

УДК 543.544.5.068.7:543.42:543.51

СТРОЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ КИЗИЛА ОБЫКНОВЕННОГО (*CORNUS MAS*)

© Я.Ю. Саласина*, Н.С. Скрыпников, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85/13, Белгород, 308015 (Россия),
e-mail: salasina@bsu.edu.ru

В работе с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием определен состав антоцианов плодов кизила обыкновенного. Описана процедура установления строения индивидуальных компонентов экстрактов, включающих 3-галактозиды дельфинидина, цианидина и пеларгонидина и 3-робинобиозиды (3-рамнозилгалактозиды) цианидина и пеларгонидина. Установлено, что содержание дельфинидин-3-галактозида, как и обоих 3-робинобиозидов, может быть незначительным при превалировании в составе 3-галактозидов цианидина и пеларгонидина. Для исследованных плодов уровень накопления антоцианов может достигать (в зависимости от интенсивности окраски) 46 мг на 100 г свежих плодов, при этом концентрация антоцианов в кожуре плодов существенно выше – более 390 мг на 100 г. При разработке исчерпывающей экстракции антоцианов установлена особенность плодов кизила, состоящая в том, что экстракция антоцианов 0.1 М водным раствором соляной кислоты, в отличие от большого числа других исследованных природных источников, практически невозможна. Задача может быть решена только при экстракции подкисленными водно-спиртовыми смесями при содержании этанола в экстрагенте более 30 об.%, что указывает на высокое сродство компонентов мякоти плодов к антоцианам.

Ключевые слова: *Cornus mas*, плоды, антоцианы, определение, обращенно-фазовая ВЭЖХ, особенности экстракции.

Введение

Род *Cornus* (кизил) насчитывает около 40 видов, плоды растений могут иметь различную окраску, но наиболее характерная из них – красная. Красная окраска плодов обусловлена накоплением важнейших водорастворимых природных антиоксидантов – антоцианов. Известно большое число работ, посвященных исследованию антоцианов плодов кизила, но результаты этих исследований крайне противоречивы.

В первых работах по исследованию антоцианов плодов *Cornus mas* был установлен биосинтез в них 3-галактозидов дельфинидина, цианидина и пеларгонидина, а также двух 3-рамнозилгалактозидов – цианидина и пеларгонидина [1, 2]. Эти результаты подтверждены в относительно недавних публикациях [3, 4], причем в работе [4] было установлено, что антоцианы плодов кизила лекарственного (*C. officinalis*) и его гибрида с кизилом обыкновенным образованы главным образом производными пеларгонидина. Однако в [5] были получены иные результаты. Авторы цитируемой работы исследовали антоцианы плодов четырех видов рода кизил: *C. mas*, *C. officinalis*, *C. controversa* и *C. kousa*. При использовании метода ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием и с анализом ¹H-ЯМР спектров препаративно выделенных антоцианов авторы работы установили, что в плодах *C. mas* синтезируются только 3-галактопиранозиды дельфинидина (I), цианидина (II) и

пеларгонидина (III). В плодах *C. officinalis* содержатся те же антоцианы, но в других соотношениях. В плодах *C. controversa* кроме антоцианов (I) – (III) на приведенной в работе хроматограмме обнаруживаются еще несколько неидентифицированных антоцианов, включая антоцианы с площадями пиков, превышающими площади пиков антоцианов (I) –

Саласина Ярослава Юрьевна – ассистент кафедры общей химии, e-mail: salasina@bsu.edu.ru

Скрыпников Николай Сергеевич – магистрант, e-mail: nickskrypnikov@gmail.com

Дейнека Виктор Иванович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей химии, e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Дейнека Людмила Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, e-mail: deyneka@bsu.edu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

