоноиды в пересчете:   |               |      |      |
| на рутин                  | 0,49          | 0,34 | 0,39 |
| на кверцетин              | 0,14          | 0,10 | 0,11 |
| Антоцианы                 | 0,07          | 0,04 | 0,06 |
| Аскорбиновая кислота      | 0,63          | 0,65 | 0,52 |
| Каротиноиды               | 0,09          | 0,13 | 0,12 |
| Дубильные вещества        | 3,80          | 2,75 | 2,90 |
| Органические кислоты      | 3,12          | 4,2  | 2,9  |
| Водораствор. полисахариды | 10,5          | 9,8  | 10,5 |
| Глюкоза                   | 3,93          | 2,78 | 3,64 |

Из табл.2 следует, что плоды Б.П. отличается высоким содержанием фенольных веществ, играющих важную роль в образовании иммунитета и обладающими Р-витаминной активностью.

Флавоноиды, входящие в группу фенольных веществ, предохраняют аскорбиновую кислоту от окисления; комплекс аскорбиновая кислота – биофлавоноиды (витамин Р) положительно влияет на состояние капилляров, повышает выносливость и улучшает работоспособность мышц, а также усиливает действие аскорбиновой кислоты, содержание которой в плодах боярышника достаточно высоко. Оба витамина обладают антиоксидантными свойствами и являются протекторами по отношению друг к другу [10].

Особую роль в физиологии организма играют минеральные вещества, содержание которых представлено в табл. 3.

Таблица 3

## Содержание макро- и микроэлементов в плодах боярышника

| Элемент | Содержание, мг/г |      |       |
|---------|------------------|------|-------|
|         | Б.П.             | Б.С. | Б.К.  |
| Na      | 1,31             | 0,97 | 1,46  |
| K       | 16,16            | 8,82 | 11,94 |
| Mg      | 2,70             | 1,59 | 2,08  |
| Ca      | 5,27             | 3,57 | 2,64  |
| Fe      | 0,07             | 0,14 | 0,13  |
| Zn      | 0,31             | 0,07 | 0,11  |
| Cu      | 0,12             | 0,05 | 0,08  |
| Mn      | 0,08             | 0,08 | 0,04  |

В результате проведенных исследований установлено, что плоды боярышника богаты калием, который входит в состав клеток мышечной ткани, повышает водоудерживающую способность протоплазмы, укрепляет работу сердечной мышцы. Значительно содержание в исследуемых образцах элементов, участвующих в кровообращении, таких, как железо, марганец, кобальт. Достаточно богаты образцы цинком, входящим в состав гормона инсулина. Хорошо сбалансировано в плодах количество кальция и магния, которые формируют костную ткань, участвуют в регуляции работы нервной системы, в углеводном и энергетическом обмене.

Как отмечалось ранее белковому и липофильному составу (маслам) не уделяется, на наш взгляд, достаточного внимания, и поэтому мы решили определить качественный аминокислотный и жирнокислотный состав боярышника пятипестичного, как наиболее богатого биологически активными веществами.

Аминокислотный состав определили методом ионнообменной хроматографии [11] на аминокислотном анализаторе ААА-881(Чехия).

Подготовку образца к анализу проводили кислотной гидрализацией белков, для чего из усредненной измельченной гомогенной пробы плодов боярышника на аналитических весах брали навеску около 50 мг ( $\pm 1-2$  мг).

Навески проб помещали в специальные ампулы и добавляли по 10 мл 6 н HCl. Ампулы запаивали и ставили в термостат с терморегулятором на 24 ч. Температуру в термостате поддерживали в пределах 103–105 °С. В течение этого времени содержимое ампул периодически встряхивали.

После окончания гидролиза ампулы охлаждали, вскрывали, содержимое количественно переносили в фарфоровые чашки, для чего ампулы несколько раз ополаскивали небольшими порциями дистиллированной воды. Чашки с гидролизатом ставили на водяную баню в вытяжной шкаф, и содержимое выпаривали при температуре не более 50 °С. После выпаривания соляной кислоты в чашки добавляли немного дистиллированной воды и снова выпаривали досуха. Эту операцию повторяли 3–4 раза. После удаления HCl в чашки добавляли воду и вновь упаривали досуха. Это повторяли 3–4 раза. После полного удаления соляной кислоты чашки охлаждали и добавляли точно по 4 мл 10% изопропилового спирта. Содержимое чашек тщательно перемешивали стеклянными палочками для полного растворения аминокислот. После этого содержимое чашек переносили в маленькие центрифужные пробирки (мыть чашки нельзя) и центрифугировали в течение 5–10 мин при 3–4 тыс. об/мин для осаждения гуминовых веществ. Чистые растворы аминокислот сливали в сухие маленькие пробирки, плотно закрывали пробками, замораживали в холодильнике и сохраняли для количественных определений. В замороженном состоянии в холодильнике растворы можно хранить в течение 2–3 недель. Затем содержимое пробирок переносили в выпарные чашки и упаривали досуха. После этого добавляли 1,8 мл буферного раствора.

