УДК 615.322:582.998.2.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛОДОВ САНБЕРРИ[1]

Л.В. Наймушина, И.В. Кротова*

Получены сведения о химическом составе плодов санберри - селекционном гибриде семейства пасленовых, известного своими целебными свойствами. Установлено, что плоды санберри являются богатым пектинсодержащим сырьем. Кроме того, в составе плодов присутствуют различные классы биологически активных веществ, определяющие фармакологическую активность растения.

Санберри (в переводе с англ. – «солнечная ягода») или поздника, садовый паслен — группа близкородственных видов, в основном паслен шершавый (Solanum scabrum) и паслен гибридный (Solanum Berbankii) — результат многолетней работы известного американского селекционера-дарвиниста Лютера Бербанка. От африканского паслена по наследству санберри достались урожайность, декоративность, крупноплодность ягод, а от европейского мелкоплодного паслена - съедобность и даже вкус в переработанном виде.

По биологическим свойствам санберри схожа с томатами. Растение имеет толстый четырехгранный стебель с мощными пасынками. Куст 70-90 см высотой, развесистый. Плоды - мясистые ягоды, сначала зеленой, потом черной окраски размером с вишню, собраны в гроздья по 8-15 штук.

Несмотря на популярность «солнечной ягоды» во многих странах мира, в России она еще малоизвестна даже специалистам. В европейских странах диетические качества и целебные свойства этого растения оценены по достоинству: за широкий спектр целебных свойств санберри называют еще чудо-ягодой. Уже древние врачи Гиппократ, Диоскорид, Авиценна успешно лечили прародителем санберри - пасленом - многие заболевания. Установлено, что плоды «солнечной ягоды» благотворно влияют на остроту зрения, обладают антисептическими, слабительными, мочегонными свойствами [1].

Помимо целебных качеств, плоды санберри могут быть использованы как источник диетического и профилактического питания. Зрелые плоды обладают высокой питательной ценностью, достаточно сахаристые. Плоды превосходны в маринованном виде, а также в пирогах, цукатах, варенье.

Несмотря на повышенный интерес к «чудо-ягоде» специалистов-биологов и фармакологов, данные о химическом составе этого растения в литературе практически отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование химического состава плодов паслена садового. В задачи исследования входило:

1. Изучение элементного состава мякоти плодов санберри.

[1] Работа выполнена при поддержке гранта КГТЭИ ГВ -0404.

* © Л.В.Наймушина, И.В. Кротова, Красноярский государственный торгово-экономический институт, 2006; nauka@mail.kgtei.kts.ru

2. Анализ экстрактивных веществ исследуемой биомассы.
3. Определение физико-химических характеристик пектиновых веществ плодов паслена садового, в частности сорбционной способности.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали плоды санберри урожая 2003 г. Для исследования минерального состава после сушки плодов при температуре 40-50 ^{0}С бралась проба в соответствии с ГОСТом НКВТ 14143-69, ГФ-IX, статья 231 [2]. Определение элементного состава золы в анализируемом образце проводили в соответствии с ГОСТом 24027.2-80 [2] атомно-абсорбционным методом.

Для выделения экстрактивных веществ, принадлежащих к различным классам, использовали методику фракционированного экстрагирования высушенного препарата органическими растворителями возрастающей полярности (диэтиловый эфир, этилацетат, изопропанол, вода). Содержание экстрактивных веществ определяли по убыли массы образца после исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета в течение 20 и более часов с последующей сушкой образца при 105 ^{0}С [3].

Экстракты препарата слабо- и неполярными растворителями делили на кислотную, нейтральную и фенольную фракции. Для этого раствор экстрактивных веществ взбалтывали с 5 %-м раствором бикарбоната натрия. После расслаивания водный раствор отделяли с помощью делительной воронки. Органические кислоты при этом переходили в натриевые соли, растворимые в воде. После разложения солей приливанием разбавленной серной кислоты свободные органические кислоты отделяли фильтрованием или экстракцией диэтиловым эфиром. Для получения фенольной фракции экстракт, не содержащий кислот, обрабатывали водным 5 %-м раствором щелочи. Экстракт, освобожденный от кислот и фенолов, содержал только нейтральные продукты.