(III). А в плодах *C. kousa* найдены только неидентифицированные соединения, несмотря на применение масс-спектрометрического детектора. В работе [6] в плодах еще одного вида кизила – *C. suecica* был найден в качестве основного антоциана (49%) цианидин 3-О-β-(2"-глюкопиранозил-О-β-галактопиранозид), содержащий очень редкий дисахаридный заместитель. Другими компонентами были цианидин-3-О-β-(2"-глюкопиранозил-О-β-глюкопиранозид (3-софорозид) (31%), цианидин-3-галактозид (16%) и цианидин-3-глюкозид (4%). В работе [7] при исследовании плодов кизила (*Cornus mas* L.) был найден довольно странный набор антоцианов: во-первых, среди них обнаружен дельфинидин. Но известно, что агликоны неустойчивы [8] и поэтому в растительном мире практически не встречаются. Во-вторых, два остальных компонента довольно обычны для растительного мира – цианидин-3-рутинозид и пеонидин-3-глюкозид, хотя их сочетание также необычно. Дело в том, что образование цианидин-3-рутинозида указывает на активность в плодах рамнозил-6"-трансферазы (RT), которая почему-то не превратила в рутинозид производное пеонидина, хотя такая избирательность по агликонам для данного фермента нехарактерна. Для пяти исследованных генотипов растения из Турции уровень накопления суммы антоцианов находился в диапазоне от 239 до 342 мг на 100 г плодов. Расхождение в результатах определения антоцианов плодов кизила обыкновенного подтверждается и в работе [9], в которой из антоцианов обнаружены цианидин-3-галактозид, пеларгонидин-3-глюкозид и пеларгонидин-3-рутинозид. Пеонидин-3-глюкозид, цианидин-3-галактозид и цианидин-3-рутинозид, найденные в плодах автохтонных сортов кизила обыкновенного в Боснии и Герцоговине [10], также выглядят странным набором, как, впрочем, и состав плодов этого растения из Сербии [11], включающий 3-галактозиды цианидина и дельфинидина, а также 3-глюкозид пеларгонидина. Необычен антоциановый состав плодов кизила обыкновенного, найденный в работе [12], включающий дельфинидин-3-глюкозид, цианидин-3-галактозид, цианидин-3-глюкозид, пеларгонидин-3-галактозид, пеларгонидин-3-глюкозид. Также цианидин-3-глюкозид и цианидин-3-рутинозид найдены в плодах кизила обыкновенного румынскими исследователями [13].

Кизил не относится к традиционным растениям, выращиваемым в Центрально-Черноземном районе, но в последнее время на местном рынке много предложений по саженцам этого растения. Более того, в продаже стали регулярно появляться плоды кизила, заметно отличающиеся от плодов дикорастущих на Кавказе по размеру и интенсивности окраски.

Цель настоящей работы – определение видового состава набора антоцианов культурных сортов кизила, доступных на рынке Белгорода.

Экспериментальная часть

Плоды кизила приобретали на рынке г. Белгорода и на специализированной выставке.

Для экстракции антоцианов использовали 0.1 М водный раствор соляной кислоты и этанол в заданных соотношениях.

Суммарное содержание антоцианов определяли методом дифференциальной спектроскопии [14].

Для определения антоцианов методом ВЭЖХ экстракты очищали с использованием твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК С18 (БиохимМак СТ, Москва) [15].

Разделение антоцианов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором и масс-спектрометрическим детектором. Разделение осуществляли на колонке 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм.

Для приготовления элюентов использовали ацетонитрил (HPLC gradient grade, Fisher Chemical, Belgium), муравьиную кислоту (85%, РЕАХИМ) и дистиллированную воду.

В работе использовали экстракты антоцианов из растительных объектов из коллекции лаборатории.

Результаты и их обсуждение

Первые исследования по определению антоцианов плодов кизила, приобретенных на рынке Белгорода и на традиционной сельскохозяйственной выставке, были выполнены в 2017 году и для надежности результаты были перепроверены в сезоне 2021 года.

Хроматограммы некоторых экстрактов плодов кизила представлены на рисунке 1.

Выполненные в данной работе исследования показали, что видовой состав антоцианов всех исследованных образцов включал пять основных компонентов, для которых были записаны электронные спектры

поглощения в кювете диодно-матричного детектора и масс-спектры при сканировании положительно заряженных ионов в режиме электроспрея с частичной фрагментацией, позволяющей получить m/z соответствующих агликонов [16] (табл. 1). Эти методы контроля элюатов позволили установить, что первый пик (чаще всего имеющий незначительную площадь) является 3-гексозидом дельфинидина. Второй пик, относящийся к основным компонентам, принадлежит 3-гексозиду, но уже цианидина. Третий пик идентифицируется как 3-рамнозилгексозид цианидина. Пики 4 и 5 аналогично относятся к 3-гексозиду и 3-рамнозилгексозиду пеларгонидина. Для определения гексозидов учтем, что из них только два – глюкозидный и галактозидный (не считая легкодифференцируемый по масс-спектрам рамнозидный) обычны для природных антоцианов.

