

УДК 543.84.849

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ АНТОЦИАНОВ ИЗ ПЛОДОВ ЧЕРНИКИ, ЖИМОЛОСТИ И АРОНИИ

Д.Ю. Цветков, А.И. Петрова, Н.В. Лакина,
В.Ю. Долуда, А.И. Сидоров

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В.,
Долуда В.Ю., Сидоров А.И., 2025

Аннотация. Работа посвящена исследованию фармацевтических свойств плодов черники, жимолости и аронии черноплодной, а также обзору существующих методов анализа данных плодов с акцентом на определение антоцианов. Методики биологического анализа, описанные в международных научных журналах и государственных фармакопеях, играют ключевую роль в исследовании. Содержание таких стандартов включает в себя информацию об их качественном и количественном составе, структуре, свойствах, стабильности, а также о влиянии различных факторов на эти характеристики. Исследования антоцианов имеют широкий спектр применения – от пищевой промышленности до медицины. Количественное определение общего содержания антоцианов спектрофотометрическим методом выявило значительные различия между исследованными видами ягод. Черника продемонстрировала наибольшее содержание антоцианов – 2,41 %, в то время как арония черноплодная содержала наименьшее их количество – 0,27 %.

Ключевые слова: антоцианы, полифенольные соединения, сосудоукрепляющее действие, экстракция, УФ-спектрофотометрия, цианидин-3-О-глюкозид, мальвидин, петунидин.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-2-104-112

ВВЕДЕНИЕ

Антоцианы принадлежат к большой и широко распространенной группе веществ, называемых флавоноидами (или фенольными гликозидами). Антоцианы (от греч. *anthos* – цветок и *kyanos* – синий, лазоревый) являются самой крупной группой водорастворимых пигментов в царстве растений. Эти соединения окрашивают плоды, листья, лепестки в цвета от розового до черно-фиолетового [1].

Антоцианы представляют собой класс флавоноидов растительного происхождения, которые поступают в организм людей и животных вместе с употребляемой пищей. Именно эти соединения придают характерные темно-фиолетовые, синие и красные оттенки разнообразным плодам.

Антоцианы обладают рядом ценных биологических свойств:

1. Антиоксидантное действие. Они нейтрализуют свободные радикалы, предотвращая повреждение клеточных мембран, что благотворно сказывается на зрении.

2. Укрепление кровеносных сосудов. Антоцианы способствуют снижению хрупкости капилляров.

3. Использование в офтальмологии. Данные вещества улучшают структуру клеток и соединительной ткани, восстанавливают отток внутриглазной жидкости и приводят в норму внутриглазное давление.

4. Бактерицидный эффект. Антоцианы уничтожают широкий спектр вредных бактерий.

5. Применение для профилактики и лечения инфекций. Соединения повышают общую сопротивляемость организма болезням.

6. Воздействие на мозговую деятельность. Антоцианы обеспечивают защиту нейронов от повреждений, стимулируют синаптическую передачу и улучшают кровоснабжение мозга.

Людям, склонным к аллергическим реакциям на ягоды, фрукты и овощи, следует проявлять особую осторожность при употреблении антоцианов. Перед началом приема биологически активных добавок рекомендуется консультация с врачом.

Изучение антоцианов является актуальной темой многочисленных исследований, представленных в литературных источниках, и эта актуальность обусловлена полезностью их свойств и широким спектром применения. Они используются как в фармацевтике (в качестве добавок), так и в пищевой индустрии (в виде безвредных красителей) [2, 3].

Среди антоциановых пигментов, встречающихся чаще всего в гликозилированной форме, цианидин-3-глюкозид является основным антоцианом, содержащимся в большинстве растений. Гликозиды этих веществ обладают высокой антиоксидантной активностью, обеспечивающей инактивацию свободных радикалов, а также антибактериальным эффектом [4].

Окрашенные антоциановые пигменты широко используются в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. В фармацевтической промышленности применение антоцианов не ограничивается только окрашиванием оболочек таблеток. Доступен ряд пероральных препаратов, содержащих антоцианы: пищевые добавки, укрепляющие зрение; препараты, поддерживающие людей с гипертонией и другими сердечно-сосудистыми проблемами; препараты от симптомов простуды и гриппа.

По причине широкого применения антоцианов в различных отраслях промышленности и в медицине возникает потребность в надежных качественных и количественных методиках определения их содержания в том или ином виде растительного сырья [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению способов экстракции и подбору наиболее эффективных методов количественного определения различных по химической структуре антоцианов из плодов черники обыкновенной (*Vaccinii myrtilli fructus*), жимолости (*Lonicera edulis*), аронии черноплодной (*Aroniae melanocarpa*).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка сырья и материалов

Процесс подготовки лекарственного растительного сырья (ЛРС), во время которого из высушенных плодов черники, жимолости и аронии черноплодной, приобретенных на маркетплейсах, получают экстракцию биологически активных веществ (БАВ), состоит из следующих этапов: около 50–60 г сырья измельчают до частиц, проходящих через сито с отверстиями 1 мм; измельченный материал просеивают через сито для отделения крупных частиц; из просеянного сырья отбирают точную навеску для дальнейшей работы.

