

## Müxtəlif Süfrə Üzüm Sortlarında Antosianların Tədqiqi

V.M. Orucov, M.K. Abadov, A.A. Qasımova\*, Ə.Ə. Nəbiyev

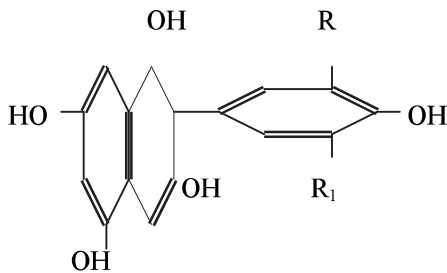
Azərbaycan Texnologiya Universiteti, H.Cavid pr. 25, Bakı AZ 1073, Azərbaycan

Tədqiqat nəticəsində çəhrayı və qırmızı süfrə üzüm sortlarında antosianların və onların aqlikonlarının varlığı təyin edilmişdir. Xromato-mass-spektrometriya metodunun köməyi ilə tədqiq olunan süfrə üzüm sortlarında antosianların nümayəndəsi olan malvidin-3,5-O-diqlükozid yalnız Pobeda sortunda aşkar edilmişdir. Bu da, onun hibrid sort olmasını göstərir. Ona görə də əhalini keyfiyyətli və təzə üzüm ilə təmin etmək üçün Çəhrayı Tayfi, Qara Asma və Şamaxı Mərəndisi süfrə üzüm sortlarından istifadə olunması daha məqsəduyğundur. Analiz nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, Pobeda sortundan başqa digər tədqiq olunan süfrə üzüm sortları təbiidir və ekoloji cəhətdən təmizdir.

*Açar sözlər:* antosian, üzüm, xromato-mass-spektrometriya

### GİRİŞ

Fenol maddələrinin nümayəndəsi olan antosianlar bitkilərdə geniş yayılmışdır. “Antos”-latınca rəng deməkdir. Bitkilərdə, o cümlədən üzümdə antosianların müxtəlif rəngdə olması onların tərkibindəki metallarla sıx əlaqədardır. Bitkinin tərkibində molibden elementi olduqda bənövşəyi rəngli, dəmir olarsa tünd göy, mis olduqda isə ağ və ya mavi rəngli olur (Nəbiyev və Moslemzadeh, 2008). Antosianlar tərkibində C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> sıra fenol maddələri olan flavonoidlər qrupuna aiddir. Antosianların ümumi kimyəvi formulu aşağıdakı kimidir:



Antosianlar:

pelarqonidin R=R<sub>1</sub>=H;

sianidin R=H, R<sub>1</sub>=OH;

peonidin R=H; R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>,

delfinidin R=R<sub>1</sub>=OH;

petunidin R=OH; R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>;

malvidin R=R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>

Antosianlara başqa sözlə antosianidinlər və antosianinlər də deyilir (Жеребцов и др., 2002).

Bitkilərdə antosianlar və onların aqlikonları geniş yayılmışdır. Ədəbiyyat materiallarının araşdırılmasından məlum olmuşdur ki, üzümdə antosianların aşağıda qeyd olunan aqlikonlarına rast gəlinir (Fətəliyev, 2010).

Antosianların üzümdə yayılma arealı onun sortunun xüsusiyyətindən, iqlim şəraitindən və başqa faktorlardan asılıdır. Antosianlar ağ üzüm sortlarında olmur. Onlar yalnız qırmızı və çəhrayı üzüm sortlarının tərkibində olur. Qırmızı üzüm sortlarına nisbətən çəhrayı üzüm sortlarında onlar daha azlıq təşkil edir (Кишковский и Скурин, 1988). Antosianlar antioksidant və antimikrob xassəyə malik olduğuna görə süfrə üzüm sortlarının uzun müddət saxlanması onların mühüm əhəmiyyəti vardır (Оруджев и др., 2009). Antosianların monoqlükozidləri kif göbələklərinin (*Botrytis cinerea*) inkişafını ləngidir. Onların ən mühüm bioloji xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, antosianlar orqanizmdə xolesterinin miqdarını azaldır, beyin damarlarını genişləndirir, yaddaşa yaxşı təsir göstərir, radiasiya elementlərinin yəni radionukleotidlərin orqanizmdən xaric olunmasına müsbət təsir göstərir (Комов и Шведов, 2004). Ona görə də tədqiqat işimizdə əhalimizi keyfiyyətli qırmızı və çəhrayı üzüm sortları ilə təmin etmək məsələsi ön plana çəkilmişdir.

