

УДК 633.15:543.641

ИЗУЧЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ЗЕРНА ОБРАЗЦОВ ТЕМНОЗЕРНОЙ КУКУРУЗЫ

© Л.С. Валиева^{1*}, В.И. Дейнека², Е.Ю. Олейниц², Г.К. Рагимова¹, Н.А. Набиева¹

¹ Институт генетических ресурсов Национальной академии наук Азербайджана, пр. Азадлыг, 155, Баку, AZ1106 (Азербайджан), e-mail: l.valiyeva@yandex.ru

² Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)

В зернах кукурузы накапливаются пигменты антоцианы – относящиеся к классу флавоноидов продукты вторичного метаболизма растений и являющиеся низкомолекулярными антиоксидантами. Многочисленными эпидемиологическими исследованиями показано, что употребление продуктов, богатых антоцианами, приводит к значительному снижению диабета, ожирения, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. По сравнению с равным количеством овощей и фруктов, содержащих антоцианы, большее их количество присутствует в зерне в связанной форме. Участвуя в обмене веществ в нижних отделах желудочно-кишечного тракта, они оказывают благотворное влияние на поддержание здоровья. Для анализа общего содержания и определения состава антоцианов в зернах 21 образца кукурузы из коллекции Национального генного банка Азербайджана, с целью выявления перспективных образцов в селекции на повышение содержания антоцианов был использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенной фазой (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием. В зернах исследуемых образцов идентифицировали в основном цианидин-3-глюкозид и пеларгонидин-3-глюкозид, а также изомерные продукты их моно- и диацилирования с малоновой кислотой. Производные пеларгонидин-3-глюкозида преобладали в экстрактах зерен некоторых исследованных образцов. Были выбраны образцы кукурузы в качестве исходного материала для дальнейшей селекционной работы по созданию местных форм кукурузы с улучшенными питательными и терапевтическими свойствами.

Ключевые слова: кукуруза, антоцианы, цианидин-3-глюкозид, пеларгонидин-3-глюкозид, ВЭЖХ, спектрофотометрия.

Введение

Кукуруза (*Zea mays L.*) – важнейшее злаковое растение, широко возделываемое во всем мире, обладающее высокой питательной ценностью и промышленным значением. Также кукуруза важна биосинтезом многих микронутриентов и биологически активных веществ. Так, сорта кукурузы с желтой окраской семян уникальны тем, что содержат два ксантофилла – лютеин и зеаксантин [1] в нужном для зрительного аппарата соотношении и представляют особый интерес в плане профилактики возрастной макулярной дистрофии. Ряд других сортов кукурузы имеет темно-пурпурную окраску семян благодаря биосинтезу антоцианов. Такие

Валиева Лейла Садраддин кызы – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник отдела биотехнологии, e-mail: l.valiyeva@yandex.ru

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

Олейниц Елена Юрьевна – аспирант, e-mail: 812887@bsu.edu.ru

Рагимова Гюльшан Каграман кызы – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела биотехнологии, e-mail: rahimovagulshan58@gmail.com

Набиева Натига Аскер кызы – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела биотехнологии, e-mail: gen_eht@yahoo.com

зерна использовались со времен империи инков для приготовления уникального напитка «Chicha morada» [2], пурпурная окраска которого и мощнейшие антиоксидантные свойства обусловлены накоплением именно антоцианов. Антоцианы – это водорастворимые пигменты из класса флавоноидов, которые синтезируются в сложных метаболических путях и, накапливаясь в вакуолях клеток, придают частям растения широкую гамму цветов от розового до фиолетового. Возникнув

* Автор, с которым следует вести переписку.

эволюционно при адаптации растений к наземному образу жизни, их основная функция заключается в привлечении животных как опылителей и распространителей семян [3]. Их фотопротекторное действие проявляется в защите фотосинтетического аппарата от окислительного повреждения путем абсорбции избыточной солнечной радиации [4]. Антоцианы в качестве природных красителей активно внедряются в пищевую и косметическую промышленность, заменяя нежелательные или запрещенные в пищевых продуктах синтетические красители, для которых была обнаружена их связь с дегенеративными заболеваниями людей [5–7]. Эти пигменты являются также потенциальными фармацевтическими ингредиентами, обеспечивающими различные преимущества для здоровья. Многочисленными эпидемиологическими исследованиями было показано, что в составе пищи они проявляют антиоксидантные, антимикробные, антиканцерогенные, противовоспалительные и иные полезные для здоровья свойства [8–13].

Суммарное содержание антоцианов и их антиоксидантная активность установлена для многих фруктов и овощей. Но, по сравнению с эквивалентным количеством мягких фруктов или широко употребляемых в пищу овощей, в зерне злаков большее количество этих веществ находится в связанном виде. Этим обуславливается их всасывание и включение в обмен веществ в толстом кишечнике, где проявляется их положительное действие [14, 15]. Таким образом, приобретает актуальность задача увеличения антоцианов в составе ежедневного рациона, в том числе и за счет употребления семян злаковых растений.

