

## НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ В ВОДНОМ ЭКСТРАКТЕ ПЛОДОВ *ACTINIDIA* LINDL.

### С.М. Мотылева

к.с.-х.н., доцент, вед. науч. сотрудник, зав. лаборатории физиологии и биохимии,  
Всероссийский селекционно-технологический институт садоводства и питомниководства (Москва)  
E-mail: motyleva\_svetlana@mail.ru

### Н.В. Козак

к.с.-х.н., ст. науч. сотрудник, Всероссийский селекционно-технологический институт  
садоводства и питомниководства (Москва)

### И.М. Куликов

академик РАН, директор, Всероссийский селекционно-технологический институт  
садоводства и питомниководства (Москва)

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучен состав низкомолекулярных метаболитов в водных экстрактах из свежих плодов *Actinidia* Lindl. Идентифицированы органические кислоты, вещества фенольной и углеводной природы, жирные насыщенные кислоты, 2 аминокислоты, антиоксидант пептидной природы, эфирное масло, ароматические вещества – всего 41 компонент, определяющий пищевую ценность плодов.

**Ключевые слова:** плоды *Actinidia* Lindl., низкомолекулярные метаболиты, газовая хромато-масс-спектрометрия.

**Для цитирования:** Мотылева С.М., Козак Н.В., Куликов И.М. Низкомолекулярные метаболиты в водном экстракте плодов *Actinidia* Lindl. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2018;21(10):91–97.  
<https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-18>

В настоящее время культура *Actinidia* выращивается коммерчески во многих странах; в европейских государствах осуществляются программы, направленные на внедрение новых видов актинидий [1, 2]. Высокая диетическая ценность плодов актинидии обусловлена большим содержанием в них органических и неорганических фитохимических компонентов, таких как углеводы (моно- и дисахариды, пектин, пищевые волокна) [3–5], фенольные кислоты, флавоноиды, витамины и другие вещества – антиоксиданты [6–8]. Антиоксиданты важны для организма человека, в первую очередь, тем, что устраняют продукты окисления, борются со свободными радикалами, которые делают организм беззащитным к различным инфекциям.

Ц е л ь и с с л е д о в а н и я – сравнительное изучение компонентного состава водных экстрактов плодов представителей рода *Actinidia* методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС).

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проведены в лаборатории физиологии и биохимии ФГБНУ ВСТИСП в 2016–2017 гг. Объектами исследований были водные экстракты из свежих плодов двух видов *Actinidia* Lindl.: сорта

«Алевтина» и «Туземка» – актинидия аргута, подвид джиральда *Actinidia arguta* var. *Giraldii* (Diels) Vorosch. и сорт «Злата» – актинидия полигама *Actinidia polygama* (Siebold ex Zucc.) Maxim. [2]. Образцы плодов для анализа собирали в коммерческой зрелости, тщательно промывали деионизированной водой, гомогенизировали с помощью роторного гомогенизатора ИКА со скоростью 500 об/мин, отбирали среднюю навеску массой 50 г и экстрагировали 150 мл дистиллированной воды в течение 4 ч при непрерывном перемешивании при температуре 50 °С на перемешивающем устройстве с подогревом (ЛАБ-ПУ-01). Для изучения состава низкомолекулярных метаболитов использовали газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) на хроматографе JMS-Q1050GC («JEOL Ltd», Япония). Использовали капиллярную колонку DB-5HT; газ-носитель – гелий; температурный градиент – от 40 до 280 °С; скорость потока газа в колонке 2,0 мл/мин, время анализа 40 мин, режим ввода с делением потока, объем вводимой пробы 1 мкл. Для определения веществ проводили дериватизацию с использованием силилирующего агента N, O-бис (триметилсилил) трифторацетамида (БСТФА) [9]. Идентификацию веществ осуществляли по параметрам удерживания и

