

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ХЕНОМЕЛЕСА (*CHAENOMELES LINDL.*) В СВЯЗИ С ПЕРСПЕКТИВАМИ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

В.Н. ЕЖОВ, доктор технических наук, профессор, академик УААН;

А.К. ПОЛОНСКАЯ, кандидат биологических наук;

Л.Д. КОМАР-ТЕМНАЯ, кандидат биологических наук;

И.В. ВОЛОШИНА, Б.А. ВИНОГРАДОВ

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр

В последние десятилетия одним из актуальных направлений садоводства является расширение сортимента плодовых растений культурами с высоким содержанием биологически активных веществ (БАВ). К подобного рода растениям относится хеномелес. Восемь сортов хеномелеса селекции Национального ботанического сада (г. Киев) и Артемовского научно-исследовательского центра Института садоводства (г. Артемовск) уже введено в Реестр сортов растений Украины. В Никитском ботаническом саду - Национальном научном центре (НБС-ННЦ) ведутся работы по изучению возможности введения его в культуру промышленного и приусадебного садоводства Крыма, а также поиску оптимальных вариантов хозяйственного использования плодов и других частей растения.

Плоды хеномелеса являются ценным сырьем для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности благодаря богатому химическому составу. В них найдены биологически активные вещества (аскорбиновая кислота, каротин, витамины группы В), органические (яблочная, лимонная, винная, фумаровая, хлорогеновая, хинная) и ароматические (кофейная, изомеры кумаровой) кислоты, пектиновые, фенольные, минеральные вещества, углеводы, жирные масла [21]. Высокое содержание органических кислот, пектинов, витамина С, Р-активных соединений, эфирных масел выгодно отличает плоды хеномелеса от других плодовых культур. Они в 5-10 раз превышают цитрусовые по количеству аскорбиновой кислоты и занимают одно из первых мест среди плодово-ягодных растений по содержанию пектина и рутина [20]. Сравнение с цитрусовыми культурами уместно еще и потому, что вкус плодов хеномелеса частично напоминает цитрусовые, частично - яблоки и айву [16, 17].

Аскорбиновой кислоты, или витамина С, содержится в плодах хеномелеса в среднем около 150 мг/100 г, с амплитудой от 20 до 300 и более мг/100 г. Рост содержания аскорбиновой кислоты продолжается и после съема плодов, при хранении оно длительное время остается на высоком уровне [24].

Из других витаминов в плодах обнаружены каротин (провитамин А), в мякоти от 0,1 до 2,0 мг/100 г, в кожце некоторых форм - до 20 мг/100 г, а также витамины группы В. Вяжущий вкус плодов обусловлен полимерными формами фенольных соединений, содержание которых по мере созревания уменьшается [18].

Плоды хеномелеса и продукты их переработки обладают уникальным, приятным и стойким ароматом, обусловленным наличием энантово-этилового и пеларгоново-этилового эфиров [21]. По другим данным, ароматобразующие вещества имеют более разнообразную природу и представлены спиртами, кетонами, терпенами, альдегидами и эфирами [18].

Семена хеномелеса содержат 10-23% жирного масла, в нем много ненасыщенных жирных кислот, главным образом, линолевой (44-58%), и олеиновой (27-44%) [18].

Высокое содержание органических кислот в соке, отчетливый аромат и большое количество остатков клетчатки делает плоды хеномелеса ценным сырьем в промышленной переработке [14-16]. Кроме того, плоды хеномелеса нечувствительны к окислению в течение обработки, т.к. сок отличается высоким уровнем содержания аскорбиновой кислоты и фенольных компонентов, действующих как антиоксиданты [17]. Наиболее полная схема переработки плодов хеномелеса была разработана польскими исследователями Е. Lesinska и D. Kraus [17]. Из них можно готовить сок, арома-экстраты, компоты, варенье, джем, сироп, желе, пюре, мармелад, цукаты, конфеты, алкогольные (ликер, наливка, пунш, настойка) и

безалкогольные (типа лимонада) напитки, использовать в качестве компонента комплексных плодово-овощных консервов, при купажировании соков и напитков, для улучшения вкуса конечного продукта. Из выжимок можно вырабатывать фруктовый порошок, клетчатку и пектин. Некоторые из этих продуктов (сироп, ликер, слабо газированные напитки, повидло и конфеты) можно найти на латвийском и литовском рынках [25].

В предыдущие годы в НБС-ННЦ было проведено изучение ряда химических компонентов и лечебных свойств плодов хеномелеса, изготовлены экспериментальные продукты переработки, подтверждающие ценность этой культуры.

Анализ химического состава плодов хеномелеса, произрастающего в НБС-ННЦ, показал существенное разнообразие семян по накоплению сухих веществ (10,4-26,3%), углеводов (0,78-5,84%), аскорбиновой кислоты (77,8-370 мг/100 г), титруемых кислот (2,8-9,7%), лейкоантоцианов (464-1872 мг/100 г), что указывает на перспективность отбора по содержанию этих веществ [12, 13].

Сведения о ценности плодов хеномелеса были дополнены при определении их элементного состава. В них выявлены важнейшие (*Ca, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Mo*) и условно важные (*V, Ni, As*) для организма человека элементы. При этом установлено, что по количеству *Ca* и *Fe* (около 15 и 0,5 г/кг сухого вещества) плоды хеномелеса превосходят яблоки, груши, вишни, абрикос, землянику и могут служить источниками этих элементов [11].

При дегустации экспериментальных продуктов переработки из плодов хеномелеса (варенье, джем, газированный напиток) были получены высокие оценки.

Изучение лечебных свойств плодов хеномелеса, проведенное совместно с медико-реабилитационным центром “Жемчужина” (г. Ялта), выявило перспективность их использования, в частности, в форме гомеопатических препаратов, которые оказывали ярко выраженное иммуностимулирующее действие, снижали восприимчивость организма человека к инфекциям, способствовали излечению от аллергических реакций, нормализовывали обмен веществ, работу селезенки, поджелудочной железы, улучшали микроциркуляторный кровоток [10].

