

УДК (663.252.1+581.144.4):531.526.32:678.746.47

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ ВИНОГРАДА СОРТОВ АРОМАТНЫЙ И ОДЕССКИЙ ЧЕРНЫЙ УКРАИНСКОЙ СЕЛЕКЦИИ В ЛЕТНИЙ И ОСЕННИЙ ПЕРИОДЫ ВЕГЕТАЦИИ

И.В. ХОДАКОВ¹, А.П. ЛЕВИЦКИЙ¹, О.А. МАКАРЕНКО¹, В.В. ВЛАСОВ²,
В.В. ТАРАСОВА²

¹Государственное учреждение «Институт стоматологии Национальной академии
медицинских наук Украины»
65026 Одесса, ул. Ришельевская, 11
e-mail: flavan@mail.ru

²Национальный научный центр «Институт виноградарства и виноделия
им. В.Е. Таурова» Национальной академии аграрных наук Украины
65496 Одесская обл., пгт Таурово, ул. 40-летия Победы, 27
e-mail: tairmna2005@ukr.net

Исследовали состав и содержание полифенолов в листьях винограда сортов украинской селекции Ароматный (белая ягода) и Одесский черный (красная ягода) в июне и октябре. В общем содержании полифенолов установлено преобладание флавонолов (от 50,9 до 81,3 %), большая часть которых приходится на глюкуроид кверцетина. В листьях винограда сорта Ароматный содержание полифенолов в октябре уменьшалось на 14,5 % вследствие снижения уровня флавонолов, катехинов и флавонов. Для листьев винограда сорта Одесский черный, приобретающих осенью красно-фиолетовый цвет, характерно повышение содержания полифенолов в октябре на 45,6 % в основном из-за усиления накопления катехинов и антоцианов на фоне стабильного содержания флавонолов.

Ключевые слова: *Vitis vinifera* L., сорта винограда, листья винограда, полифенолы, флавонолы, катехины, антоцианы, глюкуроид кверцетина.

Интерес к листьям винограда вызван целым спектром лечебно-профилактических свойств, позволяющих применять препараты на их основе при таких заболеваниях, как хроническая венозная недостаточность [31], гипертензия [19], геморроидальные и варикозные поражения вен [33], стоматологические патологии [1, 5, 15], использовать как гепатопротекторы [37], нейропротекторы [23], противовоспалительные средства [21]. Как и у многих лекарственных растений эти свойства листьев винограда формируются в значительной степени веществами полифенольной природы. Ранее проведенными нами исследованиями состава полифенолов в листьях отдельных отечественных сортов винограда выявлено высокое содержание веществ, извлекаемых водно-спиртовой экстракцией — до 8,1 % массы сухих листьев, в том числе фенольных кислот — до 0,68 %, флавоноидов (флавонолов) — до 2,7 %, причем содержание этих веществ в листьях в десятки и сотни раз больше, чем в ягодах [2–4]. Экспериментально установлено, что добавка муки из виноградных листьев (до 6 % массы корма) усиливает прирост массы тела лабораторных

животных [6, 7, 21]. При наличии виноградных листьев в корме улучшается здоровье сельскохозяйственных животных [47]. В связи с этим листья винограда можно рассматривать как ценный источник биологически активных полифенолов не только для приготовления медицинских препаратов, но и производства кормовых добавок.

Однако сбор листьев винограда для использования их в качестве сырья в медицине и фармакологии в периоды активной вегетации растений и формирования плодов нецелесообразен из-за возможного серьезного вреда для жизнедеятельности растений и риска снижения урожая ягод. В осенний период, после сбора ягод, остается огромная масса листьев, которую утилизируют не всегда оптимальными способами вплоть до сжигания. Доступность и дешевизна такого сырья как источника биологически активных веществ должны привлечь внимание исследователей и технологов.

Целью работы было исследование состава и содержания полифенолов в листьях винограда в период активной вегетации растений (июнь) и после сбора урожая (октябрь).

Методика

Исследовали состав полифенолов листьев винограда *Vitis vinifera* L. технических сортов Ароматный (белая ягода) и Одесский черный (красная ягода) селекции ННЦ «Институт виноградарства и виноделия им. В.Е. Таирова» НААН Украины. Критерием выбора сортов для исследования стали различия в изменении окраски листьев этих сортов в октябре: листья винограда сорта Ароматный осенью сохраняли зеленую окраску, сорта Одесский черный — становились красновато-фиолетовыми. Листья собирали в 2014 г. в конце июня (период максимальной продолжительности светового дня) и в конце октября.

Экстракт из высушенных и измельченных листьев готовили настаиванием в 60 %-м изопропанолу из расчета 1 : 20 в течение 5 сут в соответствии с методикой [8].

Полифенолы анализировали методом ВЭЖХ в хроматографической системе Shimadzu (Япония) с использованием обращенно-фазовой колонки Microsorb-MV C18 (длина 150 мм, диаметр 4,6 мм, диаметр зерна сорбента 5 мкм). Элюент — система метанол и 0,9 %-й водный раствор фосфорной кислоты. Режим хроматографирования — градиентный, был разработан и применялся нами ранее для качественного разделения отдельных фенольных кислот и флавоноидов в растительных экстрактах [12, 14].

