

5. Оптимальная температура для патологического процесса, вызываемого *B. cinerea*, *Ph. betae*, *A. tenuis* и *S. sclerotiorum* складывается при 20-22 °С, для грибов *Fusarium* spp. и *Penicillium* spp. – 22-28°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов, А.В. Видовой состав возбудителей кагатной гнили корнеплодов сахарной свеклы / А.В. Свиридов, В.В. Просвиряков // Сельское хозяйство – проблемы и перспективы: сб. науч. тр. / Учреждение образования “Гродн. гос. аграр. ун-т”; под ред. В.К. Пестиса. – Гродно, 2006. – Т. 1: Сельскохозяйственные науки (Агрономия). – 332–336 с.
2. Наумов, Н.А. Основные закономерности географического распределения болезней сельскохозяйственных растений / Н.А. Наумов // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та защиты растений / под общ. ред. М.К. Хохрякова, М.Е. Владимирской, В.И. Потлайчук. – Л., 1972. – Вып. 33. – 17–27 с.
3. Методические указания по экспериментальному изучению фитопатогенных грибов / сост. М.К. Хохряков; Всесоюз. науч.-исслед. ин-т защиты растений. – Л., 1969. – 67 с.
4. История и современное состояние географического изучения Белоруссии: Учеб. Пособие / Б.Н. Гурский, С.А. Польский, М. Вагнер и др. // Под ред. Б.Н. Гурского. - Мн., 1988. – 85 с.

УДК 633.423:633.791:663.44

НАКОПЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА – КСАНТОГУМОЛА В УКРАИНСКИХ СОРТАХ ХМЕЛЯ

Л.В. Проценко, О.В. Свирчевская, Р.И. Рудык, Т.П. Гринюк, А.С. Власенко

Институт сельского хозяйства Полесья НААН Украины,
г. Житомир, Украина

(Поступила в редакцию 01.07.2014 г.)

Аннотация. В статье освещено современное состояние знаний о пренилфлавоноидах хмеля. Отмечено, что по данным зарубежных исследований в пренилфлавоноидах были выявлены значительные антиоксидантные, антивирусные, антимикробные, противовоспалительные и антиканцерогенные свойства.

Исследовано количественное содержание ксантогумола в сортах хмеля украинской селекции. Установлено, что максимальное количество ксантогумола содержится в шишках хмеля сортов Руслан и Ксанта – 1,14 и 1,05% соответственно. Наименьшее его количество определено в шишках хмеля горького сорта Альта. Содержание ксантогумола в шишках хмеля зависит от селекционного сорта и является сортовым признаком, генетически закрепленным в каждом сорте. Показана сравнительная характеристика с зарубежными аналогами.

Приведены результаты исследований по накоплению ксантогумола и альфа-кислот в шишках хмеля сорта Руслан во время формирования и созревания шишек. Установлено, что максимальное количество ксантогумола формируется в шишках хмеля в фазе полной технической спелости.

Summary The article reflects the contemporary knowledge level about prenylated flavonoids. It is noted, that according to the data of the foreign researchers, prenylated flavonoids possess important antioxidant, antiviral, antimicrobial, antiphlogistic, and anticarcinogenic properties.

The content of xanthohumol in hop varieties of Ukrainian selection has been investigated. The highest content of xanthohumol was found in hop cones of such varieties as “Ruslan” and “Ksanta” – 1,14% and 1,05% respectively/ The lowest xanthohumol content was found in the cones of the bitter hop variety “Alta”. Xanthohumol content in hop cones depends on the selected variety and is the genetically fixed characteristic. The description comparative to foreign analogues is shown.

The results of research on the accumulation of xanthohumol and alpha acids in hop cones of hop variety “Ruslan” during the formation and ripening of cones are given. It was found, that the maximal quantity of xanthohumol is collected in the hop cones at the phase of complete technical ripeness.

Введение. Хмель – уникальное растение, шишки которого содержат более 400 соединений. В составе шишек хмеля около 100 горьких веществ, не обнаруженных в других растениях, 325 компонентов эфирного масла и 70 полифенольных соединений. Большинство соединений хмеля имеют лечебные свойства. На сегодняшний день фармацевтическая промышленность мира производит более 100 лекарственных препаратов на основе этого растения или его компонентов. Известно, что горькие вещества хмеля задерживают рост некоторых микроорганизмов, усиливают секрецию желудочного сока и улучшают аппетит. Они успокоительно действуют на центральную нервную систему, а также имеют антисептические свойства [1].