масс-спектрам библиотеки NIST-5 National Institute of Standards and Technology (США). Диапазон сканирования 33–900 m/z. Все измерения проводили в трех повторностях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматограммы водных экстрактов, полученные в результате ГХ/МС анализа, сопоставлены и приведены на рис. 1 и 2. На рисунках хорошо видны общие метаболиты, различия качественного состава и количественные различия, которые отражаются высотой пика индивидуального веще-

ства, например для веществ с временем выхода 16:33, 17:21, 17:30 и 19:02. По компонентному составу в водном экстракте плодов *Actinidia polygama* сорта «Злата» содержится наибольшее количество веществ, которые идентифицируются с 16:30 по 19:30 минуты анализа (27 соединений). В экстракте плодов представителей вида *Actinidia arguta* var. *Giraldii* в этой области, по сравнению с сортом «Злата», содержится в 2 раза меньше компонентов в экстракте плодов сорта «Туземка» (13 соединений) и в 3 раза меньше в экстракте плодов сорта «Алевтина» (9 соединений) (рис. 1).

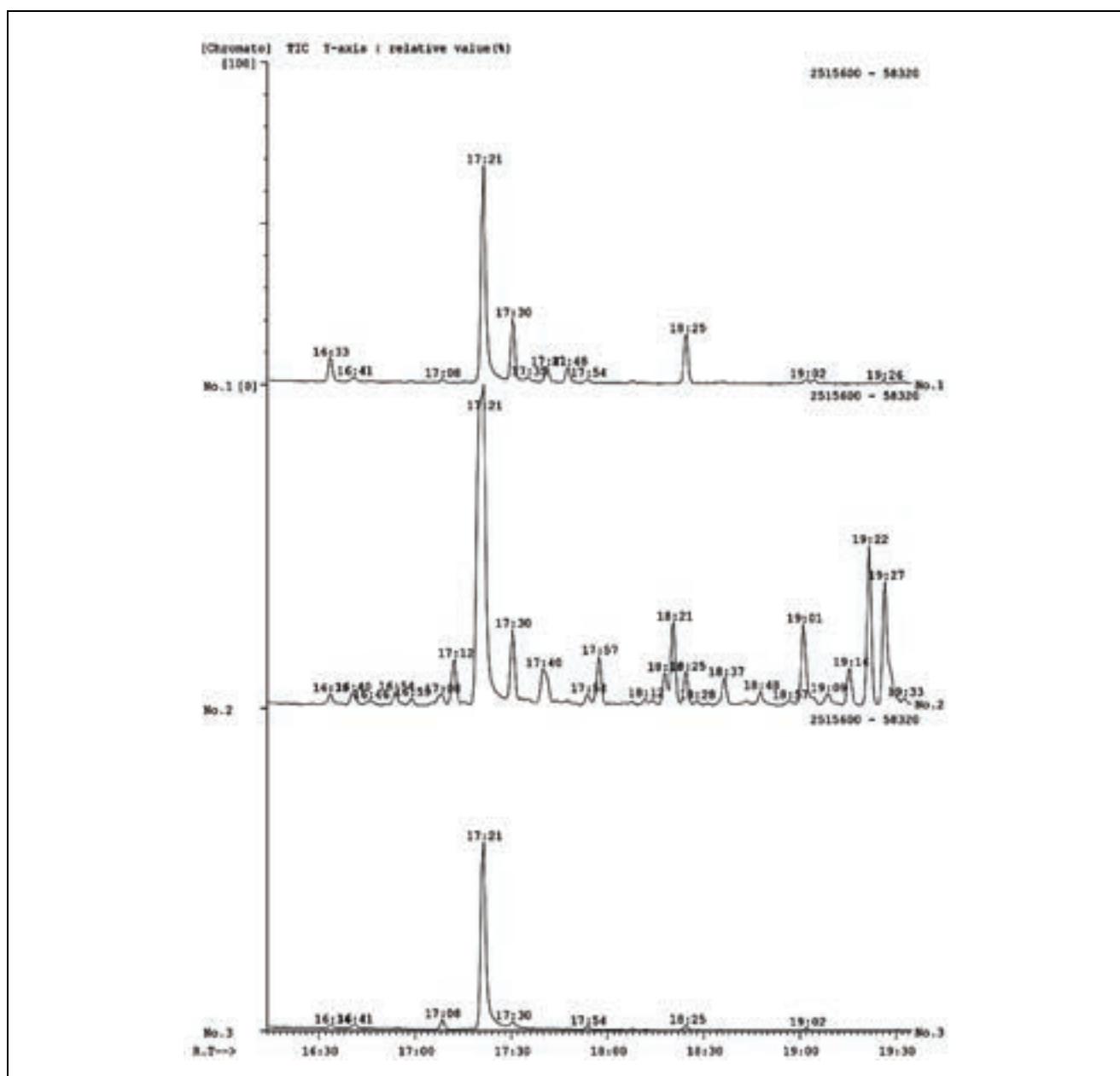


Рис. 1. Сравнение хроматографических профилей водных экстрактов плодов актинидии, время выхода пиков с 16:30 до 19:30 мин; No.1 – сорт «Туземка», No.2 – сорт «Злата», No.3 – сорт «Алевтина»

На рис. 2 приведено сравнение хроматографических профилей с 19-й по 23-ю минуту анализа. На этом рисунке наглядно видны существенные сортовые различия количественного состава компонентов сортов «Туземка» и «Алевтина», относящихся к виду *Actinidia arguta* var. *Giraldii*. По числу идентифицированных веществ в этой области хроматограммы существенных различий не выявлено (рис. 1).

Таким образом, наибольший по числу компонентов состав метаболитов, экстрагируемых во-

дой, обнаружен у сорта «Злата» (вид *Actinidia polygama*), всего 39 метаболитов. У сортов вида *Actinidia arguta* var. *Giraldii* выявленное суммарное число метаболитов примерно одинаково – 33 (сорт «Туземка») и 32 (сорт «Алевтина»).

Качество плодов *Actinidia* в значительной степени связано с содержанием в них химических соединений. Проведен детальный анализ метаболитов, обнаруженных в водных экстрактах плодов актинидии. Идентифицировано 10 органических кислот (табл. 1).