Вещества в экстрактах идентифицировали путем сравнения времени удерживания и спектральных характеристик исследуемых веществ с аналогичными показателями стандартов. Спектральные характеристики веществ и степень их сходства со стандартами определяли на основе результатов сканирования экстрактов при 225, 255, 286 и 350 нм в соответствии с разработанным способом идентификации полифенолов [14]. Использовали следующие внешние стандарты: хлорогеновая и кофейная кислоты, катехин, флавонолы кверцетин, рутин, мирицетин, флаваноны нарингенин, нарингин, гесперетин, гесперидин, флавоны лютеолин, апигенин (Sigma-Aldrich, США).

Идентификационные характеристики перечисленных стандартов получали при описанных выше условиях хроматографирования. Калибровочные графики площадь пика—содержание были линейными, имели точность не ниже $r^2 = 0,994$.

Флавонол глюкуроид кверцетина (кверцетин-3-О-β-D-глюкуроид) идентифицировали на хроматограммах при 255 нм по самому высокому пику согласно литературным данным о наибольшей доле этого вещества в массе полифенолов в листьях винограда [17, 32, 38, 43, 44, 48]. Кафтаровую кислоту (*транс*-кофеил-тартаровая кислота, эфир кофейной кислоты) идентифицировали по самому высокому пику вещества со спектральными характеристиками кофейной кислоты, отличающемуся временем удерживания, на основе данных о содержании кофейной кислоты в листьях винограда преимущественно в этерифицированной форме, отличной от хлорогеновой кислоты — в виде кафтаровой кислоты [17, 26, 32, 38, 48].

Содержание веществ с установленной принадлежностью к конкретным группам флавоноидов определяли с использованием стандартов, степень сходства с которыми была наибольшей, с учетом химической формы вещества (агликон, гликозид). Вещества, степень сходства которых с каким-либо стандартом была ниже 70 %, относили к группе неидентифицированных, а их содержание определяли по стандартам, степень сходства с которыми была наибольшей.

Принадлежность веществ к антоцианам в листьях винограда сорта Одесский черный устанавливали по пикам хроматограмм при 530 нм. Глюкозиды дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина, мальвидина идентифицировали по сходству времени удерживания исследуемых антоцианов с аналогичными параметрами перечисленных глюкозидов вина Каберне-Совиньон по разработанному ранее способу [13]. Содержание идентифицированных и неидентифицированных антоцианов определяли по цианидину.

Общее количество полифенолов находили суммированием содержания веществ, выявленных в диапазоне пиков флавоноидов и фенольных кислот.

Анализ выполняли в трех повторностях для каждого сорта и срока отбора. Результаты обработаны статистически на основе общепринятых математических методов с применением *t*-критерия Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа содержания основных групп полифенольных соединений в листьях винограда приведены в табл. 1, содержание конкретных полифенолов — в табл. 2. Изученные сорта различались по общему уровню полифенолов в зависимости от срока сбора. Общее содержание полифенолов в листьях колебалось в пределах $37,5 \pm 0,15 \dots 56,1 \pm 0,23$ мг/г. В июне листья винограда сорта Ароматный содержали больше полифенолов, чем листья Одесского черного. В октябре, наоборот, содержание полифенолов было выше в листьях Одесского черного. При этом общий уровень полифенолов в листьях винограда сорта Ароматный осенью достоверно снижался на 14,5 %, а в листьях сорта Одесский черный, напротив, повышался на 45,6 %.

Установлено, что в листьях исследуемых сортов винограда независимо от сроков сбора материала в составе полифенолов значительно преобладают флавонолы (50,86—81,31 %), среди которых больше всего глюкуроида кверцетина (70,43—82,22 %) и рутин (рутинозид кверцетина) (16,51—26,76 %). Пики этих веществ на хроматограммах экстрактов самые высокие (рис. 1). Агликон кверцетин идентифицирован толь-

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ ВИНОГРАДА

ТАБЛИЦА 1. Содержание основных групп полифенолов в листьях винограда сортов Ароматный и Одесский черный в июне и октябре 2014 г. (мг/г сухого вещества)

Группа полифенолов	Сорт винограда			
	Ароматный		Одесский черный	
	Июнь	Октябрь	Июнь	Октябрь
Фенольные кислоты	3,394±0,050	3,555±0,052	4,795±0,063 $p_2 < 0,001$	4,341±0,053 $p_1 < 0,01$ $p_3 < 0,001$
Катехины	2,834±0,038	2,698±0,046	2,726±0,036	12,052±0,087 $p_1 < 0,001$ $p_3 < 0,001$
Флавонолы	35,634±0,328	28,088±0,203 $p_1 < 0,001$	28,559±0,212 $p_2 < 0,001$	28,530±0,198 $p_3 < 0,05$
Флаваноны	0,310±0,011	1,390±0,026 $p_1 < 0,001$	0,817±0,021 $p_2 < 0,001$	1,028±0,019 $p_1 < 0,01$ $p_3 < 0,001$
Флавоны	0,619±0,017	0,557±0,019	0,775±0,019 $p_2 < 0,01$	1,235±0,043 $p_{1,3} < 0,001$
Антоцианы	Н. о.	Н. о.	Н. о.	7,154±0,028 $p_{1,3} < 0,001$
Неидентифицированные	1,036±0,021	1,160±0,026 $p_1 < 0,05$	0,861±0,019 $p_2 < 0,01$	1,758±0,030 $p_{1,3} < 0,001$
Сумма полифенолов	43,826±0,173	37,448±0,152 $p_1 < 0,001$	38,533±0,142 $p_2 < 0,001$	56,098±0,228 $p_{1,3} < 0,001$

П р и м е ч а н и я. 1. Статистически значимые отличия между показателями: p_1 — в июне и октябре для каждого сорта; p_2 — в июне между сортами; p_3 — в октябре между сортами.

