

БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛОДОВ ВИДОВ РОДА *OPUNTIA* (TOURNEF.) MILL. В СВЯЗИ С ОЦЕНКОЙ ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

И.В. ВОЛОШИНА;

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

А.К. ПОЛОНСКАЯ, кандидат биологических наук

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр

Одним из путей расширения ассортимента пищевой продукции является изучение биологической и пищевой ценности наиболее ценных видов интродуцированных растений. В коллекции растений Никитского ботанического сада (НБС-ННЦ) широко представлены кактусы, в том числе виды рода *Opuntia* (Tournef.) Mill. [14]. Род *Opuntia* (Tournef.) Mill. насчитывает свыше 250 видов, это многолетние растения с мясистыми, сочными стеблями. Плоды кактусов, представляющие собой ягоду, растут по краям сочленений стеблей в количестве до 18 на одном стебле. Размеры, окраска, сочность, вкус плодов зависят от принадлежности к виду [5]. Учёными НБС-ННЦ интродуцировано около 30 видов *Opuntia*, некоторые культивируют в открытом грунте: *O. pseudo-tuna* Salm-Dyck, *O. camanchica* Engelm. var. *rubra* Spath, *O. microdasys* Pfeiff. var. *rufida* K. Sch., *O. engelmanni* Salm-Dyck, *O. vulgaris* Mill., *O. linguiformis* Griff., *O. humifusa* Rafin., а другие выращивают в теплице: *O. ficus-indica* (L.) Mill., *O. macrorhiza* Engelm., *O. tomentosa* Salm-Dyck [14]. Некоторые виды *Opuntia* в небольшом количестве встречаются на Южном берегу Крыма (ЮБК) в одичалом виде [6].

В литературе имеется ограниченное число научных публикаций относительно биохимических особенностей плодов *Opuntia*; наиболее полным на сегодняшний день является обзор Хэгнауэра [13]. Высокое содержание летучих соединений у плодов *O. ficus-indica* позволило рекомендовать их в качестве ароматизаторов различных напитков [12]. Всего в плодах *O. ficus-indica* идентифицированы 16 летучих соединений, 80% из которых приходится на (E)-2-гексен-1-ол, однако 97% аромата плодов обеспечивается присутствием в них (E,Z)-2,6-нонадиен-1-ола и метилового эфира 2-метилбутановой кислоты, присутствующих в незначительных концентрациях [11]. Доминирующими фенолокислотами в плодах *O. ficus-indica* являются феруловая, кофейная и ванилиновая кислоты [16]. Идентифицированы также флавоноиды, аскорбиновая кислота, каротиноиды, при этом существует мнение, что плоды кактуса – богатый источник натуральных антиоксидантов для пищи [18].

Высушенная растительная ткань плодов имеет в среднем влажность 5,6%; при содержании белка 7,3%; кальция 9,86% и калия 1,55% [17].

Плоды *O. ficus-indica* и *O. stricta* были исследованы на состав жирных кислот, определены физико-химические показатели масла из семян растений, при этом существенной разницы в исследуемых параметрах между видами не обнаружено. Основными жирными кислотами масла семян растений *Opuntia* являются пальмитиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, при этом доля линолевой кислоты достигает 70%, всего содержание ненасыщенных жирных кислот достигает 88,5 % [15].

Целью настоящей работы является изучение закономерностей накопления биологически активных веществ (БАВ) в плодах различных видов *Opuntia* (Tournef.) Mill. в процессе их формирования.

Материалы и методы

Объектами настоящего исследования служили плоды *Opuntia* из коллекции НБС-ННЦ, собранные в период с середины июня до конца декабря в 2003-2005 гг. Химический состав определяли по общепринятым методам биохимического исследования растений [8]. Содержание сухих веществ определяли гравиметрически, пектиновые вещества – колориметрическим методом по Кривенцову [7], количество моно- и дисахаридов - по

методу Бертрана, содержание аскорбиновой кислоты - йодометрически [10]. Свободные органические кислоты определяли титрованием 0,1 н. NaOH с пересчетом на лимонную кислоту. Содержание минеральных веществ определяли при помощи атомно-адсорбционной спектроскопии. Йодное число, как показатель ненасыщенности жирных кислот, а также другие физико-химические показатели жирного масла (кислотное число, число омыления, эфирное число) определяли общепринятыми в биохимии методами.

Компонентный состав органических кислот определяли методом ВЭЖХ. Подготовку проб для анализа проводили с использованием твердофазной экстракции на патронах «Waters C 18» и «Диапак TA». Последующую ВЭЖХ осуществляли с использованием микроколоночного жидкостного хроматографа «Милихром-4» с детектированием в коротковолновой области поглощения УФ-лучей (210 нм); количественную оценку содержания органических кислот в пробе проводили, определяя процент от суммы кислот по площадям пиков, идентифицировали кислоты в сопоставлении со стандартными образцами [9].