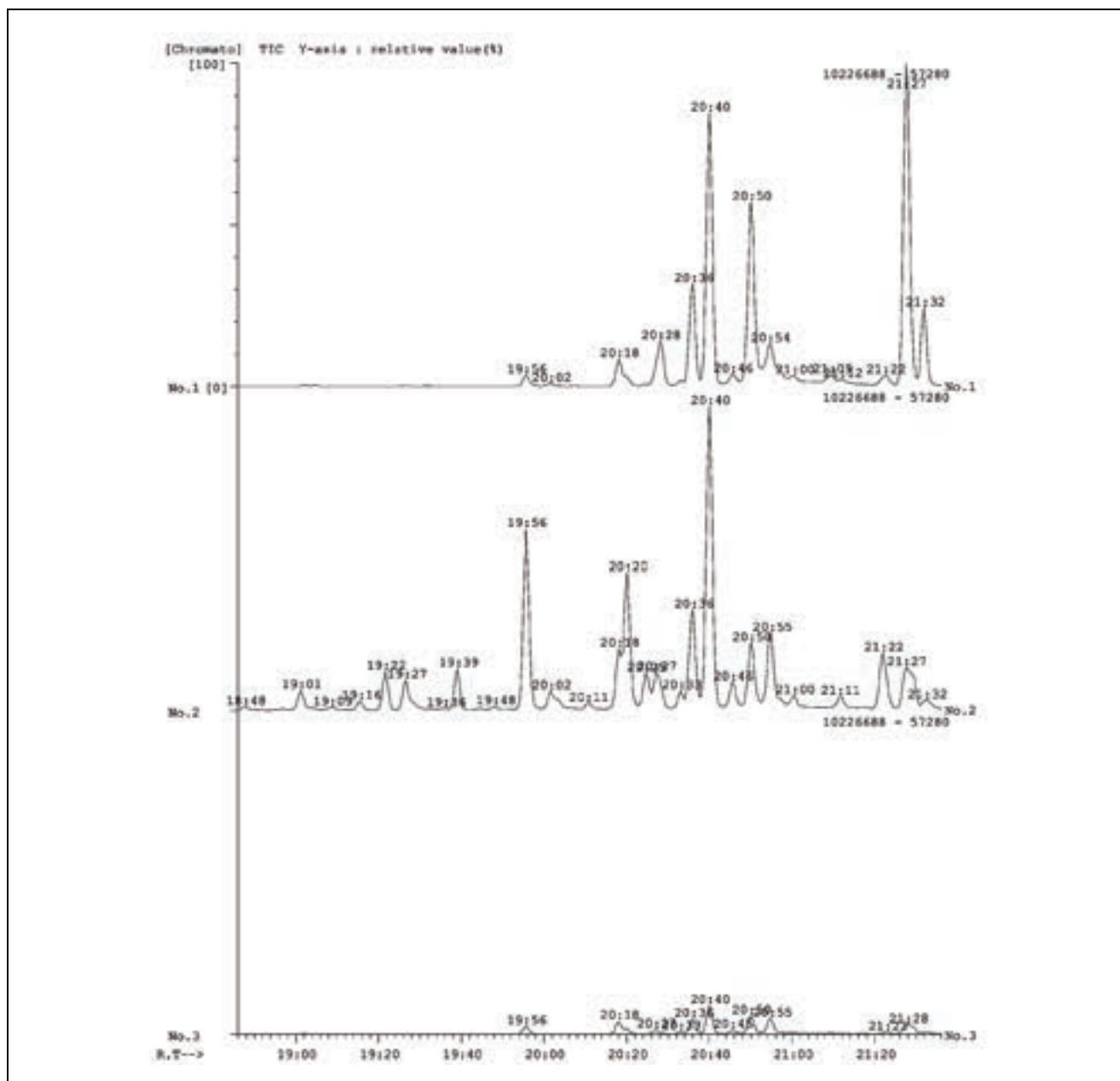


Рис. 2. Сравнение хроматографических профилей водных экстрактов актинидии, время выхода пиков с 18:48 до 21:32 мин. No.1 – сорт «Туземка», No.2 – сорт «Злата», No.3 – сорт «Алевтина»

Таблица 1. Органические кислоты, экстрагируемые водой из плодов актинидии

№ п/п	Rt, мин	Соединение	Описание содержания в экстрактах
1	14:04	Янтарная кислота (Succinic acid)*	Обнаружена в экстрактах всех сортов; максимальное содержание в экстракте плодов сорта «Злата», в экстракте сорта «Туземка» в 1,5 раза меньше
2	14:35	Фумаровая кислота (Butanedioic acid, Fumaric acid) *	Обнаружена в экстрактах плодов всех сортов в небольших равных количествах
3	16:33	Малеиновая кислота (Malic acid) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	Обнаружена в экстрактах плодов всех сортов; в экстракте сорта «Туземка» в 2 раза больше
4	16:41	Муравьиная кислота (Formic acid)	Примерно в равных количествах в экстрактах плодов всех сортов
5	17:08	Малоновая кислота (Malonic acid)	Примерно в равных количествах в экстрактах плодов всех сортов
6	17:12 18:21	Хризантемовая кислота (Chrysanthemic acid)	Обнаружена только в экстракте плодов сорта «Злата»
7	20:36	Лимонная кислота (Citric acid)	Примерно в равных количествах в экстрактах плодов сортов «Туземка» и «Злата» и в 3 раза меньше в экстракте плодов сорта «Алевтина»
8	21:11	Эритро-пентановая кислота (Erythro-Pentonic acid)	Примерно в равных количествах в экстрактах плодов сортов «Туземка» и «Злата»; следовые количества в экстракте плодов сорта «Алевтина»
9	21:49	Этенкарбоновая кислота (Acrylic acid)	Содержится в экстрактах всех образцов в приблизительно равных количествах
10	22:41	Глюконовая кислота (Gluconic acid)	Преимущественно в экстракте плодов сорта «Злата»

