

УДК 634.733

СРАВНИТЕЛЬНАЯ БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЯГОД ЛЕСНОЙ И САДОВОЙ ЧЕРНИКИ КАК ОСНОВАНИЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ*

© *Н.Ю. Каримова***, *Е.В. Алексеенко*, *А.А. Цветкова*, *О.Е. Бакуменко*

Российский биотехнологический университет, Волоколамское шоссе, 11, Москва, 125080 (Россия), e-mail: n.karimova1979@mail.ru

Проведен анализ биохимического состава ягод лесной и садовой черники (сорт Блюкроп), Карельский регион в ориентации на выявление приоритетов по накоплению пищевых и биологически активных соединений. Исследования выполнены с применением современных физико-химических методов анализа (спектрофотометрический, потенциометрический методы, ВЭЖХ, атомно-абсорбционный спектральный анализ). Показано, что садовая черника накапливает существенно больше сахаров, чем лесная, и преимущественно фруктозу, присутствие сахарозы не выявлено. По неусвояемым углеводам тенденция обратная: дикорастущая черника характеризуется большим содержанием клетчатки и пектина, с преобладанием протопектиновой фракции. По содержанию органических кислот приоритетов выявлено не было: лесная и садовая черника характеризовались практически одинаковым их содержанием. Однако в ягодах черники дикорастущей превалирует яблочная кислота, а в чернике садовой – лимонная. Экспериментально доказано, что ягоды лесной черники существенно превосходят ягоды садовой черники по содержанию биоактивных полифенольных соединений, антоцианов, витамина С, каротиноидов. В комплексе полифенольных соединений ягод лесной и садовой черники идентифицированы одни и те же представители флавоноидов (кверцетин, рутин, катехин, ресвератрол) и продукты их метаболизма – фенолоксислоты (галловая, коричная, хлорогеновая, феруловая, сиренева). При одинаковом качественном составе антоциановых соединений выявлены различия в количественных соотношениях: в ягодах лесной черники преобладает цианидин-3-галактозид, в садовой чернике – дельфинидин-3-галактозид. Из макроэлементов в ягодах черники лесной и садовой превалирует калий, ягоды садовой черники больше накапливают кальция. По уровню накопления микроэлементов ягоды лесной черники превосходят садовую чернику.

Ключевые слова: ягоды лесной черники, ягоды садовой черники, сорт Блюкроп, Карельский регион, пищевые и биологически активные соединения.

Введение

Исследование природных химических соединений растительных продуктов является одной из ключевых тем современной химии, которая не прекращает вызывать живой интерес (теоретический и практический) во всем мире. Пищевое растительное сырье позиционируется как источник большого и разнообразного

Каримова Наталья Юрьевна – начальник испытательного лабораторного центра, аспирант, e-mail: n.karimova1979@mail.ru

Алексеенко Елена Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой биотехнологии и технологии продуктов биоорганического синтеза, e-mail: alekseenkov@mgu.ru

Цветкова Алёна Андреевна – магистрант, e-mail: anikyss@mail.ru

Бакуменко Олеся Евгеньевна – доктор технических наук, профессор, e-mail: oebakumenko@mgu.ru

комплекса полезных для здоровья человека ценных компонентов, которые способны обеспечивать нормальное функционирование органов и систем организма человека. На сегодняшний день существенно расширены современные знания о роли пищевых и биологически активных веществ, определены молекулярные механизмы действия большого числа минорных биологически активных соединений, уточнены физиологические потребности в целом ряде эссенциальных веществ,

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20230412171s

** Автор, с которым следует вести переписку.

обоснованы и впервые введены адекватные уровни потребления для отдельных представителей минорных компонентов [1].

В связи с растущей популяризацией здорового питания и образа жизни существенно возросла роль плодов и ягод в структуре питания современного человека: они являются неременным атрибутом современного рациона питания и широко вовлекаются в промышленную переработку в целевые натуральные продукты и пищевые ингредиенты, которые эффективно используют при получении функциональных и специализированных пищевых продуктов.

Большим потенциалом в этом контексте обладают ягоды черники. Богатый витаминный и минеральный состав, значительные содержания органических кислот и биоактивных полифенольных соединений придают чернике статус «суперягоды», обладающей высокой антиоксидантной активностью [2–5]. Благодаря внедрению новых агротехнологических приемов чернику в настоящее время широко используют в различных отраслях промышленности [6]. Показана эффективность применения ягод черники при получении функциональных продуктов в форме перекуса [7]; обоснована целесообразность получения пищевых матриц, обогащенных полифенолами ягод, для использования в составе диетических профилактических продуктов для лиц с нарушениями углеводного обмена [5]. Ведутся активные разработки в сферах технологий безалкогольных напитков, кондитерских изделий, пищевых концентратов, различной консервированной продукции с использованием свежих ягод черники и продуктов ее переработки – паст и порошков [8–10]. При этом в сферу промышленной переработки вовлекается как дикорастущая, так и окультуренная черника.

В естественных условиях черника произрастает к северу от умеренных широт в хвойных и смешанных лесах, в лесной зоне с умеренным увлажнением и по склонам гор, образуя заросли. Основные заготовки дикорастущей черники ведутся в северных и центральных районах европейской части России, Западной и Восточной Сибири. За пределами России черника обыкновенная произрастает в Белоруссии, в Украине, в странах Прибалтики, в горах и лесах европейских стран, на севере Соединенных Штатов [11, 12]. Культурное разведение черники было впервые начато в США и в настоящее время налаживается и в России. Выведены такие культурные сорта черники, как *Bluecrop*, *Herbert*, *Spartan*, *Nelson*, *Calypso* и др. [13]. Дикорастущая черника не требует затрат человеческого труда на выращивание и традиционно считается, что ягода, выращенная в естественных условиях обитания, более экологичная и не уступает окультуренным сортам по пищевой ценности. Тем не менее признанным является факт влияния условий и географического местоположения произрастания черники на уровень накопления биологически активных соединений, антиоксидантную активность и физико-химические свойства ягод [14]. Вопросы, детализирующие качественный и количественный состав биологически активных веществ ягод садовой и лесной черники освещены недостаточно полно. Принимая во внимание, что в настоящее время ведется большая работа по окультуриванию черники в промышленных масштабах и выведению новых садовых сортов, вопросы, касающиеся возможных различий пищевой ценности ягод, выращенных в естественных условиях и культурных сортов, приобретают особое звучание.