Компонентный состав летучих веществ изучали методом газо-жидкостной хроматографии на примере трех видов *Opuntia*: *O. ficus-indica*, *O. pseudo-tuna*, *O. linguiformis*. Подготавливали пробы, используя гидродистилляцию, с последующей экстракцией летучих соединений смесью пентана и диэтилового эфира (1:1). Последующий анализ осуществляли на хроматографе Agilent Technology 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973N. Условия анализа: хроматографическая колонка кварцевая капиллярная HP-5MS; температура испарителя – 250°C; газ-носитель – гелий; скорость газа-носителя 1 см³/мин; ввод пробы с делением потока 1/20; температура термостата 50°C с программированием 3°/мин до 220°C; температура детектора и испарителя 250°C. Компоненты эфирных масел идентифицировали по результатам сопоставления полученных масс-спектров химических веществ, входящих в исследуемые смеси, с данными библиотеки масс-спектров NIST02.

Фракцию липидов из воздушно-сухих измельченных семян *Opuntia* извлекали путем экстрагирования петролейным эфиром в аппарате Сокслета при температуре кипения 45-50°C [10]. Состав жирных кислот определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии этиловых эфиров этих кислот, полученных после гидролиза масла и последующей этерификации. Подготовку образцов, в частности, превращение триглицеридов жирных кислот в этиловые эфиры проводили по модифицированной методике [1]. Капиллярную хроматографию эфиров проводили на хроматографе, снабженном пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой 30 м с внутренним диаметром 0,33 мм (неподвижная фаза - FFAP; газ-носитель - водород, расход 3 см³/мин; программирование температуры: начальная температура колонки 180°C, скорость нагрева 4°/мин; конечная температура колонки 220°C; расход воздуха в детекторе 250 см³/мин, расход водорода 32 см³/мин, температура детектора 250°C, температура испарителя 250°C.

Расчеты концентраций выполняли методом внутренней нормализации, принимая поправочные коэффициенты для всех компонентов смеси за единицу [2] с помощью системы автоматизации анализов САА-006.

Результаты и обсуждение

Изучаемые виды *Opuntia* по срокам формирования плодов можно разделить на три группы: с коротким периодом (90-110 суток), средним – (110-130 суток) и длительным – (180-190 суток) (табл.1).

Таблица 1

Дифференциация видов рода *Opuntia* по длительности созревания плодов

Наименование видов рода <i>Opuntia</i> по группам		
I группа – короткий период формирования плодов с созреванием (сентябрь - октябрь)	II группа – средний период формирования плодов с созреванием (октябрь - ноябрь)	III группа – длинный период формирования плодов с созреванием (декабрь – январь)
<i>O. pseudo-tuna</i> <i>O. engelmannii</i> <i>O. camanchica</i> <i>O. humifusa</i>	<i>O. linguiformis</i> <i>O. macrorhiza</i> <i>O. ficus-indica</i> <i>O. microdasys</i>	<i>O. tomentosa</i> <i>O. vulgaris</i>

На рис. 1 представлены средние многолетние данные о накоплении в плодах 3 видов *Opuntia* моно- и дисахаридов. Можно видеть, что основной прирост этой группы углеводов происходит в фазе созревания плодов, при этом общее содержание моно- и дисахаридов достигает максимума в зависимости от вида *Opuntia* 6,99-15,48 г/100 г сырого вещества, при этом наибольший показатель характерен для *O. ficus-indica*.

Известно, что в процессе созревания плодов многих растений в конце вегетации происходит их размягчение. Это явление связывают с частичным гидролизом протопектина тканей клеточных стенок плодов и соответствующим накоплением водорастворимого пектина. Подобная закономерность прослеживается при анализе накопления пектиновых веществ и при созревании плодов различных видов рода *Opuntia* (рис. 2).

На рисунке 3 представлены данные, характеризующие закономерности динамики суммы органических кислот в плодах *Opuntia* в период их созревания. Можно видеть, что если в плодах *O. pseudo-tuna*, имеющих относительно короткий период вегетации, имеет место прирост суммы кислот вплоть до начала созревания, то для плодов растений со средним и длительным периодом такая тенденция не прослеживается, и уровень органических кислот на всем протяжении наблюдений относительно стабилен. Определенную ясность в таком поведении органических кислот вносят данные ВЭЖХ по количественному составу кислот зрелых плодов, полученные для трех видов *Opuntia* на стадии зрелых плодов (рис. 4, 5).