Почти все части растения кукурузы накапливают антоцианы. Сочетание питательной ценности и полезных свойств богатых антоцианами кукурузных зерен является основой для использования их в качестве функционального продукта или одного из компонентов последнего. Высоким содержанием антоцианов характеризуются в основном мексиканские и американские сорта кукурузы с пигментированным зерном. Они традиционно выращиваются в Мексике, Гватемале, Боливии, в южноамериканских штатах Колорадо, Аризоне, Нью-Мексико и Техасе – регионах центра происхождения кукурузы [11, 16, 17]. Во время распространения по Европе такие формы кукурузы оказались неспособными произрастать в условиях продолжительного фотопериода и более холодного европейского климата. Кроме этого, препятствие их распространению оказал и культурный фактор в виде предпочтения желто- и белозерных форм кукурузы для производства муки [11]. Исходя из этого, использование генетического потенциала местных пигментированных форм кукурузы, отбор перспективных генотипов в отношении состава и содержания полезных антоцианов является основой для селекции на улучшение и повышение профилактических и питательных свойств зерна.

В генетической коллекции кукурузы Национального Генбанка Азербайджана представлены семена образцов с антоциановой окраской зерна, включающие сорта, инбредные линии, гибриды и селекционный материал, для которых был выявлен высокий уровень генетического полиморфизма [18]. Местные формы представляют собой адаптированный к условиям среды потенциальный источник генетической изменчивости. Целью настоящего исследования было изучение антоцианового комплекса в зернах этих образцов кукурузы для выявления перспективных форм в качестве исходного материала для дальнейшей селекции на повышение содержания антоцианов в зерне.

Экспериментальная часть

Материалом исследования служила выборка из 21 образца кукурузы, включающая инбредные линии, простые и сложные гибриды, полученные нами в результате 5 последовательных лет инбридинга, гибридизации и отбора форм с наиболее гомогенно и интенсивно окрашенным зерном. Окраска зерна исследуемых форм в настоящей работе при визуальной оценке была определена как красного (к) и синего (с) цветов (аналогичные по цвету зерна формы кукурузы другими авторами названы пурпурными и голубыми, соответственно). Указанные полевые работы проводили на опытном поле Института генетических ресурсов Национальной Академии наук Азербайджана в период 2014–2019 гг. Количественное определение общего содержания антоцианов и анализ состава антоцианового комплекса в зернах исследуемых образцов кукурузы проводили в 2019 г. методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием в Институте инженерных технологий и естественных наук Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Экстракцию антоцианов зерна проводили настаиванием измельченного растительного материала в 0.1 М растворе HCl при комнатной температуре и периодическом перемешивании, оставляя смесь на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр и использовали для спектрофотометрического определения общего содержания антоцианов. Для проведения ВЭЖХ экстракты очищали методом твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК C18 (БиоХимМакСТ, Москва) [19].

Спектрофотометрическое определение проводили следующим образом: аликвотную порцию экстракта (V_a) разбавляли, доводя pH до 1 (1 М HCl в воде), в колбе объемом V_k и записывали спектр относительно этанола. Другую порцию раствора такого же объема доводили 1 М водным раствором NaOH до pH 4.5, разбавляли ацетатным буфером pH 4.5, и записывали новый спектр. По полученным значениям оптической плотности при длине волны с максимумом абсорбции при pH 1 рассчитывали:

а) оптическую плотность – по уравнению

$$A = [A_{\lambda_{\max}}(\text{pH } 1) - A_{700\text{nm}}(\text{pH } 1)] - [A_{\lambda_{\max}}(\text{pH } 4.5) - A_{700\text{nm}}(\text{pH } 4.5)];$$

б) содержание антоцианов в исходном растворе – по формуле

$$\alpha = (A/26900) \cdot (V_k/V_a) \cdot V_s \cdot 484.8 \cdot 100/m,$$

где 26900 – молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см); V_s – первоначальный объем экстракта, л; m – масса навески растительного материала, г; 484.8 – молярная масса цианидин-3-глюкозида хлорида, г/моль; 100 – коэффициент для пересчета на 100 г сырья.

Для определения состава антоцианов использовали хроматографическую систему Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным и масс-спектрометрическим (Agilent 6130 Quadrupole LS/MS) детекторами. Масс-спектры записывали в режиме ESI (ионизация распылением в электрическом поле) с режимом сканирования положительно заряженных ионов, напряжение на фрагментаторе: 150 В – использовали для записи исходных флавилиевых ионов, и 250 В – для определения агликонов при фрагментации исходных ионов. Разделение проводили на колонке 150×2.1 мм Kromasil-100 5C18 (температура термостата колонки – 40 °С) с подвижной фазой: 10 об.% CH_3CN , 10 об.% HCOOH , 80 об.% воды (0.150 мл/мин); хроматограмму записывали при 515 нм, обрабатывали и хранили, используя программу ChemStation 32 [20].