П р и м е ч а н и е : \* – участок хроматограммы с временем выхода компонентов с 5 по 16:30 мин на рисунках не представлен.

Установлено, что 8 органических кислот являются общими, то есть характерны для плодов рода *Actinidia*, это этенкарбоновая (участвует в обменных процессах организма), лимонная (регулятор кислотности), малоновая (создает аромат плодов), муравьиная (регулятор кислотности), эритро-пентановая, малеиновая, фумаровая и янтарная кислоты (играют важную биологическую роль). Янтарная кислота участвует в энергетическом обмене на клеточном уровне, обеспечивает процесс клеточного дыхания.

В экстракте сорта «Злата» обнаружены 2 кислоты – хризантемовая и глюконовая кислоты, они характерны для вида *Actinidia polygama*. В водных экстрактах плодов актинидии выявлены важные биологически активные вещества-антиоксиданты –

фенольные соединения – коричная, фталевая, фенилуксусная и бензойная кислоты, тирозол, природный антиоксидант, трипептид, насыщенные жирные кислоты, спирты, альдегид и эфирное масло тетрадекан (табл. 2).

Большинство соединений являются общими, однако такие вещества, как дециловый спирт, аланин и фенилаланин обнаружены только в экстрактах плодов сорта «Злата», что подчеркивает особенность синтеза метаболитов вида *Actinidia polygama*.

В водных экстрактах плодов актинидии присутствует 12 соединений углеводной природы, которые характерны для плодов исследованных сортов рода *Actinidia* (табл. 3).

**Таблица 2. Фенольные соединения, жирные кислоты, аминокислоты и другие соединения, экстрагируемые водой из плодов актинидии**

№ п/п	Rt, мин	Соединение	Описание содержания в экстрактах
<i>Фенольные соединения</i>			
1	16:59	Коричная кислота (Cinnamic acid)	Содержится в малых количествах в экстрактах всех образцов
2	17:21 21:22	Фталевая кислота (Phthalic acid)	Содержится больше всего в экстракте плодов сорта «Злата», в 0,5–2 раза меньше в экстракте плодов сортов «Туземка» и «Алевтина»
3	17:30	Тирозол (Tirosol) природный фенольный антиоксидант	Содержится в экстрактах всех образцов, приблизительно в равных количествах в экстрактах сортов «Туземка» и «Злата», меньше в экстракте сорта «Алевтина»
4	17:40	Фенилуксусная кислота (Phenylacetic acid)	Содержится в малых количествах в экстрактах всех образцов
5	17:54	Бензойная кислота (Benzoic acid)	Содержится в малых количествах в экстрактах всех образцов
<i>Жирные кислоты</i>			
6	18:25	Лауриновая кислота (Dodecanedioic acid)	Содержится в экстрактах плодов всех образцов, в экстракте плодов сорта «Туземка» в 2 и 4 раза больше, чем в экстрактах сортов «Злата» и «Алевтина»
7	20:40	Миристиновая кислота (Myristic acid)	Содержится в экстрактах всех сортов, минимально в экстракте плодов сорта «Алевтина»
8	22:30	Пальмитиновая кислота (Hexadecanoic acid)	Содержится в экстрактах всех сортов, в экстрактах плодов сортов «Туземка» и «Алевтина» в 2–2,5 раза меньше, чем в экстракте плодов сорта «Злата»
<i>Аминокислоты и другие соединения</i>			
9	18:12	Фенилаланин (Phenylalanin)	Только в экстракте плодов сорта «Злата»
10	19:09	Аланин (l-Alanin)	
11	13:50	Глицерол (Glycerol)	Содержится в экстрактах всех сортов
12	17:57	Дециловый спирт (Decanol)	Только в экстракте плодов сорта «Злата»
13	18:48	Тетрадекан (Tetradecan) эфирное масло	
14	19:01	Валериановый альдегид (Valerianic aldehyde)	Содержится в экстрактах всех сортов, в экстракте плодов сорта «Злата» в 3–4 раза больше
15	19:25	Трипептид (Alanyl-glycine) антиоксидант пептидной природы	Содержится в экстрактах всех сортов, в экстракте плодов сорта «Туземка» в 1,5 и 3 раза больше, чем в экстрактах сортов «Злата» и «Алевтина»
16	19:22	Циклопентан	Только в экстракте плодов сорта «Злата»
17	21:32	Триметил-индол (Trimethyl-1-H-indol)	Максимально в плодах сорта «Туземка»