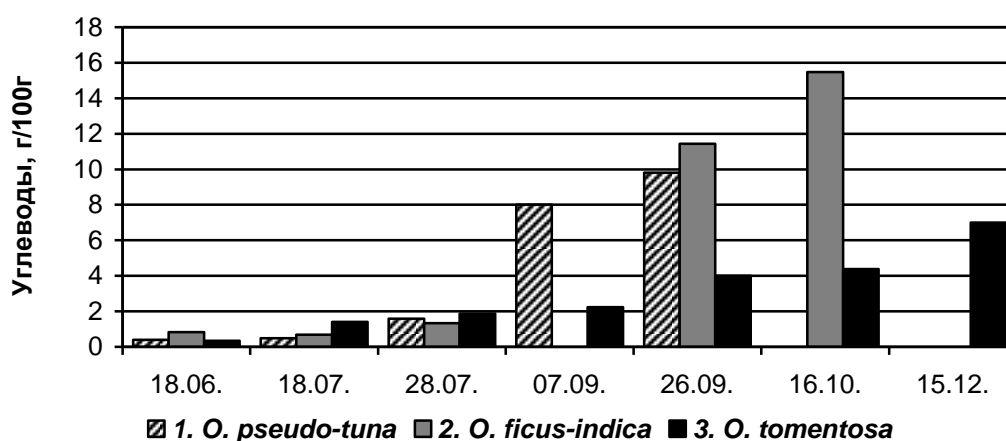


Рис. 1. Динамика накопления моно- и дисахаридов в плодах трех видов рода *Opuntia* (Tournef.) Mill. различных сроков созревания (среднее значение за 3 года)

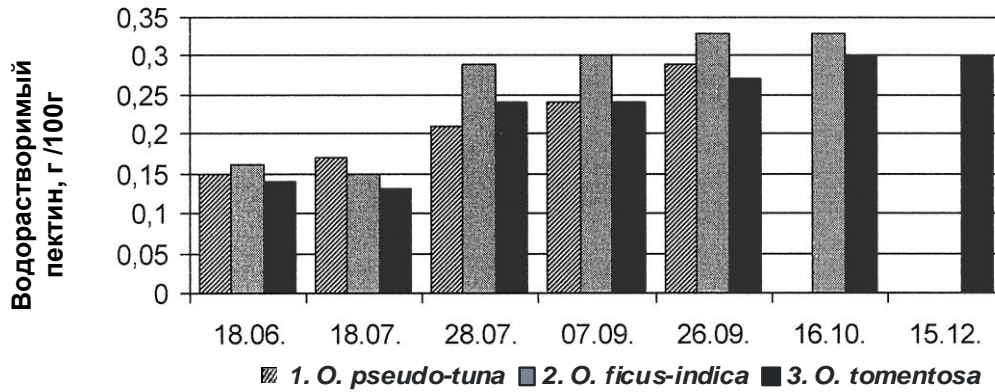


Рис. 2. Динамика накопления водорастворимого пектина в плодах трёх видов рода *Opuntia* (Tournef.) Mill. различных сроков созревания (среднее значение за 3 года)

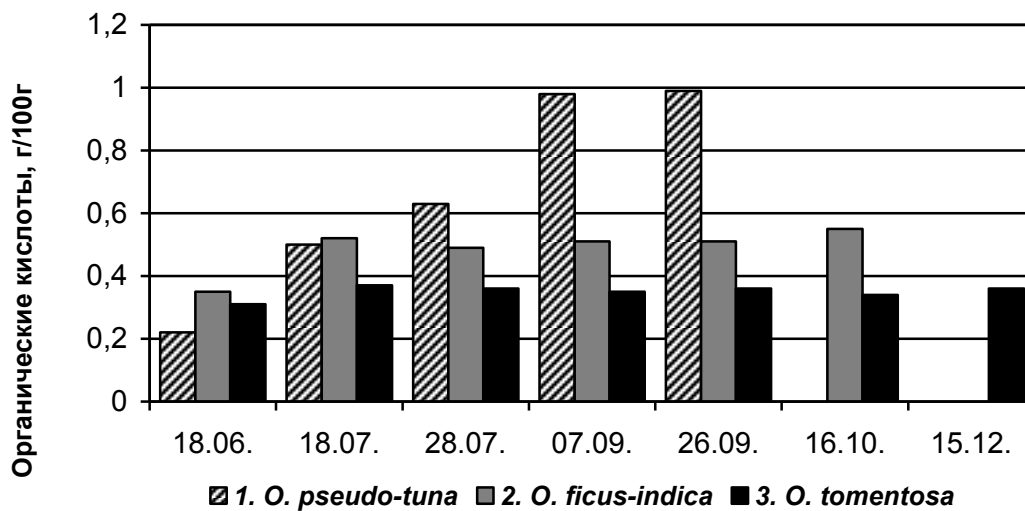
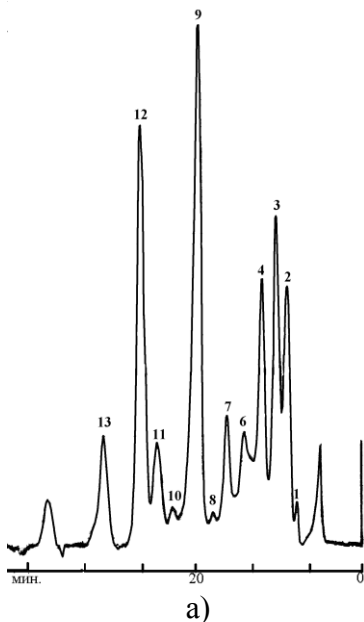