### MATERIAL VƏ METODLAR

Tədqiqat obyektini kimi dörd növ süfrə üzüm sortlarında tədqiqat işi aparılmışdır. Onlardan: Pobeda və Qara Asma-qırmızı, şamaxı Mərəndisi və Şəhrayı Tayfi isə çəhrayı üzüm sortudur.

Tədqiqat işi 2009-2011-ci illərdə aparılmışdır. Süfrə üzüm sortları Samux rayonunun Qarayeri qəsəbəsində fəaliyyət göstərən üzümçülük fermer təsərrüfatından yığılaraq tədqiq edilmişdir. Ayrı-ayrı üzüm sortlarında antosianların bioloji və biotexnoloji xüsusiyyətlərinin dəyişməsi xromato-mass-spektrometriya üsulu ilə öyrənilmişdir. Analizlər Gürcüstan respublikasının Aqrar Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən Bağçılıq, üzümçülük və şərəbçilik İnstitutunun mərkəzi laboratoriyasında aparılmışdır. Xromato-

mass-spektrometriya üsulu ilə antosianların analizi üçün nümunənin hazırlanması qaydası aşağıdakı kimidir (Met. технохим. контр. винод., 2009; Flamini and Traldi, 2010).

Analiz üçün şəkər çuğunduru yuyulur, 50 q çəkilib, çini həvəngdəstədə əzilir, Erlenmeyer kolbasına köçürülür, qalıqları 1:2 nisbəti ilə metanolla yuyulur, ağzı bağlanır və 24 saat müddətində +4°C temperturda soyuducuda saxlanılır. Sonra alınmış ekstrakt Büxner qıfı vasitəsilə süzülür, qalıq isə rəng maddələrini kənarlaşdırmaq məqsədilə metanolla ekstraksiya olunur. Alınmış süzüntü ilkin süzüntü ilə birləşdirilərək, 40°C temperaturda rotorlu buxarlandırıcıda buxarlandırılır. Alınmış sulu qalığa deionlaşdırılmış su əlavə olunaraq ilkin həcmə çatdırılır, sonra C18 (Waters Sep-Pak 6 cc tC18) markalı katricindən keçirilir. Bundan qabaq katricədən 2 dəfə 2 həcmli (2ml) metanol buraxılır, qalıq miqdar isə deionlaşdırılmış su ilə yuyulur. Bundan sonra hazırlanmış antosianlı məhlul katricə ötürülür. Adsorbsiya olunmamış maddələr üçün katricə 2 həcm deionlaşdırılmış su verilir (məsələn, fenol birləşmələri, turşular və s.). Katricədə adsorbsiya olunmuş antosianları 50 ml yuyulur, rotorlu buxarlandırıcıda 40°C temperaturda quru qalıq qalana qədər buxarlandırılır. Alınmış quru qalıq deionlaşdırılmış suda həll edilir. Nümunə analiz üçün hazırdır. Hazırlanmış nümunədə antosianları analiz etmək üçün ProStar-MS 500 (Varian, USA) yüksək maye xromatoqrafiyasından istifadə olunur. LC/ESI sistemində xromatometriya şərtləri aşağıdakı kimidir: xromatoqrafiya sütunu-C18 (150mmx4,6mm) (Waters Sun fire); UÇ-detektor-VW-VIS, dalğanın uzunluğu 518 nm, elüentlər: A - 0,1%-li qarışqa tuşusu məhlulu; B - 0,1%-li qarışqa turşusunun asetonilnitridə məhlulu; B elüenti üçün gradient rejim: 10%-20% - 10 dəqiqə; 20% - 10 dəqiqə; 20-50% - 10 dəqiqə; 50% - 10 dəqiqə; elüentin sürəti - 0,4mm/dəq. Xromato-mass-spektrometriyanın şərtləri: iynənin gərginliyi-3500 volt; təzyiq (azot, qurudulma üçün qaz) – 25 psi; azotun temperaturu -350°C; kapillyarın temperaturu -325°C; səpələyici qaz - helium -400 psi.