Цель исследования – провести анализ биохимического состава ягод лесной и садовой черники в ориентации на выявление приоритетов по накоплению пищевых и биологически активных соединений. Реализация поставленной цели позволит более аргументированно подойти к выработке рекомендаций для использования ягод садовой и лесной черники в технологиях функциональных и специализированных пищевых продуктов и расширить современные представления о химическом составе ягод.

Экспериментальная часть

Объект исследования. Объектом исследований являлись ягоды черники (*Vaccinium myrtillus*) шоковой заморозки урожай 2021 года: садовая черника сорт Блюкроп, выращенная в Карельском регионе, и дикорастущая лесная черника, собранная в лесах Карелии.

Методы исследования. Для анализа биохимических характеристик дикорастущей и окультуренной черники были применены современные физико-химические методы анализа и современное аналитическое оборудование.

Массовую долю влаги определяли гравиметрическим методом (высушиванием до постоянной массы при температуре 105 °С) в сушильном шкафу LOIP LF-120/300-VS1, производитель ЗАО «ЛЮИП».

Массовую долю золы определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 25555.4 «Межгосударственный стандарт. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения золы и щелочности общей и водорастворимой золы» с использованием муфельной печи СНОЛ 3/11, производитель ТОО «Технотерм».

Массовую долю сырой клетчатки определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 31675 «Методы определения содержания сырой клетчатки с применением промежуточной фильтрации», лигнина – в соответствии с ГОСТ 26177 «Межгосударственный стандарт корма, комбикорма. Метод определения лигнина».

Массовую долю пектина и протопектина проводили по ГОСТ 29059 «Продукты переработки плодов и овощей. Титриметрический метод определения пектиновых веществ»; титруемую кислотность по ГОСТ ISO 750-2013 «Продукты переработки фруктов и овощей». Определяли титруемую кислотность с применением титратора потенциометрического автоматического АТП-02 ООО «НПО Аквилон».

Содержание антоцианов определяли по ГОСТ 32709-2014 «Межгосударственный стандарт продукция соковая. Методы определения антоцианинов», каротиноидов – по ГОСТ 54058-2010 «Продукты пищевые функциональные. Метод определения каротиноидов»; полифенольных соединений – методом Фолина-Чокальтеу по Р 4.1.1672-03 «Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище» спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UNICO 2800, производитель США «United Products & Instruments, Inc».

Содержание хинной, яблочной и лимонной кислот определяли методом ВЭЖХ по ГОСТ Р 54744-2011 «Продукция соковая. Определение хинной, яблочной и лимонной кислот в продуктах из клюквы и яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В работе применяли высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent модели 1260 Infinity II LC, производитель Германия Agilent Technologies. Использовали аналитическую колонку Zorbax ODS с размером частиц 5 мкм длиной 250 мм и внутренним диаметром 4,6 мм. Подвижная фаза – раствор 0.2 М KH_2PO_4 с 2.4 ед. рН, скорость потока – 0.8 мл/мин, температура колонки 20 °С, спектрофотометрический детектор с длиной волны 214 нм, объем инъекции – 10 мкл.

Профиль полифенолов определяли методом ВЭЖХ по методике, изложенной в [2]. Исследования проводили с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent модели 1260 Infinity II LC, использовали аналитическую колонку Zorbax ODS с размером частиц 5 мкм, длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.6 мм, температура колонки – 20 °С. Подвижная фаза: элюент А – дистиллированная вода, В – абсолютный метанол, С – смесь дистиллированной воды/ледяная уксусная кислота 96 : 4 (по объему). Программа градиента: 0 мин: 15% В и 85% С, 15 мин – 75% А и 25% В, 20 мин: 15% А и 85% В, 40 мин: 40% А и 60% В, 45 мин: 5% А и 95% В, 55 мин: 5% А и 95% В, 60 мин: 85% А и 15% В и 70 мин: 85% А и 15% В. При этом скорость подачи элюента составляла: 0 мин: 0.5 мл/мин. и от 15 до 70 мин: 0.8 мл/мин. Объем вводимой пробы – 5 мкл. Детектирование осуществляли при 280, 303, 330 и 360 нм; указанные длины волн были предварительно выбраны по спектрофотометрическим параметрам определяемых компонентов.

Профиль антоцианов исследовали методом ВЭЖХ по методике, изложенной в [15]. Анализ проводили на хроматографе Agilent модели 1260 Infinity II LC с использованием аналитической колонки Zorbax ODS с размером частиц 5 мкм, длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.6 мм, температура термостата 40 °С. Детектирование проводили на спектрофотометрическом детекторе при длине волны 518 нм. Объем инъекции 5 мкл. Подвижная фаза: элюент А – 10%-ный раствор муравьиной кислоты; элюент В 10%-ный раствор муравьиной кислоты, содержащий 50% ацетонитрила и 40% дистиллированной воды. Программа градиента: 0 мин: 88% А и 12% В, 26 мин: 70% А и 30% В, 35 мин: 0% А и 100% В, 43 мин: 88% А и 12% В.