2. Здесь и в табл. 2: Н. о. — не обнаружено.

ко в листьях винограда сорта Ароматный в незначительном количестве — не более $0,064 \pm 0,0014$ мг/г. Таким образом, флавонолы листьев винограда почти полностью представлены гликозидами кверцетина.

Уровень флавонолов в листьях винограда сорта Одесский черный одинаков в июне и октябре, тогда как в листьях сорта Ароматный содержание флавонолов летом выше, а осенью снижается. При этом доля флавонолов в общем содержании полифенолов у сорта Ароматный выше и летом (81,31 %), и осенью (75,01 %) по сравнению с сортом Одесский черный (соответственно 74,12 и 50,86 %). Содержание глюкоронида кверцетина в листьях обоих сортов выше в летний период. При этом у сорта Ароматный содержание этого гликозида было выше, чем у сорта Одесский черный в оба периода исследования. Содержание рутина в листьях винограда сорта Ароматный в июне выше, чем в октябре. В листьях винограда сорта Одесский черный, наоборот, летом содержание рутина было близким к аналогичному показателю сорта Ароматный, к осени повышалось и превышало содержание рутина у сорта Ароматный.

В листьях винограда сорта Одесский черный отмечен более высокий уровень фенольных кислот (не менее $4,34 \pm 0,053$ мг/г) во все периоды вегетации, чем у сорта Ароматный (не более $3,56 \pm 0,052$ мг/г). Идентифицированы хлорогеновая, кофейная и кафтаровая кислоты. Доля последней составляет 94,71—100 % общего количества кислот, извлекаемых водно-спиртовой смесью. Хлорогеновая и кофейная кислоты у сорта Одесский черный выявлены только в листьях летнего сбора. У сор-

ТАБЛИЦА 2. Содержание отдельных полифенолов в листьях винограда сортов Ароматный и Одесский черный в июне и октябре 2014 г. (мг/г сухого вещества)

Вещество	Сорт винограда			
	Ароматный		Одесский черный	
	Июнь	Октябрь	Июнь	Октябрь
Хлорогеновая кислота	Н. о.	Н. о.	0,211±0,003	Н. о.
Кофейная кислота	0,036±0,001	Н. о.	0,043±0,0009	Н. о.
Кафтаровая кислота	3,358±0,032	3,555±0,048	4,541±0,043	4,341±0,053
Катехин	0,006±0,0003	Н. о.	Н. о.	0,407±0,005
Глюкуронид кверцетина	29,299±0,068	22,919±0,057	22,891±0,066	20,095±0,065
Рутин	5,885±0,032	4,778±0,033	5,148±0,039	7,348±0,048
Кверцетин	0,064±0,002	0,047±0,0014	Н. о.	Н. о.
Нарингин	Н. о.	0,030±0,001	0,002±0,0004	Н. о.
Нарингенин	Н. о.	0,021±0,002	Н. о.	Н. о.
Гесперетин	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0,035±0,002
Дельфинидин-3-О-глюкозид	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0,483±0,005
Цианидин-3-О-глюкозид	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0,440±0,005
Петунидин-3-О-глюкозид	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0,385±0,004
Пеонидин-3-О-глюкозид	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1,918±0,011
Мальвидин-3-О-глюкозид	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1,859±0,011

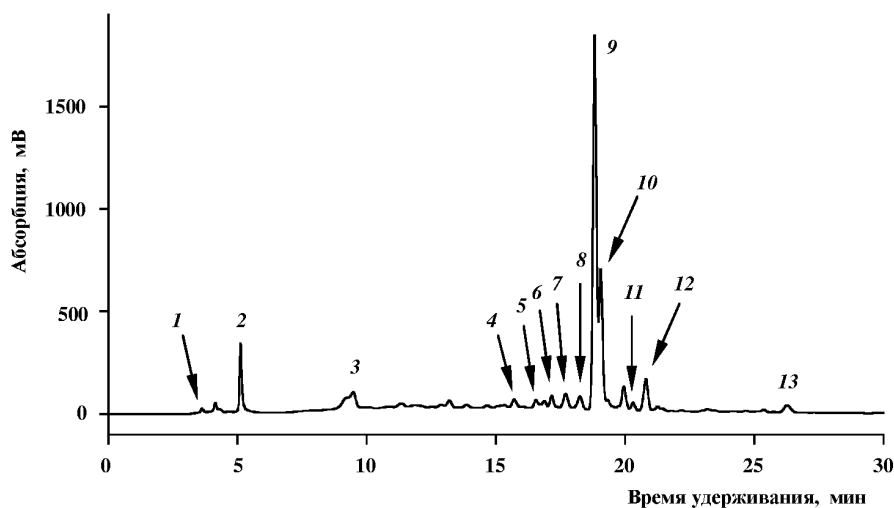


Рис. 1. Хроматограмма экстракта листьев винограда сорта Одесский черный осеннего сбора при 255 нм (масштабировано относительно максимального пика):

1, 2 — катехины; 3 — кафтаровая кислота; 4–6 — гликозиды мирицетина; 7 — пеонидин-3-О-глюкозид; 8 — мальвидин-3-О-глюкозид; 9 — глюкуронид кверцетина; 10 — рутин; 11, 12 — гликозиды лютеолина; 13 — неидентифицированный антоциан

та Ароматный хлорогеновая кислота не обнаружена. Содержание фенольных кислот в целом для обоих сортов составило 7,74–12,44 % общего количества полифенолов.