Наличие различных классов химических соединений определяли по спектрам поглощения с использованием спектрофотометра UV -300 “Schimadzu” [4].

Определение физико-химических показателей пектиновых веществ, выделенных из плодов санберри, осуществляли по стандартным методикам [5,6].

Удельную поверхность пектинов измеряли, используя стандартную методику определения величины полимолекулярной адсорбции по теории Брунауэра, Эммета и Теллера (теория и метод БЭТ) на газовом хроматографе «Газохром – 1» с применением детектора по теплопроводности путем адсорбции аргона при минус 196 ^{0}С и последующей его десорбции при комнатной температуре.

Сорбцию катионов Zn^{2+} и Pb^{2+} на пектинах санберри изучали методом комплексонометрии и фотометрирования. С этой целью использовали растворы нитратов свинца или цинка (100 мл) с варьированием концентрации растворов солей от 5 до 20 ммоль (Me^{2+})/л. Так как частицы пектинового порошка являются гидрофобными, навеску пектинов – 1,0 г - смешивали с сахарным песком - 0,5 г, обеспечивая коллоидное растворение и увеличение степени дисперсности пектинов.

Смесь пектина и сахарного песка перемешивали в растворе, содержащем катионы свинца или цинка, с помощью ротационной мешалки при средней скорости вращения 100-200 об/мин. После контакта с навеской равновесные растворы отфильтровывали и проводили фотометрирование Pb^{2+} с дитизоном в CCl_4 и Zn^{2+} с ксиленоловым оранжевым при 610 нм и 520 нм соответственно.

Статистическая обработка данных проводилась с применением стандартных программ «Excel» и «Графический анализ».

Результаты и обсуждение

Исследование элементного состава. Результаты исследования элементного состава выявили, что зольность плодов санберри (в пересчете на абсолютно сухую навеску – а.с.н.) составляет 6,24 ± 0,03 %. Содержание основных макро- и микроэлементов в анализируемом сырье приведены в табл. 1.

Данные табл.1 показывают, что плоды санберри, помимо достаточно большого содержания натрия, калия, кальция, железа, магния, богаты менее распространенными для лекарственного сырья, но так же необходимыми для жизнедеятельности организма микроэлементами, как марганец, медь, хром и никель.

Из литературных данных известно, что марганец значительное влияет на рост, размножение, кроветворение, иммунитет и обмен веществ. Цинк необходим для функционирования ряда ферментов, обеспечивающих нормальную работу гипофиза и поджелудочной железы. Медь входит в состав ферментов - оксидаз, катализирующих процессы окисления аминов и аскорбиновой кислоты, нормализует синтез гемоглобина и созревание эритроцитов крови. Никель участвует в процессах кроветворения. Хром активизирует систему дыхательного фермента цитохромоксидазы и метаболизм глюкозы в организме [7].

Известно, что в растениях элементы входят в состав металлорганических соединений – биомолекул (металлпротеинов, ферментов, энзимов), что определяет их функциональную активность в биогенезе биологически активных веществ. Результаты проведенного исследования показали, что плоды санберри содержат необходимый для нормального функционирования организма человека комплекс макро- и микроэлементов. В связи с этим плоды санберри можно отнести к категории продуктов лечебно-профилактического назначения.

Таблица 1

Результаты атомно-абсорбционного определения элементного состава плодов санберри

Определяемый элемент	Содержание, мг/кг	Суточная потребность организма, мг
K	3200.0	2500-5000
Ca	950.0	800-1000
Na	2600.0	4000-5000
Fe	60.0	15
Mg	370.0	300-500
Mn	11,8	5-10
Ni	0,73	0,6
Cu	8,71	5,0
Pb	0,60	0,003
Cd	0,42	0,0 3
Zn	19,0	10,0
Cr	6,86	0,2-0,25
Hg	0.0003	-
As	0.00015	-

Спектрофотометрическое исследование химического состава экстрактивных веществ плодов санберри. Большинство экстрактивных веществ относятся к биологически активным соединениям. Содержание химических соединений в экстрактах плодов санберри, рассчитанное в % от абсолютно сухой навески, дано в табл. 2.

