

УДК 581.192

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Л. И. ВИГОРОВ, Т. Н. СУМЕНКОВА

КУМАРИНЫ В ПЛОДАХ САДОВЫХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком М. Х. Чайлахяном 13 VII 1972)

Разнообразное физиологическое действие кумаринов на организм человека ⁽¹⁾ определяет важность изучения этих биологически активных веществ. Однако, в то время как кумарины и фурукумарины вегетативных органов и семян изучены для разнообразнейших растений ⁽²⁾, для пищевых культур, в том числе плодов и овощей, такие данные отсутствуют.

Определения свободных форм кумаринов в съедобных плодах и ягодах, проведенные нами ⁽³⁾, выявили их наличие в очень небольших количествах, порядка 0,1–0,5 мг-% (в расчете на сырое вещество). Более высоким (до 1–3 мг-%) оно оказалось у цитрусовых, а также у фейхоа и лимонника. Однако оставалось неизвестным, были ли эти количества кумаринов нативными или отщепились от их связанных форм в результате гидролиза органическими кислотами во время горячей экстракции из мякоти плодов.

Дальнейшие исследования показали, что кумарины имеются в мякоти плодов всех обследованных садовых культур (свыше 25 пород). Они находятся здесь в виде гликозидов, освобождаются после кислотного гидролиза и могут быть извлечены из гидролизата при помощи органических растворителей. При этом для извлечения всех кумаринов, включая оксиформы, необходимо использовать этилацетат или бутиловый спирт, а для кумаринов (или фурукумаринов), не имеющих гидроксильных групп, удобно применять толуол.

Хроматографическое разделение кумаринов и их отделение от примесей проводилось на бумаге, импрегнированной этиленгликолем с использованием смеси полярного и неполярного растворителей, соотношение которых при последующих переразгонках изменялось в сторону уменьшения или увеличения одного из компонентов смеси. Исходными для изменения «коэффициента полярности» являлись такие смеси, как толуол — этилацетат 7:3 и толуол — уксусная кислота 8:2 или использовалась тройная смесь петролейный эфир — толуол — уксусная кислота 5:4:1.

Хроматографическое изучение кумаринов позволило выявить в плодах различных культур от 2–3 (яблоки, виноград, крыжовник) до 8–10 (облепиха, черная малина, кожура цитрусовых) их форм.

Количественные определения кумаринов, разделенных на бумажных хроматограммах, показали, что наиболее богаты их гликозидированными формами мякоть (и особенно кожура) плодов цитрусовых (лимоны, апельсины, мандарины), содержащая 5–15 мг-% кумаринов (на сырую мякоть). Далее идут красная и белая смородины, черноплодная малина, ирга, гранаты, а из дикорастущих — черника, лесная земляника и морошка. У этих культур количество кумаринов обычно достигает 5–6 мг-% (на сырой вес плодов).

Рекордное накопление кумаринов отмечено для мякоти сладкой вишни магалебки (антипки) и составляет до 40–50 мг-% на сырое вещество.

В пределах каждой культуры имеют место сортовые отличия, и разбег сортовых колебаний содержания кумаринов обычно достигает 2–4-кратной величины.

Ниже приведено содержание кумаринов, определенное хроматографически для некоторых из исследованных плодов (при проведении расчетов

по шкале на основе императорина). Данные представляют крайние колебания содержания кумаринов (в мг-%) в сырой мякоти из 100 г сочных плодов, а в скобках указано число проверенных сортов.

Яблоня (3)	0,5—1,6	Магалебка (2)	40—50
Груша (5)	0,6—2,3	Виноград (2)	0,4—1,3
Смородина цветная (3)	3,6—5,0	Ирга (1)	5,6
Смородина черная (6)	1,6—3,1	Облепиха (3)	2,6—3,5
Крыжовник (6)	0,6—4,2	Боярышник (5)	0,7—3,4
Малина (3)	2,7—5,6	Гранат (1)	5,6
Земляника садовая (2)	1,5—3,6	Инжир (3)	2,0—4,9
Вишня и черешня (4)	0,5—1,3	Черника (1)	5,2
Слива (3)	1,6—3,1	Морошка (1)	5,3

Наиболее интересно то, что обычно до половины общего количества кумаринов приходится на оксикумарины, отличающиеся способностью снижать протромбиновый индекс, т. е. понижать свертываемость крови (⁴), хотя клинических опытов по такому действию плодов, богатых оксикумаринами, еще нет и, кроме того, этому процессу воздействия кумаринов на кровь могут противодействовать содержащиеся в плодах полифенолы и витамин К₁; тем не менее у плодов с особенно большим количеством оксикумаринов (*Padus machaleb* (L.) Borkh.) такое воздействие на свертываемость крови вполне возможно.