Все эти сведения о перспективности культуры хеномелеса послужили основанием для ее дальнейшего изучения в условиях Южного берега Крыма, способного выполнять функцию круглогодичного курорта и обеспечивать оздоровление людей высоковитаминным, диетическим питанием.

Целью настоящей работы явилось более детальное определение отдельных химических компонентов, содержащихся в плодах и в их кожице, листьях, семенах, а также оценка помологических и химических свойств перспективных селекционных форм хеномелеса.

Материалы и методы

Работа проводилась на сеянцах *Chaenomeles japonica* (Thunb.) Lindl. и *C. spesiosa* Nakai селекционного фонда Никитского ботанического сада, произрастающих в условиях Южного берега Крыма. Помологическая оценка была дана в соответствии с методикой сортоизучения этой культуры [23]. Отбор средних проб плодов, подготовка к анализу и определение их химического состава проводили общепринятыми в биохимии растений методами [9, 27] и в соответствии с существующей нормативно-технической документацией [1-4, 7]. Компонентный состав эфирного масла кожицы и мякоти плодов определяли методом газожидкостной хроматографии. Элементарный состав определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Антиокислительные свойства растительных экстрактов изучали ускоренно-кинетическим методом на модели термического автоокисления олеиновой кислоты - по ингибированию ими процесса перекисного окисления [18]. Жирное масло из воздушно-сухих измельченных семян извлекали путем экстрагирования петролейным эфиром в аппарате Сокслета при температуре кипения 45-50°C [19]. Состав жирных кислот определяли с помощью газожидкостной хроматографии этиловых эфиров этих кислот, полученных после гидролиза масла и последующей этерификации. Подготовку образцов, в частности, превращение триглицеридов жирных кислот в этиловые эфиры проводили по методике [5],

модифицированной нами, согласно которой пробу (0,05 мл) масла семян растворяли при кипении в 1 мл раствора этилата натрия в 96 %-ном этаноле (0,02 моль/л, 0,1%), после растворения в смесь добавляли 0,05 мл конц. HCl, 1 мл этилового спирта и упаривали до 0,1 мл (до появления капель этиловых эфиров жирных кислот); после отстаивания и агрегации капель хроматографическим шприцом отбирали для анализа 0,2-0,4 мкл из верхнего слоя. Капиллярную хроматографию масла проводили на хроматографе, снабженном пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой 30 м с внутренним диаметром 0,33 мм (неподвижная фаза - FFAP; газ-носитель - водород, расход 3 мл/мин; программирование температуры: Tнач. колонки 180°C, скорость нагрева 4 град./мин; Tкон. колонки 220°C; расход воздуха в детекторе 250 мл/мин, расход водорода 32 мл/мин, T детектора 250°C, T испарителя 250°C. Расчеты концентраций выполняли методом внутренней нормализации, принимая поправочные коэффициенты для всех компонентов смеси за единицу [6], с помощью системы автоматизации анализов САА-006.

Для исследования состава жирных масел проводили разложение масла на отдельные составляющие (жирные кислоты) и метилирование выделившихся кислот методом переэтерификации 14%-ным раствором BCl_3 в безводном метаноле (K. Blau & J. Halket. Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.) John Wiley & Sons, NY, 1993). Для этого в виалу на 2 мл наливали 1 мл метилирующего реактива (Supelco, #3-3033) и добавляли 1-2 мг жирного масла. Нагревали реакционную смесь в виале, плотно закрытой тефлоновой крышкой, при 85-90°C в течение двух часов. После того как капля растворялась (смотрели в лупу, чтобы убедиться, что в реакционной смеси нет эмульсионных включений), виалу охлаждали и реакционную смесь нейтрализовали 0,3-0,5 мл 5 %-ным раствором NaOH, контролируя нейтрализацию по универсальной индикаторной бумажке. Раствор при нейтрализации становится молочно-мутным. После нейтрализации в него добавляли 0,2-0,3 мл хлороформа и слегка встряхивали. При этом метиловые эфиры жирных кислот переходили в раствор хлороформа. Раствор метиловых эфиров жирных кислот в хлороформе отбирали микрошприцом из нижнего слоя и хроматографировали. Идентификацию компонентов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (хроматограф Agilent Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973 и базой данных NIST02). Условия хроматографического анализа: колонка кварцевая HP-5 (Agilent Technologies, США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм; газ-носитель – гелий; расход газа-носителя – 1мл/мин; температура самплера 270°C; температуру термостата программировали от 100 до 230°C (5 град/мин); объем образца – 0,2-2 мкл.

Результаты и обсуждение

Полученные данные помологической оценки и химического состава плодов хеномелеса свидетельствуют о большом фенотипическом разнообразии изученных образцов. Это согласуется с предыдущими результатами, полученными в условиях ЮБК [12, 13], а также с исследованиями, проведенными в Молдове, Латвии и Швеции [22, 26], и, вероятно, является характерной особенностью рода.

Особого внимания для селекции заслуживают формы хеномелеса с низким уровнем кислотности, лейкоантоцианов и высоким содержанием аскорбиновой кислоты и пектинов.

Многие изученные образцы хеномелеса отличаются высоким (по стандартам методики сортооценки - 151-200 мг/100 г) и очень высоким (стандарт - более 200 мг/100 г) уровнем содержания аскорбиновой кислоты. Это опровергает существующее мнение [21] о снижении накопления этого вещества при культивировании хеномелеса в более южных районах по сравнению с более северными. Вероятно, в данном случае имеет значение высокая вариабельность хеномелеса как по этому, так и по другим признакам.

Низкая кислотность для хеномелеса лежит в пределах 2,1-3,5%, очень низкая – меньше 2,1%, что встречается не так часто. Тем не менее, в опыте найдены 2 формы с очень низкими значениями этого показателя – 1,44% и 1,91%. Примечателен также тот факт, что одна из этих форм, П 5/14, характеризуется высоким показателем суммы углеводов и сравнительно низким

уровнем накопления лейкоантоцианов, что делает ее плоды ценным сырьем для консервного производства.