## **NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ**

Ədəbiyyat materiallarının araşdırılmasından məlum olmuşdur ki, üzümdə antosianların və ya onların aqlikonlarının bioloji və texnoloji xüsusiyyətləri az öyrənilmişdir (Rodriguez-Saona

and Wrotstad, 2001).

Dünya şöhrətli enokimyəçi - alimlərdən P.Ribero-Qayon, A.Rodopulo, S. Durmuşidze, A. Sopramadze, Q.Valuyko, V. Yejev və onların əməkdaşları tərəfindən üzümdə antosianların rolu barədə tədqiqat işləri aparılmışdır. P.Ribero-Qayon xromatoqrafiya üsulu ilə Avropa sortlarında, o cümlədən Fransada yetişən üzümlərdə 6-dan 17-yə qədər antosianların olmasını müəyyən etmişdir (Родопуло, 1983). Alim qeyd etmişdir ki, Avropa üzüm sortlarında antosianların monoqlükozidlərinə rast gəlinir. Onların tərkibində diqlükozidlər olmur. Üzümdə diqlükozidlərin, əsasən də diqlükozid-malvidinin olması onun hibrid və ya geni dəyişdirilmiş sort olduğunu göstərir (Кишковский и Скурихин, 1988).

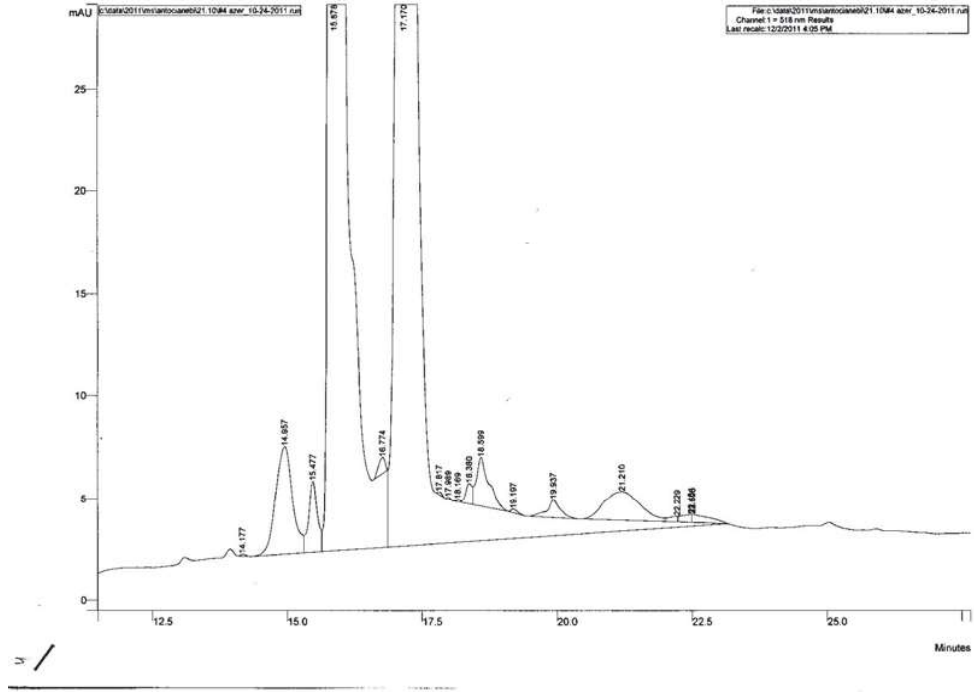
Tədqiqat zamanı fizioloji tam yetişmiş süfrə üzüm sortlarında antosianların kəmiyyət və keyfiyyətə dəyişməsi cədvəl 1 və 2-də göstərilmişdir. Həmçinin xromato-mass-spektrometriya üsulunun köməyi ilə alınmış ayrılar (diaqramlar) şəkil 1 və 2-də öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 1 və 2-dən məlum olur ki, tədqiq olunan çəhrayı və qırmızı süfrə üzüm sortlarında antosianların 21 mono- və diqlükozidləri vardır. Onların hamısının molekül kütlələri müəyyən edilmişdir. Cədvəllərdən məlum olmuşdur ki, ən yüksək molekül kütləsi malvidin-3-(6-O-p-kumaroil)-5-O-diqlükoziddə (801) və petunidin-3-(6-O-p-kumaroil)5-O-diqlükoziddə (787) olmuşdur.