Рис. 3. Динамика накопления суммы органических кислот в плодах трех видов рода *Opuntia* (Tournef.) Mill. различных сроков созревания (среднее значение за 3 года)



Доминантными в плодах *O. ficus-indica*, характеризующихся средним периодом созревания, являются винная, яблочная, лимонная и фумаровая кислоты, при этом только уровень первой и последней превышает аналогичный в плодах двух других видов. Плоды *O. vulgaris* имеют максимум щавелевой и лимонной кислот, *O. tomentosa* – фумаровой [3]. Учитывая ключевую роль большинства из названных кислот в биоэнергетических процессах, в частности в цикле Кребса, можно констатировать определенную видовую особенность протекания этих процессов на фоне различной продолжительности созревания плодов с наложением соответствующих погодных условий.

В перечень изучаемых БАВ плодов различных видов рода *Opuntia* нами включена аскорбиновая кислота.

В период роста и формирования семян в тканях плодов наблюдается невысокое содержание аскорбиновой кислоты

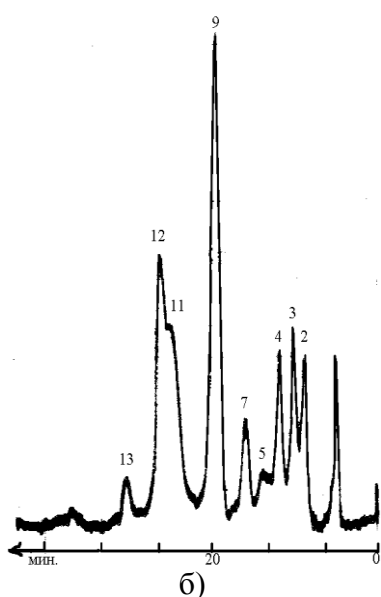


Рис. 4. Хроматограммы органических кислот различных частей *Opuntia ficus-indica*: а) мякоть плодов; б) кожа плодов

(рис. 6). Ко времени полного созревания плодов содержание аскорбиновой кислоты увеличивается с 8,51 до 78,69 мг /100 г, при максимуме данного показателя у *O. ficus-indica*.

На рисунке 7 представлены данные по общему содержанию фенольных веществ в зрелых плодах *Opuntia*. Можно видеть, что в плодах содержатся значительные количества фенольных соединений (до 500 мг / 100 г сырой массы), их уровень не имеет четко выраженной видовой специфики и во многом обусловлен конкретными погодными условиями года.

Приятный аромат плодов *Opuntia* определяется летучими веществами (эфирными маслами), максимум которых приходится на стадию созревания.

Хроматографический анализ (рис. 8) свидетельствует о наличии в летучей фракции плодов *Opuntia* 18 соединений, при этом прослеживается определённая видовая специфичность.

Прежде всего она видна в количественном наборе летучих соединений (9 компонентов у плодов *O. ficus-indica*, 10 – *O. pseudo-tuna*, 13 – *O. tomentosa*) и, соответственно, в их качественном составе. Так, из 9 компонентов *O. ficus-indica* в их составе преобладают метилэвгенол (28,12%), сабинен (24,51%), элемицин (21,34%); из 10 летучих компонентов плодов *O. pseudo-tuna* преобладают пинокамфон (38,57%), элемицин (17,72%), метилэвгенол (15,32%); в плодах *O. linguiformis* преобладают метилэвгенол (19,82%), элемицин (18,14%) и пинокамфон (17,83%).

Выделено масло из семян одного из наиболее распространённых и урожайных на ЮБК видов опунции *Opuntia pseudo-tuna* (рис. 9), и исследован его жирнокислотный состав. На долю семян приходится в среднем 18,7% от массы плодов. Выход масла от веса семян составил 12,7%. Масло семян исследуемого вида, как было определено нами хроматографически, содержит шесть жирных кислот, 86% из которых – ненасыщенные [4] (табл. 2).