Таблица 2

Содержание экстрактивных веществ в плодах санберри (в % от абсолютно сухой навески); n = 3, P = 0,95

Экстрагент	Содержание, % $(\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}})$
Диэтиловый эфир	17,99 ± 0,05
Этиловый эфир уксусной кислоты	7,44 ± 0,03
Изопропанол	2,15 ± 0,03
Вода	30,85 ± 0,03
Всего	58,15 ± 0,04

В результате спектрофотометрического исследования установлено, что нейтральная фракция эфирного экстракта плодов санберри (рис. 1, кривая 2) практически полностью повторяет профили линий поглощения для неразделенного на фракции эфирного экстракта (рис.1, кривая 1). Отсюда сделан вывод, что выделенные диэтиловым эфиром биологически активные вещества, в основном, представлены не кислотами.

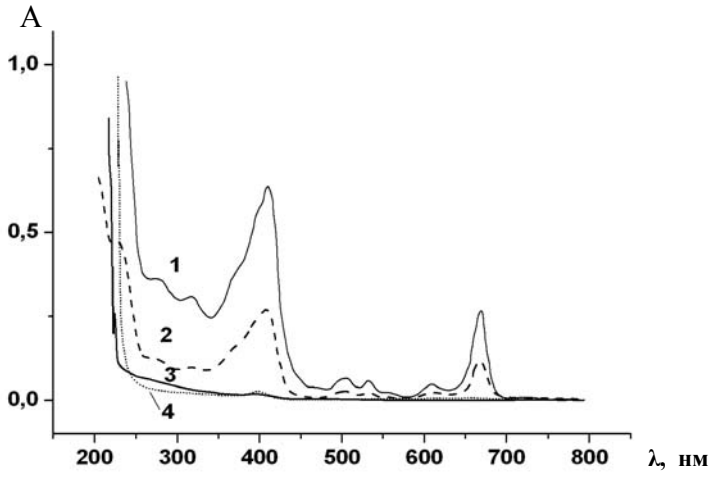

Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов плодов санберри в диэтиловом эфире: 1 – неразделенный экстракт; 2 – нейтральная фракция экстракта; 3 – кислая фракция экстракта; 4 – фенольная фракция экстракта

В нейтральной фракции можно предположить присутствие следующих классов соединений: хлорофилл и его замещенные (670, 605, 415 нм), антоцианы и лейкоантоцианы (565, 535, 505, 315 нм), ауроны (395 нм), халконы (370 нм), кумарины (225, 315 нм), катехины (280 нм), изофлавоны (260 нм); не исключено присутствие и других классов [4]. Достаточно небольшая ширина полос поглощения с выраженными максимумами, возможно, указывает на индивидуальность соединений, входящих в перечисленные классы.

Кислая и фенольная фракции экстракта плодов санберри диэтиловым эфиром практически не поглощают УФ- и видимое излучение (рис. 1, кривые 3, 4).

В экстракте плодов санберри этилацетатом отмечается меньшее содержание биологически активных соединений – 7,44 %. На это также указывает невысокая интенсивность полос поглощения как неразделенного экстракта, так и его фракций (рис.2). В неразделенной фракции (рис.2, кривая 1) можно выделить лишь относительное небольшое содержание хлорофилла и хлорофиллзамещенных соединений (670 нм). Предполагается, что поглощение в области 265–315 нм обусловлено присутствием флавонов, флаванонов, простых фенолов. В нейтральной фракции возможно наличие в небольших количествах ауронов (405-430 нм), флавонов (315-320 нм), лейкоантоцианов (280 нм) и простых фенолов (265 нм) (рис.2, кривая 2) [4]. Кислая и фенольная фракции не содержат соединений, поглощающих УФ- и видимое излучение (рис.2, кривые 3,4).