Определение тиамин (В1), рибофлавина (В2), пиридоксина (В6) проводили по ГОСТ 32903 «Продукция соковая. Определение водорастворимых витаминов: тиамин (В1), рибофлавина (В2), пиридоксина (В6) и никотинамида (РР) методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ)». Анализ проводили на хроматографе Agilent модели 1260 Infinity II LC с использованием аналитической колонки Zorbax ODS с размером частиц 5 мкм, длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.6 мм, температура колонки 25 °С, подвижная фаза – раствор дигидрофосфата калия 0.05 моль/л рН=3.0, скорость подачи элюента – 1 мл/мин. Объем вводимой пробы – 20 мкл. Детектирование осуществляли: тиамин В1 и пиридоксин В6 на спектрофотометрическом детекторе при длинах волн 245 нм и 290 нм соответственно; рибофлавин на флуориметрическом детекторе при длине волны 521 нм.

Определение витамина С осуществляли по ГОСТ 34151 «Продукты пищевые. Определение витамина С» с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Использовали хроматограф Agilent модели 1260 Infinity II LC, аналитическую колонку Zorbax ODS с размером частиц 5 мкм, длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.6 мм. Подвижная фаза – раствор дигидрофосфата натрия 0.1 моль/л pH=2.5, скорость потока – 0.65 мл/мин, температура колонки – 25 °С, спектрофотометрический детектор с длиной волны 243 нм, объем инъекции – 10 мкл.

Определение глюкозы, фруктозы и сахарозы проводили по методике Agilent с использованием хроматографа Agilent модели 1260 Infinity II LC, аналитической колонки Zorbax NH2 с размером частиц 5 мкм длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.6 мм. Подвижная фаза: ацетонитрил и дистиллированная вода в соотношении 80 : 20, скорость потока – 1.4 см³/мин, температура термостата колонки – (32±0.1) °С, рефрактометрический детектор, температура термостата ячейки детектора – (32±0.1) °С, объем инъекции пробы – 5 мкл.

Для определения микро- и макроэлементов использовали метод атомной абсорбции и атомно-абсорбционный спектрометр А-2 ООО «НПО Аквилон» с электротермической ячейкой и пламенной горелкой соответственно. Пробоподготовку проводили с использованием системы микроволнового разложения speed-wave MWS-2, производитель Berghof Products + Instruments GmbH. Разложение пробы проводили при следующих условиях: нагрев до давления 150 кПа со скоростью 20 кПа/мин, затем нагрев до давления 800 кПа со скоростью 80 кПа/мин, выдержка 1 мин при давлении 800 кПа, нагрев до давления 1500 кПа со скоростью 80 кПа/мин, выдержка 10 мин при давлении 1500 кПа и охлаждение.

Сбор данных и обработку результатов проводили с помощью программных обеспечений: высокоэффективные жидкостные хроматографы Agilent модели 1260 Infinity II LC – OpenLab CDS 2.5, потенциометрический титратор АТП-02 – Nitrate 5.x, атомно-абсорбционный анализатор – ААWin 3.0.

Анализ данных. Все измерения были выполнены в трех параллельных определениях и представлены как среднее арифметическое ± стандартное отклонение. Корреляционную зависимость и линейную регрессию рассчитывали с использованием Microsoft Office Excel 2016.

Обсуждение результатов

Результаты исследования химического состава исследуемых образцов ягод черники дикорастущей (лесной) и окультуренной (садовой) представлен в таблице 1.

По результатам исследования определено, что основная масса сухих веществ ягод приходится на органические кислоты и углеводный комплекс, с преобладанием последнего. В количественном отношении лидируют легкоусвояемые сахара, которые представлены глюкозой и фруктозой – 68.69 г/100 г а.с.в. и 50.30 г/100 г а.с.в. соответственно в ягодах садовой и лесной черники. Сахарозы в ягодах обнаружено не было. Как видно из представленных данных, садовая ягода накапливает в 1.3 раза больше сахаров, чем лесная, причем в больших количествах синтезируется именно фруктоза, ее содержание в ягодах превышает уровень накопления глюкозы соответственно в 1.4 и 1.1 раза в ягодах лесной и садовой черники (табл. 1). Наиболее заметна дифференциация по накоплению фруктозы и глюкозы в ягодах лесной черники: 29.9 г/100 г а.с.в. и 20.4 г/100 г а.с.в. соответственно.

Из неусвояемых полисахаридов доминирует клетчатка, причем в ягодах дикорастущей черники ее содержание в 2 раза выше, чем в ягодах садовой черники (табл. 1). Эта тенденция прослеживается и по отношению к фракциям пектина (растворимого пектина и протопектина). В ягодах преобладает протопектин, причем в ягодах лесной черники его содержание в 1.3 раза больше, чем в ягодах садовой черники (табл. 1).

Ягоды черники накапливают значительные количества органических кислот, причем в расчете на абсолютно сухое вещество их содержание в ягодах лесной и садовой черники практически одинаковое (10.54±1.05 г/100 г а.с.в. и 10.43±1.04 г/100 г а.с.в. соответственно). Известно, что органические кислоты положительно влияют на органы системы пищеварения, играют важную роль в поддержании кислотно-щелочного баланса [3, 16]. В наборе органических кислот выявлены хинная, яблочная, лимонная кислоты, содержание которых приведено в таблице 2. Установлено, что в ягодах черники дикорастущей (лесной) превалирует яблочная кислота, а в чернике садовой – лимонная.

Достоинством ягод черники является высокое содержание биоактивных полифенольных соединений. Установлено, что содержание полифенолов в ягодах черники садовой достигает 1407.8±183.0 мг/100 г а.с.в., а дикорастущей – в 2.7 раза больше и составляет 3874.1±503 мг/100 г а.с.в. в пересчете на галловую кислоту.

В качественном составе полифенольных соединений ягод черники садовой и лесной различий не выявлено: идентифицированы кверцетин, рутин, катехин, ресвератрол, а также фенолокислоты – галловая, коричная, хлорогеновая, сиреневая и феруловая кислоты. Основная польза полифенолов для организма заключается в их антиоксидантных свойствах [17–19].