Содержание катехинов в июне и октябре в листьях винограда сорта Ароматный и в июне у сорта Одесский черный было сходным — от $2,70 \pm 0,046$ до $2,83 \pm 0,038$ мг/г (6,47–7,21 % общего количества полифенолов). Осенью в листьях винограда сорта Одесский черный уровень катехинов превосходил летние показатели в 4,42 раза, а их доля составляла 21,48 % суммы полифенолов. Содержание катехина в листьях этого сорта винограда соответственно в сотни раз выше, чем у сорта Ароматный.

Уровни флавонов (гликозиды апигенина и лютеолина) в листьях сорта Ароматный летом и осенью сходны. У сорта Одесский черный содержание этих веществ выше, к осени их уровни возрастали в 1,6 раза по сравнению с летним периодом. Доля флавонов в общем содержании полифенолов составляла 1,41–1,49 % для сорта Ароматный и 2,01–2,20 % для сорта Одесский черный.

Большая часть листьев сорта винограда Одесский черный, собранных в конце октября, была частично или полностью окрашена в красновато-фиолетовый цвет, в то время как листья сорта Ароматный сохраняли зеленую окраску. Установлено, что изменение цвета листьев сорта Одесский черный связано с появлением еще одной группы флавоноидов — антоцианов, доля которых составила 12,75 % общего количества полифенолов. Большая часть антоцианов (71,09 %) представлена гликозидами дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина, мальвидина (рис. 2), из которых два последних имеют наибольшее и близкое содержание (см. табл. 2). Известно, что красно-фиолетовые листья винограда осенью могут содержать значительные количества антоцианов (до 12 мг/г сухого вещества листьев в зависимости от сорта и местности), на 70–80 % они представлены моногликозидами, среди которых преобладают гликозиды мальвидина и пеонидина [10, 24]. Идентифицирован-

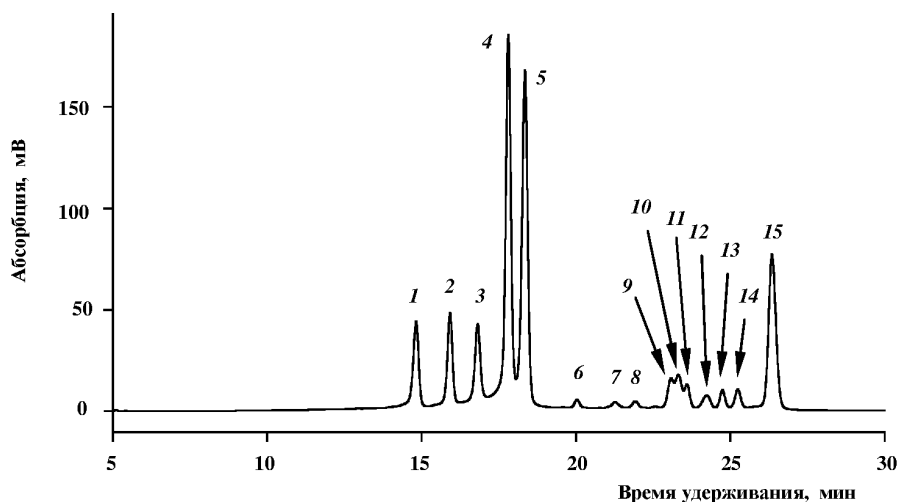


Рис. 2. Хроматограмма экстракта листьев винограда сорта Одесский черный осеннего сбора при 530 нм (антоцианы):

1 — дельфинидин-3-О-гликозид; 2 — цианидин-3-О-гликозид; 3 — петунидин-3-О-гликозид; 4 — пеонидин-3-О-гликозид; 5 — мальвидин-3-О-гликозид; 6–15 — ацетил, кофеил- и кумароилгликозиды антоцианидинов

ные нами глюкозиды листьев являются также характерными антоцианами для сортов винограда с красной ягодой и произведенного из них вина, с той разницей, что в ягодах и вине среди антоцианов обычно преобладает глюкозид мальвидина [20, 29, 39, 40].

Доля флаванонов (различные гликозидные формы нарингенина, гесперетина, эриодиктиола, пентагидроксифлаванона) в общей массе полифенолов в листьях винограда невелика — 0,71—3,71 %. Ввиду ограниченного количества использованных в данном исследовании стандартов из массы веществ, проявляющих свойства флавононов, нами идентифицированы только гесперетин, нарингенин и нарингин (один из гликозидов нарингенина), содержащиеся в незначительных количествах. Для обоих сортов характерно достоверное повышение содержания в листьях флавононов в октябре по сравнению с летним периодом. Согласно общепринятой схеме синтеза флавоноидов в тканях растений, флаваноны являются одними из ключевых и обязательных промежуточных метаболитов, из которых синтезируются представители всех других групп флавоноидов [22, 28]. В связи с этим более высокое содержание флаванонов осенью по сравнению с летним периодом можно объяснить не усилением синтеза этих веществ, а меньшим расходом их на синтез последующих производных групп флавоноидов. Это согласуется с полученными нами данными: снижение общего содержания полифенолов осенью в листьях винограда сорта Ароматный сочеталось с повышением уровня флаванонов в 4,49 раза, тогда как в листьях сорта Одесский черный, продолжающих осенью накапливать полифенолы, хотя, возможно, и с меньшей интенсивностью, чем летом, содержание флаванонов выросло всего в 1,51 раза (см. табл. 1).