Обсуждение результатов

Накапливаясь в перикарпе и алейроновом слое зерна кукурузы, антоцианы придают ему темную окраску. В зависимости от содержания их различных типов, а также от локализации пигмента цветовой оттенок зерна варьирует. Хроматографический профиль антоцианов в зернах всех изученных образцов был схожим, при этом с различными их соотношениями. Были идентифицированы цианидин-3-глюкозид – C3G и пеларгонидин-3-глюкозид – Pg3G, а также их моно- и диацелированные производные (табл. 1, 2). Из производных этих антоцианов были определены изомерные цианидин-3-малонилглюкозид с неизвестным (отмечен знаком ?) и с известным положением ацилирования: цианидин-3-(?-малонилглюкозид) – C3?MG, цианидин-3-(3"-малонилглюкозид) – C3(3"MG), цианидин-3-(6"-малонилглюкозид) – C3(6"MG), цианидин-3-(?,6"-дималонилглюкозид) – C3(?,6"diMG), цианидин-3-(3",6"-дималонилглюкозид) – C3(3",6"diMG) (табл. 1), пеларгонидин-3-(3"-малонилглюкозид) – Pg3(3"MG), пеларгонидин-3-(6"-малонилглюкозид) – Pg3(6"MG), пеларгонидин-3-(?,6"дималонилглюкозид) – Pg3(?,6"diMG), пеларгонидин-3-(3",6"-дималонилглюкозид) – Pg3(3",6"diMG) (табл. 2). Для ацилированных производных антоцианов была показана большая растворимость и устойчивость к изменениям pH среды по сравнению с их глюкозидами, что является важной предпосылкой для защиты глюкозидов от ферментативного расщепления и для стабилизации структуры антоцианов при их транспортировке в вакуоль [21, 22].

У большинства изученных форм кукурузы в экстрактах зерен содержание цианидин-3-глюкозида и его производных превышало содержание пеларгонидин-3-глюкозида и его производных, которые были обнаружены в качестве минорных компонентов смеси. Полученные результаты о составе антоцианов в зернах кукурузы, в целом, согласуются с данными из источников литературы, в которых основным компонентом суммы антоцианов является цианидин-3-глюкозид и его производные [6, 7]. Учитывая, что, являясь ветвью сложного фенилпропаноидного пути метаболизма растительной клетки, биосинтез цианидин-3-глюкозида протекает при обязательном участии фермента флаванон-3'-гидроксилазы (F3'H) [11], можно говорить о высокой активности этого фермента в зернах изучаемых форм кукурузы.

В наших исследованиях только в 4 случаях были получены не соответствующие указанному выше соотношению результаты (рис. 1): в зернах инбредной линии UgSh70 и сложного гибрида UgSh176×KF94к содержание Pg3G составило ¼ часть антоцианов, у другого сложного гибрида KF94к×EHM269 соотношение C3G : Pg3G приближалось к 1 : 1. В зернах же межсортового гибрида KF94к (рис. 2а) было обнаружено многократное превышение Pg3G над содержанием C3G.

Таблица 1. Содержание цианидин-3-глюкозида и его ацилированных производных в зернах кукурузы, мол. %