Не менее важными соединениями хмеля являются полифенолы. Это активные метаболиты клеточного обмена, которые играют определенную роль в различных физиологических функциях этого растения [2]. Центральное место среди хмелевых полифенолов занимает группа веществ, называемых пренилфлавоноидами [3]. К настоящему времени в хмеле выделено более 20 пренилфлавоноидов. По данным Stevens et al., наибольшего значения имеет ксантогумол [3, 4], содержание которого составляет от 80 до 90% общего количества пренилфлавоноидов. К менее существенным составляющим относятся десметилксантогумол, которого содержится от 2 до 3%, дегидроциклоксантогумол – 2-4% и дегидроциклоксантогумол-гидрат – от 3 до 6%. Остальные пренилфлавоноиды, в том числе 6-пренилнارينгенин, 6-геранилнارينгенин и гормонально активный компонент 8-пренилнارينгенин встречаются в хмеле в незначительных количествах. Содержание 8-пренилнارينгенина очень низкое и составляет 0,003-0,006%. Учитывая это, хмель нельзя считать сырьем с высоким эстро-

генным действием [5]. В противоположность 8-пренилнارينгенину, ксантогумол не обнаружил эстрогенной активности.

Наличие ксантогумола в хмеле было установлено в 1967 г. Однако из-за того, что это соединение находилось во фракции твердых смол, которая считалась нежелательной среди горьких веществ при изготовлении пива, ей не уделялось должного внимания, и она практически не исследовалась [2].

Об антиканцерогенном действии ксантогумола впервые сообщено в марте 1998 г. на конференции Американского общества токсикологии в Сиэтле исследователями Орегонского государственного университета. Ксантогумол в биологических тестах оказался самым активным соединением. Было исследовано, что ксантогумол может обезвредить канцерогенные соединения путем блокирования отдельных негативных ферментных систем. Так, фермент «Цитохром P45» способствует повреждению ДНК, в результате чего изменяется генетическая информация клетки [1, 2, 6]. Ксантогумол полностью приостанавливает действие таких ферментов.

Пренилфлавоноиды хмеля сегодня являются центром внимания медицинских исследований ученых Японии, США, Германии, Чехии и других стран Западной Европы. По данным их исследований в пренилфлавоноидах были выявлены значительные антиоксидантные, антивирусные, антимикробные, противовоспалительные и антиканцерогенные свойства [3, 7-9]. Также учеными установлено, что костная резорбция в значительной степени подавляется некоторыми веществами хмеля, прежде всего, ксантогумолом и гумулоном [9]. Данные соединения одновременно считаются перспективными терапевтическими средствами при остеопорозе. Антиоксидантные свойства пренилфлавоноидов предотвращают окисление липопротеидов «low density», в результате чего снижается риск возникновения сердечно-сосудистых заболеваний [10]. Цитотоксическое действие ксантогумола, дегидроксантогумола и изо-ксантогумола на раковые клетки разных органов человека было отмечено при концентрациях от 0,1 до 100 мкм [11]. Полученные экспериментальные данные лечебного действия ксантогумола свидетельствуют о том, что он достаточно эффективен при лечении заболеваний, вызванных грибками, стафилококками, стрептококками, вирусами герпеса и гепатита. Такая оценка воздействия ксантогумола подтверждена в Немецком противораковом Центре [5].

Так как при биосинтезе он секретируется вместе с хмелевыми смолами и эфирными маслами в лупулиновых железках, ксантогумол – это нечто переходное между хмелевыми смолами и полифенолами. С хмелевыми смолами у этого вещества есть и другие общие свойства,

например, изомеризация в процессе кипячения суслу с хмелем или экстрагирование органическими растворителями [5].

Цель работы: изучение количественного состава ксантогумола в шишках украинских сортов хмеля и исследовании взаимосвязей между накоплением альфа-кислот и ксантогумола.