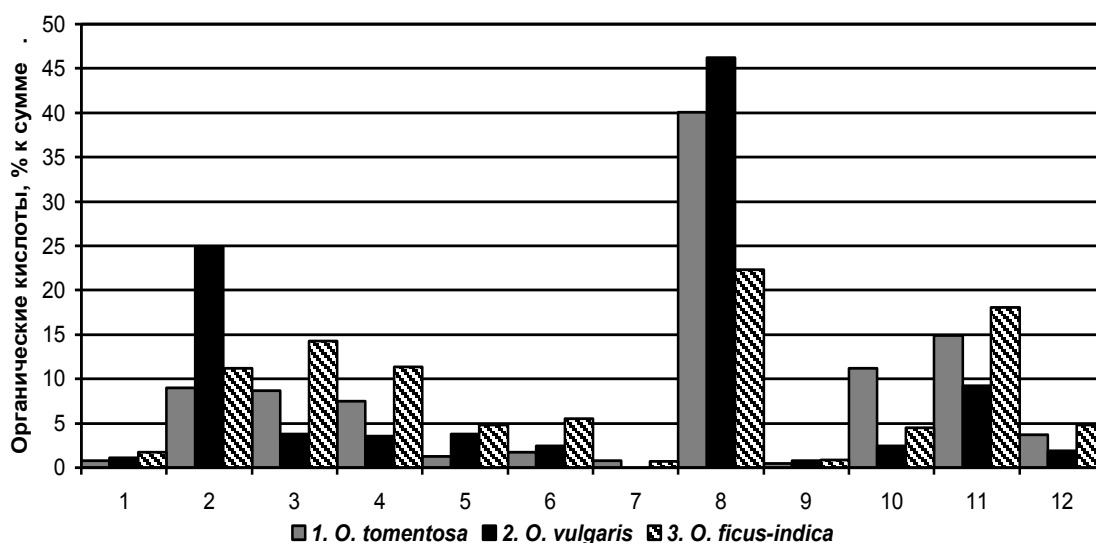


Рис. 5. Состав органических кислот плодов *Opuntia*. Органические кислоты: 1. муравьиная; 2. щавелевая; 3. винная; 4. яблочная; 5. молочная; 6. пропионовая; 7. янтарная; 8. лимонная; 9. малеиновая; 10. акриловая; 11. фумаровая; 12. капроновая

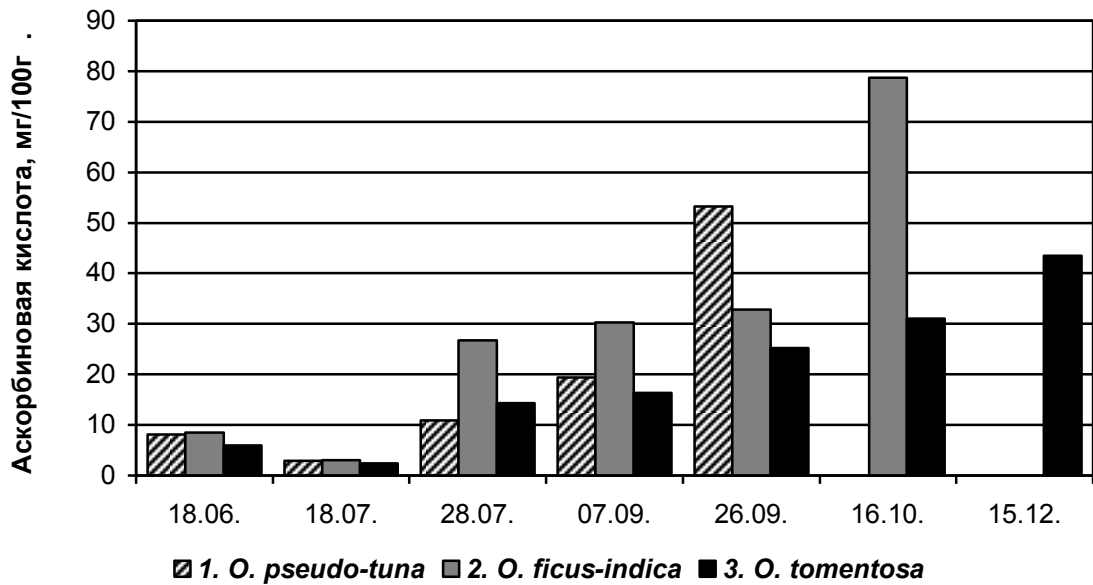


Рис. 6. Динамика накопления аскорбиновой кислоты в плодах трех видов рода *Opuntia* (Tournef.) Mill. различных сроков созревания (среднее значение за 3 года)