| Образцы кукурузы | C3G | C3?MG | C3?MG | C3(3''MG) | C3(6''MG) | C3(?6''diMG) | C3(3''6''diMG) |
|------------------|------|-------|-------|-----------|-----------|--------------|----------------|
| UgSh70(c) | 11.6 | 3.4 | 2.6 | 7.4 | 25.1 | 6.4 | 21.7 |
| UgSh145 | 12.3 | 3.2 | 2.1 | 8.3 | 32 | 16.5 | 23.3 |
| EHM221 | 12.5 | 2.5 | 2.1 | 8.4 | 35.7 | 11.4 | 25.3 |
| EHM250 | 9.7 | 3.2 | 2.3 | 7.9 | 30.7 | 14 | 29 |
| CSp-100(c) | 15.1 | 3.3 | 2.2 | 7.7 | 35 | 15.1 | 20.3 |
| CSp-100(к) | 11.6 | 2.4 | 1.9 | 8.9 | 31.2 | 13.2 | 27.1 |
| KF104 | 11.1 | 3.4 | 2.3 | 5.8 | 37.7 | 16.2 | 9.5 |
| KF94(c) | 15.8 | 4.7 | 2.5 | 7.2 | 34.8 | 11.4 | 16.6 |
| KF94(к) | 2.5 | 0 | 0 | 0 | 5.2 | 0 | 3.1 |
| Culfa(c) | 16.6 | 3.4 | 2 | 7.6 | 32.9 | 14 | 18.7 |
| KF60(c) | 11.2 | 1.8 | 2.1 | 7.9 | 27 | 12.1 | 31.3 |
| KF5 | 11.9 | 1.8 | 1.8 | 10.4 | 25.7 | 9 | 31.7 |
| KF88 | 12.9 | 3 | 2 | 7.6 | 31.4 | 14.6 | 22.2 |
| EHM247 | 13.9 | 2.6 | 2.6 | 7.2 | 39 | 7.9 | 16.2 |
| EHM250×Culfa | 20 | 2.8 | 2 | 6.3 | 32.7 | 11.3 | 13.9 |
| KF94к×EHM269 | 12.4 | 3.3 | 4.1 | 2.5 | 7.1 | 11.6 | 18 |
| EHM269×KF94(c) | 14 | 3.9 | 2.8 | 7.4 | 33.1 | 11.2 | 16.7 |
| EHM250×KF60(c) | 17.9 | 2.4 | 2.1 | 7.5 | 34.9 | 13.8 | 19.1 |
| UgSh176×KF94(к) | 11.2 | 1.9 | 1 | 7.6 | 24.7 | 5.4 | 22 |
| EHM269×KF104 | 16.2 | 2.6 | 2 | 6.5 | 35.8 | 11.6 | 18.4 |
| EHM250×KF94(к) | 12 | 1.8 | 1.8 | 10.3 | 24.2 | 9.8 | 31.4 |

Примечание. ? – неизвестная локализация малонильного радикала в глюкозидном заместителе.

Таблица 2. Содержание пеларгонидин-3-глюкозида и его ацилированных производных в зернах кукурузы, мол. %

| Образцы кукурузы | Pg3G | Pg3(3''MG) | Pg3(6''MG) | Pg3(?6''diMG) | Pg3(3''6''diMG) |
|------------------|------|------------|------------|---------------|-----------------|
| UgSh70 | 3.7 | 2.7 | 6.3 | 0 | 4 |
| UgSh145 | 0.6 | 0 | 0 | 0 | 1.6 |
| EHM221 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 1.6 |
| EHM250 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| CSp-100c | 0.7 | 0 | 0 | 0 | 0.7 |
| CSp-100к | 0.8 | 0 | 0 | 0 | 2.5 |
| KF104 | 1.3 | 0 | 0 | 0.9 | 0.6 |
| KF94c | 3.3 | 0 | 0 | 9.3 | 3.8 |
| KF94к | 7.9 | 8.8 | 32.7 | 8.3 | 19 |
| Culfa | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| KF60c | 0.8 | 0 | 0 | 0 | 3.3 |
| KF5 | 0.9 | 0 | 0 | 0 | 2.5 |
| KF88 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 1.4 |
| EHM247 | 4 | 0 | 9.4 | 0 | 3.8 |
| EHM250×Culfa | 1.7 | 2.8 | 4.7 | 0 | 1.8 |
| KF94к×EHM269 | 4.1 | 2.5 | 17.3 | 0 | 7.9 |
| EHM269×KF94c | 3.9 | 0 | 0 | 11.6 | 7 |
| EHM250×KF60c | 0.7 | 0 | 0 | 0 | 1.6 |
| UgSh176×KF94к | 5 | 2 | 10.2 | 0 | 5.9 |
| EHM269×KF104 | 0.9 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| EHM250×KF94к | 0.9 | 0 | 0 | 0 | 1.7 |

Примечание. ? – неизвестная локализация малонильного радикала в глюкозидном заместителе.

Эти данные позволяют предполагать в клетках указанных форм высокую активность дигидрофлавонолредуктазы (DFR) и/или низкую активность F3'H – ключевых ферментов, направляющих метаболизм по пути биосинтеза пеларгонидина [11]. Наличие среди изученных нами образцов подобных «отклонений» дополняет генетическую изменчивость изучаемой выборки.