Из представителей флавоноидных соединений ягод черники большой интерес представляют природные пигменты – антоцианы, обуславливающие своеобразную окраску ягод [20]. Как показали результаты исследований, содержание антоцианов в ягодах лесной черники в 2.9 раза (в пересчете на а.с.в.) превышает содержание в ягодах садовой черники (табл. 1).

Характерной особенностью различных плодов и ягод является профиль антоцианов, представляющий собой набор основных специфических, индивидуальных антоциановых соединений и их соотношение, свойственных именно этим плодам и ягодам. Определение профиля антоцианов применимо при оценке видового состава исследуемого объекта, а также с целью оценки наиболее предпочтительного образца или объекта в конкретно поставленной задаче [2, 21, 22].

Результаты исследований антоцианового профиля показали, что антоцианы ягод черники весьма разнообразны: построены на основе пяти антоцианидинов – цианидина, дельфинидина, мальвидина, петунидина и пеонидина; в качестве углеводных компонентов выступают глюкоза, галактоза и арабиноза (табл. 3).

Несмотря на одинаковый качественный состав антоцианов, соотношения отдельных антоциановых соединений в ягодах черники лесной и садовой различаются существенно. В наборе антоцианов ягод лесной черники преобладают цианидин-3-галактозид и дельфинидин-3-арабинозид (соответственно 21.5 и 14.9% от общего содержания антоцианов); в одних концентрационных интервалах обнаружены пеонидин-3-глюкозид и петунидин-3-глюкозид (10.6 и 10.2%), дельфинидин-3-галактозид и пеонидин-3-арабинозид (7.6%), далее по убывающей дельфинидин-3-глюкозид, цианидин-3-арабинозид, петунидин-3-арабинозид, мальвидин-3-галактозид, цианидин-3-глюкозид, мальвидин-3-арабинозид и мальвидин-3-глюкозид (табл. 3). Среди наиболее значимых в количественном отношении антоциановых соединений ягод черники садовой доминирует дельфинидин-3-галактозид (25% от общего содержания), вторая-третья позиция приходится на цианидин-3-галактозид (20%) и мальвидин-3-галактозид (18.8%); доля цианидин-3-глюкозида и мальвидин-3-арабинозида составляет соответственно 12.7 и 10.8% (табл. 3).

Результаты экспериментальных исследований показали, что ягоды садовой черники больше накапливают (в пересчете на абсолютно сухое вещество ягод) дельфинидин-3-галактозида (на 14%), цианидин-3-глюкозида (в 1.4 раза) мальвидин-3-галактозида (в 1.8 раза) (таблица 3). По содержанию других представителей антоциановых соединений ягоды лесной черники существенно превосходят ягоды садовой черники. Наиболее значимое превосходство отмечается по содержанию пеонидин-3-глюкозида (в 301 раз) и дельфинидин-3-арабинозида (в 207 раз), а также пеонидин-3-арабинозида (в 32 раза), дельфинидин-3-глюкозида (в 30 раз), цианидин-3-арабинозида (в 26 раз) (табл. 3).

Таблица 1. Химический состав ягод черники дикорастущей (лесной) и окультуренной (садовой) (Содержание в 100 г)

№ п/п	Наименование компонента	Черника лесная		Черника садовая	
		шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.	шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.
1	Влага, г	85.3±0.9	–	88.5±0.9	–
2	Глюкоза, г	3.0±0.5	20.4±1.5	3.8±0.5	33.04±2.3
3	Фруктоза, г	4.4±0.5	29.9±2.2	4.1±0.5	35.65±2.5
4	Титруемые кислоты, в пересчете на лимонную кислоту, г	1.55±0.2	10.54±1.05	1.2±0.2	10.43±1.04
5	Пектин, г	0.18±0.02	1.22±0.12	0.11±0.03	0.96±0.10
6	Протопектин, г	0.27±0.03	1.84±0.15	0.16±0.03	1.39±0.13
7	Сырая клетчатка, г	3.4±0.4	23.1±2.4	1.3±0.1	11.3±1.2
8	Лигнин, г	0.01±0.002	0.10±0.05	0.011±0.002	0.10±0.05
9	Белок, г	0.85±0.1	5.78±0.5	0.58±0.1	5.04±0.50
10	Зола, г	0.27±0.03	1.84±0.08	0.06±0.02	0.52±0.05
11	Каротиноиды (в пересчете на β-каротин), мг	0.50±0.05	3.40±0.34	0.08±0.01	0.70±0.07
12	Полифенольные соединения, в пересчете на галловую кислоту, мг	569.5±45.0	3874.1±503	161.9±14	1407.8±183.0
13	Антоцианы, в пересчете на цианидин-3-глюкозид, мг	713.0±50.0	4850±10	190.8±16	1660±10
14	Витамин С, мг	31.0±4.0	210.89±27.42	11.2±1.4	97.4±12.7

Таблица 2. Содержание некоторых органических кислот в ягодах черники дикорастущей (лесной) и окультуренной (садовой) (Содержание, г/100 г)

№ п/п	Наименование компонента	Черника лесная		Черника садовая	
		шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.	шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.
1	Хинная кислота	0.41±0.04	2.8±0.28	0.18±0.02	1.6±0.16
2	Яблочная кислота	0.7±0.02	4.8±0.48	0.024±0.005	0.2±0.02
3	Лимонная кислота	0.39±0.04	2.7±0.27	0.95±0.10	8.3±0.83

Таблица 3. Содержание антоцианов в плодах черники дикорастущей (лесной) и окультуренной (садовой), мг/100 г

