

На правах рукописи



ЛЮТИКОВА МАРИНА НИКОЛАЕВНА

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОД *VACCINIUM VITIS-
IDAEA* И *OXYSOCCUS PALUSTRIS* В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ
ИХ ЗРЕЛОСТИ И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ**

02.00.10 – Биоорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Черноголовка 2013

Работа выполнена на кафедре химии государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сургутского государственного университета ХМАО-Югры»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
БОТИРОВ Эркин Хожиакбарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, зав. кафедрой
общей химии Московского физико-
технического института
БАЛАКИН Константин Валерьевич

кандидат биологических наук, зам.
директора по науке Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
физиологически активных веществ
Российской академии наук
КЛОЧКОВ Сергей Георгиевич

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
биохимии им. А.Н. Баха Российской
академии наук

Защита диссертации состоится «25» июня 2013 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.102.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физиологически активных веществ Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

 С.В. Афанасьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы большое внимание уделяется изучению биологически активных компонентов дикой флоры, особенно ягодных растений. Ценность дикорастущих растений состоит в том, что они имеют относительно высокую приспособленность к условиям окружающей среды и проявляют иммунитет ко многим заболеваниям. В связи с этим дикоросам присущи наиболее стабильные урожаи, а по содержанию многих биологически активных веществ (БАВ) и пищевой ценности они превосходят культурные сорта. Кроме того, дикорастущие ягоды, в отличие от культивируемых, в период роста не обрабатываются химическими препаратами.

В природных условиях северной территории Тюменской области произрастают 4 вида растений рода *Vaccinium*, среди которых доминирует брусника (*Vaccinium vitis-idaea* L.) и клюква болотная (*Oxycoccus palustris*). Средний ежегодный запас дикорастущих ягод в Тюменской области составляет около 1 млн. тонн.

Ягоды брусники и клюквы широко применяются в народной медицине в качестве жаропонижающего, мочегонного, стимулирующего и тонизирующего средства, для профилактики простудных заболеваний и повышения иммунитета. В настоящее время на их основе производятся и активно продаются как у нас в стране, так и за рубежом настойки, сиропы, экстракты и порошки, биологически активные добавки, лечебная косметика, а также фармакологические препараты (например, «Urisan», Hankintatukku Oy, Финляндия). Спектр действия каждого из перечисленных продуктов определяется составом ягодных экстрактов. Однако известно, что состав и уровень накопления БАВ зависят от почвенно-климатических факторов, условий вегетационного периода, фазы развития плодов. Поэтому изучение химического состава низкомолекулярных метаболитов ягод брусники и клюквы, собранных с ранее не изученных в этом плане территорий севера Тюменской области, является важной и актуальной задачей. Данное исследование может стать научной основой подбора и оценки перспективности использования дикорастущего сырья для местного производства продуктов питания, в том числе напитков, обладающих стимулирующими и общеукрепляющими свойствами. Последнее обстоятельство имеет большое значение для поддержания здоровья, работоспо-

собности и продления активного периода жизни населения, проживающего в условиях Северных территорий.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является изучение состава БАВ и определение минеральных элементов дикорастущих ягод брусники и клюквы, собранных в разных эколого-географических районах севера Тюменской области, с применением современных инструментальных методов – газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газо-жидкостной хроматографии с масс-селективным детектором (ГЖХ-МС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) – и оценка перспективности их использования в качестве сырьевых источников при создании функциональных напитков.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**: 1) исследование качественного состава БАВ ягод брусники и клюквы из разных природно-климатических районов севера Тюменской области; 2) определение содержания веществ, обуславливающие полезные свойства ягод брусники и клюквы количественными методами анализа; 3) сопоставление состава природных компонентов дикоросов и искусственных пищевых ароматизаторов; 4) оценка изменчивости состава БАВ по мере созревания ягод и хранения сырья; 5) изучение состава БАВ ягодных экстрактов, полученных методом исчерпывающей экстракции свежих ягод водно-спиртовыми смесями (с содержанием спирта 10, 25, 40%) и оценка полученных полуфабрикатов в качестве сырья перспективного для производства функциональных напитков.

Научная новизна работы. В результате настоящей работы впервые проведено исследование состава БАВ ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*, произрастающих в разных природно-климатических условиях севера Тюменской области – Нижневартовском, Сургутском районах Ханты-Мансийского автономного округа и Тобольском районе Тюменской области. С помощью современных физико-химических методов (ГЖХ, ВЭЖХ, ГЖХ-МС) в дикоросах идентифицировано более 90 соединений, о наличии 67 из которых в ягодах *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris* ранее не сообщалось. Выявлены особенности накопления отдельных компонентов в зависимости от места произрастания плодов. Прослежена изменчивость состава БАВ в процессе созревания ягод и хранения. Впервые исследован компонентный состав водно-спиртовых экстрактов (с различным содержанием спирта), полученных на основе этих

ягод. Методом ААС определены концентрации металлов (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, Cd).

Практическая значимость работы. Проведенное исследование вносит весомый вклад в изучение состава БАВ наиболее распространенных видов брусники и клюквы, произрастающих в разных климатических условиях севера Тюменской области. Полученные данные могут быть использованы при оценке в качестве пищевого сырья для пищевых производств региона. Показано, что биологическую ценность представляют не только непосредственно ягоды брусники и клюквы, но их 40%-ные водно-спиртовые экстракты. Изучение состава экстрактов позволило установить динамику природных веществ, в том числе биологически активных, и проследить их трансформации в растворах (полуфабрикатах при производстве функциональных напитков). Даны практические рекомендации по использованию полученных экспериментальных результатов, в частности по срокам сбора сырья, способам хранения, условиям экстрагирования природных соединений, методам подготовки ягод и продуктов их переработки (экстрактов) к анализу, с целью контроля сохранности полезных веществ на всех этапах технологической последовательности производства напитков – от свежесобранного сырья до готового изделия.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Данные сравнительного исследования химического состава брусники и клюквы, произрастающих в северных районах Тюменской области.
2. Результаты определения компонентного состава коммерческих ароматизаторов «Брусника» и «Клюква» квалификации «идентичный натуральному».
3. Сравнение состава БАВ ягод брусники и клюквы после многократного замораживания и свежесобранных ягод.
4. Динамика изменения концентрации некоторых соединений (бензойной, коричной, суммы жирных кислот и витамина С) во время созревания ягод брусники и клюквы.
5. Сведения о химическом составе 40%-ных водно-спиртовых экстрактов.
6. Анализ содержания металлов (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, Cd) по отношению к предельно-допустимым значениям, установленным нормативными документами на сырье и пищевые продукты.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на IX Международной научно-практической конференции «Вода и напитки»,

(Москва, 2007 г.); II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008 г.); III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2009 г.); Открытой окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века» (Сургут, 2009 г.); IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2009 г.); Международной конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений» (Ташкент, 2010 г.); VII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2011 г.); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журнале, рекомендованных ВАК, и тезисы 9 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Диссертация обсуждена и одобрена на расширенном заседании кафедры химии ГБОУ ВПО «Сургутского государственного университета ХМАО-Югры» 6 декабря 2012 г.

Личный вклад соискателя в проведении исследования.

Соискателем был выполнен анализ литературы по теме исследования, разработаны подходы к исследованию и проведено планирование экспериментов, лично получена основная часть результатов, осуществлен анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных, написаны статьи и подготовлены доклады на конференциях. На защиту вынесены только те положения и результаты экспериментов, в получении которых роль соискателя была определяющей.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, практических рекомендаций, списка литературы и приложений. Работа изложена на 124 страницах, включает 18 таблиц, 12 рисунков, 4 приложения и 133 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектом исследования служили ягоды брусники *Vaccinium vitis-idaea* L. и клюквы *Oxycoccus palustris* с разных природно-климатических мест произрастания Севера Тюменской области (Нижневартовский и Сургутский районы – Ханты-Мансийский Автономный округ и Тобольский район). Состав биологически активных компонентов у растений исследованных районов ранее не определялся.

Идентификацию и количественное определение БАВ осуществляли методами ИК-спектроскопии, ГЖХ/МС, ГЖХ, ВЭЖХ. Для идентификации соединений методом ГЖХ/МС библиотечные масс-спектры с библиотечными NIST 98, 2005, 2010. В настоящей работе приведены наиболее вероятные структуры низкомолекулярных органических соединений. Концентрацию металлов определяли методом ААС.

1. Качественный состав ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*

На рис. 1 для примера приведены ИК-спектры экстрактов брусники из разных мест произрастания.