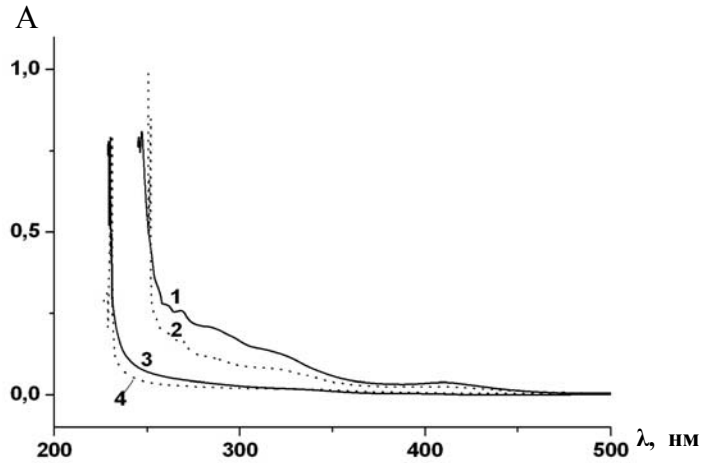

Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов плодов санберри этилацетатом: 1 – неразделенный экстракт; 2 – нейтральная фракция экстракта; 3 – кислая фракция экстракта; 4 – фенольная фракция экстракта

Спектр поглощения экстракта плодов санберри изопропанолом имеет явно выраженный максимум поглощения при 275-280 нм достаточно большей интенсивности (рис.3, кривая 2): вероятнее всего, изопропанолом извлекаются моно- и полигликозидные формы фенольных и полифенольных соединений, имеющие более полярный характер [4]. У спектра водного экстракта (рис.3, кривая 1) широкая полоса поглощения - 270-370 нм. Можно предположить, что поглощение обусловлено наличием в экстракте углеводных компонентов, дубильных веществ, лейкоантоцианов, катехинов, водорастворимых флавононов и флавонолов, горечей, водорастворимых органических кислот. Данные классы соединений регистрируются практически в любой биомассе.

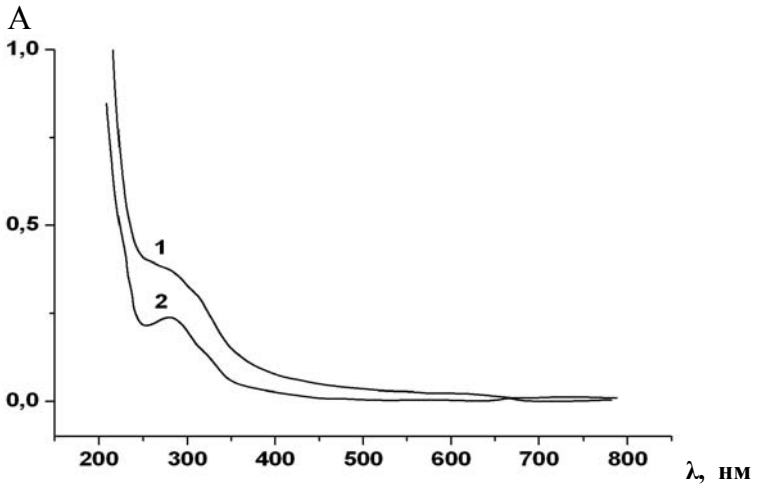

Рис. 3. Спектры поглощения водного (1) и изопропанольного (2) экстрактов плодов санберри

На основании результатов проведенного спектрофотометрического исследования можно говорить о наличии в плодах санберри различных классов биологически активных соединений, обеспечивающих широкий спектр фармакологического действия растения: хлорофиллосодержащих соединений, комплекса биофлавоноидов, углеводных компонентов, антоцианов и дубильных веществ.

Известно, что хлорофилл и хлорофиллосодержащие соединения оказывают регенерирующее, антимикробное и ранозаживляющее действие [8]. Биофлавоноиды являются мощными антиоксидантами: связывая свободные радикалы, они предотвращают окислительные процессы в клетках организма, обеспечивая его нормальную жизнедеятельность. В последнее время в литературе отмечаются широкие возможности иммуномоделирующего и регулирующего влияния биофлавоноидов на ключевые биохимические системы организма [9]. Наличие дубильных веществ и антоцианов обеспечивает бактерицидные свойства препаратов. Многие полифенолы в составе плодов обладают Р-витаминной активностью и отличаются противогипертоническим и капилляроукрепляющим действием.