Комплексная оценка помологических и химических признаков показала, что среди изученных образцов хеномелеса имеются формы с достаточно крупными для засушливых условий Крыма плодами (массой от 40 до 70 г) и урожайностью в 3-4 балла, характеризующиеся при этом высоким или очень высоким уровнем накопления аскорбиновой кислоты, а также низким и даже очень низким уровнем титруемой кислотности и лейкоантоцианов. Наиболее перспективными из них являются П 1/10, П 1/11, П 5/11, П 5/14, Пх 1/7, Пх 1/21. Для сравнения отметим, что районированный сорт Николай (контроль) характеризуется плодами массой 50-80 г, средним уровнем накопления аскорбиновой кислоты и средним уровнем титруемой кислотности и лейкоантоцианов (табл. 1).

Остановимся подробнее на содержании некоторых химических веществ в плодах хеномелеса. Сравнительное изучение урожая трех лет показало существенную вариабельность в накоплении тех или иных веществ как в пределах группы изучаемых сортообразцов, так и в пределах одного сортообразца по годам. Усредненные результаты анализа плодов хеномелеса 25-ти сортообразцов, представленные в таблице 2, свидетельствуют об очень высоком накоплении аскорбиновой кислоты в плодах сортообразца хеномелеса П 1/11 – 355.5 мг/100 г. Выдающимся по содержанию лейкоантоцианов был образец П 4/14 (800 мг/100 г). Низкую титруемую кислотность (2,2% и ниже) показали образцы П 5/5, П 1/11 и П 1/14, все остальные образцы имели титруемую кислотность выше этого уровня и достигали 5,5% (П 3/17). Плоды хеномелеса в условиях Южного берега Крыма накапливают сравнительно небольшое количество сахаров: 3,5% общих сахаров имели образцы П 5/9, П 1/11, П 5/11 и только образец П 5/14 имел более высокий уровень накопления сахаров – 4,8%.

Таблица 1

**Краткая характеристика перспективных сортообразцов хеномелеса
(*Chaenomeles* Lind.) (2003-2005 гг.)**

Форма	Средняя масса плода, г	Урожайность, балл	Максимальный уровень содержания аскорбиновой кислоты	Максимальный уровень кислотности	Максимальный уровень содержания лейкоантоцианов
П 1/10	46	3	очень высокий	средний	очень низкий
П 1/11	40	4	очень высокий	очень низкий	низкий
П 26/5	40	2	высокий	средний	средний
П 3/17	51	3	очень высокий	высокий	низкий
П 4/14	42	3	очень высокий	средний	низкий
П 5/9	47	4	средний	средний	высокий
П 5/5	41	4	средний	средний	средний
П 5/11	69	3	высокий	низкий	низкий
П 5/14	55	2	высокий	очень низкий	низкий
Пх 0/9	45	2	высокий	средний	средний
Пх 0/12	44	3	высокий	средний	средний
Пх 1/4	25	4	очень высокий	средний	низкий
Пх 1/7	42	3	высокий	низкий	низкий
Пх 1/13	43	2	высокий	средний	средний
Пх 1/21	50	4	очень высокий	средний	низкий
Николай (контроль)	50-80	3	средний	средний	средний

Таблица 2

Химический состав плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Образец	Сухие вещества, %	Аскорбиновая кислота, мг/100 г	Титруемые кислоты, %	Лейкоантоцианы, мг/100 г
П 1/5	11,0	102,3	4,9	403
П 1/10	11,3	240,8	5,0	331
П 1/11	11,20	355,5	1,9	440
П 2б/5	11,5	153,0	5,0	605
П 3сб./1	8,8	38,7	-	432
П 3/17	12,5	283,5	5,8	410
П 4/10	12,0	58,7	-	544
П 4/12	12,5	148,7	-	408
П 4/14	10,7	208,3	5,0	547
П 5/5	8,45	117,2	2,2	544
П 5/9	12,50	136,9	3,8	800
П 5/11	11,05	199,9	3,4	464
П 5/14	10,88	149,3	1,4	528
Пх 0/5	11,7	135,3	3,8	547
Пх 0/9	13,7	164,4	3,7	518
Пх 0/12	13,3	184,4	5,0	518
Пх 0/22	13,0	138,8	5,2	562
Пх 1/4	11,3	211,6	4,8	403
Пх 1/7	9,4	144,8	2,8	504
Пх 1/9	9,7	68,8	3,6	504
Пх 1/13	12,8	150,2	3,8	662
Пх 1/21	13,4	231,2	4,1	418
Пх 1/23	18,9	125,8	4,6	504
Пх 3/4	11,7	129,3	4,4	418

У 11 сортообразцов из 25 содержание аскорбиновой кислоты превышало 150 мг/100 г. Количество лейкоантоцианов колебалось в диапазоне от 331 мг/100 г (П 1/10) до 800 мг/100 г (П 5/9).

На рис. 1-4 графически представлены сравнительные характеристики сортообразцов по среднему содержанию основных химических показателей плодов за три года урожая (2003-2005 гг.).

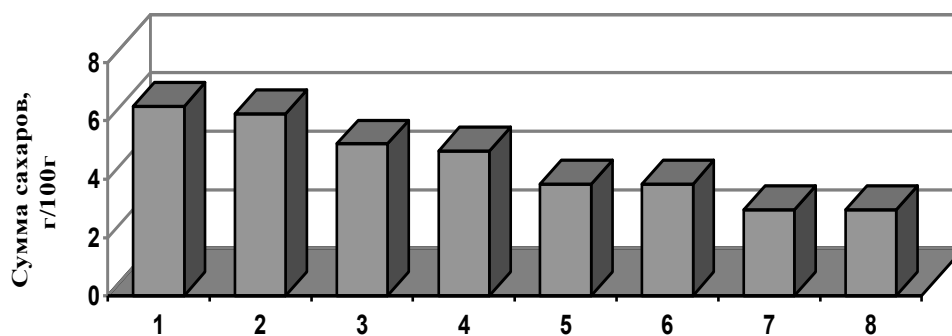


Рис. 1. Содержание суммы сахаров в плодах хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*) 1 – П 1/11; 2 – П 3/4; 3 – П 1/10; 4 – П 4/12; 5 – П 5/9; 6 – П 4/10; 7 – П 5/5; 8 – П 3/6

На рисунке 1 наглядно показано умеренное накопление углеводов в плодах хеномелеса от 2,0 до 5,8%, максимальным содержанием углеводов характеризуются плоды сортообразцов П 1/11 и П 3/4.