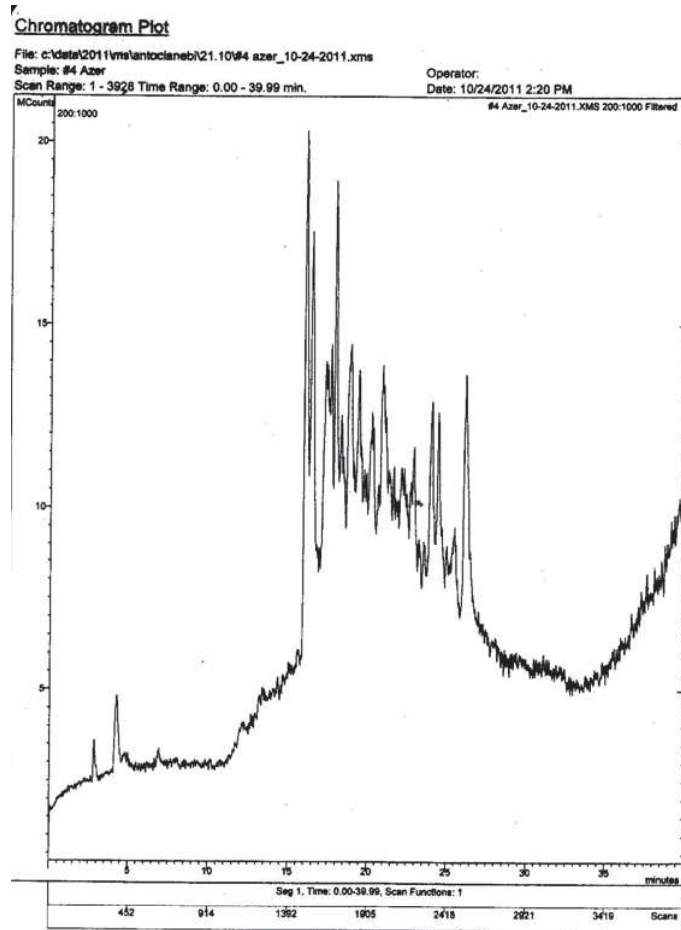
Üzümün sortundan asılı olaraq antosianların miqdarı eyni olmur. Cədvəl 1-dən məlum olur ki, Çəhrayı Tayfi üzüm sortunda miqdarca 8 cür aqlikonlara rast gəlinir (Şəkil 3 və 4). Şamaxı Mərəndisində isə 10 müxtəlif antosianlara təsadüf olunur. Cədvəldən görüldüyü kimi Çəhrayı tayfi üzüm sortunda 13, Şamaxı Mərəndisində isə 11 aqlikonun izlərinin olması müəyyən olunmuşdur. Çəhrayı Tayfi üzüm sortunda mövcud olan antosianlardan sianidin və malvidin-3-O-qlükozidə təsadüf olunur. Çəhrayı Tayfi üzüm sortunda faiz nisbətində görə ümumi antosianların 66,3010 % sianidin-3-O-monoqlükoziddən, 19,5062 % malvidin-3-O-monoqlükoziddən təşkil olunmuşdur. Yerdə qalan antosianlar isə nisbətən azlıq təşkil edir. Şamaxı Mərəndisi üzüm sortunda antosianların tədqiqi zamanı məlum olmuşdur ki, onun tərkibi əsasən sianidin və peonidin-3-O-monoqlükozidlərdən təşkil olunmuşdur. Cədvəl 1-dən məlum olur ki, Şamaxı Mərəndisi üzüm sortunda ümumi antosianların 72,1618 % sianidin-3-O-monoqlükozid, 24,0276 % isə peonidin-3-O-monoqlükoziddən ibarətdir.