Таблица 1

## Содержание аминокислот в плодах боярышника

| Аминокислота | Содержание, мг/100г |
|--------------|---------------------|
| Лизин        | 54,8                |
| Гистидин     | 61,4                |
| Аргинин      | 30,8                |
| Аспартат     | 28,4                |
| Треонин      | 24,6                |
| Серин        | 67,6                |
| Глутамин     | 45,2                |
| Пролин       | 22,4                |
| Глицин       | 28,2                |
| Аланин       | 43,8                |
| Валин        | 29,2                |
| Метионин     | 20,2                |
| Изолейцин    | 19,6                |
| Лейцин       | 35,4                |
| Тирозин      | 32,0                |
| Фенилаланин  | 20,4                |

Анализ жирнокислотного состава проводили [12] на газожидкостном хроматографе “Chrom-5” (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором.

Масло плодов боярышника получили исчерпывающей экстракцией сухого сырья петролейным эфиром в аппарате Сокслета с последующим полным удалением растворителя при низких температурах [8].

К навеске масла боярышника массой 0,1 г, помещенной в стеклянную склянку емкостью 19 см<sup>3</sup> приливали 0,5 см<sup>3</sup> хлороформа. После растворения прибавляли 5 см<sup>3</sup> метанола и абсолютного этанола и одну гранулу гидроксида калия. Склянку закрывали плотно пробкой и выдерживали при комнатной температуре не менее 24 часов для проведения гидролиза. После чего добавляли по каплям концентрированную кислоту, до рН 4,0-5,0. К полученным метиловым эфирам жирных кислот добавляли 0,02 г перегнанного дибутилфталата, взвешенного с точностью  $\pm 0,0002$ , используемого в качестве внутреннего стандарта. 1-3 мкл метиловых эфиров жирных кислот, вводили в

испаритель газожидкостного хроматографа. Температуру термостата колонок программировали в интервале 150-200<sup>0</sup> С со скоростью изменения температуры 5 град/мин. Скорость газа-носителя (азота) – 30 мл/мин. Возможно использование изотермического режима при температуре термостата 190-196<sup>0</sup> С.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот осуществляли путем сравнения времени удерживания пиков образца и контрольной смеси метиловых эфиров жирных кислот.

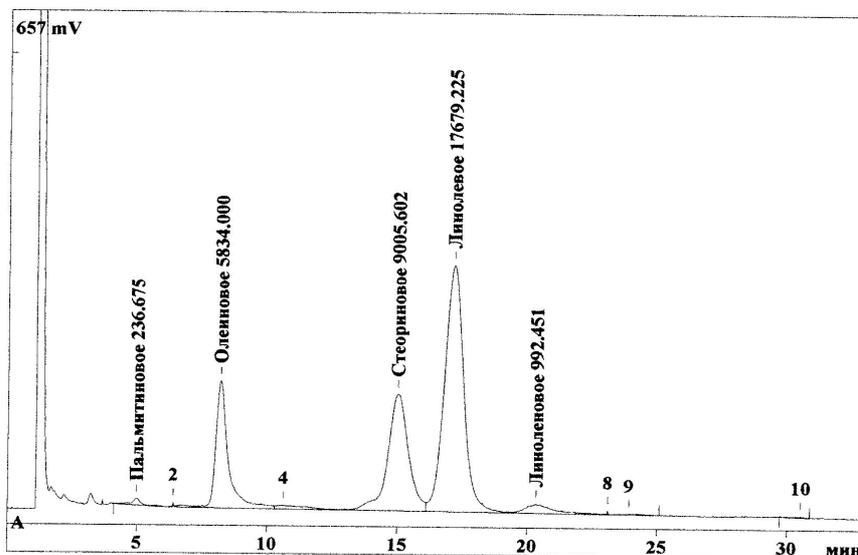


Рис. 1. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот масла плодов боярышника

Таблица 2

Содержание основных жирных кислот в плодах боярышника

| Жирная кислота | Содержание % от суммы |
|----------------|-----------------------|
| Пальмитиновая  | 5,49                  |
| Олеиновая      | 21,78                 |
| Стеариновая    | 23,64                 |
| Линолевая      | 47,56                 |
| Линоленовая    | 7,32                  |

Хроматографическое исследование свободных аминокислот выявило наличие 16 аминокислот в различном количественном соотношении. Отмечено высокое содержание таких незаменимых аминокислот как

лизин, треонин, валин, метионин, лейцин, изолейцин, фенилаланин. В том числе сумма незаменимых аминокислот составляет 296,1 мг/100г.

Известно, что незаменимые аминокислоты являются необходимым компонентом питания, и их недостаток в организме приводит к нарушению обмена веществ к замедлению роста и развития.