№ п/п	Наименование компонента	Черника лесная		Черника садовая	
		шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.	шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.
1	Дельфинидин-3-галактозид Dpd-gal	54.1±7.03	368±47.84	48.4±6.29	420±54.60
2	Дельфинидин-3-глюкозид Gpd-3-glu	49.8±6.47	338±43.94	1.3±0.17	11.3±1.47
3	Дельфинидин-3-арабинозид Dpd-3-ara	106.3±13.82	723±93.99	0.4±0.05	3.48±0.45
4	Мальвидин-3-галактозид Mvd-3-gal	25.1±3.26	170.7±22.19	35.9±4.67	312±40.56
5	Мальвидин-3-глюкозид Mvd-3-glu	9.2±1.20	62.5±8.13	0.5±0.07	4.3±0.56
6	Мальвидин-3-арабинозид Mvd-3-ara	14.2±1.85	835±108.55	20.7±2.69	180±23.40
7	Пеонидин-3-арабинозид Pnd-3-ara	53.5±6.96	364±47.32	1.3±0.17	11.3±1.47
8	Пеонидин-3-глюкозид Pnd-3-glu	75.3±9.79	512.2±66.59	0.2±0.03	1.7±0.22
9	Петунидин-3-глюкозид Ptd-3-glu	72.8±9.46	495.2±64.38	4.3±0.56	37.4±4.86
10	Петунидин-3-арабинозид Ptd-3-ara	36.5±4.75	248±35.24	14.0±1.82	121.7±15.82
11	Цианидин-3-глюкозид Cyd-3-glu	22.3±2.90	151.7±19.72	24.3±3.16	211.3±27.47
12	Цианидин-3-арабинозид Cyd-3-ara	40.7±5.29	276.9±36.00	1.2±0.16	10.4±1.35
13	Цианидин-3-галактозид Cyd -3-gal	153.1±19.90	1041.5±135.40	38.4±4.99	333.9±43.41

Анализ водорастворимых витаминов ягод черники показал отсутствие тиамина (витамина В₁), рибофлавина (витамина В₂), пиридоксина (витамина В₆). В образцах ягод черники в достаточных количествах обнаружен витамин С. Витамин С является антиоксидантом, за счет чего он обеспечивает прямую защиту белков, жиров, ДНК и РНК от повреждающего действия свободных радикалов, которые часто образуются в клетках в процессе жизнедеятельности [23, 24].

Витамин С (аскорбиновая кислота) содержится в количестве 97.4±12.7 мг/100 г а.с.в. в ягодах черники садовой и 210.89±27.42 мг/100 г а.с.в. в ягодах черники дикорастущей, что в 2.2 раза больше.

Ягоды черники накапливают и жирорастворимые пигменты – каротиноиды, по их содержанию черника лесная выглядит предпочтительнее. Содержание каротиноидов в ягодах лесной черники составляет 3.4±0.34 мг/100 г а.с.в. ягод, что в 4.9 раза больше, чем в ягодах садовой черники (табл. 1).

Проведен анализ минерального состава ягод (табл. 4). Результаты исследований показывают богатый и разнообразный комплекс макро- и микроэлементов. Из макроэлементов в ягодах черники лесной и садовой превалирует калий (соответственно 394.6 и 330.4 мг/100 г а.с.в.); ягоды садовой черники больше накапливают кальция (в 2.2 раза), чемпионом по содержанию натрия, магния и фосфора являются ягоды лесной черники (табл. 4). Микроэлементы, выявленные в составе ягод черники, участвуют во всех основных процессах, протекающих в организме, поскольку входят в состав гормонов, витаминов, ферментов. Они необходимы для роста (цинк, марганец), кроветворения (железо, медь, цинк, кобальт), синтеза соединительной ткани (медь), регулируют углеводный и жировой обмен (хром) [4, 18, 25]. Из микроэлементов в значимых количествах обнаружены медь, алюминий, бор. Стоит отметить наличие минерального антиоксиданта – селена. По уровню накопления микроэлементов ягоды лесной черники превосходят садовую чернику в 1.6–2.7 раза, а по содержанию хрома – в 12.5 раза (табл. 4).

Таблица 4. Содержание микро- и макроэлементов в ягодах черники дикорастущей (лесной) и окультуренной (садовой), мг/100 г

№ п/п	Наименование компонента	Черника лесная		Черника садовая	
		шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.	шоковая заморозка	в пересчете на а.с.в.
<i>Макроэлементы</i>					
1	Натрий	9.0±4.5	61.2±8.5	3.0±1.5	26±4.5
2	Кальций	13.0±5.6	88.4±9.2	22.0±7.6	191.3±11.2
3	Магний	8.0±4.6	54.4±6.9	4.0±2.3	34.8±6.8
4	Калий	58.0±7.2	394.6±28.5	38.0±6.6	330.4±27.4
5	Фосфор	16.0±5.5	108.8±10.8	8.0±3.5	69.6±6.8
<i>Микроэлементы</i>					
1	Железо	0.9±0.4	6.1±3.0	0.4±0.2	3.5±1.5
2	Марганец	0.52±0.2	3.5±1.5	0.15±0.1	1.3±0.6
3	Цинк	0.11±0.06	0.74±0.3	0.05±0.03	0.4±0.2
4	Алюминий	25.4±7.8	172.8±17.3	15.2±6.8	132.1±13.2
5	Бор	21.5±7.8	146.2±14.6	13.1±6.2	114±11.4
6	Ванадий	14.2±6.5	96.6±9.6	8.4±3.8	73.0±7.3
7	Кобальт	1.0±0.5	6.8±2.8	0.3±0.15	2.6±1.2
8	Медь	48.0±9.5	326.5±22.2	28.0±7.8	243.4±18.5
9	Молибден	2.8±1.4	19.0±7.2	1.2±0.6	10.4±4.8
10	Никель	0.6±0.3	4.1±1.8	0.2±0.1	1.7±0.7
11	Рубидий	8.5±4.2	57.8±7.8	4.1±2.2	35.6±6.8
12	Селен	0.16±0.08	1.1±0.5	0.08±0.04	0.7±0.3
13	Хром	1.3±0.6	8.8±3.2	0.08±0.04	0.7±0.35
14	Цинк	0.11±0.06	0.75±0.25	0.05±0.025	0.4±0.2

Выводы

Таким образом, сравнительный анализ биохимического состава ягод черники лесной и садовой (сорт Блюкроп), район произрастания – Карельская область, показал, что состав ягод определяется сортовыми особенностями и формируется под воздействием эколого-географических факторов. Тем не менее способность синтезировать определенный набор биологически активных и других веществ является, по всей видимости, генетически закрепленным свойством, поскольку вариации обнаруживаются в количественном содержании природных соединений.