Рисунок 2 иллюстрирует содержание одного из основных показателей питательной ценности плодов – аскорбиновой кислоты. Образцы П 4/12 и П 1/11 характеризуются максимальным ее накоплением (130-150 мг/100 г), образцы П 5/9, П 3/4 и П 4/10 – средним (55-75 мг/100 г).

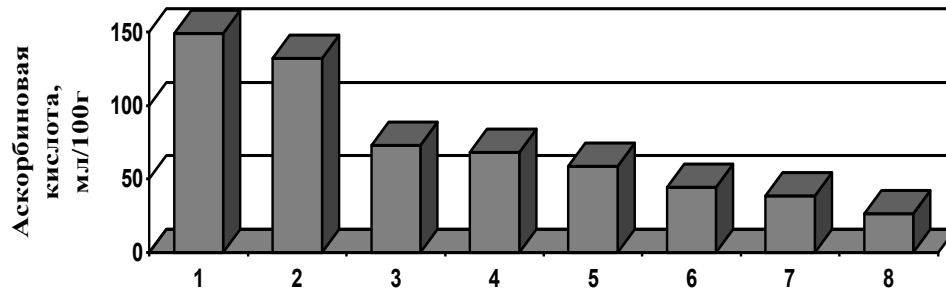


Рис. 2. Содержание аскорбиновой кислоты в плодах хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.) 1 – П 4/12; 2 – П 1/11; 3 – П 5/9; 4 – П 3/4; 5 – П 4/10; 6 – П 1/10; 7 – П 3/6; 8 – П 5/5

Фенольные вещества интересовали нас в связи с их известной ролью в формировании антиоксидантных свойств растения. Образец П 4/10 имеет максимум общего содержания фенольных веществ (780 мг/100 г), образцы П 1/11 и П 3/6 также характеризовались высоким уровнем их накопления (460-610 мг/100 г) (рис. 3).

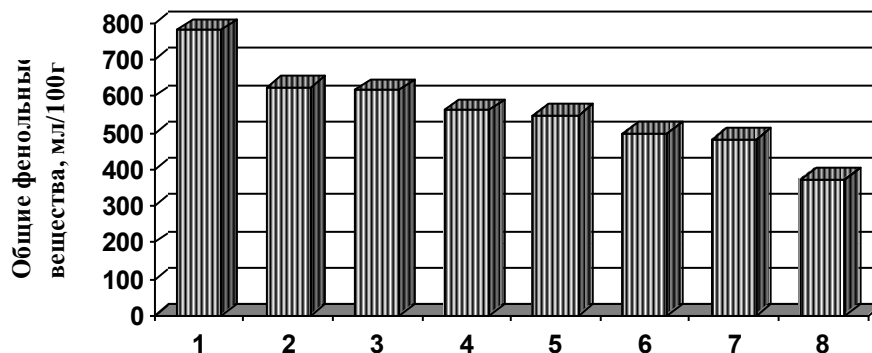


Рис. 3. Содержание общих фенольных веществ в плодах хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.) 1 – П 4/10; 2 – П 1/11; 3 – П 3/6; 4 – П 4/12; 5 – П 3/4; 6 – П 5/9; 7 – П 1/10; 8 – П 5/5

На рисунке 4 представлены данные о содержании в исследуемых образцах флавонолов и катехинов. Максимальным содержанием катехинов характеризуются плоды образцов П 3/4 и П 5/5, форма П 1/10 при высоком уровне катехинов содержит и повышенное количество флавонолов.

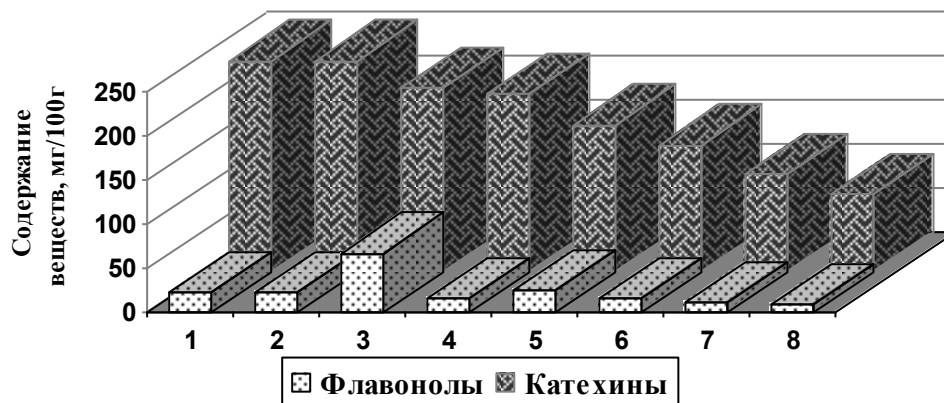


Рис. 4. Содержание флавонолов и катехинов в плодах хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.) 1 – П 3/4; 2 – П 5/5; 3 – П 1/10; 4 – П 4/10; 5 – П 3/6; 6 – П 4/12; 7 – П 5/9; 8 – П 1/11

Поскольку в последнее время большое значение придается изучению листьев плодовых культур как источнику биологически активных веществ, была поставлена задача - выявить биохимический потенциал листьев хеномелеса. В таблице 3 показано наличие в листьях тех же веществ, что и в плодах. Содержание аскорбиновой кислоты (14,3 мг/100 г), общее содержание фенольных веществ (1014 мг/100 г) в смеси листьев сортообразцов хеномелеса, свидетельствует об их значительном потенциале, высокой витаминной и антиоксидантной активности.

