

Summary

Chemical composition, intracellular localization, primary biosynthesis, metabolism, function, etc. of phenol-carbonic acids, proanthocyanidins and anthocyanins from various parts of grape vine have been studied. We have isolated and identified: 1. phenol-carbonic acids: free and bound oxybenzoic and oxcinnamic acids from leaves, root, shoot, pistils, stamens, skin of grape berries, seeds, stem, protocatechuic, gallic, syringic, vanillic, p-coumaric, caffeic, ferulic acids; caffeoyl-tartaric acid, gentisin-2-glucose and gentisin-5-glucose; 2. proanthocyanidins: the dimer of procyanidin and (+)catechin from the root; procyanidin and prodelphinidin from seeds, the skin of grape berries, pulp and stem; 3. anthocyanins: free cyanidin (aglycone), delphinidin-, petunidine-, malvidine-, peonidin-3-monoglucosides and acylated complexes of the same anthocyanins and cyanidin-3-monoglucoside from the skin of grape berries. P-coumaric and caffeic acids are acylated components. The methods of extraction, isolation-purification and quantitative determination of phenol-carbonic acids and anthocyanins have been developed and modified. The method of obtaining of uniformly labelled ^{14}C (+)-catechin, ^{14}C -cyanidin and ^{14}C -malvidine via biological synthesis (as a result of $^{14}\text{CO}_2$ photosynthetic fixation) has been proposed. The role of vine leaf chloroplasts in the intracellular localization and primary biosynthesis of phenol-carbonic acids and proanthocyanidins has been studied. The work was carried out to elucidate the activity of phenylalanine-ammonia-lyase the major enzyme catalyzing the biosynthesis of phenolic compounds in the above-mentioned organelles. The cytochemical analysis of anthocyanin accumulation in epicarp and mesocarp of grape berries during ripening has been carried out. Regularity of quantitative variability of phenol-carbonic acids, catechins, proanthocyanidins and anthocyanins in vine ontogeny has been revealed. Peculiarities of endogenous ^{14}C -caffeic acid, ^{14}C (+)-catechin, ^{14}C -proanthocyanidin and ^{14}C -malvidine-3-monoglucoside conversion in various parts of vine have been elucidated as well. Experiments to study the metabolism of ^{14}C (+)-catechin, ^{14}C -cyanidin and ^{14}C -malvidine assimilated exogenously have been set up. The above-mentioned compounds have been stated to undergo deep catabolic conversion in vine. Common standard metabolites of the cell sugars, organic acids, amino acids and CO_2 evolved as a result of respiration have been identified in the products of conversion. Some of the molecules are conjugated with cell biopolymers. Energy released as a result of benzene ring degradation seems to incorporate into the total energy balance of the cell. Some aspects of physiological function of phenol-carbonic acids, catechins, proanthocyanidins and anthocyanins in grape vine have been studied. It is established that cyanidin significantly stimulates the growth of isolated tissues of wild grape vine; the qualitative composition of anthocyanins from grape berry skin particularly anthocyan diglucoside content in them cannot be a reliable marker of grape vine genesis; a correlation emerges between the quantitative content of phenol-carbonic acids and proanthocyanidins, and the effect of some factors (low temperature, pathology). The qualitative composition of phenol-carbonic acids, catechins, proanthocyanidins and anthocyanins from grape berry skin and pulp has been stated not to change during the storage of grapes if a partial deacylation of acylated anthocyanins is not taken into account. Kinetics of the quantitative content indicates the certain metabolic changes of above-mentioned compounds.

A
9287

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ГРУЗИЯ
ИНСТИТУТ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ им. С.В. ДУРМИШИДZE

на правах рукописи

СОПРОВОДЗЕ АЗА НИКИФОРОВНА

БИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ, КАТЕХИНОВ, ПРОАНТОЦИАНИДИНОВ И
АНТОЦИАНОВ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

03.02.02 - Биологическая химия

ДИССЕРТАЦИОННЫЙ ВЕСТНИК
на соискание ученой степени доктора
Биологических наук

Работа выполнена в Институте биохимии растений им.
С.В.Дурмишидзе Академии наук Республики Грузия

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: доктор биологических наук, профессор
Л.Н.Кепховели
доктор химических наук, профессор
Р.А.Гахокидзе
доктор биологических наук, профессор
Г.Н.Ируидзе.

Защита диссертации состоится "27" октября 1995 г.
11 часов на заседании специализированного научно-аттестационно-
го совета (В 03.02 С №3-1) Института биохимии растений им.
С.В.Дурмишидзе Академии наук Республики Грузия.

Адрес: 380059, Тбилиси, аллея Давида Агмашенебели, 10-й км.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
биохимии растений им. С.В.Дурмишидзе.

Диссертационный вестник разослан 27 сентября 1995 г.

Ученый секретарь спец.
научно-аттестационного совета,
к.б.н.

Н. Шенгелия
Н.И.Шенгелия

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Уже много десятков лет, как фенольные соединения привлекают внимание исследователей, что обусловлено как чисто научно-теоретическим, так и утилитарным интересом. Интенсивному исследованию подвергаются вопросы химии, метаболизма, локализации, генетики, функции, био-фармакологической активности фенольных соединений и другие. Как дикорастущая, так и культурная флора Грузии с точки зрения химического состава фенольных соединений пока что хранит много "тайн". Это касается и виноградной лозы, имеющей для нашей страны большое хозяйственно-технологическое значение.

Научный интерес изучения полифенолов увеличивается еще и тем обстоятельством, что по сравнению с другими вторичными соединениями (алкалоидами, терпеноидами и др.) синтезируемых в растениях, они занимают особое место. Это проявляется с одной стороны в универсальном распространении полифенолов (без преувеличения можно сказать, что аналогично стандартным метаболитам, они являются почти обязательными компонентами клеток как вегетативных, так и репродуктивных органов растений), а с другой стороны в многообразии химического состава (с этой точки зрения с ними трудно сравнить какое-либо другое соединение растительного происхождения).

По данным последних лет число фенольных соединений достигает нескольких тысяч, среди которых лишь производных флавоноидного ряда больше 3000 (Harborne, 1960). Информация в этой области с каждым днем расширяется. В растительном мире широко распространены соединения C_6-C_7 (C_7 - в основном оксibenзойные кислоты), C_6-C_3 (C_3 - в основном оксикоричные кислоты), $C_6-C_3-C_6$ (флавоноиды) рядов и продукты их полимеризации. Оксibenзойные и оксикоричные кислоты, как карбоксилсодержащие фенольные соединения, именуются фенолкарбоновыми кислотами. В молекуле флавоноида два бензольных ядра (условно: А - в основном флороглюцининое и В - пирокатехиновое) соединены между собой кислородсодержащим трехуглеродным гетероциклическим фрагментом, по степени окисления которого флавоноиды, в основном, разделяются на 12 групп [Гудвин, Мерсер, 1966]. К ним относятся катехины, проантоцианидины и антоцианы, которые в группе флавоноидов занимают значительное место.

Актуальность биохимического исследования фенольных соединений, в том числе фенолкарбоновых кислот, катехинов, проантоциа-