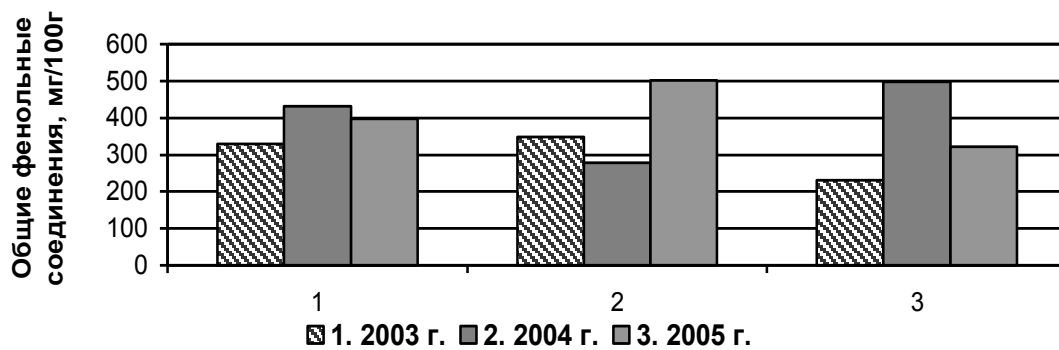


Рис. 7. Содержание суммы фенольных веществ в плодах различных видов рода *Opuntia* (% от сырого вещества): 1. *O. ficus-indica*; 2. *O. tomentosa*; 3. *O. pseudo-tuna*

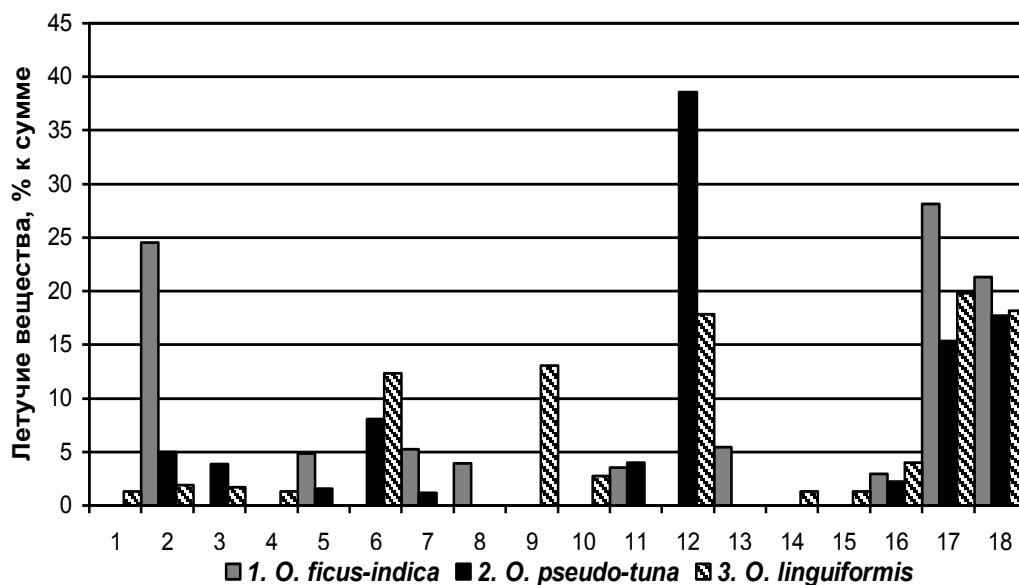


Рис. 8. Состав летучих веществ плодов различных видов рода *Opuntia*: α-пинен; 2. сабинен; 3. β-пинен; 4. 3-гексен-1-ол-ацетат; 5. пара-цимен; 6. 1,8-цинеол; 7. γ-терпинен;

8. терпинолен; 9. α -туйон; 10. камфора; 11. (мол. вес 167); 12. пинокамфон; 13. терпинен-4-ол; 14. борнилацетат; 15. тимол; 16. этилкапринат; 17. метилэвгенол; 18. элемицин