Для подтверждения наличия 3-глюкозидов дельфинидина (Dp3Glu), цианидина (Cy3Glu) и пеларгонидина (Pg3Glu) удобно использование экстракта плодов барбариса обыкновенного, содержащего именно эти вещества [17], вместе с другими по литературным данным и результатам многочисленных исследований, выполненных в нашей лаборатории. Однако, как следует из рисунка 2, удерживание этих веществ (с контролем электронных спектров) не совпадает с удерживанием 3-гексозидов экстрактов плодов кизила.

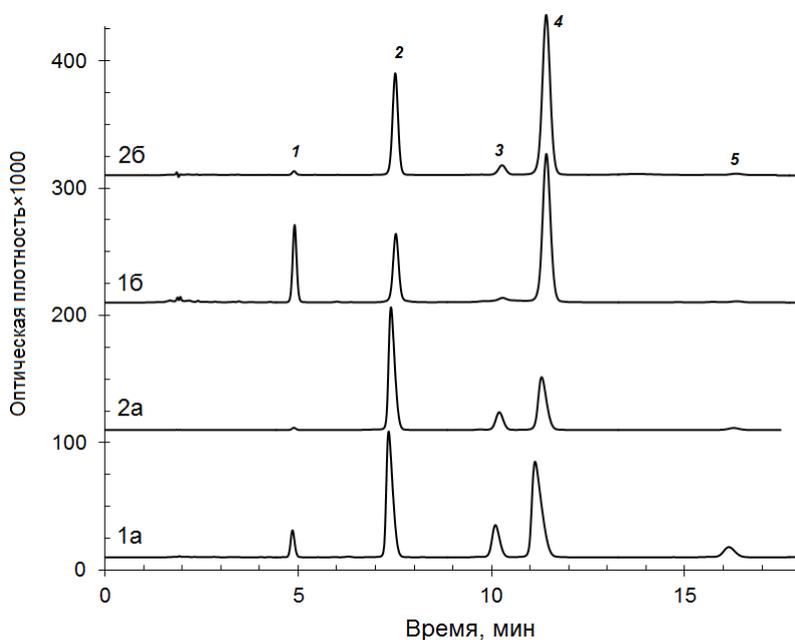


Рис. 1. Хроматограммы экстрактов кожуры (а) и мякоти (б) плодов двух образцов кизила обыкновенного. Условия: колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; подвижная фаза 6 об. % ацетонитрила, 10 об. % муравьиной кислоты в воде, 0.8 мл/мин. Длина волны 515 нм. Вещества: 1 – Dp3Gala; 2 – Cy3Gala; 3 – Cy3Robi; 4 – Pg3Gala; 5 – Pg-3-Robi

Таблица 1. Параметры пиков антоцианов экстракта кизила обыкновенного и доля по площадям пиков для некоторых образцов

№ пика (рис. 1)	1	2	3	4	5
tR (мин)	4.94	7.5	10.38	11.43	16.52
λ (max), nm	520	514	515	500	501
m/z	465.1, 303.0	449.1, 287.0	595.1, 287.0	433.1, 271.0	579.1, 271.0
Образцы	Доля антоциана по площадям пиков, моль %				
1	19.7	22.1	2	52.4	1.4
2	15.5	22.3	1.9	57.8	1.4
3	12.6	22.2	1.8	61	1.4
4	8.3	20.8	1.6	66.4	1.5
5	8.3	29.8	3.4	57.3	0.7
6	0.6	30.7	3.8	64.3	0.6
7	0.5	29.1	3.2	66.8	0.2
8	0.1	27.6	3	69.2	0.1

В некоторых составах подвижных фаз возможно совпадение времен удерживания пика 3 и $Cy3Glu$ (рис. 2). Возможно, это стало причиной неверного отнесения пика 3 к $Cy3Glu$, о присутствии которого сообщалось в цитированной выше литературе. Но в других составах подвижных фаз совпадение времен удерживания исчезает, наконец, существенны различия в масс-спектрах этих соединений. Остается признать, что вещества 1, 2 и 4 являются 3-галактозидами дельфинидина, цианидина и пеларгонидина, соответственно, $Dp3Gala$, $Cy3Gala$, $Pg3Gala$. Отметим, что последовательность элюирования однотипных гликозидов этих антоцианидинов именно такая, как указано выше, и не зависит от использованных условий разделения. Это – первичный контроль, позволяющий отбраковывать публикации по определению антоцианов (и таких довольно много!).