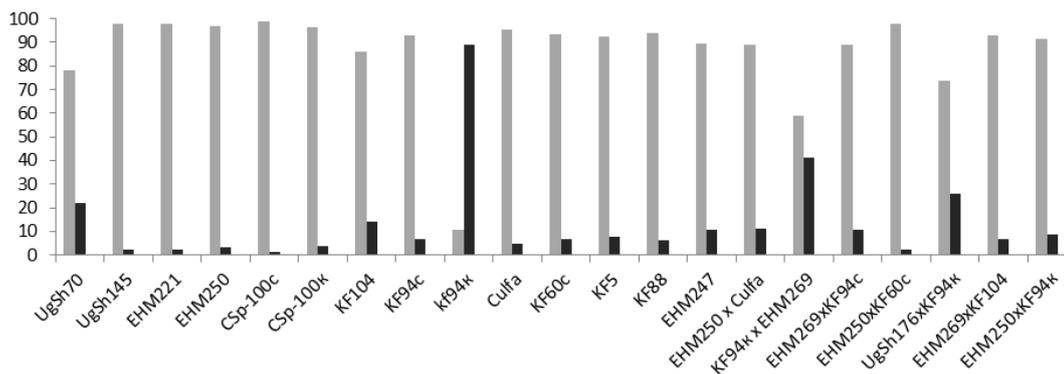


Рис. 1. Относительное содержание антоцианов в экстрактах зерен кукурузы (на вертикальной оси диаграммы показано относительное содержание антоцианов; серые столбики – производные цианидина, черные столбики – производные пеларгонидина)

У всех образцов, за исключением CSp-100c, Culfa и гибрида EHM269×KF104, содержание ацилированных производных антоцианов превосходило содержание их глюкозидов. В экстрактах зерен отмеченных образцов соотношение Pg3G и его производных было равным. Содержание моноацилированных производных антоцианов в зернах всех изученных форм кукурузы примерно вдвое превосходило содержание диацилированных.

Определение общего накопления антоцианов показало, что содержание антоцианов в зернах изучаемой выборки регистрируется в пределах 0.0073–0.0270 г на 100 г сухого веса. У 8 образцов кукурузы из 21 общее накопление антоцианов в зерне превышало 0.0150 мг на 100 г сухого веса (рис. 3, выделено черным цветом). Наиболее высоким содержанием антоцианов (0.0270 г) выделился сложный гибрид UgSh176×KF94к (рис. 2б), наименьшее их количество (0.0073 г) было обнаружено у другого сложного гибрида – KF94к×EHM269. Примечательно, что одной из родительских форм этих гибридов является межсортовой гибрид KF94к, в экстрактах зерен которого было выявлено «нестандартное» соотношение антоцианов. Принимая во внимание, что пеларгонидин-3-глюкозид более устойчив к распаду в пищеварительных процессах в кишечнике, чем цианидин-3-глюкозид [23], можно предполагать высокую практическую ценность указанного гибрида кукурузы. Генетические особенности биосинтеза антоцианов в зернах этой формы являются темой отдельного исследования.

Следует также отметить невысокий уровень накопления антоцианов в исследованных нами образцах по сравнению с данными, полученными для мексиканских сортов пурпурной и голубой кукурузы, несущих доминантные аллели регуляторных генов, активирующих структурные гены антоцианов [7, 11]. Кроме этого, различия в экологических и агрономических условиях выращивания растений, физико-химических свойствах зерна и способах экстракции антоцианов также влияют на полученные результаты [7, 14].



a

б

Рис. 2. Зерна: *a*) межсортового гибрида кукурузы KF94к; *б*) сложного гибрида кукурузы UgSh176×KF94к.

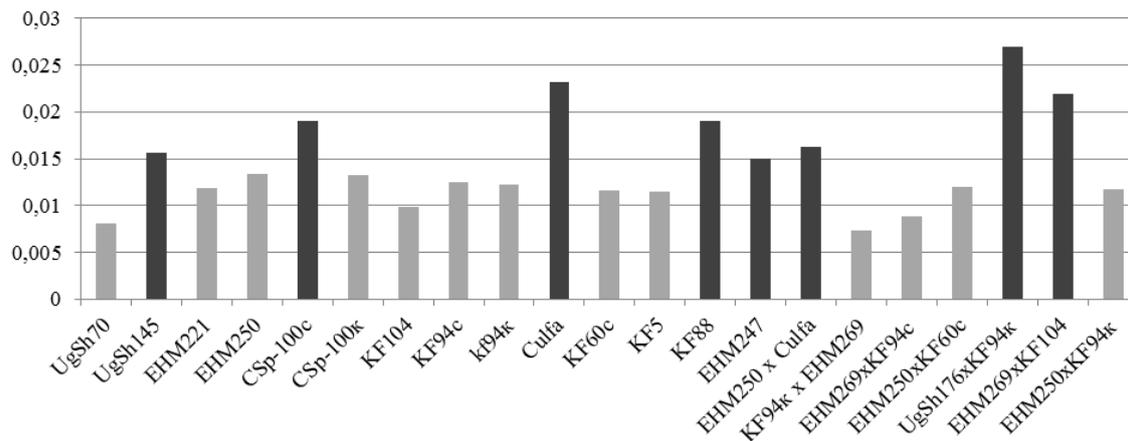


Рис. 3. Общий уровень накопления антоцианов в зернах исследованных форм кукурузы (на вертикальной оси диаграммы показано общее содержание антоцианов в г/100 г сухого веса)