**Cədvəl 1.** Çəhrayı süfrə üzüm sortlarında xromato-mass-spektrometriya üsulu ilə antosianların tədqiqi (ümumi antosianların %-lə nisbətində görə)

Antosianların adları	Mol. kütləsi	Çəhrayı tayfı		Şamaxı Mərəndisi	
		%	Sütunda saxlanma müddəti, dəq	%	Sütunda saxlanma müddəti, dəq
Delfinidin-3,5-O-diqlükozid	627	izi	-	0,0763	14,177
Petunidin-3,5-O-diqlükozid	641	0,4360	14,299	0,4475	14,957
Delfinidin-3-O-monoqlükozid	465	0,0277	14,796	0,4700	15,477
Malvidin-3,5-O-diqlükozid	655	izi	-	izi	-
Sianidin-3-O-monoqlükozid	449	66,3010	15,163	72,1618	15,878
Petunidin-3-O-monoqlükozid	479	izi	-	izi	-
Peonidin-3-O-monoqlükozid	463	izi	-	izi	-
Malvidin-3-O-monoqlükozid	493	19,5062	16,467	0,0087	17,807
Delfinidin-3-O-asetilmonoqlükozid	507	izi	-	izi	-
Petunidin-3-(6-O-p-kumaroil),5-O-diqlükozid	787	izi	-	izi	-
Petunidin-3-)-asetilmonoqlükozid	521	izi	-	izi	-
Malvidin-3-(6-O-p-kumaroil),5-O-diqlükozid	801	izi	-	izi	-
Peonidin-3-O-asetilmonoqlükozid	505	izi	-	izi	-
Malvidin-3-O-asetilmonoqlükozid	535	2,9040	19,624	0,1729	19,937
Delfinidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	611	izi	-	0,0072	19,197
Malvidin-3-(6-O-kafeoil) monoqlükozid	655	izi	-	izi	-
Sianidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	595	3,5083	20,705	0,8107	21,210
Petunidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	625	izi	-	izi	-
Peonidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	609	3,3600	21,998	0,0513	22,229
Malvidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	639	0,0796	21,305	izi	-
Delfinidin-3-O-(6-O-p-kumaroil) peruvik turşusunun monoqlükozidi	679	izi	-	izi	-



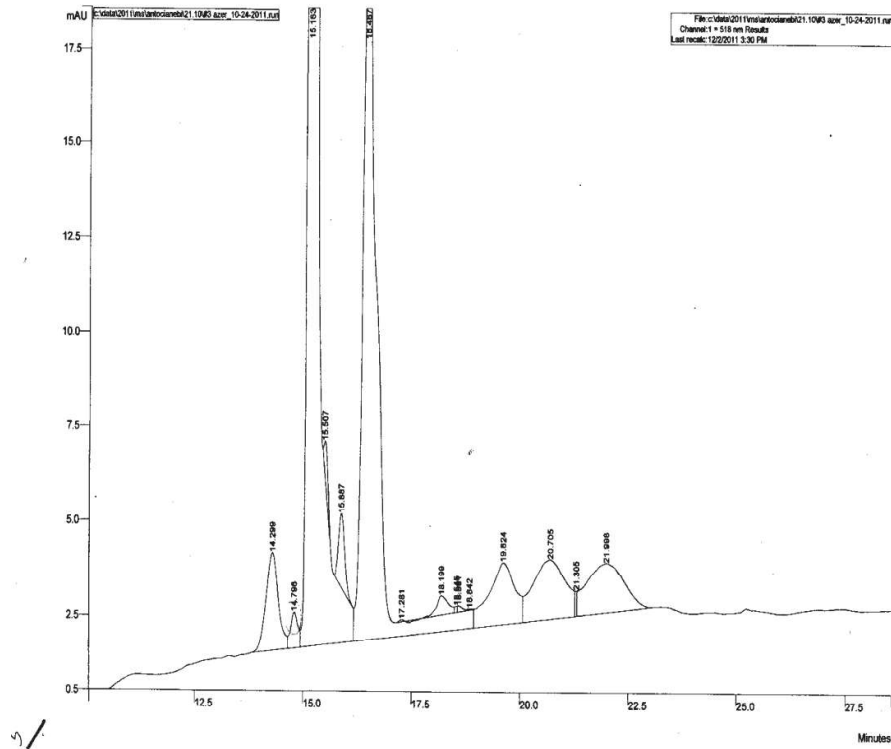
Şəkil 1. Şamaxı Mərəndisi süfrə üzüm sortunda antosianların maye xromatografiya metodu ilə təyini.