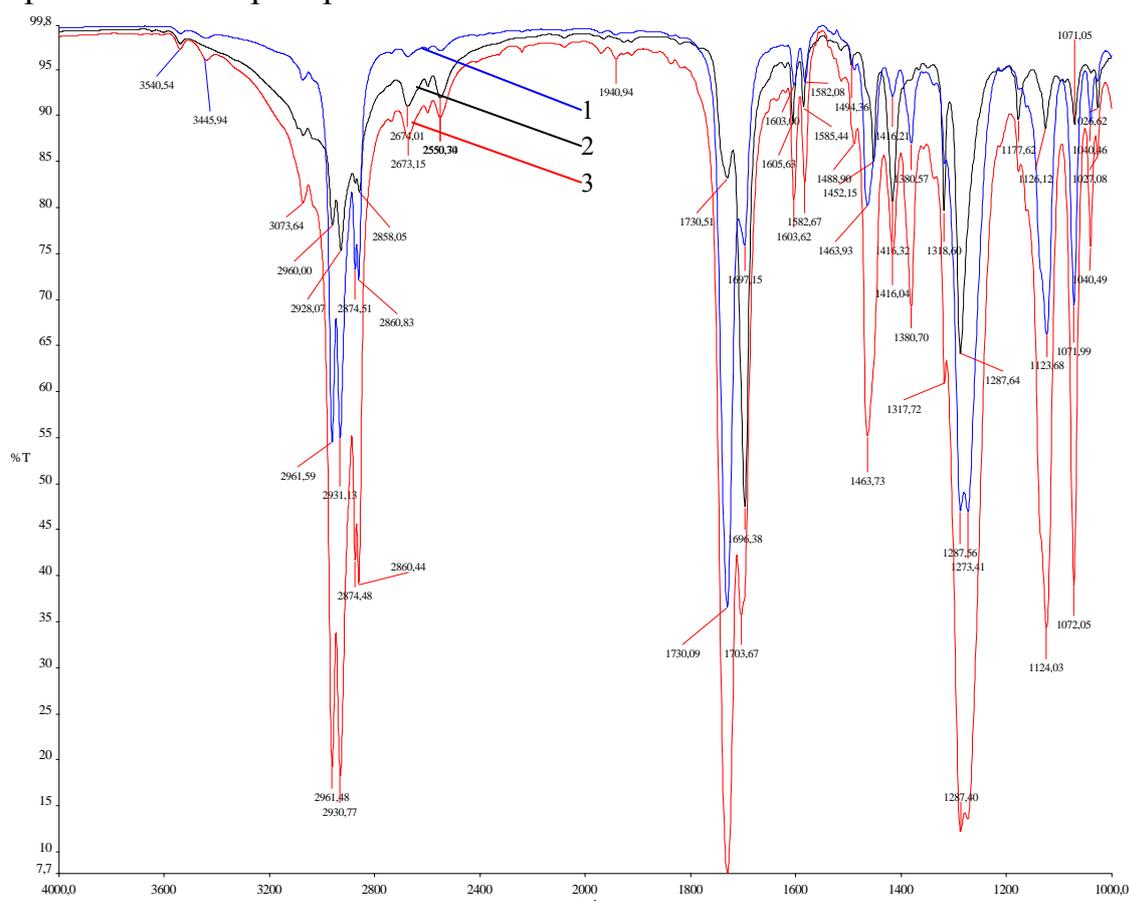


Рис. 1. ИК-Спектры кислых экстрактов ягод брусники с разных мест произрастания. (1 - Нижневартовский район; 2 – Сургутский район; 3 – Тобольский район)

Из анализа данных по интенсивности полос поглощения и частотным характеристикам отдельных групп следует, что во всех исследуемых фракциях присутствуют алифатические, ароматические соединения, непредельные соединения, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и эфиры.

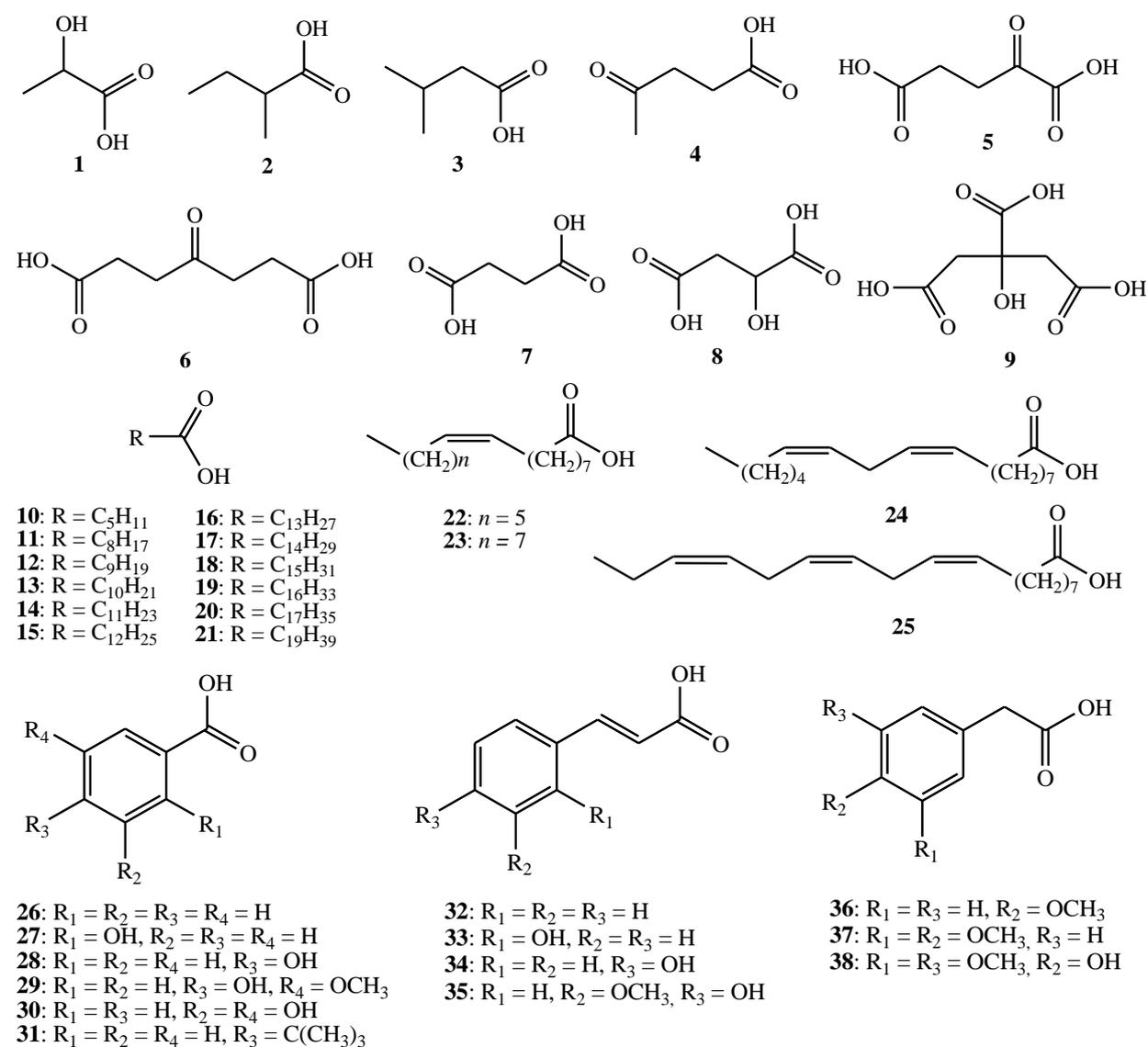
2. Идентификация и количественное определение биологически активных органических соединений ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*

Детальное изучение компонентного состава дикорастущих ягод с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа, высокоэффективной жидкостной и газо-жидкостной хроматографии показало, что в плодах брусники и клюквы присутствуют альдегиды, кетоны, эфиры и терпеновые соединения, бензойные и фенольные кислоты, спирты, а также кислоты жирного ряда (табл. 1 – 4).

Органические кислоты. Исследование растительных экстрактов (полученных при pH 10 и 2) методом ГЖХ/МС показало, что кислоты содержатся преимущественно в кислых хлороформных фракциях (pH 2). По масс-спектрам электронного удара идентифицированы следующие соединения: малолетучие (молочная (1)), летучие кислоты (2-метилмасляная (2) и изовалериановая (3)), гидроксикислоты (левулиновая (4), α -кетоглутаровая (5), 4-кетопимелиновая (6)), многоосновные карбоновые кислоты (янтарная (7), яблочная (8), лимонная (9)), жирные кислоты с различным числом атомов углерода (C₆, C₉-C₁₈, C₂₀, C₁₆:1 (9), C₁₈:1 (9), C₁₈:2 (9, 12), C₁₈:3 (9, 12, 15)), бензойная кислота (26) и её производные (салициловая (27), *n*-гидроксibenзойная (28), ванилиновая (29), α -резорциловая (30) и *n*-трет-бутилбензойная (31) кислоты), коричная кислота (32) и её производные (*o*-гидроксикоричная (33), кумаровая (34), феруловая (35) кислоты), производные фенилуксусной кислоты (гомоанисовая (36), гомованилиновая (37), гомосирингиновая (38), фенилглиоксиловая (39) и *n*-метоксиманделиновая (40) кислоты).