Экстракцию проводили при помощи установки для экстракции антоцианов из ЛРС (рис. 1). Для приготовления исследуемого экстракта брали 1,0 г (точная навеска) измельченного сырья и добавляли 250 мл экстрагента (в качестве экстрагентов использовали дистиллированную воду, спирт этиловый 40, 75, 96 % и соляную кислоту 0,1, 0,2, 0,3 М). Раствор нагревали на плитке в течение 30 мин. Полученный раствор центрифугировали в течение 15 мин со скоростью 5 000 об/мин.

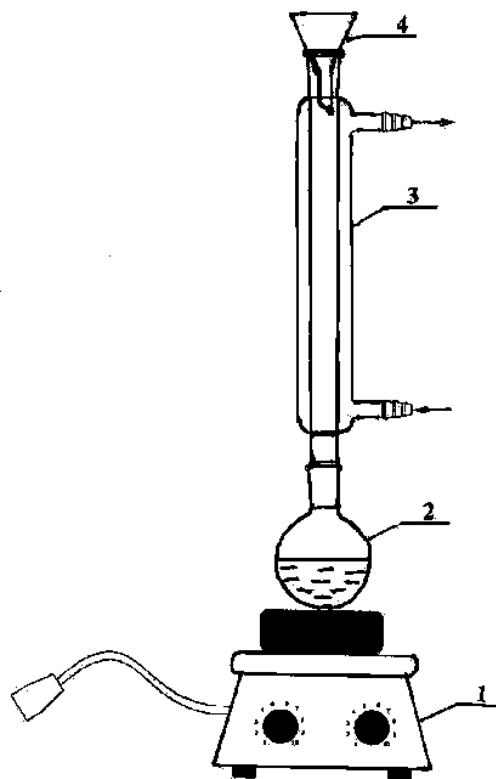


Рис. 1. Схема установки для экстракции антоцианов из плодов черники, ежевики и аронии черноплодной:
 1 – нагревательный элемент (плитка электрическая);
 2 – колба для экстрагирования;
 3 – обратный холодильник;
 4 – стеклянная воронка для загрузки образцов ягод

Стадии количественного анализа антоцианов, полученных с помощью спиртовой и водной экстракции

Полученные образцы экстрактов фильтровали с помощью водоструйного насоса, необходимую аликовоту отбирали и проводили спектрофотометрию в ультрафиолетовой области (УФ-спектрофотометрию) в интервале длин волн 250–257 нм.

Метод определения антоцианов в ЛРС

методом инфракрасной спектрофотометрии (ИК-спектрофотометрии)

Для определения полифенолов методом ИК-спектрофотометрии получали экстракты из лекарственного растительного сырья: сушеної черники, жимолости и аронии черноплодной. В качестве экстрагента использовался этиловый спирт с концентрацией 96 %, подкисленный соляной кислотой. В нем отлично растворяются исследуемые антоцианы.

Полученные экстракты доводили до определенного значения pH, чтобы не испортить оборудование, и исследовали на ИК-Фурье-спектрофотометре в кювете наружного отражения в диапазоне от 600 до 4 000 см⁻¹, так как в данной области для экстрактов из лекарственного растительного сырья на полученном графике не будет шума, препятствующего исследованию пиков определенных веществ. Полученные графики подвергаются расшифровке с помощью встроенной библиотеки данных и справочника по ИК-спектрофотометрии.

Метод определения антоцианов в ЛРС методом УФ-спектрофотометрии

УФ-спектрофотометрия проводилась на основании ФС.2.5.0050.15 «Черники обыкновенной плоды», ФС.2.5.0003.15 «Аронии черноплодной сухие плоды» и ОФС.1.2.1.1.0003.15 «Спектрофотометрия в УФ и видимой областях» [15–17]. Для этого были использованы растворы различных концентраций соляной кислоты (0,1; 0,2; 0,3 М) и этилового спирта (40, 75, 90 %), подкисленного соляной кислотой, а также дистиллированная вода.

Приготовление экстракта состоит из следующих этапов. Аналитическую пробу сырья измельчают до величины частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 3 мм. Около 1 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в круглодонную колбу со шлифом вместимостью 250 мл и прибавляют 30 мл растворителя. Колбу закрывают пробкой и взвешивают с точностью до ±0,01 г, затем присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. Извлечение фильтруют через бумажный фильтр.