Şəkil 2. Şamaxı mərəndisi süfrə üzüm sortunda antosianların xromato-mass-spektrometriya (ion xromatograması) metodu ilə təyini.

**Cədvəl 2.** Qırmızı süfrə üzüm sortlarında xromato-mass-spektrometriya üsulu ilə antosianların tədqiqi (ümumi antosianların %-lə nisbətində görə)

Antosianların adları	Mol. kütləsi	Pobeda		Qara asma	
		%	Sütunda saxlanma müddəti, dəq	%	Sütunda saxlanma müddəti, dəq.
Delfinidin-3,5-O-diqlükozid	627	0,1931	13,950	izi	-
Petunidin-3,5-O-diqlükozid	641	1,4411	15,066	izi	-
Delfinidin-3-O-monoqlükozid	465	3,4293	15,262	2,8828	13,666
Malvidin-3,5-O-diqlükozid	655	39,4913	16,666	-	-
Sianidin-3-O-monoqlükozid	449	0,6523	15,806	1,5937	14,543
Petunidin-3-O-monoqlükozid	479	6,3695	16,168	4,8797	14,943
Peonidin-3-O-monoqlükozid	463	izi	-	10,6632	15,856
Malvidin-3-O-monoqlükozid	493	16,9765	17,302	44,7866	16,102
Delfinidin-3-O-asetilmonoqlükozid	507	0,2134	17,743	0,1225	16,612
Petunidin-3-(6-O-p-kumaroil),5-O-diqlükozid	787	izi	-	izi	-
Petunidin-3)-asetil-monoqlükozid	521	izi	-	0,6946	17,824
Malvidin-3-(6-O-p-kumaroil),5-O-diqlükozid	801	11,0025	22,159	izi	-
Peonidin-3-O-asetilmonoqlükozid	505	izi	-	0,0024	18,320
Malvidin-3-O-asetilmonoqlükozid	535	izi	-	10,3927	19,026
Delfinidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	611	izi	-	izi	-
Malvidin-3-(6-O-kafeoil) monoqlükozid	655	izi	-	izi	-
Sianidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	595	-	-	-	-
Petunidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	625	izi	-	2,5955	20,307
Peonidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	609	3,6468	20,973	izi	-
Malvidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid	639	8,0027	22,502	21,0438	21,610
Delfinidin-3-O-(6-O-p-kumaroil) peruvik turşusunun monoqlükozidi	679	izi	-	izi	-



Şəkil 3. Çəhrayı tayfi süfrə üzüm sortunda antosianların maye xromatoqrafiya metodu ilə təyini.