Исследование физико-химических характеристик и сорбционной способности пектиновых веществ санберри. При исследовании углеводного комплекса плодов санберри нами обнаружено достаточно большое содержание пектиновых веществ – до 15% от а.с.н, что послужило отправной точкой для более подробного изучения данного класса соединений.

Проблема пектиновых веществ - предмет многочисленных исследований как с точки зрения их функции в живых растениях, так и с точки зрения их физиологического значения для организма [10-12]. В последнее время появились работы по изучению сорбционных и комплексообразующих свойств пектиновых веществ по отношению к токсикантам, прежде всего тяжелым металлам. Показано, что пектиновые вещества, выделенные из растительного сырья, вполне справляются с ролью биосорбентов, наряду с природными цеолитами, активированным углем, микроцеллюлозой [6,10-13].

Определены основные органолептические и физико-химические показатели пектиновых веществ плодов санберри, применяемые при стандартизации данного вида сырья (табл. 3) [6]. Данные характеристики являются удовлетворительными согласно требованиям сертификации пектинов, выделяемых из плодово-ягодного сырья.

Таблица 3

Органолептические и физико-химические характеристики пектиновых веществ плодов санберри

Характеристика	Показатель пектинов
Консистенция	Порошок
Цвет	Светло-кремовый
Запах	Не имеет
Вкус	Безвкусный, слизистый
Зольность пектинов	1%
Насыпная плотность	0,33 г/см ^{3}
Гигроскопичность (при 20 ^{0}С и влажности воздуха 50-90 %)	6,2 %
Растворимость в воде при 20 ^{0}С в течение 1-2 часов	125 мг/100 мл
Удельная поверхность по методу БЭТ	2,85 м^2/г

Пектиновые вещества (растворимый в воде пектин и нерастворимый протопектин) – полисахариды, образованные остатками главным образом частично этерифицированной галактуроновой кислоты. Гидролиз пектиновых веществ в кислой среде или их ферментативное расщепление под действием желудочного сока приводит к образованию *d*-галактуроновой кислоты, а также *d*-галактозы, *l*-арабинозы, *d*-глюкозы, *d*-ксилозы и *d*-фруктозы в различных соотношениях в зависимости от вида исходного сырья.

Карбоксильная группа каждого остатка *d*-галактуроновой кислоты может существовать в разных состояниях: образовывать соли с ионами определенных металлов, чаще всего кальция (пектат кальция); соль может быть одновременно и метоксилирована (пектинат), или оставаться немодифицированной (пектовая кислота - основа всех видов пектиновых веществ), или быть частично метоксилированной (эту форму обычно называют пектином).

Отдельные исследования показали, что в большинстве случаев пектины, выделяемые из растительного сырья, играют роль биосорбентов некоторых металлов за счет своих комплексообразующих свойств [10-13]. Комплексообразующие свойства пектиновых веществ зависят от содержания свободных карбоксильных групп, т.е. степени этерификации карбоксильных групп *d*- галактуроновой кислоты метанолом. На основании невысокой растворимости пектиновых веществ плодов санберри (табл.3), которая косвенным образом указывает на низкую степень этерификации, можно ожидать высокую комплексообразующую способность данного класса соединений.

Сорбционные свойства пектиновых веществ из плодов санберри определяли по их способности к образованию комплексов: пектатов цинка и свинца. Выбор металлов определен их различным физиологическим действием на организм. Zn - один из основных эссенциальных микроэлементов: входя в состав каталитиче-

ских центров, цинк активно участвует в функционировании более чем 200 ферментных систем. Дефицит цинка в организме приводит к развитию специфического микроэлементоза, основными проявлениями которого служат замедление роста, нарушение оссификации костей, патологические изменения кожи [14]. Свинец как более тяжелый металл связывается с сульфогидрильными, фосфатными, карбоксильными группами биомолекул и, снижая активность ферментов, купирует многие метаболические процессы, вызывая сильную интоксикацию организма [7].

Удельная поверхность пектинов, измеренная путем адсорбции аргона, в отличие от классических сорбентов, имеет невысокое значение – 2,85 $м^2/г$ (табл.3). Можно предположить, что в этом случае уменьшение концентрации цинка и свинца в растворах при взаимодействии с пектинами обусловлено, наряду с физической адсорбцией катионов в порах пектина, хемосорбцией - химическим связыванием катионов металлов в комплексные соединения - пектаты цинка и свинца.