Для подтверждения отнесения пиков 1 и 2 к 3-галактозидам ($Dp3-Gala$ и $Cy3Gala$) можно воспользоваться сравнением времен удерживания этих пиков с пиками на хроматограммах экстрактов черники (рис. 2). Качественный состав антоцианов черники (содержащий 15 видов антоцианов) не зависит от условий произрастания и сорта [18], а отнесение пика 2 к цианидин-3-галактозиду легко подтвердить совпадением времен удерживания этого пика с основным антоцианом аронии черноплодной [19] (или Мичурина [20]), и даже основным антоцианом яблок [21]. К сожалению, для подтверждения отнесения пика 4 к 3-галактозиду пеларгонидина мы не можем предложить доступного растительного объекта. Кроме того, для исключения случайных совпадений времен удерживания необходимо проверить совпадение времен удерживания в двух различных составах подвижных фаз избранной элюентной системы.

Убедиться в том, что пики 3 и 5 не относятся к 3-рутинозидам цианидина, $Cy3Rut$, и пеларгонидина, $Pg3Rut$ (по несовпадению времен удерживания), также можно. Так, $Cy3Rut$ проявляется как четвертый из четырех основных пиков экстрактов плодов черной смородины (вне зависимости от сорта и места выращивания [22]). При этом $Pg3Rut$ может быть выделен из экстрактов не только цветков тюльпанов алой окраски [23], но и из плодов вишни войлочной [24]. Прямое сравнение времен удерживания пиков 3 и 5 с удерживанием компонентов других растительных источников с постоянным видовым составом исключено вследствие недоступности таких объектов.

Таким образом, в настоящей работе антоциановый состав плодов *C. mas* оказывается в значительной мере постоянным и содержит 3-галактозиды и 3-рамнозилгалактозиды (робинобиозиды) цианидина и пеларгонидина, $Cy3Robi$, $Pg3Robi$; содержание дельфинидин-3-галактозида может изменяться в широких пределах (до следовых количеств) (табл. 1).

При определении общего уровня накопления антоцианов в плодах кизила обыкновенного обнаружили особенности данного объекта. Так, обычно для полного извлечения антоцианов из растительных источников достаточно (в зависимости от соотношения объект экстрагента: масса растительного материала) максимум трехкратной экстракции при использовании 0.1 М водного раствора HCl. В случае плодов *C. mas* не удавалось добиться исчерпывающей экстракции (когда в остатке – бесцветная масса) даже при четырех последовательных экстракциях исходного материала (табл. 2) – остаток имел обусловленную присутствием антоцианов окраску.

В таблице 2 результаты представлены следующим образом: количество антоцианов, извлеченных в первой экстракции, принимается за 100%, а в последующих стадиях – определяют как долю от первой величины. Если при этом с ростом номера экстракции показания остаются достаточно высокими, то экстрагируемость антоцианов проблематична. Так, в таблице 2 даже на четвертой экстракции 0.1 М водным раствором соляной кислоты извлечение превышает 10–20% от результатов первой экстракции для плодов слабой (розовой) окраски, средней (красной) и темно-красной окраски. Последующую экстракцию проводить сложно, поскольку растительный материал переходит в мелкодисперсное состояние.

Добавление органического растворителя (этанола) приводит к заметному ускорению экстракции, особенно при доле спирта 30% (табл. 3). В этом случае все антоцианы количественно извлекаются уже за две экстракции.

В таблице 4 приведены результаты экстракции антоцианов из кожуры плодов, окраска (и уровень накопления антоцианов) которой существенно выше, чем в мякоти. В этом случае также добавка спирта до 50% позволяет наиболее эффективно извлекать антоцианы – уже за две последовательные экстракции.

Необходимость добавления этанола указывает на то, что мякоть плодов кизила обладает высоким сродством к антоцианам.