Таблица 3

Содержание химических веществ в листьях хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Наименование образца	Сухие вещества, %	Сахара		Аскорбиновая кислота, мг/100г	Титруемые кислоты, %	Фенольные вещества, мг/100г
		моно, г/100г	сумма, г/100г			
листья хеномелеса	89,7	3,1	6,0	14,3	0,46	1014

При пересчете на сухой вес содержание фенольных веществ в листьях почти в 3 раза превышает уровень их содержания в плодах (рис. 5), что позволяет ожидать более высокие антиоксидантные свойства у этих образцов. Последующее изучение антиоксидантной активности листьев показало превышение ее значения в четырежды разбавленном экстракте по сравнению с контролем – синтетическим антиоксидантом ионолом.

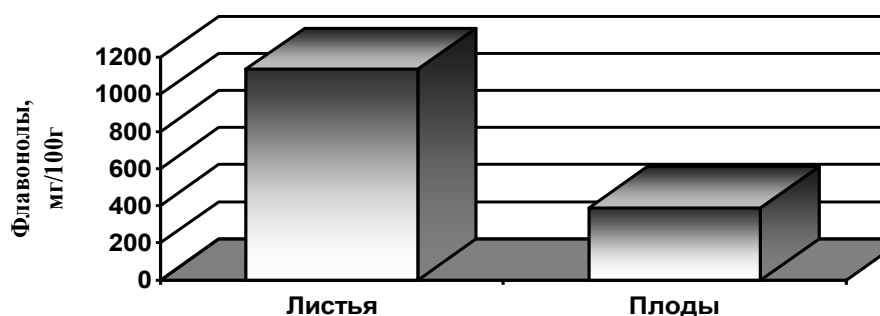


Рис. 5. Содержание флавонолов в листьях и плодах хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*) в пересчёте на сухой вес

Таким образом, выявлен широкий спектр питательных и биологически активных веществ в плодах и листьях хеномелеса.

Как логическое продолжение работы, исследовали возможности практического применения результатов исследования. В частности, одним из вариантов переработки плодов хеномелеса было приготовление соков. Свежеприготовленный сок обладал высоким содержанием аскорбиновой кислоты (670 мг/дм³), которое в процессе пастеризации уменьшилось почти в 5 раз, что для аскорбиновой кислоты характерно. Содержание фенольных веществ уменьшилось несущественно (табл. 4). Натуральные соки без добавления сахара характеризовались высокой кислотностью и недостаточной сахаристостью, однако обладали неповторимым ароматом.

Таблица 4

Содержание химических веществ в соках из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Наименование продукции	Сухие вещества, %	Аскорбиновая кислота, мг/дм ³	Фенольные вещества, мг/дм ³
сок из плодов хеномелеса до термической обработки	5,6	670,7	1690
сок из плодов хеномелеса после термической обработки	4,8	114,4	1508

Идентификацию компонентов аромата плодов хеномелеса проводили методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 6). В составе гидродистиллята из плодов хеномелеса идентифицировано свыше 80 химических соединений, которые относятся к различным группам (табл. 5-14).

В первую очередь запах плодов определяется сложными эфирами (идентифицировано 19 компонентов), общее содержание которых составляет 11,93% общего дистиллята (табл. 5).

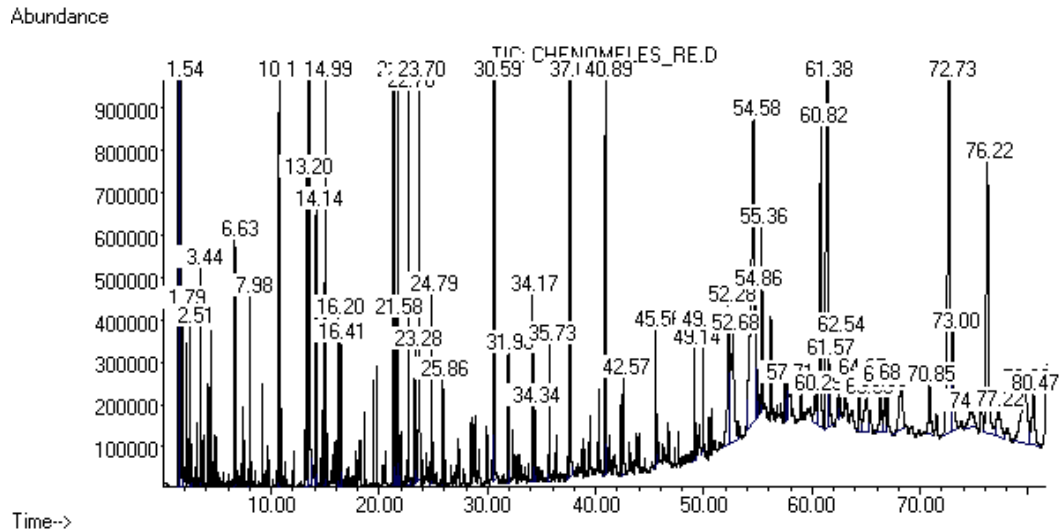


Рис. 6. Хроматограмма гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.).

Таблица 5

Состав сложных эфиров гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.).

Сложные эфиры	% к сумме компонентов аромата
этилацетат	0,36
бутилацетат	0,26
этилкапронат	0,51
цис-3-гексен-1-ол, ацетат	3,67
гексилацетат	0,28
бутилкапронат	0,79
этилкаприлат	1,78
цис-3-гексенилбутират	0,21
гексилкапронат	0,68
бутилкаприлат	1,66
октилизобутират	0,11
этиловый эфир цис-4-октеновой кислоты	0,13
3-гексенилкапронат	0,47
гексилкаприлат	0,28
3-гексенилкаприлат	0,21
нонилкаприлат	0,19
октилкаприлат	0,09
этилпальмитат	0,11
фенилметилкаприлат	0,14
сумма	11,93

Другой большой и важный в ароматическом отношении класс – это насыщенные и ненасыщенные жирные альдегиды (общее содержание 9,83%). Идентифицировано 15 компонентов (табл.6).