**Таблица 3. Углеводы и вещества углеводной природы, экстрагируемые водой из плодов актинидии**

№ п/п	Rt, мин	Соединение	Описание содержания в экстрактах
1	2	3	4
1	21:27	Галактоза	Содержится в экстрактах всех сортов
2	22:03	Сорбитол (Sorbitol)	Содержится в экстрактах всех сортов, наибольшее количество в экстракте плодов сорта «Туземка»

Окончание табл. 3

1	2	3	4
3	22:41	Рибоновая кислота (Ribonic acid)	Содержится в экстрактах всех сортов, наибольшее количество в экстракте плодов сорта «Злата»
4	19:16 20:55	Глюкопирангоза (b-D-Glucopyranose)	Содержится в экстрактах всех сортов, наибольшее количество в экстракте плодов сорта «Злата»
5	20:02	Левоглюкозан (Levoglucosan)	Содержатся в небольших количествах в экстрактах плодов всех сортов
6	20:11	Тагатоза (D-(-) Tagatofufuranose)	
7	19:56	Рибоза (D-(-) -Ribofuranose)	
8	20:41	Фруктоза (D-(-) -Fructofuranose)	
9	20:12	Глюкофуранозид (Glucofuranoside)	
10	21:37	Аллопираноза (Allopyranose)	
11	20:54	Талоза (Talofuranose)	
12	22:26	Меглумин, аминсахар (Meglumine)	

## ВЫВОДЫ

1. Методом ГХ/МС изучен состав низкомолекулярных метаболитов в водных экстрактах из свежих плодов двух видов актинидии: актинидия аргута подвид джиральда – *Actinidia arguta* var. *Giraldii*, сорта «Алевтина» и «Туземка» и актинидия полигама – *Actinidia polygama*, сорт «Злата».
2. С использованием базы данных спектров NIST идентифицированы вещества, обладающие пищевой ценностью, имеющие лечебно-профилактическое и общеукрепляющее значение: 10 органических кислот, 5 веществ фенольной природы, 12 веществ углеводной природы, 3 жирных насыщенных кислоты, 2 аминокислоты, антиоксидант пептидной природы, эфирное масло, ароматические вещества – всего 39 метаболитов. Аромату плодов актинидии и их водных экстрактах, по-видимому, более всего способствуют 4 вещества: циклопентан, триметил-индол, валериановый альдегид и тетрадекан.
3. Установлены качественные и количественные различия состава метаболитов. Выявлены видовые и сортовые особенности накопления низкомолекулярных метаболитов в плодах