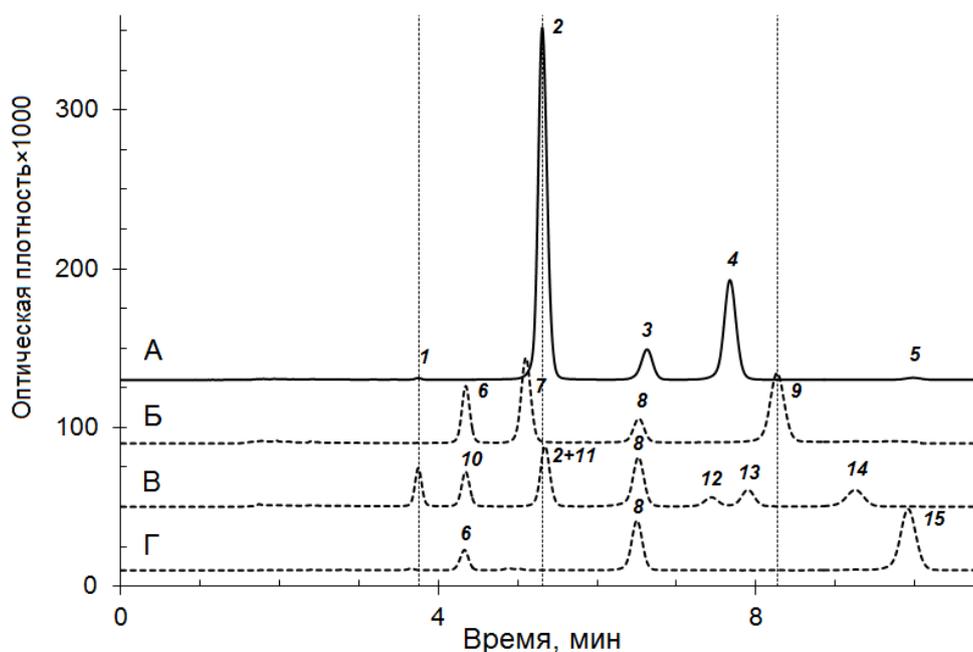


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов плодов кизила обыкновенного (А), черной смородины (Б), черники (В), тюльпана алой окраски (Г). Условия: колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; подвижная фаза 7.2 об.% ацетонитрила, 10 об.% муравьиной кислоты в воде, 0.8 мл/мин. Длина волны 515 нм. Вещества: 1 – Dp3Gala; 2 – Cy3Gala; 3 – Cy3Robi; 4 – Pg3Gala; 5 – Pg-3-Robi; 6 – Dp3Glu; 7 – Dp3Rut; 8 – Cy3Glu; 9 – Cy3Rut; 10 – Dp3Glu; 11 – Dp3Ara; 12 – Pt3Gala; 13 – Cy3Ara; 14 – Pt3Glu; 15 – Pg3Glu

Таблица 2. Результаты экстракции антоцианов из плодов кизила трех вариантов интенсивности окраски

Окраска плодов	Сумма, мг/100 г свежего материала	Дополнительно экстрагировано по отношению к 1-ой экстракции, %			
		1	2	3	4
Розовая	4.45±0.32	100	44.5	28.8	21.0
Красная	20.7±4.1	100	54.8	20.8	15.9
Темно-красная	46.1±5.1	100	43.8	17.7	12.7

Таблица 3. Экстракция антоцианов плодов кизила обыкновенного при добавлении этанола в экстрагент

Объемная доля этанола в экстрагенте, %	Окраска плодов	Дополнительно экстрагировано по отношению к 1-й экстракции, %			
		1	2	3	4
10	Розовая		21.2	14.1	6.90
	Красная	100	30.9	13.6	3.90
	Темно-красная	100	45.5	26.3	5.96
20	Розовая	100	0.5	0	0
	Красная	100	30.9	7.9	0
	Темно-красная	100	36.1	12.0	0
30	Розовая	100	0.1	0	0
	Красная	100	25.2	0	0
	Темно-красная	100	17.8	0	0

Таблица 4. Экстракция антоцианов из кожуры плодов кизила обыкновенного при среднем содержании антоцианов 395±40 мг/100 г

Объемная доля этанола в экстрагенте, %	Дополнительно экстрагировано по отношению к 1-й экстракции, %				
	1	2	3	4	5
0	100	18.0	4.9	2.2	0.9
30	100	6.5	0.5	0	0
50	100	6.6	0	0	0
80	100	5.5	0.7	0.2	0

Выводы

Таким образом, в плодах кизила обыкновенного синтезируются 3-галактозиды дельфинидина (минорный компонент в ряде исследованных образцов), цианидина и пеларгонидина (основные компоненты) и 3-робинобиозиды (3-рамнозилгалактозиды) цианидина и пеларгонидина (также в небольших количествах). Уровень накопления антоцианов может достигать (в зависимости от интенсивности окраски) 46 мг на 100 г свежих плодов, при этом концентрация антоцианов в кожуре плодов существенно выше – более 390 мг на 100 г.