К основным жирным кислотам (см. табл. 1), присутствующим в ягодах брусники всех мест произрастания, можно отнести миристиновую C₁₄ (16), пальмитиновую C₁₆ (18), стеариновую C₁₈ (20), олеиновую C₁₈:1 (9) (23), линолевою кислоты (24), а клюквы – в дополнение к перечисленным выше и линоленовую C₁₈:3 (9, 12, 15) (25). Концентрация отдельных жир-

ных кислот варьирует в широких пределах и зависит как от вида, так и от места произрастания. Рассматривая суммарное содержание соединений **10** – **25** в зависимости от места произрастания внутри каждого вида, можно отметить некоторое их увеличение в ягодах брусники и клюквы относительно более южной зоны произрастания – Тобольского района (рис. 2). Наибольшую биологическую ценность представляют ненасыщенные кислоты C16:1 (9) (**22**), C18:1 (9) (**23**), C18:2 (9, 12) (**24**) и C18:3 (9, 12, 15) (**25**), на долю которых от суммарного содержания соединений **10** – **25** приходится от 23 до 40% в брусничных образцах и от 26 до 61% в клюквенных.



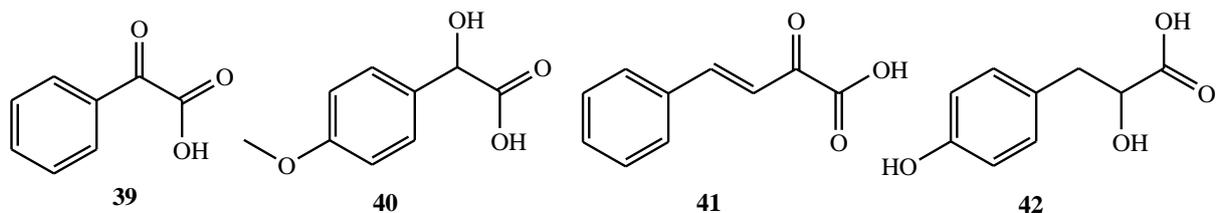


Таблица 1

Кислотный состав ягод брусники и клюквы

№	Название кислот - компонентов ягод	Концентрация, мг на 100 г свежих ягод					
		<i>Vaccinium vitis-idaea</i> <i>L.</i>			<i>Oxycoccus palustris</i>		
		НВ	СУР	ТОБ	НВ	СУР	ТОБ
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2-Гидроксипропановая (молочная)	0.13	0.31	+	0.55	0.44	0.98
2	2-Метилбутановая (2-метилмасляная)	3.78	2.61	2.81	4.59	2.75	0.99
3	3-Метилбутановая (изовалериановая)	0.37	1.52	0.17	0.16	+	+
4	4-Оксопентановая (левулиновая)	0.04	+	+	0.23	0.19	0.37
5	2-Оксопентандиовая (α -кетоглутаровая)	0.22	0.72	+	0.13	0.56	0.76
6	4-Оксогептандиовая (4-кетопимелиновая)	0.88	0.12	0.21	0.46	0.37	0.53
7	Бутандиовая (янтарная)	0.13	0.06	+	+	0.34	0.98
8	2-Гидроксипентандиовая (яблочная)*	7.32	8.56	9.45	8.24	12.89	3.48
9	3-Гидрокси-3-карбокспентан-1,5-диовая (лимонная)	12.32	9.79	8.67	9.95	2.50	1.27
10	Гексановая (капроновая)	4.58	6.47	0.83	4.58	6.47	0.83
11	Нонановая (пеларгоновая)	3.23	3.04	7.93	6.81	5.56	12.81
12	Декановая (каприновая)	0.92	0.77	2.19	1.23	1.19	1.89
13	Ундекановая	0.98	1.75	4.23	2.03	1.12	1.25
14	Додекановая (лауриновая)	1.24	1.51	5.25	1.02	0.89	2.05
15	Тридекановая	0.78	1.34	4.48	5.88	3.39	1.77
16	Тетрадекановая (миристиновая)	15.91	21.85	47.31	11.09	7.88	1.63
17	Пентадекановая	0.37	0.89	2.91	0.79	1.10	1.99
18	Гексадекановая (пальмитиновая)	9.24	10.63	22.48	34.58	3.37	25.27
19	Гептадекановая (маргариновая)	0.15	-	2.65	2.19	0.97	4.18
20	Октадекановая (стеариновая)	6.65	6.44	7.36	6.72	1.26	28.02
21	Эйкозановая (арахиновая)	+	+	0.89	0.24	0.56	2.13
22	Гексадец-9-еновая (пальмитолеиновая)	+	3.11	+	0.46	0.74	1.9
23	Октадец-9-еновая (олеиновая)	14.42	13.22	15.47	12.23	30.19	34.19
24	Октадека-9,12-диеновая (линолевая)	14.56	16.29	15.92	9.48	17.84	20.83
25	Октадека-9,12,15-триеновая (линоленовая)	0.99	0.93	1.15	5.09	4.56	6.91
26	Бензойная (ВЭЖХ)	128.6	141.3	100.9	103.6	122.8	81.5
27	2-Гидроксипентандиовая (салициловая)	1.67	3.09	-	0.71	0.45	1.43
28	4-Гидроксипентандиовая (п-гидроксипентандиовая)	-	-	1.89	-	-	+
29	4-Гидрокси-3-метоксипентандиовая (ванилиновая)	1.81	1.23	0.86	2.32	1.79	3.67
30	3,5-Дигидроксипентандиовая (α-резорциловая)	0.93	-	+	+	+	1.19
31	п-Третбутилпентандиовая	3.54	4.43	1.55	6.86	8.42	1.07
32	3-Фенилпроп-2-еновая (коричная)*	2.9	1.39	3.65	1.24	1.06	3.93
33	3-(2-Гидроксифенил)-2-пропановая (о-гидроксикоричная)	+	-	+	+	+	+
34	п-Гидроксикоричная кислота (кумаровая)	1.45	1.08	4.38	2.12	1.89	4.78
35	3-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-проп-2-еновая (феруловая)	0.93	0.16	+	1.54	0.41	0.99
36	4-Метоксифенилуксусная (гомоанисовая)	0.84	-	0.99	0.45	0.12	0.44
37	4-Гидрокси-3-метоксифенилуксусная (гомованилиновая)	0.48	0.67	+	0.93	1.45	0.12

1	2	3	4	5	6	7	8
38	<i>4-Гидрокси-3,5-диметоксифенилуксусная (гомосирингиновая)</i>	0.51	0.69	0.78	0.88	0.73	0.67
39	<i>2-Оксо-2-фенилуксусная (фенилглиоксиловая)</i>	+	+	+	+	+	+
40	<i>α-Гидрокси-4-метоксифенилуксусная (п-метоксиманделиновая)</i>	+	+	+	+	+	+
41	<i>2-Оксо-4-фенил-3-бутеновая</i>	0.26	0.85	0.45	0.56	0.74	0.12
42	<i>α,4-Дигидроксифенилпропановая</i>	+	+	+	+	+	+

Примечание: здесь и в таблицах 2—4: 1) НВ – Нижневартовский район (окрестности г.Нижневартовск), СУР – Сургутский район (окрестности г.Когалым), ТОБ – Тобольский район (окрестности г.Тобольск); 2) знак «+» означает, что содержание соответствующего компонента на уровне следов, знак «-» - концентрация компонента ниже предела обнаружения (ГХ/МС); 3) жирным выделено соединение, идентифицированное в растении впервые; 4) относительная погрешность определения для метода ГХ/МС ≤ 12%; ВЭЖХ (бензойная кислота, аскорбиновая кислота) – ≤ 10%.

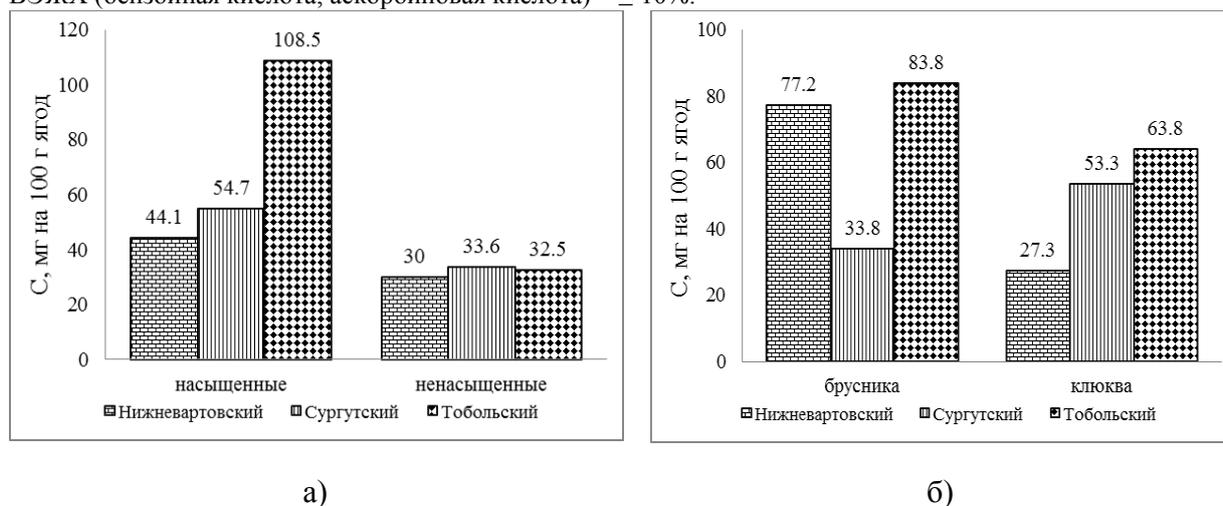


Рис. 2. Суммарное содержание жирных кислот **10-25** (мг на 100 г сырого веса) в ягодах брусники (а) и клюквы (б) по районам произрастания

Основным соединением ягод брусники и клюквы является бензойная кислота (**26**), доля которой от всех кислот **1 – 42** составляет 37 – 52 и 33-50% соответственно. При этом содержание как самой бензойной кислоты, так и суммарное количество замещенных бензойных кислот **27 – 31** несколько выше в ягодах северных районов произрастания (Нижневартовском и Сургутском) (табл. 1).