## ЛИТЕРАТУРА

1. Duarte A.M., Caixeirinho D., Miguel M.G., et al. Organic acids concentration in citrus juice from conventional versus organic farming // Acta Horticultural. 2012. № 933. P. 601–606.
2. Колбасина Э.И., Соловьёва Л.В., Тульнова Н.Н. и др. Культурная флора России: Актинидия. Лимонник. М.: Россельхозакадемия. 2007. 327 с.
3. Nardoza S., Boldingh H.L., Osorio S., et al. Clearwater Metabolic analysis of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) berries from extreme genotypes reveals hallmarks for fruit starch metabolism // Journal Exp. Bot. 2013. V. 64. № 16. P. 5049–5063.
4. Bieniek A., Draganska E., Prancietis V. Assessment of climatic conditions for *Actinidia arguta* cultivation in north-eastern Poland // Zemdirbyste-Agriculture. 2016. V. 103. № 3. P. 311–318.
5. Motyleva S.M., Mertvisheva M.E., Kozak N.B. About *Actinidia kolomikta* (Maxim. ex Rupr.) Maxim. morphologic and biochemical features // The materials for the 5-th scientific conference «Plants genetics, physiology and selection». Moldova. Kishinev. 2014. P. 281–285.
6. Montefiori M., Espley R.V., Stevenson D., et al. Identification and characterisation of F3GT1 and F3GGT1, two glycosyltransferases responsible for anthocyanin biosynthesis in red-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*) // Plant J. 2011. V. 65. № 1. P. 106–118.
7. Мотылева С.М., Козак Н.В., Мертвищева М.Е. Антиоксидантная активность листьев и плодов трех видов *Actinidia* Lindl., интродуцированных в Подмоскowie // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования: Материалы XI Междунар. симпозиума (Пушино. 15–19 июня 2015 г.). М.: РУДН. 2015. С. 57–60.
8. Козак Н.В., Мотылева С.М., Мертвищева М.Е. и др. К вопросу об изучении генофонда актинидии методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) // Тезисы докл. III Междунар. конф. «Генофонд и селекция растений», посвящ. 130-летию Н.И. Вавилова (Новосибирск, 28.03 – 30.03.2017). Новосибирск. 2017. С. 31–32.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ Лаборатория знаний. 2003. С. 120–243.

Поступила 13 августа 2018 г.

## THE LOW MOLECULAR WEIGHT METABOLITES IN THE WATER EXTRACT OF FRUITS OF *ACTINIDIA* LINDL.

© Authors, 2018

### S.M. Motyleva

Ph.D. (Agricul.), Associate Professor, Head of the Laboratory of Physiology and Biochemistry,  
Federal State Scientific Institution «All-Russian Horticultural Institute for Breeding, Agrotechnology and Nursery» (Moscow)  
E-mail: motyleva\_svetlana@mail.ru

### N.V. Kozak

Ph.D. (Agricul.), Senior Research Scientist,  
Federal State Scientific Institution «All-Russian Horticultural Institute for Breeding, Agrotechnology and Nursery» (Moscow)

### I.M. Kulikov

Academician of the RAS, Director,  
Federal State Scientific Institution «All-Russian Horticultural Institute for Breeding, Agrotechnology and Nursery» (Moscow)