Для исчерпывающей экстракции антоцианов из плодов кизила обыкновенного необходимо использовать подкисленные водно-спиртовые экстрагенты вследствие высокого сродства компонентов мякоти к антоцианам.

Список литературы

1. Du C.-T., Francis F.J. New Anthocyanin from *Cornus mas* // HortScience. 1973. Vol. 8. Pp. 29–30.
2. Du C.-T., Francis F.J. Anthocyanins from *Cornus mas* // Phytochemistry. 1973. Vol. 12. Pp. 2487–2489.
3. Kucharska A.Z., Szumny A., Sokół-Łętowska A., Piórecki N., Klymenko S.V. Iridoids and anthocyanins in cornelian cherry (*Cornus mas* L.) cultivars // J. Food Comp. Anal. 2015. Vol. 40. Pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.12.016.
4. Klymenko S., Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Piórecki N., Przybylska D., Grygorieva O. Iridoids, Flavonoids, and Antioxidant Capacity of *Cornus mas*, *C. officinalis*, and *C. mas*×*C. officinalis* Fruits // Biomolecules. 2021. Vol. 11. 776. DOI: 10.3390/biom11060776.
5. Seeram N.P., Schutzki R., Chandra A., Nair M.G. Characterization, Quantification, and Bioactivities of Anthocyanins in *Cornus* Species // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50. Pp. 2519–2523. DOI: 10.1021/jf0115903.
6. Slimestad R., Andersen O.A. Cyanidin-3-(2-glucosylgalactoside) and other anthocyanins from fruits of *Cornus suecica* // Phytochem. 1998. Vol. 49. Pp. 2163–2166. DOI: 10.1016/S0031-9422(98)00397-5.
7. Sengul M., Eser Z., Ercisli S. Chemical properties and antioxidant capacity of cornelian cherry genotypes grown in Coruh valley of Turkey // Acta Sci. Polon., Hortorum Cultus. 2014. Vol. 13(4). Pp. 73–82.
8. Pan F., Liu Y., Liu J., Wang E. Stability of blueberry anthocyanin, anthocyanidin and pyranoanthocyanidin pigments and their inhibitory effects and mechanisms in human cervical cancer HeLa cells // RSC Adv. 2019. Vol. 9. 10842. DOI: 10.1039/C9RA01772K.
9. Pawlowska A.M., Camangi F., Braca A. Quali-quantitative analysis of flavonoids of *Cornus mas* L. (*Cornaceae*) fruits // Food Chem. 2010. Vol. 119. Pp. 1257–1261.
10. Drkenda P., Spahić A., Begić-Akagić A., Gaši F., Vranac A., Hudina M., Blanke M. Pomological Characteristics of Some Autochthonous Genotypes of Cornelian Cherry (*Cornus mas* L.) in Bosnia and Herzegovina // Erwerbs-Obstbau. 2014. Vol. 56. Pp. 59–66. DOI 10.1007/s10341-014-0203-9.
11. Milenković-Andjelković A.S., Andjelković M.Z., Radovanović A.N., Radovanović B.C., Nikolić V. Phenol composition, DPPH radical scavenging and antimicrobial activity of Cornelian cherry (*Cornus mas*) fruit and leaf extracts // Hem. Ind. 2015. Vol. 69. Pp. 331–337. DOI: 10.2298/HEMIND140216046M.
12. Перова И.Б., Жогова А.А., Полякова А.В., Эллер К.И., Раменская Г.В., Самылина И.А. Биологически активные вещества плодов кизила (*Cornus mas* L.) // Вопросы питания. 2014. Т. 83. №5. С. 86–94.
13. Dumitrașcu L., Enachi E., Stănciuc N., Aprodu I. Optimization of ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from cornelian cherry fruits using response surface methodology // CYTA – J. Food. 2019. Vol. 17, Pp. 814–823. DOI: 10.1080/19476337.2019.1659418.
14. Lee J., Durst R., Wrolstad R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative Study // J AOAC Intern. 2005. Vol. 88. Pp. 1269–1278. DOI: 10.1093/jaoac/88.5.1269.
15. Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Дейнека Л.А., Тыняная И.И. Пробоподготовка при ВЭЖХ определении антоцианов и бетацианинов. Эффект растворителя образца // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, вып. 3. С. 384–389.
16. Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Чулков А.Н., Дейнека Л.А. Особенности масс-спектрометрического детектирования антоцианов в высокоэффективной жидкостной хроматографии // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. №2. С. 119–123.
17. Сорокопудов В.Н., Хлебников В.А., Дейнека В.И. Антоцианы некоторых растений семейства Berberidaceae // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 57–60.
18. Müller D., Schantz M., Richling E. High Performance Liquid Chromatography Analysis of Anthocyanins in Bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.), Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.), and Corresponding Juices // J. Food Sci. 2012. Vol. 77. Pp. C340–C345. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02605.
19. Kulling S.E., Rawel H.M. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A Review on the Characteristic Components and Potential Health Effects // Planta Med. 2008. Vol. 74. Pp. 1625–1634. DOI: 10.1055/s-0028-1088306.
20. Дейнека В.И., Третьяков М.Ю., Олейниц Е.Ю., Павлов А.А., Дейнека Л.А., Блинова И.П., Манохина Л.А. Определение антоцианов и хлорогеновых кислот в плодах растений рода арония: опыт хемосистематики // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 161–167. DOI: 10.14258/jcprm.2019024601.