Как видно из рисунка 1 хроматографическое разделение метиловых эфиров жирных кислот позволило нам установить наличие следующих жирных кислот: пальмитиновая, олеиновая, стеариновая, линолевая и линоленовая, в том числе установлено наличие незаменимых жирных кислот – семейство альфа-линоленовой кислоты ОМЕГА -3 и семейство линолевой кислоты ОМЕГА -6. Наличие этих кислот определяют использование его в качестве компонента пищевых добавок, лекарственных и косметических средств.

Результаты исследований свидетельствуют о наличии во всех образцах плодов боярышника целого ряда таких БАВ, как биофлавоноиды, обладающие Р-витаминной активностью; аскорбиновая кислота; а также макро- и микроэлементы, установлено также наличие 16 аминокислот в составе белков плодов боярышника и наличие пальмитиновой, олеиновой, стеариновой, линолевой и линоленовой кислот в составе жирного масла. Отмечено высокое содержание незаменимых аминокислот

На основании результатов анализа химического состава можно сделать вывод о целесообразности использования плодов боярышника в качестве пищевых добавок различного назначения – для повышения биологической ценности и улучшения вкусовых качеств продуктов питания и напитков.

### Литература

1. Гроссгейм А.А. Флора Кавказа. 2-е изд., перераб. и доп. – М., Л.: Издательство Академии Наук СССР. – 1952.
2. Казаков А.Л. Шинкаренко А.Л. Методы исследования природных флавоноидов. Методические рекомендации для студентов научного студенческого общества. – Пятигорск, 1997.
3. Приступа Е.А., Попов Д.М., Мухамеджанова Д.М. Совершенствование анализа и технологии изготовления настоев шиповника, крапивы и рябины // Фармация. – 1994. - №2.
4. Количественное определение антоцианов в надземной части гибридной формы *Zea Mays L.* // Раст. Ресурсы. – 1995. - №3
5. Гринкевич Н.И. Химический анализ лекарственных растений / Гринкевич Н.И., Софронич Л.Н. – М.: Медицина, 1983.
6. Государственная Фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье/ МЗ СССР. - 11-е изд., доп. – М.: Медицина, 1989.
7. Кочкаров В.И. Фармакогностическое изучение некоторых представителей семейства Яснотковые: Дис. ... канд. фармацевт. наук. / В.И. Кочкаров – Курск, 1997.
8. Методы биохимического исследования растений. Под ред. Ермакова А.И. 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат Ленинград. отд-е, 1987.
9. Атомно-абсорбционные методы определения токсических элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. Методические указания, 1992.
10. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. – М.: Мир, 1986.
11. Р 4.1.1672-03 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище.
12. ГОСТ Р 51483-99: Масла растительные и жиры животные Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме.

### References

1. Grossgejm A.A. Flora Kavkaza. 2-e izd., pererab. i dop. – M., L.: Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR. – 1952.
2. Kazakov A.L. Shinkarenko A.L. Metody issledovanija prirodnyh flavonoidov. Metodicheskie rekomendacii dlja studentov nauchnogo studencheskogo obshhestva. – Pjatigorsk, 1997.
3. Pristupa E.A., Popov D.M., Muhamedzhanova D.M. Sovershenstvovanie analiza i tehnologii izgotovlenija nastoev shipovnika, krapivy i rjabiny // Farmacija. – 1994. - №2.
4. Kolichestvennoe opredelenie antocianov v nadzemnoj chasti gibridnoj formy *Zea Mays L.* // Rast. Resursy. – 1995. - №3
5. Grinkevich N.I. Himicheskij analiz lekarstvennyh rastenij / Grinkevich N.I., Sofronich L.N. – M.: Medicina, 1983.
6. Gosudarstvennaja Farmakopeja SSSR: Vyp. 1. Obshhie metody analiza. Lekarstvennoe rastitel'noe syr'e/ MZ SSSR. - 11-e izd., dop. – M.: Medicina, 1989.
7. Kochkarov V.I. Farmakognosticheskoe izuchenie nekotoryh predstavitelej semejstva Jasnotkovye: Dis. ... kand. farmac. nauk. / V.I. Kochkarov – Kursk, 1997.
8. Metody biohimicheskogo issledovanija rastenij. Pod red. Ermakova A.I. 3-e izd., pererab. i dop. – L.: Agropromizdat Leningrad. otd-e, 1987.
9. Atomno-absorbcionnye metody opredelenija toksicheskikh jelementov v pishhevyyh produktah i pishhevom syr'e. Metodicheskie ukazanija, 1992.
10. Britton G. Biohimija prirodnyh pigmentov. – M.: Mir, 1986.

11. R 4.1.1672-03 Rukovodstvo po metodam kontrolja kachestva i bezopasnosti biologicheski aktivnyh dobavok k pishhe.

12. GOST R 51483-99: Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye Opredelenie metodom gazovoj hromatografii massovoj doli metilovyh jefirov individual'nyh zhirnyh kislot k ih summe.