К характерным соединениям изученных дикоросов также можно отнести коричную кислоту (**32**). Содержание коричных кислот **32 - 35**, в том числе и не замещенной кислоты (**32**) в Тобольской бруснике и клюкве в 2-3 раза выше, чем в ягодах из других районов произрастания (табл. 1).

Витамин С. Идентификацию и количественное определение витамина С (L-аскорбиновой кислоты) проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с многоволновым УФ-детектированием (время выхода $t_R = 187 \pm 3$ мкл). На рис. 3 приведен фрагмент типичной ВЭЖХ-хроматограммы витамина С, а на рис. 4 - дана графическая иллюстрация содержания витамина С в образцах брусники и клюквы.

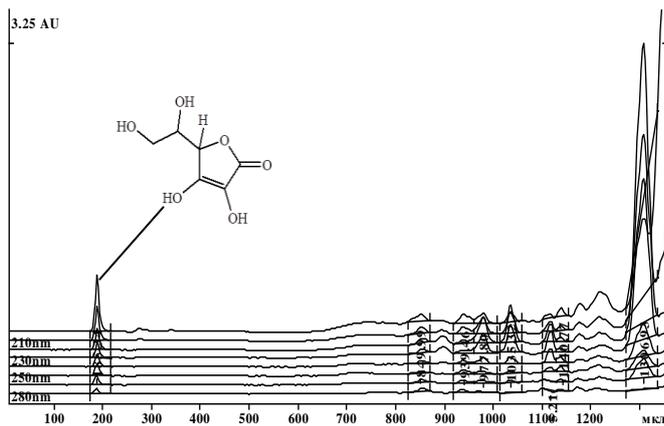


Рис. 3. ВЭЖ - хроматограмма экстракта ягод клюквы (отмечен пик – витамина С (43))

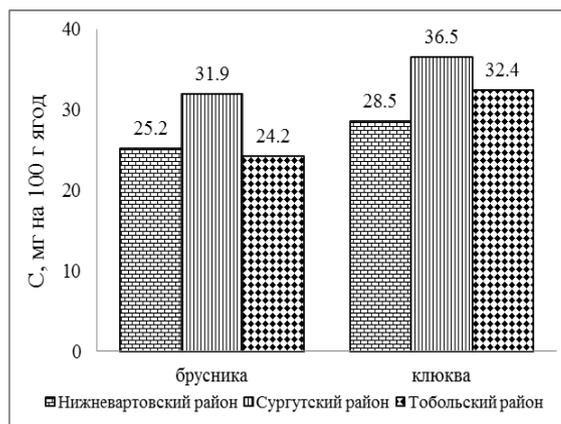
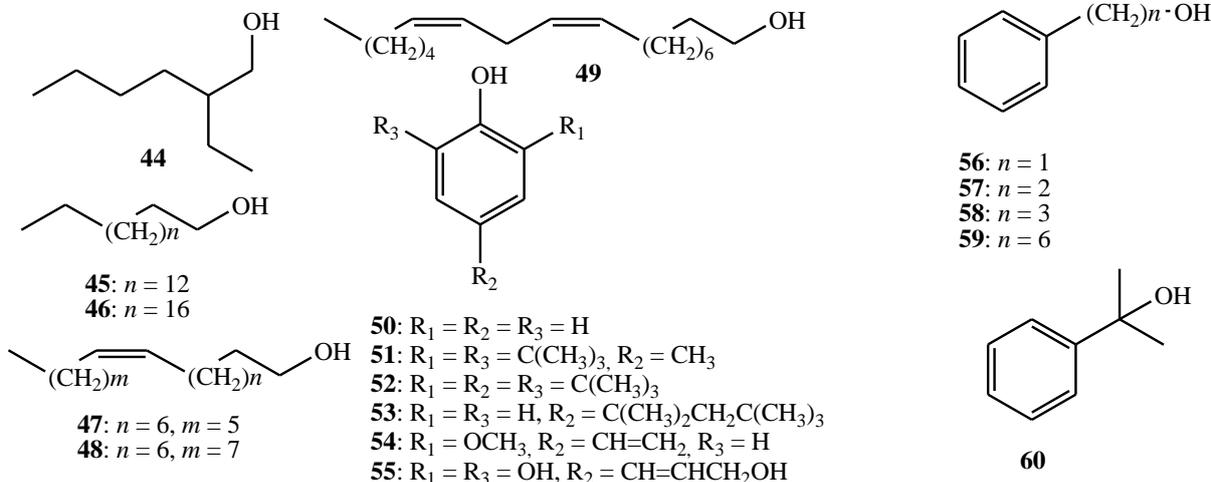


Рис. 4. Содержание витамина С (мг на 100 г сырого веса) в ягодах брусники и клюквы (отн. погрешность определения $\leq 7\%$)

Нами установлено незначительное варьирование концентрации витамина С в ягодах, произрастающих в разных зонах Тюменской области. В бруснике и клюкве из Сургутского района количество витамина С чуть выше (31.89 и 36.52 мг на 100 г сырого веса соответственно), чем в таких (плодах) из других мест произрастания. В целом изученные нами дикоросы по количественному содержанию витамина С не уступают ягодам брусники и клюквы из других зон произрастания.

Соединения, содержащие фенольные и спиртовые гидроксильные группы. Исследование концентрированных брусничных и клюквенных хлороформных экстрактов на присутствие нейтральных и основных соединений (полученного при pH 10) показало наличие алифатических спиртов (44 – 49), в том числе метаболитов жирных кислот – спиртов жирного ряда, фенола (50) и фенольных производных (51 – 55), а также ароматических спиртов (56 – 60) (табл. 2).



Уровень концентрации высокомолекулярных спиртов (цетилового (45), эйкозанола (46), гексадец-9-ен-1-ола (47), олеинового (48), октадека-9,12-диен-1-ола (49)) в ягодах брусники и клюквы, произрастающих внутри района, коррелирует с содержанием соответствующих жирных кислот. Отмечается некоторое увеличение содержания жирных спиртов 44 – 49 в образцах брусники и клюквы, собранных в южном районе севера Тюменской области – окрестности г. Тобольска (табл. 2).

Впервые в ягодах брусники и клюквы обнаружен ионол (2,6-дигрет-бутил-4-метилфенол) (51). Во всех растительных образцах ионол (51) регистрируется как хромато-масс-спектрометрическим методом, так и методом газо-жидкостной хроматографии. Время удерживания на колонке SE-54 (ГХ-МС) данного вещества равно 20.86 ± 0.02 мин, а на колонке SE-30 (ГЖХ) равно 4.72 ± 0.02 мин.

Нами отмечено некоторое снижение концентрации соединений 51 – 53 в ягодах брусники и клюквы южной части северной территории Тюменской области. Наибольшее количество алкилфенолов 51 – 53 обнаружено в ягодах брусники и клюквы Сургутского района.

Таблица 2

Компоненты ягод брусники и клюквы, содержащие фенольные и спиртовые гидроксильные группы

№	Соединение	Концентрация, мг на 100 г свежих ягод					
		<i>Vaccinium vitis-idaea</i> <i>L.</i>			<i>Oxycoccus palustris</i>		
		НВ	СУР	ТОБ	НВ	СУР	ТОБ
44	2-Этилгексан-1-ол	4.54	5.97	4.83	8.39	3.22	9.99
45	Гексадекан-1-ол (цетиловый спирт)	26.21	39.02	39.9	23.59	4.26	11.13
46	Эйкозанол	-	7.67	10.56	24.55	24.16	25.09
47	Гексадец-9-ен-1-ол	28.63	42.59	37.17	8.69	14.78	17.45
48	Октадец-9-ен-1-ол (олеиновый спирт)	36.72	43.37	49.55	11.63	4.57	35.04
49	Октадека-9,12-диен-1-ол	14.57	11.81	18.55	8.28	5.81	13.29
50	Фенол	+	+	+	1.11	3.27	1.44
51	2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол)*	3.23	6.93	1.76	3.82	4.23	0.38
52	2,4,6-Трис(1,1-диметилэтил)фенол	1.98	1.45	1.07	2.14	1.82	1.79
53	4-(1,1,3,3-Тетраметилбутил)фенол	2.79	3.4	1.63	1.93	2.39	1.17
54	2-Метокси-4-винилфенол (4-винилгваякол)	+	0.41	2.35	0.16	0.08	0.45
55	4-(3-Гидроксипроп-1-енил)фенол (п-кумаровый спирт)	+	+	+	+	0.56	+
56	Бензиловый спирт *	14.29	18.58	12.19	11.15	22.37	7.16
57	Фенилэтиловый спирт	0.44	0.16	+	0.15	+	+
58	3-Фенил-н-пропанол	0.65	1.58	2.64	-	-	-
59	6-Фенил-н-гексанол	+	+	+	1.57	0.34	-
60	α, α -Диметилфенилметанол	2.51	6.51	3.93	3.54	1.59	0.47

Примечание: относительная погрешность определения для метода ГХ/МС $\leq 12\%$; ГЖХ (ионол) $\leq 10\%$.