Материал и методика исследований. Исследования проводились в 2011-2013 гг. в аттестованной лаборатории отдела биохимии хмеля и пива Института сельского хозяйства Полесья Национальной академии аграрных наук Украины (далее Институт). Исследовали образцы шишек хмеля ароматических и горьких сортов, выращенных на опытном поле Института. Образцы хмеля каждого сорта отбирали в фазе полной технической спелости не менее, чем из 10 кустов из среднего яруса растений, согласно действующему стандарту [12]. Масса средней пробы для идентификации и биохимических исследований составляла не менее 1 кг сухого хмеля. Образцы хмеля высушивали до стандартной влажности 9-12%. Количество альфа-кислот – кондуктометрический показатель горечи – определяли согласно действующему стандарту [12]. Метод основывается на кондуктометрическом титровании гексанового экстракта горьких веществ раствором уксуснокислого свинца с последующим расчетом массовой доли альфа-кислот. Ксантогумол экстрагировали органическим растворителем – метанолом. Соотношение между массой шишек хмеля и экстрагентом составляло 1:10. Количество ксантогумола определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Хроматографирование осуществляли с помощью жидкостного хроматографа Ultimate 3000 с УФ детектором при температуре 35°C [2]. Использовали колонку размером 100x2.1 мм, которая была заполнена сорбентом Pinnacle ДВ C18 3 мк. В качестве подвижной фазы использовали раствор метанола, воды и ацетонитрила в соотношении 38:24:38. Для количественного определения ксантогумола использовали стандарт-эталон ксантогумола с содержанием данного соединения 99,8%.

Результаты исследований и их обсуждение. Основным качественным показателем сортов хмеля и ценообразующим фактором является количество альфа-кислот. Содержание альфа-кислот в шишках хмеля зависит как от сорта, так и от погодных условий, особенно в период формирования и созревания шишек. Содержание альфа-кислот в сортах хмеля украинской селекции приведены в табл. 1.

Проведенные исследования свидетельствуют, что показатели количества альфа-кислот значительно отличаются как в отдельных сортах, так и по годам исследований. Количество альфа-кислот в сортах изменялось от 2,8 (Клон 18) до 10,5% (Альта). Среди сортов тонкоаро-

матического типа высокое содержание альфа-кислот определено в шишках хмеля сорта Национальный, среднее 7,0%, ароматического типа – в сорте Заграва, среднее 6,7% и среди сортов горькой группы – в хмеле сорта Альта, среднее 9,7%.

Таблица 1 – Содержание альфа-кислот в украинских сортах хмеля (2011-2013 гг.), %

Сорт хмеля	Годы исследований			
	2011 г.	2012 г.	2013 г.	Среднее
Тонкоароматический тип хмеля				
Клон -18	3,8	2,8	3,3	3,3
Славянка	5,3	5,8	5,4	5,5
Национальный	7,6	6,2	7,2	7,0
Злато Полесья	5,1	3,1	4,0	4,1
Ароматический тип хмеля				
Заграва	6,8	7,3	6,5	6,9
Гайдамацкий	4,5	5,2	4,2	4,6
Горький тип хмеля				
Полесский	8,2	8,8	9,8	9,0
Альта	9,6	9,8	10,5	9,7
Проминь	8,7	8,1	8,5	8,4

Также нами исследовано количество ксантогумола в шишках украинских сортов хмеля. Как видно из данных табл. 2, его количество в разных сортах колеблется от 0,17 до 0,50%. За годы исследований больше ксантогумола было определено в шишках хмеля как ароматических, так и горьких сортов урожая 2011 г., который характеризовался благоприятными природно-климатическими условиями в период вегетации хмеля.

Содержание ксантогумола в сортах хмеля украинской селекции приведено в табл. 2.