Выводы

В результате исследования антоцианового комплекса в экстрактах зерен 21 образца кукурузы с темноокрашенным зерном из коллекции Национального Генбанка Азербайджана были идентифицированы в основном цианидин-3-глюкозид и пеларгонидин-3-глюкозид, а также их моно- и диацилированные малоновой кислотой производные. Содержание цианидин-3-глюкозида и его производных доминировало у большинства образцов кукурузы. В то же время были выявлены образцы, в экстрактах зерен которых содержание производных пеларгонидин-3-глюкозида было равно или превалировало над производными цианидин-3-глюкозида. Отобранные в результате настоящего исследования образцы – инбредные линии – UgSh145, EHM247, а также гибридные формы – KF94к, CSp-100с, Culfa, KF88, EHM250×Culfa, UgSh176×KF94к и EHM269×KF104 – представляют собой исходный материал для дальнейшей селекционной работы по созданию местных форм кукурузы с улучшенными питательными и лечебно-профилактическими свойствами.

Список литературы

1. Abdel-AalEl.-S.M., Akhtar H., Zaheer K., Ali R. Dietary Sources of Lutein and Zeaxanthin Carotenoids and Their Role in Eye Health // *Nutrients*. 2013. Vol. 5(4). Pp. 1169–1185. DOI: 10.3390/nu5041169.
2. Acuña E.D., Delgado-Cotrino L., Rumiche F.A., Tay L.Y. Effect of the Purple Corn Beverage “Chicha Morada” in Composite Resin during Dental Bleaching // *Scientifica*. 2016. Vol. 2016. Article 2970548. DOI: 10.1155/2016/2970548.
3. Войлоков А.В., Лыхолой А.Н., Смирнов В.Г. Генетический контроль антоциановой окраски у ржи // *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2014. Т. 18. №4/1. С. 776–783.
4. Соловченко А.Е., Чивкунова О.Б. Физиологическая роль накопления антоцианов в ювенильных листьях легины // *Физиология растений*. 2011. Т. 58. №4. С. 582–589.
5. Kong J.M., Chia L.S., Goh N.K., Chia T.F., Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanin // *Phytochemistry*. 2003. Vol. 64. Pp. 923–933. DOI: 10.1016/s0031-9422(03)00438-2.
6. Третьяков М.Ю., Хорошилов С.А., Сидоров А.Н., Чулков А.Н., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Кукуруза как источник антоцианов // *Достижения науки и техники АПК*. 2012. №9. С. 30–32.
7. Salinas-Moreno Y., Salas-Sánchez G., Rubio-Hernández D., Ramos-Lobato N. Characterization of Anthocyanin Extracts from Maize Kernels // *J. Chrom. Sci.* 2005. Vol. 43. Pp. 483–487. DOI: 10.1093/chromsci/43.9.483-487.
8. Gould K., Davies K., Winefield C. *Anthocyanins, Biosynthesis, Functions, and Applications*. Springer Science & Business Media, LLC, 2009. 332p.
9. Tsuda T. Dietary anthocyanin-rich plants: Biochemical basis and recent progress in health benefits studies // *Mol. Nutr. Food. Res.* 2012. N56. Pp. 159–170.
10. Khlestkina E.K. The adaptive role of flavanoids: emphasis on cereals // *Cereal Res. Commun.* 2013. N41. Pp. 185–198. DOI: 10.1556/CRC.2013.0004.
11. Petroni K., Pilu R., Tonelli C. Anthocyanins in corn: a wealth of genes for human health // *Planta*. 2014. Vol. 240. N5. Pp. 901–911. DOI: 10.1007/s00425-014-2131-1.