В результате фракционного анализа сока и выжимок из ягод установлено, что в соке ягод клюквы из Сургутского места произрастания концентрация ионола (**51**) достигает 16.2 мг/л, а в соке брусники содержание этого соединения значительно больше 81.1 мг/л. В выжимках брусники и клюквы ионол (**51**) не обнаружен, что позволяет сделать вывод о его наличии только в соке дикорастущих ягод.

В растительных образцах идентифицированы также гидроксилсодержащие соединения (**54 – 60**), среди которых преобладают бензиловый спирт (**56**) и α,α -диметилфенилметанол (**60**). Концентрация данных соединений зависит от места произрастания и различна для каждого вида. Содержание бензилового спирта (**56**) в бруснике и клюкве северных мест чуть больше, чем в ягодах из южной части Тюменской области. Такая же тенденция накопления наблюдается и для α,α -диметилфенилметанола (**60**).

Остальные спирты (4-винилгваякол (**54**), *n*-кумаровый спирт (**55**), фенилэтиловый спирт (**57**), 3-фенилпропанол (**58**), 6-фенилгексанол (**59**)) в растениях обнаружены в небольших количествах на уровне следовых.

Альдегиды и кетоны. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал наличие в гексановых и бензольных фракциях соединений с карбонильной группой (табл. 3).

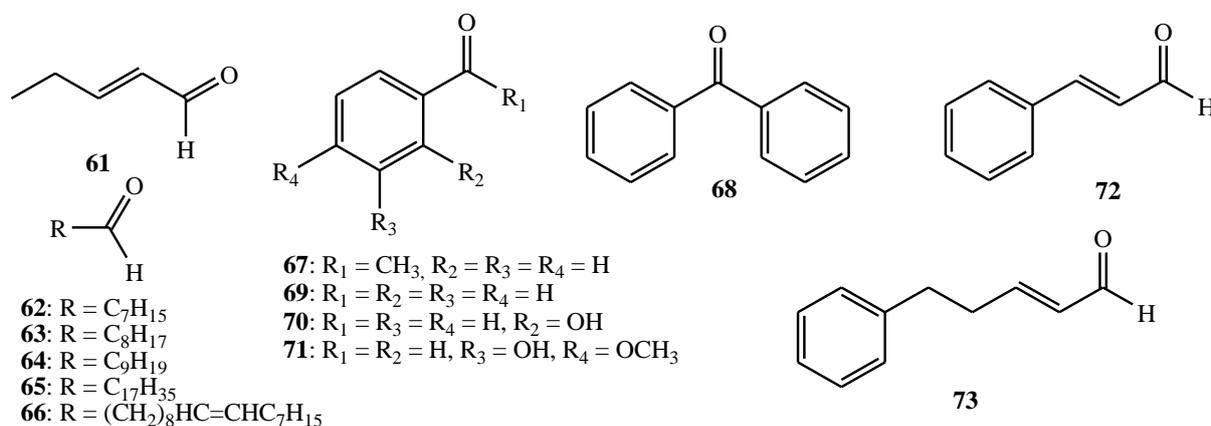


Таблица 3

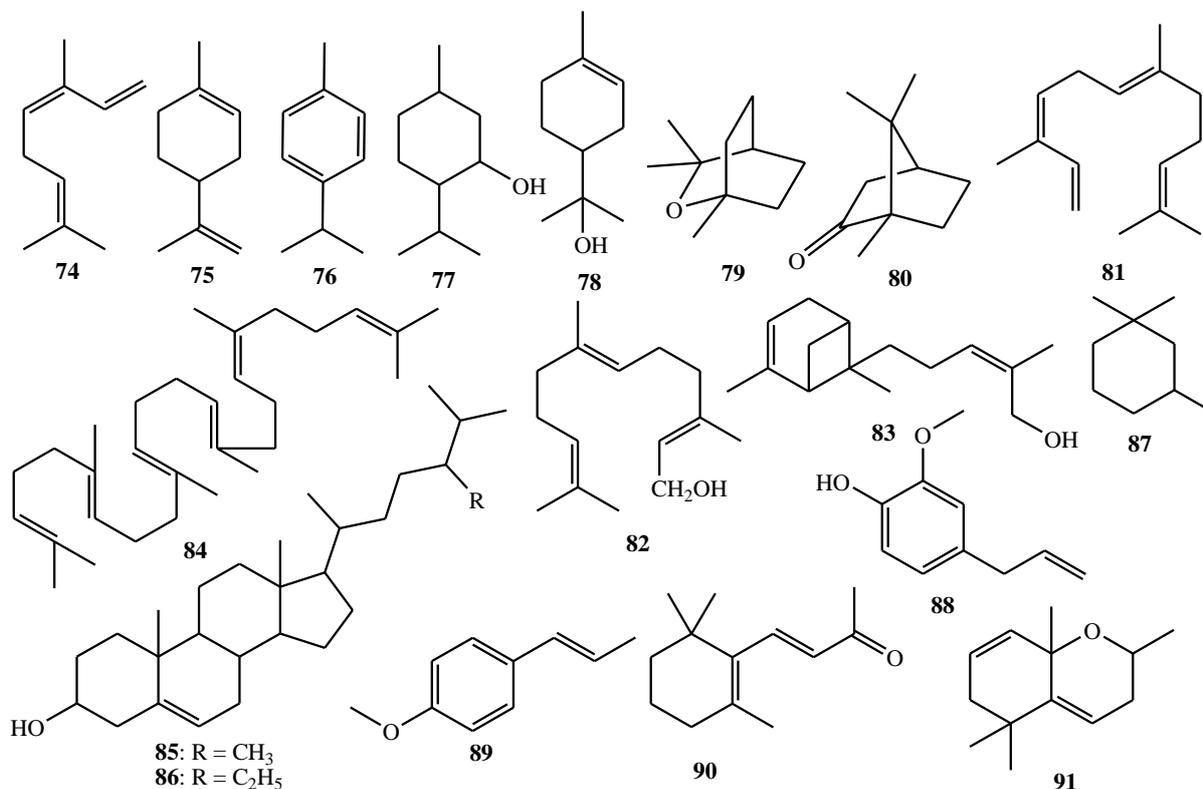
Альдегиды и кетоны, содержащиеся в ягодах брусники и клюквы

№	Компоненты ягод	Концентрация, мг на 100 г свежих ягод					
		<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.			<i>Oxycoccus palustris</i>		
		НВ	СУР	ТОБ	НВ	СУР	ТОБ
1	2	3	4	5	6	7	8
61	Гекс-3-ен-2-он	0.71	0.51	0.13	0.29	0.32	0.23
62	Октаналь	0.35	0.55	0.39	0.63	0.98	0.46
63	Нонаналь	1.63	1.72	1.3	0.09	0.58	0.44
64	Деканаль	4.84	5.73	4.97	0.05	0.07	0.26
65	Октадеканаль (стеаральдегид)	+	+	+	+	+	+

1	2	3	4	5	6	7	8
66	Октадец-9-еналь	5.61	4.11	3.26	1.06	3.24	4.67
67	Ацетофенон	1.74	1.55	1.63	1.79	4.16	2.07
68	Бензофенон	0.84	1.19	1.54	2.42	2.73	0.99
69	Бензальдегид*	1.58	3.49	2.54	1.07	0.29	1.09
70	2-Гидроксibenзальдегид (салициловый альдегид)	+	+	+	-	+	+
71	3-Гидрокси-4-метоксибензальдегид (ванилин)*	0.78	1.03	3.22	2.78	1.91	6.19
72	3-Фенилпроп-2-еналь (коричный альдегид)	0.25	1.12	0.45	0.34	1.19	1.13
73	5-Фенилпент-2-еналь	+	+	+	6.27	0.37	+

Примечание: относительная погрешность определения для метода ГХ/МС не более 12%.

Во всех изученных растительных образцах ягод брусники и клюквы концентрации ароматических альдегидов **69** – **73** и кетонов **61**, **67**, **68** варьируют в небольших пределах. Существенной зависимости качественного состава дикоросов от места произрастания не наблюдается.