При анализе состава полифенолов учитывали также содержание неидентифицированных веществ, которые могут представлять собой совокупность полифенолов разных групп с искаженными спектральными характеристиками из-за некачественного разделения на хроматографической колонке или малой высоты пиков этих веществ на хроматограммах. Содержание таких веществ ниже в летний период и выше осенью для обоих сортов, причем у сорта Одесский черный их содержание осенью повышалось существеннее (в 2,04 раза), чем у сорта Ароматный (в 1,12 раза).

Таким образом, в листьях винограда сорта Ароматный осенью общее содержание полифенолов уменьшалось из-за снижения уровня катехинов, флавонолов и флавонов (от 4 до 21,2 %); отмечены незначительное повышение уровня фенольных кислот и неидентифицированных веществ, существенный рост содержания флаванонов (в 4,49 раза) по сравнению с летними показателями, что свидетельствовало о снижении интенсивности синтеза полифенолов в этот период. В то же время у сорта Одесский черный осенью возрастало общее содержание полифенолов (в 1,46 раза) по сравнению с летними показателями в основном из-за резкого повышения уровня катехинов (в 4,42 раза), появления и накопления антоцианов (до 12,75 % общего количества полифенолов), а также увеличения содержания флавонов (в 1,59 раза) и неидентифицированных веществ (в 2,4 раза). Полученные результаты свидетельствуют о сохранении высокой интенсивности синтеза полифенолов в осенний период в листьях этого сорта и согласуются с данными авторов работ [26, 30] для хорватских и португальских сортов винограда, красные сорта которых содержат в листьях больше полифенолов, чем белые. Одновременное по-

вышение уровней катехинов и антоцианов в листьях винограда сорта Одесский черный объясняется особенностью биосинтеза этих веществ: обе группы флавоноидов синтезируются из одной и той же группы — лейкоантоцианидинов. В свою очередь, катехины также могут синтезироваться из антоцианов [45].

При росте общего содержания полифенолов осенью в листьях винограда сорта Одесский черный количество флавонолов в них не увеличилось и осталось на уровне летних показателей. Известно, что одной из важнейших функций флавонолов является защита генома и фотосинтетического аппарата от окислительных повреждений, вызываемых УФ-излучением [9]. Лучшими фотопротекторами служат флавоноиды с наибольшим количеством групп —ОН, чем и объясняется распространенность различных форм кверцетина в тканях растений [18, 36]. Снижение световой нагрузки на листья осенью уменьшает потребность во флавонолах, но особенностью метаболизма листьев винограда сорта Одесский черный является сохранение высокой интенсивности синтеза полифенолов в этот период. Следовательно, осенью в таких листьях анаболические процессы направлены на синтез не кверцетина, а катехинов и антоцианов. Известно, что к подобному «переключению» метаболизма способны и сорта винограда, листья которых обычно не меняют окраску осенью, в случаях вирусного заражения [28]. Дополнительное накопление катехинов и антоцианов усиливает антиоксидантную активность тканей листьев, способствуя лучшей защите от инфекции [35], поскольку известно, что флавонол кверцетин, катехины эпикатехин-галлат и эпигаллокатехин-галлат, антоцианы дельфинидин и цианидин являются наиболее сильными антиоксидантами среди веществ растительного происхождения [41]. Кроме того, приобретение яркой окраски листьями осенью привлекает птиц для более активного поедания плодов [46].

Согласно полученным результатам, биологические эффекты препаратов из виноградных листьев, собранных после сбора ягод, в значительной степени определяются свойствами флавонолов, главным образом, глюкуронида кверцетина, содержание которого в листьях наибольшее. Для изученных сортов винограда этот флавонол является лидером по содержанию в листьях на протяжении вегетации растений. Комплекс флавонолов в виноградных листьях, кроме глюкуронида кверцетина, представлен гликозидами кверцетина, кемпферола, мирицитина, изорамнетина (глюкурониды, глюкозиды и другие формы) с подавляющим преобладанием гликозидов кверцетина [17, 38].

Производные кверцетина обнаружены в большинстве лекарственных растений, свойства которых подтверждены экспериментально [34, 42]. Агликоновая форма кверцетина, как показано в данном исследовании (см. табл. 2), содержится в крайне низком количестве. Гликозиды кверцетина лучше абсорбируются из пищи в кишечнике человека и животных по сравнению с его агликоновой формой. Независимо от всосавшегося вещества в плазме крови гликозиды кверцетина трансформируются преимущественно в глюкурониды и метилглюкурониды, в форме которых кверцетин и проявляет свои биологические свойства [25, 27]. Среди целого спектра биологических эффектов кверцетина [11] отмечают его способность предупреждать и замедлять развитие атеросклероза благодаря аккумуляции его глюкуронидных форм в атеросклеротических бляшках, где он блокирует окисление липопротеинов низкой плотности [16]. Таким образом, в листьях винограда кверцетин содержится преимущественно

шественно в форме, являющейся устойчивой в крови животных и человека, и претерпевающей наименьшие преобразования и потери при поглощении и транспортировке в организме по сравнению с другими гликозидами.