12. Amini A.M., Muzs K., Spencer Jeremy P.E., Yaqoob P. Pelargonidin-3-O-glucoside and its metabolites have modest anti-inflammatory effects in human whole blood cultures // *Nutr. Res.* 2017. Vol. 46. Pp. 88–95. DOI: 10.1016/j.nutres.2017.09.006.
13. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits // *Food Nutr Res.* 2017. Vol. 61. N1. Article 1361779. DOI: 10.1080/16546628.2017.1361779.
14. Urias-Lugo D.A., Heredia J.B., Serna-Saldivar S.O., Muy-Rangel M.D., Valdez-Torres J.B. Total phenolics, total anthocyanins and antioxidant capacity of native and elite blue maize hybrids (*Zea mays* L.) // *CyTA-Journal of Food.* 2015. Vol. 13. N3. Pp. 336–339.
15. Полонский В.И., Лоскутов И.Г., Сумина А.В. Селекция на содержание антиоксидантов в зерне как перспективное направление для получения продуктов здорового питания // *Вавиловский журнал генетики и селекции.* 2018. Т. 22(3). С. 343–352. DOI: 10.18699/VJ18.370.
16. Salinas-Moreno Y., Garcia-Salinas C., Coutiño Estrada B, Vidal Martínez V.A. Variability in anthocyanin content and types of anthocyanins in blue/purple grains of Mexican corn populations // *Rev. Fitotec. Mex.* 2013. Vol. 36. N3-A. Pp. 285–294.
17. Urias-Peraldi M., Gutiérrez-Urbe J.A., Preciado-Ortiz R.E., Cruz-Morales A.S., Serna-Saldivar S.O., García-Lara S. Nutraceutical profiles of improved blue maize (*Zea mays*) hybrids for subtropical regions // *Field Crops Research.* 2013. Vol. 141. Pp. 69–76. DOI: 10.1016/j.fcr.2012.11.008.
18. Valiyeva L.S., Rahimova G.K., Nabiyeva N.A. Application of ISSR markers for study of genetic polymorphism of dark grain maize varieties // *Proceedings of the Fifth International Scientific Conference PlantGen2019 (June 24-29, Novosibirsk, Russia).* Novosibirsk, 2019. Pp. 39–41. DOI 10.18699/ICG-PlantGen2019-10
19. Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Дейнека Л.А. Определение антоцианов оберток пурпурной кукурузы // *Журнал аналитической химии.* 2016. Т. 71. №11. С. 1203–1208. DOI: 10.7868/S0044450216110049.
20. Deyneka V.I., Sorocopudov V.N., Deyneka L.A., Shaposhnik E.I., Burmenko Y.V., Litvinova L.S. Antioxidants of Belgorod State University Botanical Garden plants: *Ribes aureum* fruits anthocyanins // *Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация.* 2013. Вып. 23. №18(161). С. 225–228.
21. Douglas D.K., Baker D.C., Gakh E., Redus M. Biosynthesis and stability of monoacylated anthocyanins // *Food Tech.* 1997. N15. Pp. 69–71.
22. Nakayama T., Suzuki H., Nishino T. Anthocyanin acyltransferases: specificities, mechanism, phylogenetics, and applications // *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2003. N23. Pp. 117–132.
23. Woodward G.M., Needs P.W., Kay C.D. Anthocyanin-derived phenolic acids form glucuronides following simulated gastrointestinal digestion and microsomal glucuronidation // *Mol. Nutr. Food Res.* 2011. N55. Pp. 378–386.

Поступила в редакцию 4 марта 2020 г.

После переработки 18 марта 2020 г.

Принята к публикации 3 апреля 2020 г.

Для цитирования: Валиева Л.С., Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Рагимова Г.К., Набиева Н.А. Изучение антоцианов зерна образцов темнозерной кукурузы // *Химия растительного сырья.* 2020. №3. С. 73–80. DOI: 10.14258/jcrpm.2020037438.

Valiyeva L.S.^{1*}, Deyneka V.I.², Oleynits Ye.Yu.², Rahimova G.K.¹, Nabieva N.A.¹ THE STUDY OF ANTHOCYANINS OF CORN WITH DARK GRAIN

¹ Institute of Genetic Resources of the Azerbaijan National Academy of Sciences, pr. Azadlyg, 155, Baku, AZ1106 (Azerbaijan), e-mail: l.valiyeva@yandex.ru

² Belgorod State University, ul. Pobedy, 85, Belgorod, 308015 (Russia)

In corn grains, anthocyanins pigments accumulate – belonging to the class of flavanoids, products of the secondary metabolism of plants and which are low molecular weight antioxidants. Numerous epidemiological studies have shown that the use of foods rich in anthocyanins leads to a significant reduction in diabetes, obesity, cardiovascular and oncological diseases. Compared to an equal amount of vegetables and fruits containing anthocyanins, more of them are present in the grain in bound form. Participating in the metabolism in the lower parts of the gastrointestinal tract, they have a beneficial effect on maintaining health. To analyze the total content and determine the composition of anthocyanins in grains of 21 samples of corn from the collection of the National Gene Bank of Azerbaijan, in order to identify promising samples in breeding to increase the content of anthocyanins, we used the method of high-performance liquid chromatography with reverse phase (HPLC) with spectrophotometric and mass spectrometric detection. The grains of the test samples identified mainly cyanidin-3-glucoside and pelargonidin-3-glucoside, as well as the isomeric products of their mono- and diacylation with malonic acid. Pelargonidin-3-glucoside derivatives prevailed in the grain extracts of some of the samples studied. Corn samples were selected as starting material for further breeding work to create local forms of corn with improved nutritional and therapeutic properties.

Keywords: corn, anthocyanins, cyanidin-3-glucoside, pelargonidin-3-glucoside, HPLC, spectrophotometry.