Терпеноиды. По масс-спектрам брусничных и клюквенных основных и нейтральных хлороформных экстрактов идентифицированы представители класса терпеноидов (табл. 4). Впервые в ягодах брусники и клюквы обнаружены оцимен (**74**), лимонен (**75**), камфоген (**76**), ментол (**77**), камфора (**80**), эвгенол (**88**), анетол (**89**), 1,8-цинеол (эвкалиптол) (**79**). Последний преимущественно встречается в плодах северных районов произрастания (Сургутский и Нижневартовский районы ХМАО). Из сесквитерпеновых соединений идентифицированы α -фарнезен (**81**), фарнезол (**82**) и

α -бергамотол (83), тритерпенов – сквален (84). Обнаружены также циклогераниолан (87), β -ионон (90) и едулан I (91).

В количественном отношении преобладающими терпенами каждом виде ягод являются лимонен (75), камфора (80), сквален (84), кампестерол (85) и ситостерол (86), остальные терпеноиды встречаются в небольших количествах. Уровень накопления терпеновых соединений в целом во всех исследованных растительных образцах не одинаков (табл. 4). В образцах брусники наибольшее содержание терпенов 74 – 91 найдено в ягодах из Сургутского района, а клюквы – ягоды из Нижневартовского района.

Таблица 4

Терпеноидный состав ягод брусники и клюквы

№	Соединение	Концентрация, мг на 100 г свежих ягод					
		<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.			<i>Oxycoccus palustris</i>		
		НВ	СУР	ТОБ	НВ	СУР	ТОБ
74	3,7-Диметилокта-1,3,6-триен (β -оцимен)	+	-	+	-	+	+
75	1-Метил-4-изопропенил-циклогекс-1-ен (D-Лимонен)*	1.43	1.77	0.51	3.67	2.35	1.79
76	1-Метил-1-(1-метилэтил)фенил (камфоген)	-	0.04	+	0.38	+	+
77	5-Метил-2-(1-метилэтил)-циклогексанол (ментол)	0.24	0.17	0.07	0.12	0.05	0.18
78	α , α -4-Триметилциклогекс-3-ен-1-метанол (α -терпинеол)*	0.22	0.69	0.18	0.86	0.24	0.36
79	1,8-Эпокси-p-ментан (эвкалиптол или 1,8-цинеол)*	+	0.55	-	0.13	0.42	-
80	1,7,7-Триметилбицикло-[2,2,1]-гептан-2-он (камфора)*	1.36	0.66	0.35	2.7	3.32	0.96
81	3,7,11-Триметилдодэка-1,3,6,10-тетраен (α -фарнезен)	+	0.05	+	0.31	+	+
82	3,7,11-Триметилдодэка-2,6,10-триен-1-ол (фарнезол)	0.64	1.97	1.67	0.86	0.06	0.17
83	α -Бергамотол	-	+	+	+	+	-
84	2,6,10,15,19,23-Гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен (сквален)	2.34	2.22	1.98	2.48	1.87	2.89
85	Кампестерин (кампестерол)	4.78	7.81	5.09	4.94	5.36	2.94
86	Ситостерин (ситостерол)	1.06	2.43	1.83	0.7	0.95	0.27
87	1,1,3-Триметилциклогексан (циклогераниолан)	0.32	0.37	0.64	0.21	+	+
88	4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол)	0.08	0.07	0.03	0.04	0.05	0.05
89	p-Метоксипропенилбензол (анетол)	0.36	0.62	0.27	0.39	0.18	0.05
90	Бут-3-ен-2-он, 4-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил) (β -ионон)	0.61	1.94	1.57	0.93	0.72	0.45
91	Едулан I	0.35	0.49	0.29	0.54	0.12	0.14

Примечание: относительная погрешность определения для метода ГЖХ/МС $\leq 12\%$.

В целом качественный состав каждого вида вне зависимости от места произрастания остается однотипным (за исключением ряда минорных компонентов), а изменяется только количественное содержание доминирующих веществ, что может свидетельствовать о генетически закрепленном свойстве исследованных дикоросов синтезировать определенный набор органических соединений.

Проведенные исследования продемонстрировали широкий спектр природных соединений, каждое из которых играет определенную роль в жизнедеятельности растения, участвует в биосинтезе других веществ, а также вносит свой вклад в неповторимый букет вкуса и аромат ягод брусники и клюквы.

3. Сравнительный анализ компонентного состава дикорастущих ягод и синтетических ароматизаторов

Несмотря на научно-технический прогресс в области создания ароматизаторов и практически полного копирования естественных природных ароматов отдельных растений, пока не удастся идеально повторить то, что создано самой природой. Мы провели сравнительный анализ химического состава дикоросов и соответствующих ароматизаторов «Брусника» и «Клюква», широко используемых в современной рецептуре безалкогольных напитков.

Компонентный состав ягод брусники и ароматизатора «Брусника» (производства Франция), содержащего идентичные натуральным компоненты, заметно различается. В ароматизаторе идентифицировано всего 23 соединения, что значительно меньше 91 в самой ягоде. Из перечисленных выше характерных для брусники соединений в ароматизаторе обнаружены лишь пять – 2-гидроксипропановая (**1**), 2-метилмасляная кислота (**2**) и её этиловый эфир, эфиры 3-метилмасляной и 2-оксопентановой кислот. Остальные компоненты идентифицируемые в ароматизаторе «Брусника», среди естественных летучих компонентов дикоросов не найдены.

Ароматизатор «Клюква» (Франция) в большей степени приближен к натуральному компонентному составу ягод клюквы. Из характерных веществ свежей клюквы в ароматизаторе идентифицируется семь – лимонен (**75**), α -терпинеол (**78**), ацетофенон (**67**), бензиловый спирт (**56**), этилбензоат, 2-метилмасляная кислота (**2**) и её этиловый эфир. При этом всего в ароматизаторе «Клюква» идентифицировано 20 веществ.

Отдельные составляющие исследованных ароматизаторов не запрещены к применению. При этом объединенным комитетом экспертов по пищевым добавкам, действующим в рамках Продовольственной организации Объединённых наций (ФАО) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), установлена величина их допустимого суточного потребления. Однако в исследованных нами ароматизаторах, присутствуют соединения, действие которых на организм человека до конца не изучено.

Таким образом, становится очевидным преимущество дикорастущего сырья, в котором биологически активные компоненты синтезированы самой природой и максимально сбалансированы.

4. Изменчивость содержания биологически активных веществ ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris* в процессе созревания

В период созревания плодов происходит сбалансирование уровней накопления биологически активных органических веществ в плодах, с одной стороны, и расхода их на процессы жизнедеятельности – с другой.

Отсутствие информации о сезонном ходе накопления БАВ в процессе созревания ягод побудило нас к проведению исследований в данном направлении. Объектом исследования послужили ягоды дикорастущей брусники и клюквы, собранной в Нижневарттовском районе (окрестности г. Нижневарттовска), разной степени зрелости – незрелые (окраска – зеленая), полужелтые (розовая), зрелые (темно-красная), перезрелые (бордовая).

Свежесобранные ягоды сразу же подвергались обработке. Анализ полученных данных показал, что активный биосинтез бензойной (26) и коричной кислот (32), а также витамина С (43), в ягодах брусники происходит в период конец июля – середина сентября, а в ягодах клюквы – с начала августа до конца сентября, их содержание достигает своего максимального значения в созревшей ягоде (рис. 5 а, б, в). После заморозков происходит снижение их количеств. Количество жирных кислот в начальный период роста и развития ягод заметно больше, чем в зрелых плодах (рис. 5 г), что может быть обусловлено сформированными отложениями запасных веществ, необходимых для созревания семян. После воздействия низкой температуры суммарное содержание жирных кислот несколько увеличивается.