Результаты проведенных исследований показывают, что ягоды садовой (сорт Блюкроп) и дикорастущей черники обладают высокой пищевой ценностью, содержат в своем составе ценные природные компоненты и богатый комплекс биологически активных и минорных компонентов.

Показано, что садовая черника накапливает существенно больше сахаров, чем лесная, и преимущественно фруктозу, присутствие сахарозы не выявлено. По неусвояемым углеводам тенденция обратная: дикорастущая черника характеризуется большим содержанием клетчатки и пектина, с преобладанием протопектиновой фракции.

По содержанию органических кислот приоритетов выявлено не было: лесная и садовая черника характеризовались практически одинаковым их содержанием. Однако в ягодах черники дикорастущей преобладает яблочная кислота, а в чернике садовой – лимонная.

Экспериментально доказано, что ягоды лесной черники существенно превосходят ягоды садовой черники по содержанию биоактивных полифенольных соединений (в 2.7 раза), антоцианов (в 2.9 раза), витамина С (в 2.2 раза), каротиноидов (в 4.9 раза) в пересчете на а.с.в.

В комплексе полифенольных соединений ягод лесной и садовой черники идентифицированы одни и те же представители флавоноидов и продукты их метаболизма – фенолокислоты. При одинаковом качественном составе антоциановых соединений выявлены различия в количественных соотношениях: в ягодах лесной черники преобладает цианидин-3-галактозид (21.5% от общего содержания антоцианов); садовой черники – дельфинидин-3-галактозид (25% от общего содержания). Наиболее значимые в количественном отношении антоцианы ягод черники построены на основе антоцианидинов, обладающих наибольшей антирадикальной активностью – дельфинидина и цианидина [26].

Из макроэлементов в ягодах черники лесной и садовой превалирует калий, ягоды садовой черники больше накапливают кальция. По уровню накопления микроэлементов ягоды лесной черники превосходят садовую чернику в 1.6–2.7 раза, а по содержанию хрома – в 12.5 раза.

Таким образом, результаты проведенных исследований убедительно демонстрируют, что ягоды лесной черники по пищевой ценности не уступают сортовой, а по ряду показателей превосходят ее. С учетом полученных результатов анализа химического состава очевидно, что ягоды лесной и садовой черники являются источником полезных для здоровья биологически активных и минорных компонентов, а также природных красителей и антиоксидантов.

Список литературы

1. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации. М., 2021. 72 с.
2. Фрум А. и др. Исследование качественного и количественного состава фенольных соединений черники (*Vaccinium myrtillus* L.) как сырья для пищевой и фармацевтической промышленности // Научный результат. Технологии бизнеса и сервиса. 2016. Т. 2. №4 (10). С. 53–59. DOI: 10.18413/2408-9346-2016-2-4-53-59.
3. Miller K., Feucht W., Schmid M. Bioactive compounds of strawberry and blueberry and their potential health effects based on human intervention studies: A brief overview // *Nutrients*. 2019. Vol. 11. P. 1510. DOI: 10.3390/nu11071510.
4. Karlsons A. et al. Research on the mineral composition of cultivated and wild blueberries and cranberries // *Agronomy Research*. 2018. Vol. 16. Pp. 454–463. DOI: 10.15159/AR.18.039.
5. Biedermann L. et al. Bilberry ingestion improves disease activity in mild to moderate ulcerative colitis – An open pilot study // *Journal of Crohn's and Colitis*. 2013. Vol. 7. Pp. 271–279. DOI: 10.1016/j.crohns.2012.07.010.
6. Макарова Н.В., Еремеева Н.Б. Сравнительное изучение ультразвуковых воздействий на экстракцию на экстракцию антиоксидантных соединений ягод черники (*Vaccinium Myrtillus* L.) // *Химия растительного сырья*. 2020. №1. С. 167–177. DOI: 10.14258/jcprm.2020014425.
7. Pires T.C.S.P., Dias M.I., Calhelha R.C., Alves M.J., Santos-Buelga C., Ferreira I.C.F.R., Barros L. Development of new bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) based snacks: Nutritional, chemical and bioactive features // *Food Chem*. 2021. Vol. 334. 127511. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127511.
8. Типсина Н.Н., Мучкина Е.Я., Струпан Е.А., Коршунова Т.В. Исследование пищевой ценности порошка черники обыкновенной // *Вестник КрасГАУ*. 2010. №5. С. 158–162.
9. Рензязева Т.В., Тубольцева А.С., Понкратова Е.К., Луговая А.В., Казанцева А.В. Функционально-технологические свойства порошкообразного сырья и пищевых добавок в производстве кондитерских изделий // *Техника и технология пищевых производств*. 2014. №4. С. 43–49.
10. Магомедов Г.О., Саввин П.Н., Плотникова И.В., Бакулина О.В. Применение натурального черничного красителя в производстве сливочного крема // *Вестник ВГУИТ*. 2016. №1. С. 116–121.
11. Куркин В.А. Фармакогнозия: учеб. для студентов фармац. вузов. Самара, 2007. 1239 с.
12. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М., 1983. 340 с.
13. Неумывакин И.П. Черника. На страже здоровья. СПб., 2008. 128 с.
14. Urbonaviciene D. et al. Geographic variability of biologically active compounds, antioxidant activity and physico-chemical properties in wild bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.) // *Antioxidants*. 2022. Vol. 11. P. 588. DOI: 10.3390/antiox11030588.
15. Карбовская Р.В., Борис И.И. Идентификация антоцианов при помощи ВЭЖХ, как метод подтверждения аутентичности фруктово-ягодного сырья и готовой продукции // *Журнал Хроматографического товарищества*. 2008. Т. 8. №3-4. С. 13–33.
16. Colak N. et al. Bog bilberry phenolics, antioxidant capacity and nutrient profile // *Food chemistry*. 2016. Vol. 201. Pp. 339–349. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.062.
17. Dare A.P., Günther C.S., Grey A.C., Guo G., Demarais N.J., Cordiner S., McGhie T.K., Bolding H., Hunt M., Deng C., Karppinen K., Jaakola L., Easley R.V. Resolving the developmental distribution patterns of polyphenols and related primary metabolites in bilberry (*Vaccinium myrtillus*) fruit // *Food Chemistry*. 2022. Vol. 374. 131703. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131703.
18. Stanoeva J.P. et al. Phenolics and mineral content in bilberry and bog bilberry from Macedonia // *International journal of food properties*. 2017. Vol. 20. Pp. 863–883. DOI: 10.1080/10942912.2017.1315592.
19. Kolarov R. et al. Antioxidant capacity of wild-growing bilberry, elderberry, and strawberry fruits // *Acta Horticulturae et Regiotecturae*. 2021. Vol. 24. Pp. 119–126. DOI: 10.2478/ahr-2021-0033.
20. Stajčić S.M., Terpić A.N., Djilas S.M., Šumić Z.M., Čanadanović-Brunet J.M., Četković G.S., Vulić J.J., Tumbas V.T. Chemical composition and antioxidant activity of berry fruits // *Acta periodica technologica*. 2012. Pp. 93–104. DOI: 10.2298/APT1243093S.
21. Гольдина И.А., Сафронова И.В., Гайдунь К.В. Полифенольные соединения черники: особенности биологической активности и терапевтических свойств // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. №10-2. С. 221–228.