References

1. Abdel-AalEl.-S.M., Akhtar H., Zaheer K., Ali R. *Nutrients*, 2013, vol. 5(4), pp. 1169–1185. DOI: 10.3390/nu5041169.
2. Acuña E.D., Delgado-Cotrino L., Rumeche F.A., Tay L.Y. *Scientifica*, 2016, vol. 2016, article 2970548. DOI: 10.1155/2016/2970548.
3. Voylovkov A.V., Lykholay A.N., Smirnov V.G. *Vavilovskiy zhurnal genetiki i selektsii*, 2014, vol. 18, no. 4/1, pp. 776–783. (in Russ.).
4. Solovchenko A.Ye., Chivkunova O.B. *Fiziologiya rasteniy*, 2011, vol. 58, no. 4, pp. 582–589. (in Russ.).
5. Kong J.M., Chia L.S., Goh N.K., Chia T.F., Brouillard R. *Phytochemistry*, 2003, vol. 64, pp. 923–933. DOI: 10.1016/s0031-9422(03)00438-2.
6. Tretyakov M.Yu., Khoroshilov S.A., Sidorov A.N., Chulkov A.N., Deyneka V.I., Deyneka L.A. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2012, no. 9, pp. 30–32. (in Russ.).
7. Salinas-Moreno Y., Salas-Sánchez G., Rubio-Hernández D., Ramos-Lobato N. *J. Chrom. Sci.*, 2005, vol. 43, pp. 483–487. DOI: 10.1093/chromsci/43.9.483-487.
8. Gould K., Davies K., Winefield C. *Anthocyanins, Biosynthesis, Functions, and Applications*, Springer Science & Business Media, LLC, 2009, 332p.
9. Tsuda T. *Mol. Nutr. Food. Res.*, 2012, no. 56, pp. 159–170.
10. Khlestkina E.K. *Cereal Res. Commun.*, 2013, no. 41, pp. 185–198. DOI: 10.1556/CRC.2013.0004.
11. Petroni K., Pulu R., Tonelli C. *Planta*, 2014, vol. 240, no. 5, pp. 901–911. DOI: 10.1007/s00425-014-2131-1.
12. Amini A.M., Muzs K., Spencer Jeremy P.E., Yaqoob P. *Nutr. Res.*, 2017, vol. 46, pp. 88–95. DOI: 10.1016/j.nutres.2017.09.006.
13. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M. *Food Nutr Res.*, 2017, vol. 61, no. 1, article 1361779, DOI: 10.1080/16546628.2017.1361779.
14. Urias-Lugo D.A., Heredia J.B., Serna-Saldivar S.O., Muy-Rangel M.D., Valdez-Torres J.B. *CyTA-Journal of Food*, 2015, vol. 13, no. 3, pp. 336–339.
15. Polonskiy V.I., Loskutov I.G., Sumina A.V. *Vavilovskiy zhurnal genetiki i selektsii*, 2018, vol. 22(3), pp. 343–352. DOI: 10.18699/VJ18.370. (in Russ.).
16. Salinas-Moreno Y., García-Salinas C., Coutiño Estrada B, Vidal Martínez V.A. *Rev. Fitotec. Mex.*, 2013, vol. 36, no. 3-A, pp. 285–294.
17. Urias-Peraldi M., Gutiérrez-Urbe J.A., Preciado-Ortiz R.E., Cruz-Morales A.S., Serna-Saldivar S.O., García-Lara S. *Field Crops Research*, 2013, vol. 141, pp. 69–76. DOI: 10.1016/j.fcr.2012.11.008.
18. Valiyeva L.S., Rahimova G.K., Nabiyeva N.A. *Proceedings of the Fifth International Scientific Conference PlantGen2019 (June 24-29, Novosibirsk, Russia)*, Novosibirsk, 2019, pp. 39–41. DOI 10.18699/ICG-PlantGen2019-10
19. Deyneka V.I., Sidorov A.N., Deyneka L.A. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2016, vol. 71, no. 11, pp. 1203–1208. DOI: 10.7868/S0044450216110049. (in Russ.).
20. Deyneka V.I., Sorocopudov V.N., Deyneka L.A., Shaposhnik E.I., Burmenko Y.V., Litvinova L.S. *Nauchnyye vedomosti BelGU. Seriya Meditsina. Farmatsiya*, 2013, vol. 23, no. 18(161), pp. 225–228.
21. Douglas D.K., Baker D.C., Gakh E., Redus M. *Food Tech.*, 1997, no. 15, pp. 69–71.
22. Nakayama T., Suzuki H., Nishino T. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2003, no. 23, pp. 117–132.
23. Woodward G.M., Needs P.W., Kay C.D. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2011, no. 55, pp. 378–386.

Received March 4, 2020

Revised March 18, 2020

Accepted April 3, 2020

For citing: Valiyeva L.S., Deyneka V.I., Oleynits Ye.Yu., Rahimova G.K., Nabieva N.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 73–80. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2020037438.

* Corresponding author.