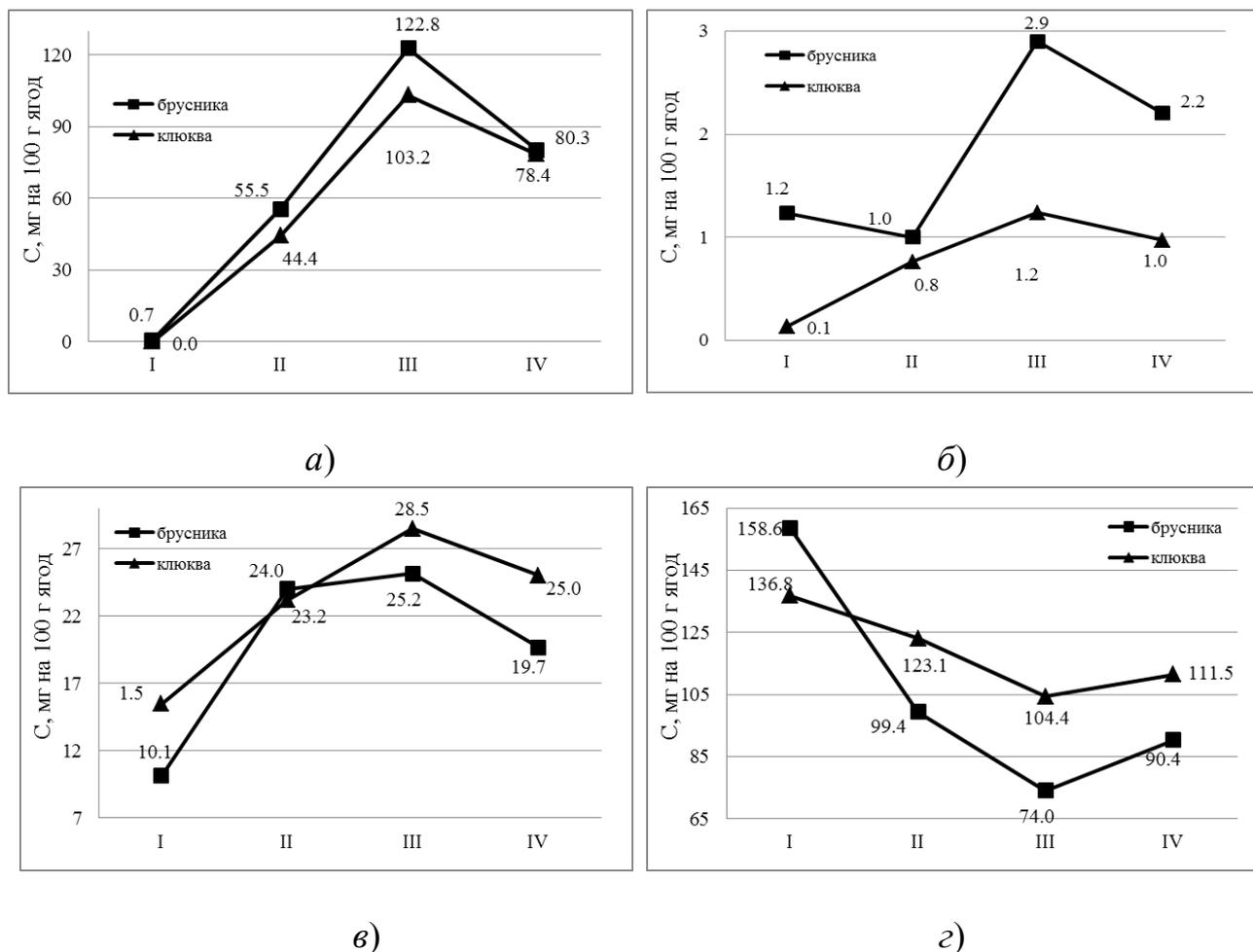


Рис. 5. Динамика накопления кислот в ягодах брусники и клюквы (мг на 100 г сырого веса) *а* - бензойная кислота **26**; *б* - коричная кислота **32**; *в* – витамин С **43**; *г* – сумма жирных кислот **10 – 25**.
Периоды сбора – I (28.07 – 08.08), II (25.08 – 03.09), III (20.09 – 28.09), IV (13.10 – 21.10) – соответствуют зеленой, розовой, красной и бордовой окраске ягод.

5. Влияние температуры хранения на компонентный состав ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*

Данное направление исследования ставило целью выявления степени изменчивости некоторых веществ в процессе хранения в условиях неотапливаемого помещения и сопоставления с вариабельностью химического состава ягод, хранившихся всю зиму под снегом в естественных условиях.

Осеннюю бруснику и клюкву закладывали на хранение в степени технической зрелости. Ягоды помещали в полиэтиленовые пакеты и хранили на протяжении 7 месяцев в неотапливаемом помещении. Подснежная клюкву была собрана в начале мая (в начале таяния снежного покрова) с того же места произрастания, что и осенняя.

При сопоставлении состава БАВ свежей брусники и ягод, хранившихся в условиях нерегулируемых температур, установлена тенденция к снижению содержания многих соединений: яблочной (**8**) и лимонной (**9**)

кислот – в 5 раз, 2-метилмасляной кислоты (2) – в 10 раз, коричной кислоты (32) – до следовых количеств, бензойной кислоты (26) – с 115.5 (на начало хранения) до 23.4 мг на 100 г сырого веса (после 7 мес.), этилбензоата – в 1.5 раза, и бензальдегида (69) – в 2 раза. Альдегиды и кетоны (гекс-3-ен-2-он (61), ацетофенон (67), бензофенон (68), октаналь (62), нонаналь (63), деканаль (64)) обнаруживаются в следовых количествах. Терпеноиды, содержащиеся в свежей бруснике в небольших количествах, в ягодах после заморозки практически отсутствуют, за исключением лимонена (75), α -терпинеола (78) и камфоры (80). После заморозки количество последних снижается незначительно. Однако наряду с распадом и снижением концентраций наблюдается и увеличение содержания некоторых соединений. Так, содержание эфира яблочной кислоты после заморозки увеличилось в 15 раз, этилового эфира 2-метилмасляной кислоты – в 1.5 раза, этилового эфира коричной кислоты – в 1.4 раза, а бензилового спирта (56) – в 2 раза по сравнению с концентрацией в свежей бруснике. Жирные кислоты после заморозки обнаружены лишь в виде этиловых эфиров.

Химический состав ягод клюквы, которые хранились в условиях холодного склада, оказался сильно обеднен по сравнению со свежими. После заморозки наблюдается снижение концентраций яблочной (8) и лимонной (9) кислот до следовых количеств, 2-метилмасляная (2) и коричная (32) кислоты вообще не обнаруживаются, содержание бензойной кислоты (26) снижается практически в 2.5 раза (со 103.9 до 34.8 мг/100 г сырого веса), потери этилбензоата составляют 80%, а бензальдегида (69) – 87%. Потери терпеновых соединений – лимонена (75), α -терпинеола (78) и камфоры (80) – составили 93, 75 и 98% соответственно к исходному содержанию. Остальные терпеноиды в мороженой клюкве не обнаружены. В то же время в клюкве после заморозки наблюдается увеличение количества эфиров яблочной (в 23 раза), лимонной (в 12 раз), 2-метилмасляной и других жирных кислот. Обнаружено также повышенное содержание бензилового спирта (56) (в 2 раза).

Клюква, хранившаяся всю зиму под снегом в естественных условиях, в отличие от многократно перемороженной клюквы, сохранилась гораздо лучше. Так, содержание бензойной кислоты (26) в ней составляет 54.8 мг на 100 г сырого веса. Менее значительны потери этилбензоата (65%), бензальдегида (69) (23%), лимонена (75) (13%), α -терпинеола (78) (10%), камфоры (80) (45%). Концентрация 2-метилмасляной кислоты (2) чуть больше,

чем в ягодах после заморозки. Не претерпевает существенного изменения концентрация этилового эфира 2-метилмасляной кислоты и этилцитрата, а жирные кислоты идентифицированы как в свободном виде, так и в этерифицированном состоянии.

6. Изучение состава химических компонентов водно-спиртовых экстрактов дикорастущих ягод

В промышленном масштабе на основе ягод брусники и клюквы чаще всего производят соки, морсы, настойки, ликеры, вина, для производства алкогольных напитков используются экстракты с содержанием 96%-го этилового спирта от 10 до 40% по объему. В литературе сведения о компонентном составе водно-спиртовых экстрактов на основе свежих ягод брусники и клюквы отсутствуют. Одним из этапов исследования стало изучение химического состава ягодного экстракта, полученного методом исчерпывающей экстракции водно-спиртовыми растворами с массовой долей спирта 10, 25 и 40%. В данном разделе представлены результаты изучения экстракционных процедур на примере брусники (место произрастания - Нижневартковский район, сбор 2006 г.), так как качественный состав ягод брусники и клюквы, как было показано выше, практически идентичен.

Таблица 5

Влияние концентрации спирта на выход веществ из дикорастущих ягод *Vaccinium vitis-idaea* L.

Показатели	10%-ный р-р	25%-ный р-р	40%-ный р-р
рН экстракта	4.05±0.06	3.87±0.05	3.43±0.05
Цвет экстракта	Светло-розовый	Розовый	Насыщенный красный
Содержание идентифицированных веществ, %	45.2	74.6	82.4
Количество соединений всего/количество идентифицированных соединений	61/27	83/41	156/97

Примечание: содержание идентифицированных веществ (%) – отношение суммы площадей пиков идентифицированных соединений к сумме площадей всех пиков на хроматограмме, полученной при анализе экстракта методом газо-жидкостной хроматографии с масс-селективным детектором.

Анализ результатов, приведенных в таблице 6, показывает, что наиболее перспективным является изготовление ягодного экстракта с массовой долей спирта 40%. Величина рН такого экстракта в большей степени приближена к таковой самого брусничного сока (2.97±0.04), и он более обогащен различными компонентами. Экстракт является полуфабрикатом,

из которого можно готовить настойки, ликеро-водочные изделия и плодово-ягодные вина, а также безалкогольные напитки, но с предварительным удалением спирта.