Результаты исследований показали, что комплексообразующая способность пектинов плодов санберри по отношению к катионам свинца выше в 3,5 – 4 раза по сравнению с катионами цинка (рис.4). В течение часа максимальное извлечение Zn^{2+} составляет 17,5 %, а катионов Pb^{2+} - 68 % от равновесной концентрации, что в пересчете на 1 г сорбента равно 23 мг цинка и 282 мг свинца соответственно.

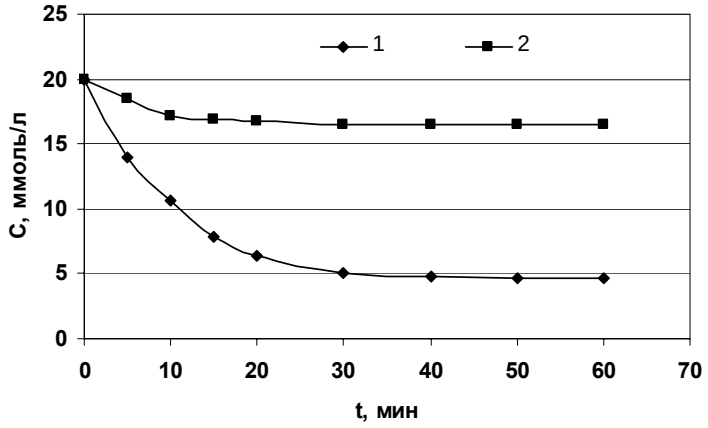

Рис.4. Изменение концентрации Zn^{2+} (1) и Pb^{2+} (2) в водной фазе растворов при контакте с пектинами, выделенными из плодов санберри. Исходная концентрация Me^{2+} - 20 ммоль /л, V р-ра =100 мл, масса навески пектинового порошка – 1 г

На рис. 5 представлены соответствующие изотермы сорбции. Функциональная зависимость величины сорбции от равновесной концентрации катионов цинка и свинца подчиняется уравнению Фрейндлиха ($Г = bC^n$) для неоднородных поверхностей. Коэффициенты уравнения для изотерм сорбции следующие: для сорбции пектинами Zn^{2+} из раствора b = 0.085, n = 0.5; для сорбции пектинами Pb^{2+} из растворов b = 0.386, n = 0.44.

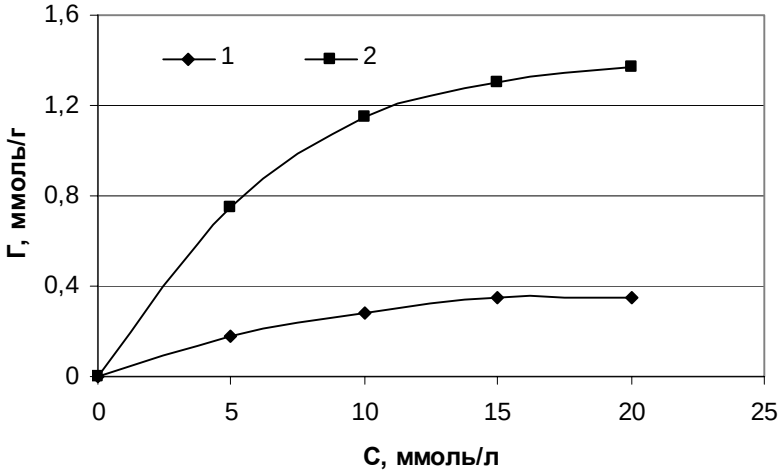

Рис. 5. Изотермы сорбции Zn^{2+} (1) и Pb^{2+} (2) пектиновыми веществами плодов санберри; V=100 мл; $m_{сорб.}$=1,0 г

Полученные данные позволяют рекомендовать пектины плодов санберри в качестве перспективных энтеросорбентов для выведения тяжелых металлов из организма. Благодаря химическим свойствам связывать ионы свинца и вытеснять их из комплексов с функциональными группами важных биомолекул, пектины могут оказывать нормализующее влияние на многие процессы жизнедеятельности организма при свинцовой интоксикации и быть рекомендованы в качестве пищевой добавки к продуктам лечебного и профилактического действия.