The composition of low - molecular metabolites in water extracts from fresh fruits of representatives of two species of the genus *Actinidia* Lindl. - *Actinidia arguta* var. *Giraldii* (Diels) Vorosch. and *Actinidia polygama* (Siebold ex Zucc.) Maxim. was studied by gas chromatography-mass spectrometry. A comparison of the chromatographic profiles of the aqueous extracts of fruits of *Actinidia* and detailed analysis of the metabolites was carried out. The 10 organic acids, 5 substances of phenolic nature, 12 substances of carbohydrate nature, 3 fatty saturated acids, 2 amino acids, antioxidant peptide nature, essential oil, aromatic substances – a total of 46 metabolites were identified according to the mass spectra of the library NIST-5 National Institute of Standards and Technology. Species differences in the accumulation of biologically active substances in the fruits of *Actinidia* were revealed. The 8 organic acids of carbohydrate nature, phenolic compounds, fatty acids, Valerian aldehyde and antioxidant of peptide nature are characteristic of the studied representatives of the genus *Actinidia* Lindl. Such substances as chrysanthemum and gluconic acids, decyl alcohol, alanine, phenylalanine, cyclopentane and tetradecane essential oil are found only in extracts of the fruits of the "Zlata" variety, which emphasizes the peculiarity of the synthesis of metabolites of the *A. polygama* species. The largest composition of metabolites extracted by water in terms of the number of components was found in the "Zlata" variety (*Actinidia polygama* species), a total of 39 metabolites. At the varieties of *A. arguta* var. *Giraldii* was revealed the same total number of metabolites – 33 (variety "Tuzemka") and 32 (variety "Alevitina"). Studies have found that the fruits of *Actinidia* contain important for the human body biologically active substances – antioxidants.

**Key words:** fruits of the *Actinidia* Lindl., low-molecular metabolites, gas chromatography-mass spectrometry.

**For citation:** Motyleva S.M., Kozak N.V., Kulikov I.M. The low molecular weight metabolites in the water extract of fruits of *Actinidia* Lindl. Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2018;21(10):91-97.  
<https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-18>

### REFERENCES

1. Duarte A.M., Caixeirinho D., Miguel M.G., et al. Organic acids concentration in citrus juice from conventional versus organic farming // Acta Horticultural. 2012. № 933. P. 601–606.
2. Kolbasina E.I., Solov'yova L.V., Tul'nova N.N. i dr. Kul'turnaya flora Rossii: Aktinidiya. Limonnik. M.: Rossel'hozakademiya. 2007. 327 s.
3. Nardoza S., Bolding H.L., Osorio S., et al. Clearwater Metabolic analysis of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) berries from extreme genotypes reveals hallmarks for fruit starch metabolism // Journal Exp. Bot. 2013. V. 64. № 16. P. 5049–5063.
4. Bieniek A., Draganska E., Pranckietis V. Assessment of climatic conditions for *Actinidia arguta* cultivation in north-eastern Poland // Zemdirbyste-Agriculture. 2016. V. 103. № 3. P. 311–318.
5. Motyleva S.M., Mertvisheva M.E., Kozak N.V. About *Actinidia kolomikta* (Maxim. ex Rupr.)Maxim. morphologic and biochemical features // The materials for the 5-th scientific conference «Plants genetics, physiology and selection». Moldova. Kishinev. 2014. P. 281–285.
6. Montefiori M., Espley R.V., Stevenson D., et al. Identification and characterisation of F3GT1 and F3GGT1, two glycosyltransferases responsible for anthocyanin biosynthesis in red-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*) // Plant J. 2011. V. 65. № 1. P. 106–118.
7. Motyleva S.M., Kozak N.V., Mertvisheva M.E. Antioksidantnaya aktivnost' list'ev i plodov trekh vidov Aktinidia Lindl., introducirovannyh v Podmoskov'e // Novye i netradicionnye rasteniya i perspektivy ih ispol'zovaniya: Materialy XI Mezhdunar. simpoziuma (Pushchino. 15–19 iyunya 2015 g.). M.: RUDN. 2015. S. 57–60.
8. Kozak N.V., Motyleva S.M., Mertvisheva M.E. i dr. K voprosu ob izuchenii genofonda aktinidii metodom gazovoj hromato-mass-spektrometrii (GHMS) // Tezisy dokl. III Mezhdunar. konf. «Genofond i selekciya rastenij», posvyashch. 130-letiyu N.I. Vavilova (Novosibirsk, 28.03 – 30.03.2017). Novosibirsk. 2017. S. 31–32.
9. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy himii. M.: BINOM Laboratoriya znanij. 2003. S. 120–243.