22. Иванова Е.В. и др. Определение катехинов и лейкоантоцианов в надземной и подземной частях *Aconogonon divaricatum* // Вестник Волгоградского государственного медицинского университета. 2016. №4 (60). С. 118–120.
23. Granger M., Eck P. Dietary vitamin C in human health // Advances in food and nutrition research. 2018. Vol. 83. Pp. 281–310. DOI: 10.1016/bs.afnr.2017.11.006.
24. Paciolla C. et al. Vitamin C in plants: from functions to biofortification // Antioxidants. 2019. Vol. 8. P. 519. DOI: 10.3390/antiox8110519.
25. Анохин А.Ю. Роль микроэлементов в биохимических процессах. применение минералов в медицине // Материалы VI Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». 2014. URL: <https://scienceforum.ru/2014/article/2014000356>.
26. Тюкавкина Н.А. и др. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 кн. Кн.2: Специальный курс. М., 2008. 592 с.

Поступила в редакцию 2 декабря 2022 г.

После переработки 17 мая 2023 г.

Принята к публикации 7 июля 2023 г.

Для цитирования: Каримова Н.Ю., Алексеенко Е.В., Цветкова А.А., Бакуменко О.Е. Сравнительная биохимическая характеристика ягод лесной и садовой черники как обоснование для применения в качестве источника функциональных пищевых ингредиентов // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 199–208. DOI: 10.14258/jcrpm.20230412171.

*Karimova N.Yu.**, *Alekseenko E.V.*, *Tsvetkova A.A.*, *Bakumenko O.E.* COMPARATIVE BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF FOREST AND GARDEN BILBERRIES AS A RATIONALE FOR USE AS A SOURCE OF FUNCTIONAL INGREDIENTS

*Russian Biotechnological University, Volokolamskoye Shosse, 11, Moscow, 125080 (Russia),
e-mail: n.karimova1979@mail.ru*

The attention of researchers - developers and manufacturers of food products is deservedly attracted by bilberries due to the rich and various complex of natural components that are beneficial to health. Both wild-growing and cultivated bilberries are involved in the sphere of industrial processing. It is traditionally believed that a berry grown in natural habitats is more environmentally friendly and is not inferior to cultivated varieties in terms of nutritional value. The purpose of the work is to conduct a study of the biochemical composition of berries of forest and garden bilberries to analyze its ability to accumulate food and biologically active compounds. The studies were carried out using modern physicochemical analysis methods (spectrophotometric method, HPLC, atomic absorption method). It has been experimentally shown that garden bilberries accumulate significantly more sugars than forest bilberries. The trend for indigestible carbohydrates is the opposite: wild-growing bilberries are characterized by a high content of fiber and pectin with a predominance of the protopectin fraction. According to the content of organic acids, no priorities were identified: forest and garden bilberries were characterized by almost the same content. However, malic acid prevails in wild bilberries, and citric acid prevails in garden bilberries. It has been experimentally proven that wild bilberries are significantly superior to garden bilberries in terms of the content of bioactive polyphenolic compounds, anthocyanins, vitamin C, and carotenoids. In the complex of polyphenolic compounds of forest and garden bilberries, the same representatives of flavonoids (quercetin, rutin, catechin, resveratrol) and their metabolic products, phenolic acids (gallic, cinnamic, chlorogenic, ferulic, lilac), were identified. With the same qualitative composition of anthocyanin compounds, differences in quantitative ratios were revealed: cyanidin-3-galactoside prevails in wild bilberries, and delphinidin-3-galactoside prevails in garden bilberries. As for macronutrients, potassium prevails in both types of bilberries, and more calcium accumulates in garden bilberries. Forest bilberries surpass garden bilberries in terms of micronutrient accumulation. Considering the results of the analysis of the chemical composition it is obvious that the berries of forest and garden bilberries are of exceptional interest to food technologists, since they are a source of biologically active and minor components useful for health, as well as natural dyes and antioxidants. Therefore, the use of bilberries and its processing products in the production of food products will make it possible to endow products with healthy properties and realize functional properties in food technologies.