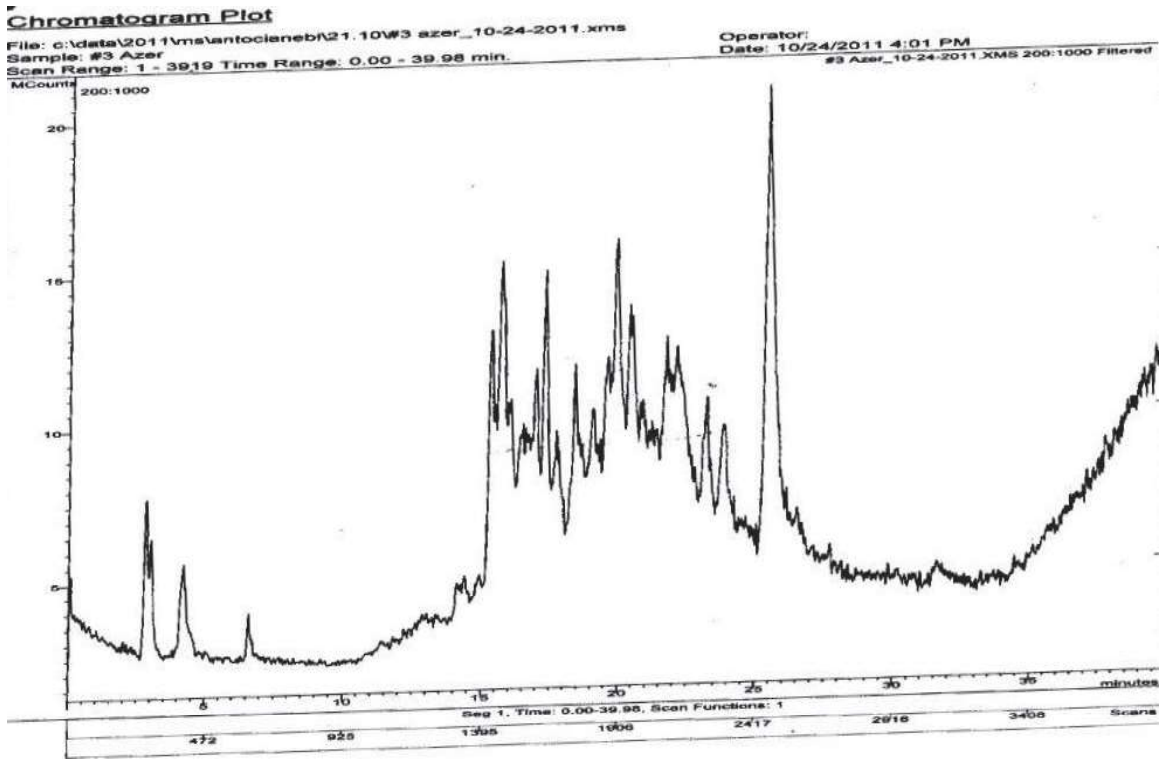
Ədəbiyyat materiallarının təhlilindən və apardığımız tədqiqat işinin nəticəsindən məlum olmuşdur ki, sianidin və peonidin-3-O-monoqlükozidlər daha yüksək antioksidant və antimikrob xassəyə malikdirlər (Nəbiyev, 2010). Elə ona görə də əvvəllər apardığımız tədqiqat işinin nəticəsindən məlum olmuşdur ki, Şamaxı Mərəndisi üzüm sortu uzun müddət saxlanma üçün çox əhəmiyyətlidir (Nəbiyev və Məsləməzadə, 2008). Cədvəl 2-dən məlum olur ki, üzümün tərkibində daim metabolizm və ya maddələr mübadiləsi prosesi davam edir.

Cədvəl 2-nin rəqəmlərindən məlum olur ki, Pobeda və Qara asma üzüm sortlarında 21 müxtəlif cür antosianlardan 11-i miqdarca daha çox olmuşdur. Xromato-mass-spektrometriya üsulunun nəticəsindən məlum olmuşdur ki, Pobeda üzüm sortunda ən çox malvidinin müxtəlif cür qlükozidləri üstünlük təşkil etmişdir. Belə ki, Pobeda üzüm sortunda ümumi antosianların 39,4913 % malvidin-3,5-O-diqlükozid, 16,9765% malvidin-3-O-monoqlükozid, 11,0025%-i malvidin-3-(6-O-p-kumaroil),5-O-diqlükozid, 8,0027 %-i malvidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozid təşkil etmişdir. Qara Asma üzüm sortunda ən çox antosianların malvidin-3-O-monoqlükozidinə, malvidin-3-(6-O-p-kumaroil) monoqlükozidinə, malvidin - 3-O-asetil monoqlükozidinə, peonidin-3-O-monoqlükozidinə, petunidin-3-O-monoqlükozidinə, delphinidin-3-O-

monoqlükozidinə daha çox rast gəlinir. Qara Asma süfrə üzüm sortunda ümumi antosianların 44,7866%-i yalnız malvidin-3-O-monoqlükozid təşkil edir.

Cədvəl 1 və 2-nin araşdırmasından məlum olmuşdur ki, sianidin-3-O-monoqlükozid ən çox Şamaxı Mərəndisində, sonra Çəhrayı Tayfıda təsadüf olunmuşdursa, bu göstərici Qara Asmada 1,5937%, Pobeda sortunda isə 0,6523% olmuşdur.