Листья сортов винограда, не меняющие окраску, собранные летом и осенью, могут быть источником комплекса полифенолов более однородного содержания со значительным преобладанием гликозидов кверцетина. Окрашенные осенние листья предоставляют комплекс более разнообразных веществ вследствие повышения содержания катехинов и антоцианов, что может обеспечить и более широкий спектр полезных эффектов.

Результаты проведенных исследований подтвердили, что листья винограда в летний и осенний периоды вегетации являются богатым источником полифенольных соединений, главным образом флавоноидов, представленных в основном производными кверцетина (глюкуронид кверцетина, рутин), а также катехинов и фенольных кислот (производные кофейной кислоты). Высокое содержание полифенолов в листьях винограда в период после сбора плодов позволяет рассматривать осенние листья в качестве перспективного источника Р-витаминных веществ. При этом для отдельных сортов винограда, в частности для сорта Одесский черный, возможно повышение ценности комплекса полифенолов в осенний период как в результате увеличения общего содержания полифенолов, так и качественного изменения их состава вплоть до появления веществ, отсутствующих в летний период вегетации.

При выборе источника биологически активных полифенольных веществ особое внимание следует уделить сортам винограда, листья которых в осенний период приобретают красновато-фиолетовую окраску, свидетельствующую об активации синтеза антоцианов в этот период и сохранении высокой интенсивности синтеза полифенолов, что может сопровождаться резким усилением накопления флавоноидов, отличных от флавонолов (например, катехинов). Лекарственные препараты из осенних листьев таких сортов могут проявлять более широкий спектр лечебно-профилактического действия на организм человека, чем зеленые листья, в которых преобладание флавонолов более существенное. Кормовые добавки для сельскохозяйственных животных из окрашенных осенних листьев винограда также могут быть более качественными благодаря повышенному содержанию и большему разнообразию веществ, проявляющих Р-витаминную активность.

1. Кушнир Е.Н., Ходаков И.В. Антидисбиотическое и противовоспалительное действие фитогеля «Виноградный» на слизистую полости рта крыс с генерализованным дисбиозом // Вісник стоматології. — 2012. — 49, № 2. — С. 25—27.
2. Левицкий А.П., Власов В.В., Григоришен А.И. и др. Сортвые особенности содержания хлорогеновой кислоты в листьях и ягодах винограда // Физиология и биохимия культ. растений. — 2012. — 44, № 5. — С. 423—427.
3. Левицкий А.П., Власов В.В., Макаренко О.А. та ін. Сортві особливості вмісту біофлаванолів в листях і ягодах винограду // Виноградарство та виноробство. — 2012. — 49. — С. 110—113.
4. Левицкий А.П., Гулавский В.Т., Ходаков И.В. и др. Мука из виноградных листьев — источник витамина Р в комбикормах // Зернові продукти і комбікорми. — 2011. — 41, № 1. — С. 30—33.
5. Левицкий А.П., Макаренко О.А., Селиванская И.А. и др. Применение мукозальных гелей в стоматологии: Метод. рекомендации. — Одесса: КП «Одесская городская типография», 2012. — 20 с.