Таблица 6

Состав насыщенных и ненасыщенных жирных альдегидов гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*).

Насыщенные и ненасыщенные жирные альдегиды	% к сумме компонентов аромата
фурфурол	0,67
гексаналь	0,39
транс-2-гексеналь	0,12
гептаналь	0,68
транс-2-гептеналь	0,23
2-ноненаль	0,25
октаналь	0,12
транс-2-октеналь	0,24
нонаналь	4,30
2-деценаль	1,52
2,4-декадиеналь(Е,Е)	0,16
гексадеканаль	0,48
цис-9-гексадеценаль	0,51
13-октадеценаль	0,16
сумма	9,83

Следующим важным классом ароматических веществ в составе хеномелеса можно назвать нортерпеноиды (табл. 7) - вещества терпеновой природы, строение которых отличается от настоящих терпеновых структур. Нами идентифицировано 5 компонентов, количество их мало (1,24%), но так как они обладают сильными запахами, вклад этой группы значителен.

Таблица 7

Состав нортерпеноидов гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*).

Нортерпеноиды	% к сумме компонентов аромата
α -ионол	0,55
α -ионон	0,27
β -ионон	0,11
цис-мегастигматриенон	0,12
транс-мегастигматриенон	0,19
сумма	1,24

Спирты, которые находятся в дистилляте в количестве 2,48% (идентифицировано 8 компонентов), практически влияют на аромат лишь за счет входящих в этот комплекс ненасыщенных соединений: Цис-3-гексен-1-ол имеет запах свежей зелени, 1-октен-3-ол обладает тонким запахом грибов, эти вещества в низких концентрациях придают тона свежести (табл. 8).

Несколько меньший вклад в аромат вносят содержащиеся в большом количестве в дистилляте хеномелеса жирные кислоты (36,95%). Идентифицировано 13 кислот (табл. 9). Часть этих кислот (от каприловой до лауриновой) обладают «жирными» запахами с фруктовым оттенком, кислоты же более высокого молекулярного веса не имеют запаха и фактически являются природными растворителями.

Таблица 8

**Состав спиртов гидродистиллята из плодов хеномелеса
(*Chaenomeles* Lind.)**

Спирты	% к сумме компонентов аромата
этанол	0,44
изобутанол	0,08
гексанол	0,10
цис-3-гексен-1-ол	0,98
1-октен-3-ол	0,09
октанол	0,39
цис-2-октен-1-ол	0,18
деканол	0,22
сумма	2,48

Таблица 9

Состав жирных кислот гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.)

Жирные кислоты	% к сумме компонентов аромата
капроновая кислота	5,15
гептановая кислота	0,66
каприловая кислота	9,32
нонановая кислота	1,70
каприновая кислота	0,15
9-деценовая кислота	0,60
лауриновая кислота	0,45
миристиновая кислота	0,73
пентадекановая кислота	0,17
пальмитиновая кислота	6,27
стеариновая кислота	0,39
олеиновая кислота	7,66
линолевая кислота	3,70
сумма	36,95

Терпеновые соединения (идентифицировано 4 компонента) находятся в очень небольшом количестве (1,53%) и оказывают на запах дистиллята лишь небольшое влияние цветочного направления (табл.10).

Таблица 10

**Состав терпеновых соединений гидродистиллята из плодов
хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.)**

Терпеновые соединения	% к сумме компонентов аромата
линалоол	0,37
линалоолоксид	0,17
α -терпинеол	0,64
эвдесмол	0,35
сумма	1,53

Группа фенольных веществ и их метиловых эфиров с общим содержанием 4,01% (табл. 11) также оказывают слабое влияние на аромат хеномелеса, эти вещества имеют запах напоминающий анис. Идентифицировано 5 компонентов.

Таблица 11

Состав метиловых эфиров фенольных веществ гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Фенольные вещества (метиловые эфиры)	% к сумме компонентов аромата
анетол	0,15
метилэвгенол	0,63
хавикол	0,15
метилхавикол	2,92
ацетилхавикол	0,16
сумма	4,01

Некоторое влияние на аромат хеномелеса могут оказывать содержащиеся в плодах производные нафталина, которые имеют смолистые запахи, хотя при таких малых концентрациях их влияние слабо (табл. 12).

Таблица 12

Состав производных нафталина гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Производные нафталина	% к сумме компонентов аромата
1,1,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,13
1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	0,09
1,6-диметил-4(1-метилэтил)-нафталин	0,45
сумма	0,67

Таблица 13

Состав углеводов и производных бензопирана гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Углеводы (5,17%) и производные бензопирана 0,63%	% к сумме компонентов аромата
октан	0,41
декан	0,14
1,3,5-триметилбензол	0,10
циклодецен	0,23
эйкозагексадецен-1	1,50
эйкозанодекан (C ₂₉)	2,79
сумма	5,17

Таблица 14

Другие вещества гидродистиллята из плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Другие вещества	% к сумме компонентов аромата
цис-триметил-тетрагидро-бензопиран	0,50
тетраметил-гексагидро-бензопиран	0,13
сумма	0,63

Таким образом, аромат дистиллята из плодов хеномелеса в основном формируется за счет сложных эфиров (фруктовые запахи), жирных насыщенных и ненасыщенных

альдегидов (запахи цитрусовых с травянисто-зеленым тоном), ненасыщенных спиртов (травянисто-грибные, свежие и огуречные), жирных кислот (жирные, фруктовые) и нортерпеноидов (запахи экзотических цветов, фиалки). Остальные группы веществ (терпены, фенолы, бензопираны и нафталины) из-за их небольшого содержания и слабых запахов оказывают слабое влияние, но способны придавать аромату некоторое специфическое «звучание».

Кожицу плодов хеномелеса на компонентный состав летучих веществ, с точки зрения использования экстракта из нее для ароматизации плодовой консервной продукции и напитков, исследовали отдельно. В табл. 15 представлен многокомпонентный состав эфирного масла кожицы плодов хеномелеса (сортообразец П 5/9), формирующий в основном аромат плодов. Идентифицировано 22 компонента. Большую долю летучих веществ составляют метилэвгенол (8,89%), тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин (6,92%), метилхавикол (4,62%), этилбутират (3,23%), транс-2-гексеналь (2,64%), 1,2,3,4,-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин (2,41%), на долю остальных компонентов приходится менее 2%, однако именно совокупность этих компонентов формирует оригинальный специфический аромат плодов.