В результате исследования выяснено, что компонентный состав брусничного экстракта несколько отличается от химического состава свежих ягод. Особенно глубокие изменения происходят в составе фракции минорных компонентов, придающих своеобразные оттенки аромату экстрактов. Так, например, кислоты, идентифицированные в ягодах (**2**, **12-25**, **26**, **32**), в составе водно-спиртовых экстрактов обнаружены не только в свободном виде, но и в виде эфиров, что связано с протеканием при экстракции спиртом реакции этерификации. Наблюдается различие в составе альдегидов и терпеноидов – из ягод водно-спиртовой смесью экстрагируются 2-этилгексаналь, гептаналь, глутаровый альдегид, α -пинен, 4-терпинеол, β -мирцен, β -фелландрен, 3-карен, камфен, изолонгифолен, лонгифолен-12, линалоол. Состав основных компонентов (см. формулы **2**, **8**, **9**, **12-25**, **26**, **32**, **43**, **44-49**, **51-53**, **56**, **60**, **66**, **80**, **85**, **86**) остается практически прежним, но изменяются количественные отношения. Концентрация некоторых жирных и бензойных кислот, кетонов, спиртов, алкилфенолов и терпеноидов в водно-спиртовом экстракте превышает их количества в самих ягодах практически в 2-10 раз. Данный факт, возможно, объясняется их большей растворимостью в спирте и, в водно-спиртовом растворе с массовой долей спирта 40%.

В целом следует отметить, что в составе ягодного экстракта обнаружены химические соединения, синтетические аналоги которых широко применяются в качестве различных пищевых добавок, выполняющих различные технологические функции, при производстве напитков (яблочная кислота E296, лимонная кислота E330, аскорбиновая кислота E300, ионол E321, бензойная кислота E210). Практически все компоненты в ягодном экстракте содержатся в концентрациях, регламентированных требованиями нормативных документов (50 – 300 мг на 100 г сырья или готового продукта), поэтому при изготовлении напитков нет необходимости дополнительно вводить пищевые добавки. Последнее имеет большое значение при приготовлении напитка, обладающего не только качественным вкусом, но и полезными свойствами. Следует отметить, однако, что содержание бензойной кислоты (**26**) в экстракте практически в 2.5 раза превышает, установленную требованиями СанПиН 2.3.2.1293-03 допустимую концентра-

цию – в напитках её должно быть не более 150 мг/кг. Данный факт необходимо учитывать при составлении рецептуры напитков.

7. Оценка перспективности использования дикорастущих ягод брусники и клюквы и экстрактов из них в производстве напитков

Одним из обязательных показателей качества, определяемых при оценке безопасности использования растительного сырья в пищевом производстве, является содержание тяжелых металлов, концентрации которых строго нормируются.

В результате анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии выяснено, что концентрация металлов (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, Cd) в ягодах брусники и клюквы всех мест произрастания не превышает предельно-допустимых значений, установленных нормативными документами на сырье и пищевые продукты. Данный факт устанавливает безопасность применения ягод брусники и клюквы, произрастающих на изучаемых территориях, в производстве продуктов питания, в том числе напитков.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено исследование качественного состава биологически активных веществ ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*, произрастающих в разных районах севера Тюменской области. С помощью современных физико-химических методов (ГЖХ, ВЭЖХ, ГЖХ-МС) в дикоросах идентифицировано более 90 соединений, о наличии 67 из которых в изученных объектах ранее не сообщалось. Предложены новые приемы пробоподготовки и методики анализа, позволяющие достаточно эффективно идентифицировать ряд определенных метаболитов ягодных растений: ионола (методом ГЖХ), витамина С (методом ВЭЖХ), кислот, спиртов, алкилфенолов, эфиров, кетонов и альдегидов, а также терпеноидов (методом ГЖХ/МС).
2. Различными хроматографическими методами определено количественное содержание летучих и нелетучих биологически активных компонентов дикорастущих ягод *Vaccinium vitis-idaea* L. и *Oxycoccus palustris*. Установлено, что преобладающими соединениями плодов, произрастающих на территории изученных районов, являются яблочная, лимонная, бензойная, коричная, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая кислоты, 2-этилгексан-1-ол, цетиловый,

олеиновый спирты, гексадец-9-ен-1-ол, октадека-9,12-диен-1-ол, ионол, бензиловый спирт, деканаль, 9-октадец-9-еналь, лимонен, α -терпинеол, камфора, кампестерин и ситостерин.

3. Установлено, что ягоды брусники и клюквы северных мест произрастания (Нижневартовский и Сургутский районы) больше накапливают бензойных кислот и алкилфенолов. Брусника и клюква из Тобольского района по уровню накопления жирных спиртов, жирных и коричных кислот превосходит плоды брусники и клюквы из других мест произрастания.
4. В результате изучения динамики содержания бензойной, коричной, аскорбиновой и жирных кислот выявлено, что лучшим периодом сбора ягод брусники и клюквы является середина-конец сентября, когда концентрации перечисленных соединений сбалансированы в оптимальном соотношении. После первых заморозков, концентрации компонентов снижаются.
5. Прослежено изменение состава биологически активных веществ дикоросов при их хранении на протяжении осенне-зимнего периода. В процессе хранения в условиях нестабильных температур в ягодах брусники и клюквы происходят большие потери многих соединений. В клюкве, хранившейся всю зиму под снегом в естественных условиях, в отличие от многократно перемороженной ягоды качественный и количественный состав активных компонентов сохраняется лучше.
6. Впервые проведено изучение химических компонентов водно-спиртовых экстрактов с массовой долей спирта 10, 25, 40%, полученных исчерпывающей экстракцией ягод брусники. Установлено, что качественный состав 40%-го спиртового ягодного экстракта практически идентичен составу самих ягод, немного изменяется их количественное соотношение, что свидетельствует о биологической ценности не только плодов, но и продуктов их переработки.
7. Проведена оценка безопасности и перспективности использования ягод и их экстрактов в производстве напитков. Благодаря наличию биологически активных веществ ягоды обладают высокой вкусовой, пищевой и биологической ценностью. Показано, что дикорастущие ягоды всех зон произрастания по уровню концентраций металлов (Zn, Fe, Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, Cd) являются безопасным сырьем для производства напитков.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи:

1. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Химические компоненты плодов дикорастущей *Oxycoccus palustris* севера Тюменской области // Химия природных соединений. 2010. № 6. С. 720-722.
2. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Исследование компонентного состава ягод местной дикорастущей брусники (*Vaccinium vitis-idaea L.*) // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 145-149.
3. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Компонентный состав свежих, мороженых и подснежных ягод клюквы (*Oxycoccus palustris*) // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 231-237.
4. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П., Ботиров Э.Х. Применение хромато-масс-спектрометрии для определения свободных и этерифицированных жирных кислот при их совместном присутствии в растительном сырье // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 52-57.

Тезисы докладов:

5. Кунгуров А.Д., Куранова (**Лютикова**) М.Н., Туров Ю.П. Натуральные компоненты из местного растительного сырья в рецептуре приготовления напитков как основа повышения их качества и оздоровления рационов питания населения Сибири // Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции «Вода и напитки». Москва. 2007. С. 59-60.
6. Куранова (**Лютикова**) М.Н., Туров Ю.П. Методы определения биологически активных веществ в растительном сырье Ханты-Мансийского автономного округа // Рефераты докладов II Международного форума «Аналитика и аналитики». Воронеж. 2008. Т. 2. С. 301.
7. Куранова (**Лютикова**) М.Н., Туров Ю.П. Изучение качественного состава биологически активных веществ в местном дикорастущем сырье // Материалы IX Открытой окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века». Сургут. 2009. С. 107-108.
8. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Масс-спектральное исследование биологически активных веществ в пищевом растительном сырье // Материалы Четвертого съезда ВМСО III Всероссийской конференции (с международным участием) «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва. 2009. С. 58.
9. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Исследование химического состава ягод клюквы и клюквенного ароматизатора, применяемого в пищевой промышленности //

Материалы IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул. 2009. Кн. 2. С. 173-174.

10. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Компонентный состав дикорастущих ягод Сибирской флоры после длительного хранения в замороженном состоянии // Тезисы конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений» (с международным участием). Ташкент. 2010. С. 134.
11. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П., Ботиров Э.Х. Изучение динамики накопления аскорбиновой и бензойной кислот в дикорастущей клюкве (*Oxycoccus palustris*) в зависимости от времени сбора и места произрастания на территории севера Тюменской области // Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар. 2011. С. 36.
12. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Терпеноидный состав дикорастущих ягод брусники *Vaccinium vitis-idaea L.*, произрастающих в Ханты-мансийском Автономном округе – ЮГРА (Север Тюменской области) // Материалы V Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул. 2012. С. 251-252.
13. **Лютикова М.Н.**, Туров Ю.П. Изучение минеральных элементов дикорастущего сырья методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев - 2012». С.-Петербург. 2012. С. 225-227.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Э.Х. Ботирову за постоянное внимание и поддержку в ходе выполнения данной работы. Автор благодарит к.ф.-м.н., доцента Ю.П. Турова за регистрацию масс- и ИК-спектров и помощь в их интерпретации, за ценные консультации и рекомендации. Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Тюменского государственного университета к.х.н. Н.Ю. Третьякову и к.х.н. Т.А. Кремлевой за предоставленные в пользование приборные комплексы и помощь в проведении испытаний.