Остановимся несколько подробнее на количестве кумаринов у плодов цитрусовых (образцы Сухумской опытной станции Всесоюзного института растениеводства), приведенном в табл. 1. Анализы плодов проводились в феврале — марте, в 1971 г. — количественно-препаративно, в 1972 г. — количественно-хроматографически. Расчеты по шкале для императорина.

Таблица 1

Количество кумаринов в мякоти и кожуре плодов цитрусовых (в мг-%)

Культура и сорт	1971 г.		1972 г.	
	мякоть	кожура	мякоть	кожура
Лимон Новогрузинский	9,6	73	2,4	75
Лимон Мейера	16,0	49	8,4	18
Мандарин Уншу	9,2	130	4,8	39
Апельсин Вашингтон Навел	13,4	95	15,0	76

Так как лимоны используются человеком в небольших количествах, то более интересно высокое содержание кумаринов в мякоти апельсинов и мандаринов. Очень высокое содержание кумаринов в кожуре плодов цитрусовых должно иметь значение в связи с ее частой переработкой на варенье.

Расшифровка кумаринов проведена нами пока лишь для мякоти плодов магалебки, где 90% кумаринов представлены магалебозидом и герниарином, находящимися в соотношении 1 : 1. Первое соединение при кислотном гидролизе распадается на глюкозу и кумарин умбеллиферон. Количественные отдельные определения кумаринов (после гидролиза) в мякоти сухих плодов магалебки (образцы из Киева) дали герниарина 120 мг-% и умбеллиферона 110 мг-% при расчете по шкалам на основе этих же соединений.

Идентификация герниарина и умбеллиферона проведена по совпадению R_f метчиков при использовании серии растворителей с изменяющейся степенью полярности, по особенностям выделенных препаратов, особенностям их свечения в у.-ф. непосредственно и при различных химических воздействиях.

Известно, что эти же два кумарина находятся и в коре магалебки (⁵). Магалебозид является гликозидированным оксикумарином и, возможно, отличается антикоагуляционным действием на кровь.

Сходный набор кумаринов имеет мякоть кислых вишен, однако количество кумаринов здесь в несколько раз меньше, чем у магалебки.

В мякоти инжира (*Ficus carica* L.) содержится небольшое количество фурукумаринов (бергиптен и псорален). Однако после кислотного гидролиза выявляется много оксикумарина, расщипровка которого сейчас проводится.

В мякоти мандаринов и апельсинов преобладают 4 кумарина, в кожуре выявляются до 10 этих соединений, представление о которых дают сведения о кумаринах, выделенных из масла, отжимаемого из кожуры плодов цитрусовых (¹).

Кумарины хорошо сохраняются в сухофруктах, что видно из следующих данных (в мг-% на мякоть)

Вишня сухая	22,9—25,6	Смородина черная	
Чернослив	15,0	(смесь сортов)	8,4
Инжир вяленый	4,4—15,6	Яблоки сульфитированные	Следы

Проведенное исследование показывает, что плоды и ягоды доставляют нам, помимо витаминов и микроэлементов, еще одну универсальную группу биологически активных веществ, какими являются кумарины и фурукумарины.

Особенно интересны поиски плодов, бедных Р-активными соединениями (полифенолами), но богатых оксикумаринами, что определит их преимущественно антикоагуляционное действие на свертывающую систему крови, не парализуемое влиянием витамина Р. Такие плоды, возможно, смогут предупреждать закупорки сосудов тромбами, а тем самым осуществлять профилактику инфарктов.

Уральский лесотехнический институт
Свердловск

Поступило
18 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Кузнецова, Природные кумарины и фурукумарины, «Наука», 1967.
² М. Г. Пименов, Перечень растений — источников кумариновых соединений, «Наука», 1971. ³ Л. И. Вигоров, Т. Н. Суменкова, Тез. докл. II симпозиума по изучению природных кумаринов, Л., 1970, стр. 61. ⁴ Л. И. Кошелева, Г. К. Никонов, М. Г. Пименов, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. лекарственных и ароматич. раст., 15, 140 (1969). ⁵ V. Plouvier, C. R., 250, 594 (1960).