Выводы

- Изучение элементного состава плодов санберри показало наличие в них необходимого для жизнедеятельности организма человека комплекса макро- и микроэлементов: калия, натрия, магния, кальция, железа, марганца, меди, цинка и хрома.
- Спектрофотометрическое исследование подтвердило присутствие в анализируемой биомассе различных классов биологически активных соединений, обеспечивающих широкий спектр фармакологического действия растения: хлорофиллосодержащих соединений, комплекса биофлавоноидов, углеводных компонентов, антоцианов и дубильных веществ.
- Установлено, что плоды санберри - богатое пектинсодержащее сырье. Массовая доля последних в исследуемой биомассе достигает 15 %. Определены основные характеристики пектиновых веществ плодов санберри. Данные показатели являются удовлетворительными согласно требованиям стандартизации пектиновых веществ, выделяемых из фруктово-ягодного сырья.
- Установлен факт высокой степени извлечения свинца пектинами плодов санберри. Максимальная степень извлечения катионов свинца - 68 % от исходной концентрации Pb^{2+} в течение контактного времени 60 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигоров Л.И. Сад лечебных культур /Л.И. Вигоров. – Свердловск: Природа, 1979. - 176 с.
2. Государственная Фармакопея СССР. 11-е изд. / М: Минздрав СССР, 1989. - Т.2. - 389 с.
3. Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина, Ю.П. Соловьева, Т.А.Павлова.- М.: Лесная промышленность, 1976. - 72 с.
4. Запрометов М.Н.. Основы биохимии соединений / М.Н. Запрометов. - М.: Высшая школа, 1974. - 213 с.
5. Позняковский В.М. Экспертиза свежих плодов и овощей / В.М. Позняковский. – Новосибирск: Наука, 2000. - 180 с.
6. Нелина В.В. Пектин. Методы контроля в пектиновом производстве / В.В. Нелина, Л.В. Донченко, Н.С. Карпович, Г.Н. Игнатьева. - Киев: Наукова думка, 1992. - 96 с.
7. Агаджанян Н.А. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека / Н.А. Агаджанян, А.В. Скальный.- М.: Изд-во КМК, 2001. – С.11 - 59.
8. Зуева Е.А. Справочник по биодобавкам / Е.А. Зуева. - Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 322 с.
9. Тутельян В.А. Применение фитоэстрогенов в медицине / В.А. Тутельян, М.С. Павлючкова, А.В. Погожева, С.А. Дербенева // Вопросы питания. – 2003. - № 2. – С. 48 - 56.
10. Ашубаева З.Ж.. Применение пектинов в медицине / З.Ж. Ашубаева, А.М. Молдошев, А.Д. Джумалиев. – Фрунзе: Медицина, 1990. – 65 с.
11. Лукичев Н. Природные биосорбенты / Л.Н. Кириллов, А.В. Смирнов Б.Г. Энтеросорбция / Б.Г. Лукичев, В.И. Цюра, И.Ю. Панина, Т.С. Авизова (под ред. Н.А. Белякова.). - Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. - С.209 - 214.
12. Потиевский Э.Г. Пектин – новые аспекты применения / Э.Г. Потиевский // Сб. материалов Рос. науч. конф. «Новые биомедицинские технологии с использованием БАД».- Томск, 1998. – С.5-8.
13. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм / В.И. Решетников // Химико-фармацевтический журнал. – 2003. - Т.37. - № 5. – С. 28-32.
14. Мазо В.К. Цинк в питании человека: Физиологические потребности и биодоступность / В.К. Мазо, И.В. Гмошинский, А.В. Скальный, Ю.А. Сысоев // Вопросы питания. – 2002. - № 3. – С. 46-51.

THE INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF SUNBERRY'S FRUITS

L.V. Naimushina, I.V. Krotova

Sunberry is a selectional hybrid of paslene family, famous for its healing properties. Some data about mineral complex and composition of biology active substances (BAS) in sunberry's fruits were obtained. It was determined, that sunberry's fruits are rich in pectin containing raw materials. Different classes of BAS which are the reason of pharmacological activity of this plant were detected.