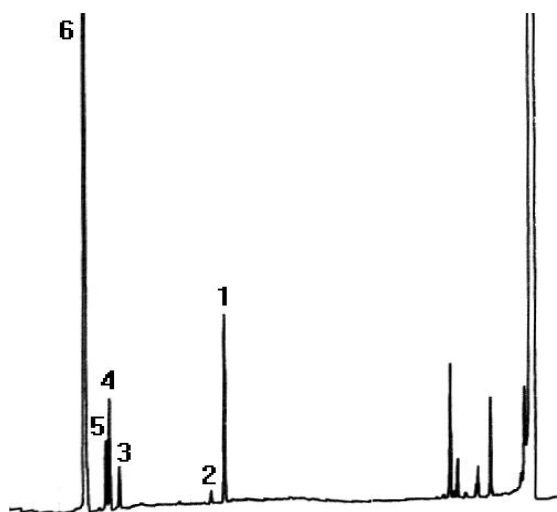


Рис. 9. Хроматограмма жирнокислотного состава масла семян *O. pseudo-tuna*

Таблица 2

Процентное содержание жирных кислот в масле семян *O. pseudo-tuna*

№ пика	Наименование жирной кислоты	Содержание от суммы, %
1	пальмитиновая, 16:0	12,11
2	пальмитолеиновая, 16:1	1,00
3	стеариновая, 18:0	2,80
4	олеиновая, 18:1	6,60
5	изомер олеиновой, 18:1	4,36
6	линолевая, 18:2	74,11

Одной из основных физико-химических характеристик масел является йодное число, свидетельствующее о степени ненасыщенности жирных кислот (табл. 3). В зависимости от этого показателя масла делятся на невысыхающие, полувывсыхающие и хорошо высыхающие.

Таблица 3

Физико-химические свойства масла семян *O. pseudo-tuna*

Выход масла, %	Показатель преломления	Удельный вес	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Йодное число
12,7	1,4791	0,923	0,165	133,7	133,6	165,2

Масло *Opuntia* изучаемого нами вида, имело йодное число 165,2, что позволяет отнести его к категории хорошо высыхающих.

В таблице 4 приведен минеральный состав зрелых плодов вида *O. ficus-indica*.

Таблица 4

Содержание минеральных элементов в плодах *O. ficus-indica* в динамике созревания (средние значения за 3 года)

Дата сбора	Сухое в-во, г / 100 г	Содержание минеральных элементов, мг/кг на сырое вещество					
		<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
18.06.	13,56	2289	8037	161	1004	8,54	0,205
28.06.	13,40	2542	8562	153	857	8,43	0,196
08.07.	12,87	2031	8375	150	900	9,53	0,189
18.07.	12,78	2531	8421	143	800	6,35	0,164
28.07.	12,15	1000	7021	149	809	8,28	0,144
08.08.	11,89	1950	7552	120	813	7,41	0,139
18.08.	11,74	1268	7061	119	843	7,75	0,120
28.08.	11,34	1762	7001	125	798	6,98	0,109
08.09.	11,05	2256	7014	109	854	8,54	0,124
18.09.	10,87	1961	6608	138	978	8,89	0,091
28.09.	10,64	1687	7154	130	831	9,69	0,105
08.10.	10,12	2005	6906	111	825	8,65	0,096
18.10.	9,43	1805	7062	120	678	10,54	0,094

Можно отметить, что доминирующим макроэлементом в плодах является кальций, его содержание достигает 4037 мг / 100 г сырой массы.

Среди микроэлементов обращает на себя внимание высокая концентрация магния. Интересны данные о динамике некоторых элементов (кальция, калия, натрия, железа) в период созревания плодов. Она характеризуется как периодами прироста, так и снижения содержания микро- и макроэлементов, что свидетельствует об их активном участии как в энергетических процессах, так и в процессах структурных изменений в плодах.

Выводы

1. В процессе изучения динамики накопления углеводов установлено, что основной прирост содержания моно- и дисахаридов происходит в фазе созревания плодов, при этом в максимуме, оно достигает, в зависимости от вида, 6,99-15,48 г / 100 г (*O. ficus-indica*) и сопоставимо с другими наиболее известными растительными источниками углеводов.

2. Плоды изучаемых видов рода *Opuntia* характеризуются приростом содержания водорастворимого пектина в период созревания плодов, что может объясняться гидролизом пектина под действием собственных ферментов.

3. Изучение динамики накопления аскорбиновой кислоты в плодах видов рода *Opuntia* в период их формирования выявило, что основной прирост ее содержания происходит к моменту созревания.

4. Выявлена определенная видовая специфичность в динамике содержания суммы органических кислот в период созревания и их составе.

5. Содержание общих фенольных веществ плодов *Opuntia* не имеет четкой видовой специфики и предположительно обусловлено конкретными погодными условиями года.

6. Количественное содержание и состав летучих соединений зрелых плодов *Opuntia* определяется их видовой принадлежностью. Преобладающими у 3-х видов (*O. ficus-indica*, *O. pseudo-tuna*, *O. linguiformis*) являются метилэвгенол, сабинен, элемицин, пинокамфон.

7. Масло семян плодов *Opuntia* содержит 12,7% от веса семян, в его состав входит шесть жирных кислот, 86% из которых – ненасыщенные; в целом масло может быть отнесено к категории хорошо высыхающих.