Таблица 15

**Компонентный состав эфирного масла кожицы плодов
хеномелеса (*Chaenomeles* Lind.) П 5/9**

№ пп	Летучий компонент эфирного масла	% к сумме летучих компонентов
1	цис-2-гексеналь	1,27
2	этилбутират	3,23
3	фурфурол	1,12
4	транс-2-гексеналь	2,64
5	3-гексен-1-ол	1,03
6	гептаналь	0,77
7	этиловый эфир 3-оксимасляной кислоты	0,30
8	этилкапронат	0,67
9	октаналь	0,34
10	2-октеналь	0,24
11	октанол	0,89
12	нонаналь	9,00
13	этил-3-ацетоксибутират	0,27
14	2-ноненаль	0,29
15	этилбензоат	0,64
16	метилхавикол	4,62
17	1,2,3,4,-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин	2,41
18	2-деценаль	1,67
19	тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин	6,92
20	1,2-дигидро-1,1,6-триметилнафталин	1,46
21	этил-4-деценоат	0,76
22	метилэвгенол	8,89
неидентифицированные летучие компоненты		50,57
сумма летучих компонентов		100

Выход масла из семян хеномелеса составил 17,78%. В табл. 16 приведены его физико-химические показатели, из которых следует, что масло из семян хеномелеса относится к полувывсыхающим маслам, к которым также относятся оливковое, миндальное, абрикосовое, хлопковое масла.

Таблица 16

**Физико-химические свойства масла семян
хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)**

Выход масла, %	Показатель преломления	Удельный вес	Кислотное число	Число омыления	Йодное число
17,78	1,4731	0,916	0,232	127	115,25

Впервые был исследован состав жирного масла семян хеномелеса (рис. 7).

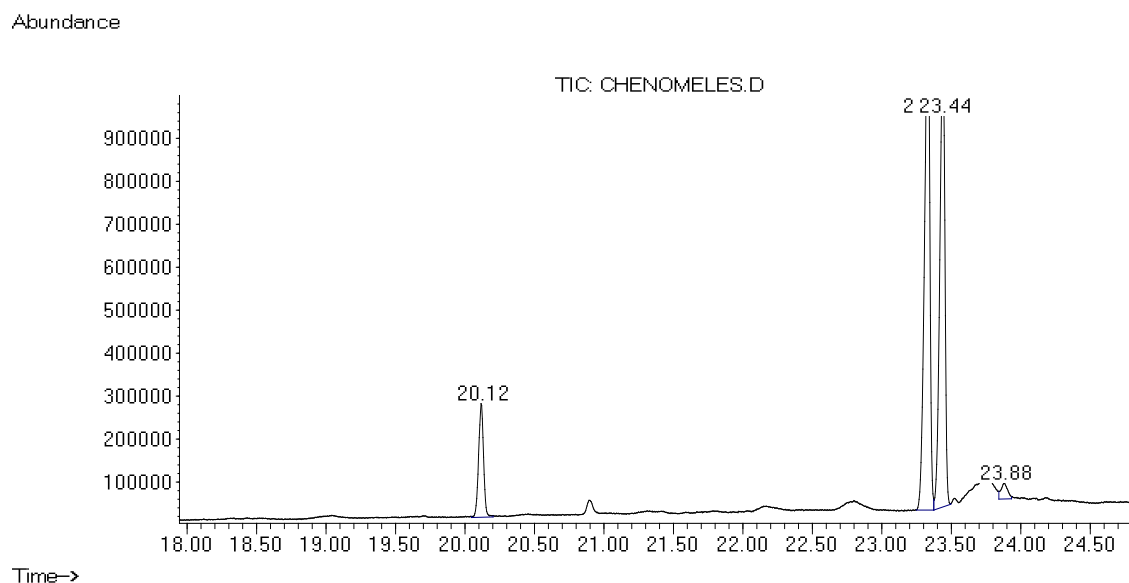


Рис. 7. Компонентный состав жирного масла семян хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Жирнокислотный состав масла семян представлен четырьмя основными жирными кислотами, из которых 88,3% приходится на линолевую и олеиновую, 1,85% - на стеариновую кислоту и 9,88% - на пальмитиновую кислоту (табл. 17).

Таблица 17

Состав жирного масла плодов хеномелеса (*Chaenomeles Lind.*)

Жирная кислота	Содержание в масле, %
пальмитиновая кислота (16:0)	9,880
линолевая кислота (18:2)	47,009
олеиновая кислота (18:1)	41,263
стеариновая кислота (18:0)	1,848

Хорошо выраженные различия в составе и свойствах жирных масел семян используют в биохимической характеристике систематики растений. Климатическая теория маслообразовательного процесса различает следующие типы растительных жиров: тропические, с преобладанием насыщенных жирных кислот; твердые (масла различных пальм); средиземноморские – с преобладанием олеиновой кислоты (арахис, маслины, кунжут) и жиры с увеличивающимся содержанием линолевой кислоты (хлопчатник); жирные масла растений северной и умеренной зон с высоким йодным числом, причем с продвижением одного и того же растения к северу йодное число увеличивается. Согласно этой теории, жирное масло семян исследуемых образцов хеномелеса следует отнести к группе средиземноморских растений.

Выводы

1. Определен состав и содержание химических веществ 25 сортообразцов хеномелеса коллекции НБС-ННЦ.
2. Дана сравнительная характеристика сортообразцов хеномелеса по накоплению в плодах сахаров, аскорбиновой кислоты, фенольных веществ, соотношению двух форм фенольных веществ – флавонолов и катехинов.
3. Установлен состав и содержание химических веществ в листьях хеномелеса. Они могут быть использованы в качестве нового источника биологически активных веществ.
4. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицировано свыше 80 химических веществ в составе плодов хеномелеса.
5. Идентифицировано 22 летучих компонента эфирного масла кожицы плодов хеномелеса.
6. Выделено жирное масло из семян хеномелеса, дана его физико-химическая характеристика, установлен жирно-кислотный состав.
7. По комплексу помологических и биохимических признаков выделено 6 сортообразцов хеномелеса, перспективных для дальнейшего испытания.