Таблица 2 – Содержание ксантогумола в украинских сортах хмеля (2011-2013 гг.), %

№ п/п	Сорт хмеля	Годы исследований			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	Среднее
Тонкоароматический тип хмеля					
1	Клон -18	0,27	0,23	0,22	0,24
2	Славянка	0,31	0,24	0,26	0,27
3	Национальный	0,46	0,38	0,40	0,41
4	Злато Полесья	0,55	0,52	0,59	0,55
Ароматический тип хмеля					
5	Заграва	0,49	0,50	0,44	0,48
6	Гайдамацкий	0,34	0,27	0,29	0,30
Горький тип хмеля					
7	Полесский	0,34	0,31	0,30	0,32
8	Альта	0,21	0,17	0,19	0,19

Следует отметить, что в шишках горького сорта Альта содержится наибольшее количество альфа-кислот, однако содержание ксантогумола – наименьшее (0,17%), что свидетельствует об отсутствии корреляционной зависимости между содержанием альфа-кислот и ксантогумола.

Селекционерами Института выведены и зарегистрированы в Реестре сортов растений Украины новые сорта хмеля с повышенным содержанием ксантогумола: Руслан, Ксанта, Чаклун, характеристика которых приведена в табл. 3.

Таблица 3 – Содержание альфа-кислот и ксантогумола в перспективных сортах хмеля украинской селекции (2011-2013 гг.), %

№ п/п	Сорт хмеля	Показатель качества, %	Годы исследований			
			2011 г.	2012 г.	2013 г.	Среднее
1	Руслан	Содержание альфа-кислот	8,9	9,2	9,8	9,3
		Содержание ксантогумола	1,14	0,94	1,10	1,06
2	Ксанта	Содержание альфа-кислот	10,4	9,1	8,1	9,2
		Содержание ксантогумола	1,05	0,90	0,92	0,96
3	Чаклун	Содержание альфа-кислот	8,3	7,7	8,1	7,9
		Содержание ксантогумола	1,00	0,86	0,91	0,93

Анализируя данные таблицы, видим, что на протяжении трех лет исследований все три сорта хмеля имели высокое и стабильное содержание ксантогумола, количество которого колеблется в пределах от 0,86 до 1,14%. Максимальное содержание ксантогумола определено в сорте Руслан, хотя содержание альфа-кислот в данном сорте не максимально. Новые перспективные сорта еще не получили широкого распространения в хозяйствах Украины.

Согласно данным зарубежных исследований [4, 7], в иностранных сортах хмеля содержание ксантогумола колеблется в пределах 0,2-1,0%:

Халлертау – 0,2-0,3

Перле – 0,3-0,5

Магнум – 0,4-0,5

Зевс – 0,5-0,6

Адмирал – 0,7-0,8

Агнус – 0,8-0,9

Таурус – 0,9-1,0

Максимальное содержание этого вещества – до 1,0%, обнаружено в немецком сорте Таурус и чешском сорте Агнус. Сравнивая данные зарубежных исследований с полученными результатами, очевидно, что в украинских сортах хмеля содержание ксантогумола находится на одном уровне с иностранными сортами. В шишках хмеля сорта Руслан этот показатель превышает вышеуказанные.

В результате исследований нами установлено, что количественное содержание ксантогумола в шишках сортов хмеля украинской селекции не зависит от групповой принадлежности сорта хмеля и их химического состава, а является сортовым признаком и может быть одним из биохимических критериев идентификации сорта.

Также нами была исследована взаимосвязь между накоплением альфа-кислот и ксантогумола в сортах хмеля украинской селекции во время формирования и созревания шишек. Динамика накопления этих веществ представлена на примере сорта Руслан (рисунок).

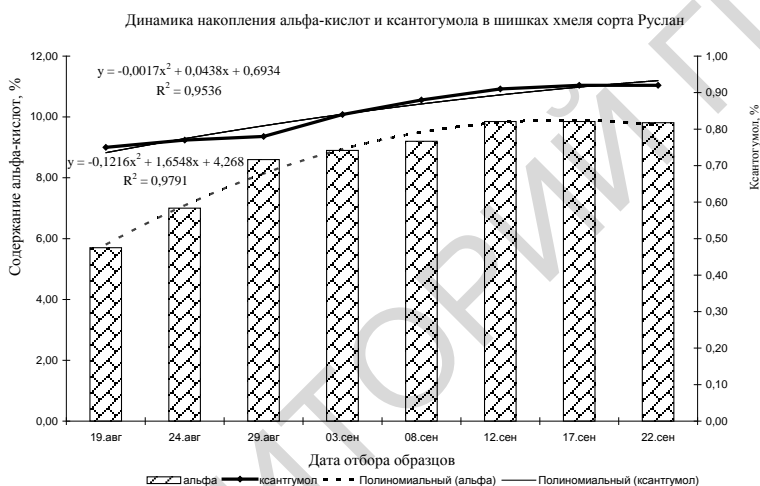


Рисунок – Корреляционная зависимость между накоплением ксантогумола и альфа-кислот в шишках хмеля сорта Руслан