6. Левицкий А.П., Селиванская И.А., Ходаков И.В. и др. Влияние экструдирования на кормовую ценность муки из виноградной косточки и листьев // *Зернові продукти і комбикорми*. — 2012. — **45**, № 1. — С. 21–22.
7. Левицкий А.П., Селиванская И.А., Ходаков И.В., Тарасенко Ю.В. Кормовая ценность муки из виноградных листьев // *Там само*. — 2011. — **42**, № 2. — С. 24–25.
8. Левицкий А.П., Ходаков И.В., Райцева Е.С. Экстракция полифенолов из листьев винограда // *Харчова наука і технологія*. — 2012. — **20**, № 3. — С. 36–37.
9. Макаренко О.А., Левицкий А.П. Физиологические функции флавоноидов в растениях // *Физиология и биохимия культ. растений*. — 2013. — **45**, № 2. — С. 100–112.
10. Нуцубидзе Н.Н., Гулбани Д.И. Антоцианы листьев виноградной лозы // *Сообщ. АН ГрузССР*. — 1959. — **23**, № 6. — С. 671–676.
11. Смірнов О., Косик О. Флавоноїди рутин і кверцетин. Біосинтез, будова, функції // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Біологія*. — 2011. — Вип. 56. — С. 3–11.
12. Ходаков И.В., Макаренко О.А., Левицкий А.П., Сичкарь В.И. Сортвые особенности сои украинской селекции по содержанию полифенолов в листьях // *Физиология растений и генетика*. — 2014. — **46**, № 1. — С. 27–36.
13. Ходаков И.В. Применение вина Каберне-Совиньон для определения идентификационных характеристик 3-О-глюкозидов антоцианидинов при анализе состава антоцианов в пасте из ягод черники // *Химия растительного сырья*. — 2014. — **2**. — С. 147–154.
14. Ходаков И.В. Способ идентификации полифенолов в растительных экстрактах при помощи ВЭЖХ. Определение состава изофлавонов сои // *Методы и объекты хим. анализа*. — 2013. — **8**, № 3. — С. 132–142.
15. Чулак Л.Д., Кушнир Е.Н., Ходаков И.В., Макаренко О.А. Влияние экстракта из листьев винограда на состояние слизистой оболочки полости рта при экспериментальном стоматите и гипосаливации // *Вісник стоматології*. — 2013. — **7**. — С. 4–7.
16. Шимановский Н.Л., Матюшин А.И., Роговский В.С. Перспективы применения препаратов кверцетина для профилактики и лечения атеросклероза // *Природная медицина*. — 2013. — **14**. — С. 66–69.
17. Agati G., Cerovic Z.C., Marta A.D. et al. Optically-assessed preformed flavonoids and susceptibility of grape to *Plasmopara viticola* under different light regimes // *Funct. Plant Biol.* — 2008. — **35**. — P. 77–84.
18. Andarwulan N., Batari R., Sandrasari D., Wijaya H. Flavonoid content and antioxidant activity of vegetables from Indonesia // *Food Chem.* — 2010. — **121**. — P. 1231–1235.
19. Basoglu F., Sahin J., Korukluglu M. et al. Improvements in brainless processing of vine leaves // *Acad. Food.* — 2004. — **2**. — P. 7–12.
20. Berente B., Garcia D. De la C., Reichenbacher M., Dancer K. Method development for the determination of anthocyanins in red wines by high-performance liquid chromatography and classification of German red wines by means of multivariate statistical methods // *J. Chromatogr. A.* — 2000. — **871**. — P. 95–103.
21. Bombardelli E., Morazzoni P. *Vitis vinifera* L. // *Fitoterapia*. — 1995. — **66**. — P. 291–317.
22. Braidot E., Zancani M., Petrusa E. et al. Transport and accumulation of flavonoids in grapevine (*Vitis vinifera* L.) *Plant Signal. Behav.* — 2008. — **3**, N 9. — P. 626–632.
23. Dani C., Oliboni L.S., Agostini F. et al. Phenolic content of grapevine leaves (*Vitis labrusca* var. *Bordo*) and its neuroprotective effect against peroxide damage // *Toxicol. In vitro.* — 2010. — **24**. — P. 148–153.
24. Darné G., Glories Y. Les anthocyanes des feuilles de différentes variétés de *Vitis vinifera* L. entre la vîraison des raisins et la chute des feuilles // *Vitis*. — 1988. — **27**. — P. 71–78.
25. Day A.J., Mellon F., Barron D. et al. Human metabolism of dietary flavanoids: identification of plasma metabolites of quercetin // *Free Radical Res.* — 2001. — **35**, N 6. — P. 941–952.
26. Fernandes F., Ramahosa E., Pires P. et al. *Vitis vinifera* leaves towards bioactivity // *Industr. Crops Prod.* — 2013. — **43**. — P. 434–440.
27. Graefe E.U., Wittig J., Mueller S. et al. Pharmacokinetics and bioavailability of quercetin glycosides in humans // *J. Clin. Pharmacol.* — 2001. — **41**. — P. 492–499.
28. Gutha L.R., Casassa L.F., L.F., Harbertson J.F., Naidu R.A. Modulation of flavonoid biosynthetic pathway genes and anthocyanins due to virus infection in grapevine (*Vitis vinifera* L.) // *BMC Plant Biol.* — 2010. — **10**, N 187. — P. 3–18.
29. Hornová B., Štraková L., Karásek P. Determination of anthocyanins in red grape skin by pressurized fluid extraction and HPLC // *Czech J. Food Sci.* — 2010. — **26** (Special Issue). — P. S39–S42.
30. Katalanić V., Mozina S.S., Generalić J. et al. Phenolic profile, antioxidant capacity and antimicrobial activity of leaf extracts from six *Vitis vinifera* L. varieties // *Int. J. Food Proper.* — 2013. — **16**. — P. 45–60.
31. Kiesewetter H., Koscielny J., Kalus U. et al. Efficacy of orally administered of red vine leaf AS 195 (folia *Vitis viniferae*) in chronic venous insufficiency (stage I–II). A randomized, dou-