21. Дейнека В.И., Соломатин Н.М., Дейнека Л.А., Сорокопудов В.Н., Макаревич С.Л. Яблоки с красной мякотью как источник антоцианов // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 163–168. DOI: 10.14258/jcrpm.201404205.
22. Tabart J., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.-O., Dommes J. Antioxidant Capacity of Black Currant Varies with Organ, Season, and Cultivar // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54. Pp. 6271–6276. DOI: 10.1021/jf061112y.
23. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека Л.А., Чулков А.Н., Селеменев В.Ф. Определение антоцианов лепестков цветков тюльпанов способом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 464–471.
24. Дейнека Л.А., Чулков А.Н., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Шевченко С.М. Антоцианы плодов вишни и родственных растений // Научные ведомости БелГУ Серия Естественные науки. 2011. №9 (104). С. 364–370.

Поступила в редакцию 28 февраля 2022 г.

После переработки 4 марта 2022 г.

Принята к публикации 8 мая 2022 г.

Для цитирования: Саласина Я.Ю., Скряпников Н.С., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Строение антоцианов плодов кизила обыкновенного (*Cornus mas*) // Химия растительного сырья. 2022. №4. С. 163–170. DOI: 10.14258/jcrpm.20220411026.

*Salasina Ya.Yu.**, *Skrypnikov N.S.*, *Deineka V.I.*, *Deineka L.A.* STRUCTURE OF CORNUS CORNUS FRUITS ANTHOCYANINS (*CORNUS MAS*)

*Belgorod State National Research University, ul. Pobedy, 85/13, Belgorod, 308015 (Russia),
e-mail: salasina@bsu.edu.ru*

The composition of common dogwood fruits anthocyanins was determined using reverse-phase HPLC with spectrophotometric and mass spectrometric detection. A procedure for determining the structure of individual components of extracts including 3-galactosides of delphinidin, cyanidin and pelargonidin and 3-robinobiosides (3-rhamnosylgalactosides) of cyanidin and pelargonidin has been described. It was found that the content of delphinidin-3-galactoside, as well as both 3-robinobiosides, may be insignificant when cyanidin and pelargonidin 3-galactosides predominate. For the studied fruits, the level of accumulation of anthocyanins can reach (depending on color intensity) 46 mg per 100 g of fresh fruit, while the concentration of anthocyanins in the peel of fruits is significantly higher - more than 390 mg per 100 g. When developing an exhaustive extraction of anthocyanins, a peculiarity of dogwood fruits was established, which consists in the fact that extraction of anthocyanins by 0.1 M aqueous hydrochloric acid solution, unlike a large number of other natural sources studied, is practically impossible. The problem can be solved only by extraction with acidified aqueous-alcoholic mixtures when the ethanol content in the extractant is more than 30 vol.%, which indicates the high affinity of fruit pulp components to anthocyanins.

Keywords: *Cornus mas*, fruits, anthocyanins, determination, reversed-phase HPLC, extraction features.

* Corresponding author.