8. Доминирующим макроэлементом плодов *Opuntia* является кальций, микроэлементом – магний. Динамика минеральных компонентов в период созревания свидетельствуют об их активном вовлечении в процессы обмена и структурных преобразований плодов.

9. Результаты биохимических исследований показали перспективу использования плодов изученных видов рода *Opuntia* в пищевой продукции.

Список литературы

1. ГОСТ 40418-96. Масла растительные. Метод определения жирно-кислотного состава.
2. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме.
3. Волошина И.В., Полонская А.К., Сластия Е.А. Изучение органических кислот некоторых видов рода *Opuntia* коллекции Никитского ботанического сада // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2004. – Т. 55. – С. 21-22.
4. Ежов В.Н., Полонская А.К., Волошина И.В. Биохимический состав плодов некоторых видов рода *Opuntia* (Tourntf.) Mill. коллекции Никитского ботанического сада // Труды Никит. ботан. сада. – 2004. – Т. 124. – С. 84-91.
5. Залетаева И.А. Книга о кактусах. – Москва: Колос, 1974. – С.35-37.
6. Королёв О.Д. Новое местонахождение одичалой опунции на Южном берегу Крыма // Изв. Крымск. Отдел. Геогр. Об-ва СССР. – 1961. – С. 25-28.
7. Кривенцов В.И. Бескарбазольный метод количественного спектрофотометрического определения пектиновых веществ // Труды Никит. ботан. сада. – 1989. – Т. 109. – С. 128-137.
8. Методы биохимического исследования растений / Под ред. Ермакова А.И. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 430 с.
9. Методы технохимического контроля в виноделии / Под ред. Гержиковой В.Г. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.
10. Сапожникова Е.В., Дорофеева С.С. Определение содержания аскорбиновой кислоты в окрашенных растительных экстрактах йодометрическим методом // Консервная и овощесушильная промышленность. – 1966. – № 5. – С. 29-31.
11. Arena E., Campisi S., Fallica B., Lanza M.C., Maccarone E. Aroma value volatile compounds of prickly pear // Ital. J. Sci. – 2001. – Vol. 13, N 3. – P. 311-319.
12. Giuseppe B., Carimi F., Inglese P. Past and Present Role of the Indica-fig Prickly-pear (*Opuntia ficus-indica* (L.) Miller, *Cactaceae*) // Economic Botany. – 1992. – Vol. 46, N 1. – P. 10-18.
13. Hegnauer R. Chemotaxonomie der Pflanzen. – Basel: Birkhauser Verlag, 1964. – Bd 3. – S. 324-337.
14. Index Kewensis plantarum phanerogamarum. Supplementum 16. – New York, 1981. – 309 p.
15. Monia Ennouria, Bourret Evelyneb, Mondolot Laurencec. Fatty acid composition and rheological behavior of prickly pear seed oils // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 93. – P. 431-437.
16. Ndhlalaa A.R., Kasiyamhuraa A., Mupurea C., Chitindingua K. Phenolic composition of *Flacourtia indica*, *Opuntia megacantha* and *Sclerocarya birrea* // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 93. – P. 248-283.
17. Sepulveda E., Saenz C. Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. // Arid Environments. – 2006. – Vol. 67. – P. 428-438.
18. Kuti Joseph. Antioxidant compounds from four *Opuntia* cactus pear fruit varieties // Food Chemistry. – 2004. – Vol. 85. – P. 527-533.

Biochemical characteristics of fruits of species of genus *Opuntia* (Tournef). Mill. in the connection of evaluation their perspectiveness of their use in alimentary products.

Voloshina I.V., Yezhov V.N., Polonskaya A.K.

In the result of biochemical analysis of some species in genus *Opuntia* the biochemical characteristics of fruits in the process of their formation have been given. Maximum content of mono- and disacharides and also water soluble pectin according hydrolysis of protopectin in the dynamics of fruits' maturing of *Opuntia* are detected. The certain species' specificity in the dynamics of the of the sum of organic acids' content and their structure expressed in maximum accumulation of a citric acid in the period of maturing have been established. Maximum of Acidum ascorbinicum accumulation is observed in the moment of fruits' maturing. Content of common phenolic matters in *Opuntia* fruits' has no legible species' dependence. The structure and contents of volatile compounds of *Opuntia* fruits is determined by species' specificity. Prevailing compounds are methylevgenol, sabinene, elemicyn, pinokamphon. Seeds in *Opuntia* fruits make 18,7 % of fruits weight and contain six fatty acids, 86 % of which are non-saturated acids. Predominant macroelement of *Opuntia* fruits is calcium, microelement is magnesium. Dynamics of mineral components in the period of fruit formation testify their active implication in the processes of exchange and structural transformations.