Список литературы

1. ГОСТ 24556-89. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С.
2. ГОСТ 25555.0-82. Продукты переработки плодов и овощей. Методы испытаний.
3. ГОСТ 28038-89. Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб.
4. ГОСТ 28562-90. Продукты переработки плодов и овощей. Рефрактометрический метод определения растворимых сухих веществ.
5. ГОСТ 40418-96. Масла растительные. Метод определения жирно-кислотного состава. ГОСТ 51483-99. Масла растительные и жиры животные.
6. ГОСТ 51483-99. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме.
7. ГОСТ 8756.1-79. Продукты пищевые консервированные. Методы определения органолептических показателей, массы нетто или объема и массовой доли составных частей.
8. Дорофеев А.Н., Хорт Т.П., Русина И.Ф., Хмельницкий Ю.В. Поиск антиоксидантов растительного происхождения и перспективы их использования // Сб. науч. тр. «Биологически активные вещества растений». Ялта, 1989. - С. 42-52.
9. Методы биохимического исследования растений / Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнова-Иконникова М.И. и др. – Л.: Колос, 1972. – 447 с.
10. Комар-Темная Л.Д., Тарахтиев С.И. Значение и возможности использования некоторых редких плодовых культур в лечебно-профилактическом питании // Materials of the 7 international conference in horticulture. Lednice, Czech Republic, 1999. – P. 72-75.
11. Комар-Темная Л.Д., Остапко И.Н., Закотенко С.Н. Элементный состав плодов *Chaenomeles* Lindl. // Современные научные исследования в садоводстве. Материалы VIII международной конференции по садоводству. Часть 2. – Ялта, 2000. – С. 71-76.
12. Komar-Tyomnaya L.D., Richter A.A. Perspective of *Chaenomeles* breeding in Crimea // 9 International Conference of Horticulture. Lednice, Czech Republic. - 2001. – Vol. 1. – P.101-105.
13. Комар-Темная Л.Д., Рихтер А.А., Темная Л.Д. Преемственность идей Л.П.Симиренко о культуре хеномелеса в Крыму // Материали науково-практичної конференції „Кримське плодівництво: минуле, сьогоднішня, майбутнє”. – Сімферополь: Таврія, 2004. – С.193-2001.
14. Lesinska, E. Characteristic of East Asian quince fruits' chemical composition and estimation of their technologic usability for fruit and vegetable processing (in Polish). Zeszyty naukowe akademii rolniczej im Hugona Kollataja w Krakowie, Doctoral thesis. – 1986. – 100:1-118.

15. Lesinska, E. Characteristics of sugars and acids in the fruits of East Asian quince // *Die Nahrung*.-1987.-31:763-765.
16. Lesinska E. Some volatile and non volatile components of the dwarf quince (*Chaenomeles japonica*) // *J. Food Sci.* – 1988. – Vol. 53 – P. 854-856.
17. Lesinska E., Kraus D. Up to date knowledge on cultivation of *Chaenomeles* and processing of its fruits in Poland. Rpt. 1992-1994, Balsgerd-Dept. Hort. Plant Breeding. Swedish Univ. Agr. Sci. – 1996. – P. 187-192.
18. Меженский В.Н. Хеномелес. - АСТ-Сталкер, 2004. – 63 с.
19. Методы биохимического исследования растений / Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. и др. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 430 с.
20. Недвига О.М. Біоєкологічні особливості хеномелесу японського і перспективи його культивування в Лісостепу України: Автореф....канд. биол. наук. 03.00.05 – К., 1994. – 23 с.
21. Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. – М.: Лесная промышленность, 1987. – С. 172-175.
22. Пономаренко Н.С. Биологические особенности и внутривидовая изменчивость *Chaenomeles japonica* (Tunb.) Lindl. ex Spach в Молдавии: Автореферат дисс. к.б.н. 03.00.05. – Кишинев, 1990. – 18 с.
23. Программа и методика сортоизучения плодовых, ягодных и орехоплодных культур. Хеномелес. – Орел, 1999 – С.473-480.
24. Ратомските Г.С. Биологические особенности хеномелеса японского и перспективы его возделывания в Литовской ССР: Автореф. канд. биол. наук. 03.00.05 – К., 1982. – 23 с.
25. Ruisa S. Studies on Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) in Latvia// Rpt. 1992-1994, Balsgerd-Dept. Hort. Plant Breeding. Swedish Univ. Agr. Sci., 1996. – P. 204-206.
26. Rumpunen K. *Chaenomeles*: Potential new fruit crop for Northern Europe // *Trends in new crops and new uses* / Eds. J. Janick and A. Whipkey. - Alexandria, VA: ASHS Press, 2002. – P. 385-392.
27. Руководство по методам исследования и технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Под ред. В.П. Ржехина, Л.С. Сергеева. – Л.: Пищевая промышленность. – 1973. – 530 с.

Biologically-active substances of *Chaenomeles* Lindl. in connection with prospects of its industrial cultivation

Ezhov V.N., Polonskaya A.K., Komar-Tyomnaya L.D., Voloshina I.V., Vinogradov B.A.

The comparative characteristic of 16 *Chaenomeles* seedlings on accumulation of sugars, ascorbic acid, phenols in fruits is given. The structure and contents of chemical substances in leaves of *Chaenomeles* is determined. More than 80 chemical substances in structure of *Chaenomeles* fruits and 22 essential components of oil are identified by the method of chromatomass-spectrometry. The physico-chemical characteristic of greasy oil from *Chaenomeles* seeds is given, greasy acids composition is established. On a complex of pomological and biochemical characteristics 6 *Chaenomeles* seedlings, perspective for the further test have been selected.