Antosianların digər nümayəndəsi olan malvidin-3-O-monoqlükozid Qara Asma üzüm sortunda çox olduğu halda Şamaxı Mərəndisi üzüm sortunda isə az miqdarda təsadüf olunur (Cədvəl 1 və 2). Xromato-mass-spektrometriya üsulunun nəticəsindən məlum olmuşdur ki, malvidin-3,5-O-diqlükozid yalnız Pobeda üzüm sortunda aşkar edilmişdir. Bu da onun hibrid sort olmasını sübut edir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, digər sortlarla müqayisədə Pobeda üzüm sortunda malvidinin başqa qlükozidləri də çoxluq təşkil etmişdir. Tədqiq olunan digər üzüm sortlarında (Çəhrayı tayfi, Şamaxı Mərəndisi, Qara Asma) malvidinin-3,5-O-diqlükozidinin müəyyən olunmaması onların təbii və ekoloji cəhətdən təmiz sortlar olduğunu göstərir. Ona görə də tədqiq olunan Qara Asma, Çəhrayı Tayfi və Şamaxı Mərəndisi süfrə üzüm sortlarını təzə halda həmçinin bütün il ərzində saxlanmaqla istifadə etmək əhalimizin sağlamlığı baxımından çox önəmlidir.



Şəkil 4. Çəhrayı Tayfı süfrə üzüm sortnda antosianların xromato-mass-spektrometriya (ion xromatoqraması) metodu ilə təyini.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fətəliyev H.K. (2010) Bitkiçilik məhsullarının saxlanması və emalı texnologiyası. Bakı, Elm: 432 s.
- Nəbiyev Ə.Ə. (2010) Şərabın kimyası. Elm, Bakı: 472 s.
- Nəbiyev Ə.Ə., Məsləmzadə E.Ə. (2008) Qida məhsullarının biokimyası. Bakı, Elm: 44 s.
- Şərifov F.H. (2005) Azərbaycan üzümü. Bakı: 224 s.
- Жеребцов Н.А., Попова Т.Н., Артюхов В.Г. (2002) Биохимия. Воронеж, Учебник: 696 с.
- Кишковский З.Н., Скурихин И.М. (1988) Химия вина. Москва, Агропромиздат: 254.
- Комов В.П., Шведов В.Н. (2004) Биохимия, Москва, Дрофа: 640 с.

- Методы технокимического контроля виноделия (2009) (под общ. ред. В.Г. Гержиковой) Симферополь, Таврида: 304 с.
- Оруджев В.М., Кулиева Г.И., Набиев А.А. (2009) Исследование фенольных соединений при хранении винограда. Ж. «Виноделие и виноградарство», Москва 5: 38-39.
- Родопуло А.К. (1983) Основы биохимии виноделия. Москва, Легкая и пищевая промышленность: 240 с.
- R. Flamini, P. Traldi (2010) Mass spectrometry in grape and wine chemistry. A. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, (<http://www.wiley.com/go/permission>).
- Rodriguez-Saona L.E., Wrostad R.E. (2001) Current protocols in food analytical chemistry – F1.1.1-F1.1.1. Alternate Protocol-Methanol Extraction of anthocyanins: Basic protocol 2- anthocyanin purification.

**В.М. Оруджев, М.К. Абадов, А.А. Касумова, А.А. Набиев**

**Исследование Антоцианов в Разных Столовых Сортах Винограда**

Из результатов хромато-масс-спектрологии выявлено, что среди исследованных сортов винограда мальвидин-3,5-О-диглюкозид обнаружен только у сорта Победа. Это говорит о том, что сорт Победа является гибридным. Поэтому для обеспечения населения качественным и свежим виноградом важно использовать столовые сорта винограда - Тайфа розовая, Чёрная Асма и Маранди Шемахинский. В результате анализа выявлено, что кроме сорта Победа остальные исследованные сорта являются натуральными и экологически чистыми.

**V.M. Orudjov, M.K. Abadov, A.A. Qasimova, A.A. Nabiev**

**Study of Antocyanins in Different Table Grapes**

Results of chromatography-mass spectrometry showed that among the investigated grapes, malvidin 3,5-O-diglucoside is found only in a variety Pobeda. It means that the variety Pobeda is a hybrid. Therefore, for population maintenance with qualitative and fresh grapes it is important to use such table varieties of grapes as Tayfi Rozoviy, Chernaya asma, Marandy Shemaxinsky. As a result of the analysis it is revealed that except variety Pobeda other investigated varieties of grapes are natural and ecologically pure.