Коэффициент детерминации R показывает, что 97,91% колебаний показателей накопления ксантогумола хмеля связано с накоплением альфа-кислот, а остальные 2,09% – с другими факторами влияния, которые в данном случае не были учтены. И наоборот, 95,36% колебаний показателей накопления содержания альфа-кислот хмеля связано с накоплением ксантогумола в шишках, а остальные 4,64% – с другими факторами влияния, которые в данном случае не были учтены (температурный режим, количество осадков в период вегетации, пораженность вредителями и болезнями).

Закключение. Таким образом, содержание ксантогумола в шишках хмеля зависит от селекционного сорта и является сортовым признаком, генетически закрепленным в каждом сорте. Максимальное количество ксантогумола содержится в сортах хмеля украинской се-

лекции Руслан и Ксанта – 1,14 и 1,05% соответственно, а минимальное количество его определено в шишках горького сорта Алта.

В зарубежных сортах хмеля содержание ксантогумола находится на одном уровне с украинскими сортами. В шишках хмеля сорта Руслан данный показатель превышает вышеуказанные.

Максимальное количество ксантогумола формируется в шишках хмеля в фазе полной технической спелости. Количественное содержание ксантогумола может быть одним из биохимических критериев идентификации сорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляшенко, М.І. Лікувальний потенціал хмелю і пива / М.І. Ляшенко, М.Г. Михайлов // Агропромислове виробництво Полісся. – 2010. – №1 – 50-54 с.
2. Ляшенко, Н.І. Біохімія хмеля і хмелепродуктів / Н.І. Ляшенко. – Житомир: Полісся, 2002. – 388 с.
3. Stevens J. F. Chemistry and biology of hop flavonoids. / J. F. Stevens, C. L. Miranda, D. R. Buhler //Journal American Society Brewing Chemists. – 1998. – 56. – 136-145 p.
4. Stevens J. F. Fate of xanthohumol and related prenylflavonoids from hops to beer. / J. F. Stevens, A. W. Taylor, J. E. Clawson //Journal Agricultural Food Chemistry. – 1999. – 47. – 2421-2428 p.
5. Ляшенко, М.І. Пренілфлавоноїди хмелю та пива / М.І. Ляшенко, Л.В. Проценко // Агропромислове виробництво Полісся. – 2009. – № 2. – 81-85 с.
6. Piendl A. Über die physiologische der Polyphenole und Hopfenbitterstoffe des Bieres. / A. Piendl, M. Biendl // Brauwelt. – 2000. – 13/14.
7. Kamhuber K. Stand der Erkenntnisse zum Hopfeninhaltsstoff Xanthohumol. / K. Kamhuber, C. Zeidler, E. Seigner //Brauwelt. – 1998. – 138. – 1633-1636 s.
8. Henderson M.C. et.al.: In vitro inhibition of human P 450 Enzymes by Prenylated flavonoids from hop, *Humulus Lupulus*. *Xenobiotica* 30, – 2000. – 235 s.
9. Tobe H. et. Al.: Bone resorption inhibitors from hop extract. *Biosci. Biotech. Biochem.* 61, – 1997. – 158 s.
10. Miranda C.L. et. Al.: Antioxidant and prooxidant action of prenylated and nonprenylated chalcones and flavanones in vitro. *J. Agric. Food Chem.* 48, – 2000. – 3876 s.
11. Miranda C.L. et. al.: Antiproliferative and cytotoxic effects of prenylated flavonoids from hop (*Humulus Lupulus*) in human cancer Hints. *Food Chem. Toxicol.* 37, – 1999. – 271 s.
12. Хміль. Правила відбирання проб та методи випробування ДСТУ 4099:2009. – [Чинний від 2011-07-01] – К.: Держспоживстандарт України 2010. – 32 с. – (Національний стандарт України)