- ble-blind, placebo-controlled trial // *Arzneimittelforschung*. — 2000. — **50**, N 2. — P. 109—117.
32. Kolb C., Käser M.A., Kopecky J. et al. Effects of natural intensities of visible and ultraviolet radiation on epidermal ultraviolet screening and photosynthesis in grape leaves // *Plant Physiol.* — 2001. — **127**. — P. 863—875.
 33. Kosar M., Kupeli E., Malyer H. et al. Effects of brining on biological activity of leaves of *Vitis vinifera* L. (cv. *Sultani Cekirdeksiz*) from Turkey // *J. Agr. Food Chem.* — 2007. — **55**, N 11. — P. 4596—4603.
 34. Kris-Etherton P.M., Hecker K.D., Bonanome A. et al. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer // *Amer. J. Med.* — 2002. — **113**, N 9B. — P. 71S—88S.
 35. Llobera A. Study on the antioxidant activity of grape stems (*Vitis vinifera* L.). A preliminary assessment of crude extracts // *Food Nutr. Sci.* — 2012. — **3**. — P. 500—504.
 36. Miean K.H., Mohamed S. Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, apigenin) content of edible tropical plant // *J. Agr. Food Chem.* — 2001. — **49**. — P. 3106—3112.
 37. Montval N.J. PDR for Herbal Medicines. Second ed. — Medical Economics, 2002. — P. 362—363.
 38. Pacifico S., D'Abrossa Scognamiglio M. et al. Antioxidant polyphenolic constituents of *Vitis* × *Labruscana* cv. «*Isabella*» leaves // *The Open Nat. Prod. J.* — 2013. — N 6. — P. 5—11.
 39. Pati S., Liberatore M.T., Gambacorta G. et al. Rapid screening for anthocyanins and anthocyanin dimmers in crude grape extracts by high performance liquid chromatography coupled with diode array detection and tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* — 2009. — **1216**. — P. 3864—3868.
 40. Revilla E., Garcia-Beneytez E., Cabello F. et al. Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them // *Ibid.* — 2001. — **915**. — P. 53—60.
 41. Rice-Evans C.A., Miller J., Paganga G. Antioxidant properties of phenolic compounds // *Trends Plant Sci.* — 1997. — **2**. — P. 152—159.
 42. Sandhar H.K., Kumar B., Prasher S. et al. A preview of phytochemistry and pharmacology of flavonoids // *Int. Pharmaceut. Sci.* — 2011. — **1**, N 1. — P. 26—41.
 43. Schneider E., von der Height H., Espereter A. Evaluation of polyphenol composition in red leaves from different varieties of *Vitis vinifera* // *Planta Med.* — 2008. — **74**. — P. 565—572.
 44. Schoedl K., Forneck A., Sulyok A., Schuhmacher R. Optimisation, in-house validation, and application of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)-based method for the quantification of selected polyphenolic compounds in leaves of grapevine (*Vitis vinifera* L.) // *J. Agr. Food Chem.* — 2011. — **59**. — P. 10787—10794.
 45. Shirley B.W. Flavonoid biosynthesis: «new fuctions» for «old pathway» // *Trends Plant. Sci.* — 1996. — **1**. — P. 301—317.
 46. Stiles E.W. Fruit flags — 2 hypotheses // *Amer. Nat.* — 1982. — **120**. — P. 500—509.
 47. Tayer M., Nabakht A., Pishjangh J. Effects of different levels of green grape (*Vitis vinifera*) leaves on performance, carcass traits, blood biochemical and immunity parameters of broilers // *Int. Res. J. Appl. Basic. Sci.* — 2012. — **3**, N 1. — P. 103—111.
 48. Topalović A., Mikulić-Petkovšek M., Petrović N. et al. Phenolic composition of the leaf of grapevine cv. «*Cardinal*» // *Agricult. and Forestry.* — 2012. — **52**, N 6. — P. 5—15.

Получено 18.03.2015

СКЛАД І ВМІСТ ПОЛІФЕНОЛІВ У ЛИСТКАХ ВІНОГРАДУ СОРТІВ АРОМАТНИЙ ТА ОДЕСЬКИЙ ЧОРНИЙ УКРАЇНСЬКОЇ СЕЛЕКЦІЇ В ЛІТНІЙ ТА ОСІННІЙ ПЕРІОДИ ВЕГЕТАЦІЇ

І.В. Ходаков¹, А.П. Левицький¹, О.А. Макаренко¹, В.В. Власов², В.В. Тарасова²

¹Державна установа «Інститут стоматології Національної академії медичних наук України», Одеса

²Національний науковий центр «Інститут виноградарства та виноробства ім. В.Є. Таїрова» Національної академії аграрних наук України, смт Таїрове, Одеська обл.

Досліджували склад і вміст поліфенолів у листках винограду сортів української селекції Ароматний (біла ягода) та Одеський чорний (червона ягода) у червній й жовтій. У загальному вмісті поліфенолів встановлено переважання флавонолів (від 50,9 до 81,3 %), більша частина яких припадає на глюкуронід кверцетину. В листках винограду сорту Ароматний вміст поліфенолів у жовтій зменшувався на 14,5 % унаслідок зниження рівня флавонолів,

катехинів і флавонолів. Для листків винограду сорту Одеський чорний, які восени набувають червоно-фіолетового кольору, характерне підвищення вмісту поліфенолів у жовтні на 45,6 % в основному через посилення накопичення катехинів і антоціанів на тлі стабільного вмісту флавонолів.

COMPOSITION AND CONTENTS OF POLYPHENOLS IN GRAPEVINE LEAVES OF UKRAINIAN VARIETIES AROMATNIY AND ODESSKIY CHERNIY AT SUMMER AND AUTUMN VEGETATION PERIODS

I.V. Khodakov¹, A.P. Levitskiy¹, O.A. Makarenko¹, V.V. Vlasov², V.V. Tarasova²

¹State Establishment «Institute of Stomatology National Academy of Medical Sciences of Ukraine»

11 Rishelievskaya St., Odessa, 65026, Ukraine

²National Science Centre «V.E. Tairov Institute of Viticulture and Winemaking» National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine

27 40-letiya Pobedy St., Tairovo, Odessa reg., 65496, Ukraine

Compositions and contents of polyphenols in leaves of grape varieties Aromatniy (white grape) and Odesskiy Cherniy (red grape) of Ukrainian selection were investigated. Flavonols dominated in the total amount of polyphenols (from 50,9 to 81,3 %). Quercetin-glucuronide presents the most of flavonols. The polyphenol content in Aromatniy leaves decreased at 14,5 % in October by reducing the levels of flavonols, catechins and flavones. The increasing of polyphenol level (on 45,6 %) in Odesskiy Cherniy leaves which turn red-violet in autumn was observed in October mainly due to the accumulation of catechins and anthocyanins on the background of a stable content of flavonols.

Key words: *Vitis vinifera* L., grape varieties, grapevine leaves, polyphenols, flavonols, catechins, anthocyanins, quercetin-glucuronide.