Keywords: wild bilberries, garden bilberries, Bluecrop variety, Karelian region, food and biologically active compounds.

* Corresponding author.

References

1. *Normy fiziologicheskikh potrebnostey v energii i pishchevykh veshchestvakh dlya razlichnykh grupp naseleniya Rossiyskoy Federatsii. Metodicheskiye rekomendatsii.* [Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation. Guidelines]. Moscow, 2021, 72 p. (in Russ.).
2. Frum A. i dr. *Nauchnyy rezul'tat. Tekhnologii biznesa i servisa*, 2016, vol. 2, no. 4 (10), pp. 53–59. DOI: 10.18413/2408-9346-2016-2-4-53-59. (in Russ.).
3. Miller K., Feucht W., Schmid M. *Nutrients*, 2019, vol. 11, p. 1510. DOI: 10.3390/nu11071510.
4. Karlsons A. et al. *Agronomy Research*, 2018, vol. 16, pp. 454–463. DOI: 10.15159/AR.18.039.
5. Biedermann L. et al. *Journal of Crohn's and Colitis*, 2013, vol. 7, pp. 271–279. DOI: 10.1016/j.crohns.2012.07.010.
6. Makarova N.V., Yeremeyeva N.B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 167–177. DOI: 10.14258/jcprm.2020014425. (in Russ.).
7. Pires T.C.S.P., Dias M.I., Calhelha R.C., Alves M.J., Santos-Buelga C., Ferreira I.C.F.R., Barros L. *Food Chem.*, 2021, vol. 334, 127511. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127511.
8. Tipsina N.N., Muchkina Ye.Ya., Strupan Ye.A., Korshunova T.V. *Vestnik KrasGAU*, 2010, no. 5, pp. 158–162. (in Russ.).
9. Renzyayeva T.V., Tuboltseva A.S., Ponkratova Ye.K., Lugovaya A.V., Kazantseva A.V. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2014, no. 4, pp. 43–49. (in Russ.).
10. Magomedov G.O., Savvin P.N., Plotnikova I.V., Bakulina O.V. *Vestnik VGUIT*, 2016, no. 1, pp. 116–121. (in Russ.).
11. Kurkin V.A. *Farmakognosiya: ucheb. dlya studentov farmats. vuzov.* [Pharmacognosy: textbook. for pharmacy students universities]. Samara, 2007, 1239 p. (in Russ.).
12. *Atlas arealov i resursov lekarstvennykh rasteniy SSSR.* [Atlas of habitats and resources of medicinal plants of the USSR]. Moscow, 1983, 340 p. (in Russ.).
13. Neumyvakin I.P. *Chernika. Na strazhe zdorov'ya.* [Blueberry. On guard of health]. St. Petersburg, 2008, 128 p. (in Russ.).
14. Urbonaviciene D. et al. *Antioxidants*, 2022, vol. 11, p. 588. DOI: 10.3390/antiox11030588.
15. Karbovskaya R.V., Boris I.I. *Zhurnal Khromatografichnogo tovaristva*, 2008, vol. 8, no. 3–4, pp. 13–33. (in Russ.).
16. Colak N. et al. *Food chemistry*, 2016, vol. 201, pp. 339–349. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.062.
17. Dare A.P., Günther C.S., Grey A.C., Guo G., Demarais N.J., Cordiner S., McGhie T.K., Bolding H., Hunt M., Deng C., Karppinen K., Jaakola L., Espley R.V. *Food Chemistry*, 2022, vol. 374, 131703. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131703.
18. Stanoeva J.P. et al. *International journal of food properties*, 2017, vol. 20, pp. 863–883. DOI: 10.1080/10942912.2017.1315592.
19. Kolarov R. et al. *Acta Horticulturae et Regiotecturae*, 2021, vol. 24, pp. 119–126. DOI: 10.2478/ahr-2021-0033.
20. Stajčić S.M., Tepić A.N., Djilas S.M., Šumić Z.M., Čanadanović-Brunet J.M., Četković G.S., Vulić J.J., Tumbas V.T. *Acta periodica technologica*, 2012, pp. 93–104. DOI: 10.2298/APT1243093S.
21. Gol'dina I.A., Safronova I.V., Gaydul' K.V. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2015, no. 10-2, pp. 221–228. (in Russ.).
22. Ivanova Ye.V. i dr. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta*, 2016, no. 4 (60), pp. 118–120. (in Russ.).
23. Granger M., Eck P. *Advances in food and nutrition research*, 2018, vol. 83, pp. 281–310. DOI: 10.1016/bs.afnr.2017.11.006.
24. Paciolla C. et al. *Antioxidants*, 2019, vol. 8, p. 519. DOI: 10.3390/antiox8110519.
25. Anokhin A.Yu. *Materialy VI Mezhdunarodnoy studencheskoy nauchnoy konferentsii «Studencheskiy nauchnyy forum».* [Materials of the VI International Student Scientific Conference “Student Scientific Forum”]. 2014. URL: <https://scienceforum.ru/2014/article/2014000356>. (in Russ.).
26. Tyukavkina N.A. etc. *Organicheskaya khimiya.* [Organic chemistry: a textbook for universities]. In 2 books. Book 2. Moscow, 2008. 592 p. (in Russ.).

Received December 2, 2022

Revised May 17, 2023

Accepted July 7, 2023

For citing: Karimova N.Yu., Alekseenko E.V., Tsvetkova A.A., Bakumenko O.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 199–208. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412171.