Referenses

1. Du C.-T., Francis F.J. *HortScience*, 1973, vol. 8, pp. 29–30.
2. Du C.-T., Francis F.J. *Phytochemistry*, 1973, vol. 12, pp. 2487–2489.
3. Kucharska A.Z., Szumny A., Sokół-Lętońska A., Piórecki N., Klymenko S.V. *J. Food Comp. Anal.*, 2015, vol. 40, pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.12.016.
4. Klymenko S., Kucharska A.Z., Sokół-Lętońska A., Piórecki N., Przybylska D., Grygorieva O. *Biomolecules*, 2021, vol. 11, 776. DOI: 10.3390/biom11060776.
5. Seeram N.P., Schutzki R., Chandra A., Nair M.G. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, pp. 2519–2523. DOI: 10.1021/jf0115903.
6. Slimestad R., Andersen O.A. *Phytochem*, 1998, vol. 49, pp. 2163–2166. DOI: 10.1016/S0031-9422(98)00397-5.
7. Sengul M., Eser Z., Ercisl S. *Acta Sci. Polon., Hortorum Cultus*, 2014, vol. 13(4), pp. 73–82.
8. Pan F., Liu Y., Liu J., Wang E. *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, 10842. DOI: 10.1039/C9RA01772K.
9. Pawlowska A.M., Camangi F., Braca A. *Food Chem.*, 2010, vol. 119, pp. 1257–1261.
10. Drkenda P., Spahić A., Begić-Akagić A., Gaši F., Vranac A., Hudina M., Blanke M. *Erwerbs-Obstbau*, 2014, vol. 56, pp. 59–66. DOI 10.1007/s10341-014-0203-9.
11. Milenković-Andjelković A.S., Andjelković M.Z., Radovanović A.N., Radovanović B.C., Nikolić V. *Hem. Ind.*, 2015, vol. 69, pp. 331–337. DOI: 10.2298/HEMIND140216046M.
12. Perova I.B., Zhogova A.A., Polyakova A.V., Eller K.I., Ramenskaya G.V., Samylina I.A. *Voprosy pitaniya*, 2014, vol. 83, no. 5, pp. 86–94. (in Russ.).
13. Dumitrașcu L., Enachi E., Stănciuc N., Aprodu I. *CYTA – J. Food*, 2019, vol. 17, pp. 814–823. DOI: 10.1080/19476337.2019.1659418.
14. Lee J., Durst R., Wrolstad R.E. *JAOC Intern.* 2005, vol. 88, pp. 1269–1278. DOI: 10.1093/jaoac/88.5.1269.
15. Deyneka V.I., Sidorov A.N., Deyneka L.A., Tynyanaya I.I. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 384–389. (in Russ.).
16. Deyneka V.I., Sidorov A.N., Chulkov A.N., Deyneka L.A. *Mass-spektrometriya*, 2017, vol. 14, no. 2, pp. 119–123. (in Russ.).
17. Sorokopudov V.N., Khlebnikov V.A., Deyneka V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 4, pp. 57–60. (in Russ.).
18. Müller D., Schantz M., Richling E. *J. Food Sci.*, 2012, vol. 77, pp. C340–C345. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02605.
19. Kulling S.E., Rawel H.M. *Planta Med.*, 2008, vol. 74, pp. 1625–1634. DOI: 10.1055/s-0028-1088306.
20. Deyneka V.I., Tret'yakov M.Yu., Oleynits Ye.Yu., Pavlov A.A., Deyneka L.A., Blinova I.P., Manokhina L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 161–167. DOI: 10.14258/jcprm.2019024601. (in Russ.).
21. Deyneka V.I., Solomatina N.M., Deyneka L.A., Sorokopudov V.N., Makarevich S.L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 163–168. DOI: 10.14258/jcprm.201404205. (in Russ.).
22. Tabart J., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.-O., Dommès J. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, vol. 54, pp. 6271–6276. DOI: 10.1021/jf061112y.
23. Deyneka V.I., Kul'chenko Ya.Yu., Deyneka L.A., Chulkov A.N., Selemenev V.F. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 464–471. (in Russ.).
24. Deyneka L.A., Chulkov A.N., Deyneka V.I., Sorokopudov V.N., Shevchenko C.M. *Nauchnyye vedomosti BelGU Seriya Yestestvennyye nauki*, 2011, no. 9 (104), pp. 364–370. (in Russ.).

Received February 28, 2022

Revised March 4, 2022

Accepted May 8, 2022

For citing: Salasina Ya.Yu., Skrypnikov N.S., Deineka V.I., Deineka L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 163–170. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220411026.