Приготовление раствора экстракта происходит так: 1 мл раствора помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят объем раствора кислотой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность приготовленных растворов измеряли с использованием спектрофотометра UV5Bio.

Содержание антоцианов в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид находят по формуле

$$X = \frac{A \times 50 \times 25 \times 100}{600 \times a \times 1 \times (100 - W)},$$

где X – содержание антоцианов, %; A – оптическая плотность испытуемого раствора; a – навеска ЛРС; 600 – удельный показатель поглощения цианидин-3-О-глюкозида; W – влажность сырья, %.

Влажность сырья устанавливается в соответствии с ОФС.1.5.3.0007.15 «Определение влажности лекарственного растительного сырья».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлен ИК-спектр спиртового экстракта плодов черники с характерными полосами поглощения для цианидин-3-О-глюкозида.

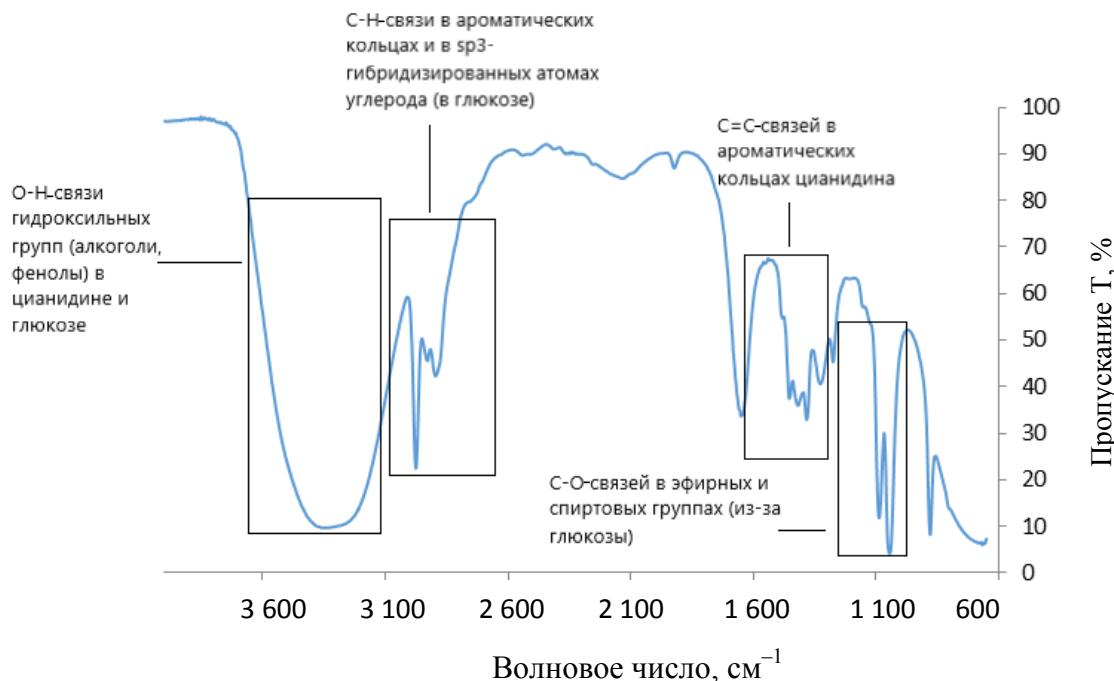


Рис. 2. Инфракрасный спектр спиртового экстракта плодов черники

Анализ ИК-спектров в диапазоне 4 000–650 см^{-1} выявил характерные пики в области 2 000–1 380 см^{-1} . Пик при 1 638 см^{-1} указывает на двойную связь кислородного цикла, сопряженную с бензольным ядром, подтверждая наличие бензольного кольца, о чем свидетельствуют и другие пики в этом диапазоне. Наблюдались также характерные для антоцианов полосы поглощения средней или высокой интенсивности около 1 580 см^{-1} и 1 520 см^{-1} соответственно, а полоса при 1 464 см^{-1} соответствует метильным группам мальвидина. Почти у всех антоцианов присутствует полоса поглощения около 1 650 см^{-1} , которая характеризуется наличием двойной связи в бензольном ядре.

Общее сходство показали ИК-спектры экстрактов из разных сортов ягод, но при этом они различались по интенсивности полос и площадей под кривыми, что является уникальным признаком для каждого сорта. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии разных гликозидных остатков в ЛСР: глюкозиды – в чернике; диглюкозиды – в жимолости; галактозиды – в аронии черноплодной.

Сравнительная характеристика количественного содержания антоцианов в кислотных экстрактах плодов черники, жимолости и аронии черноплодной представлена на рис. 3.

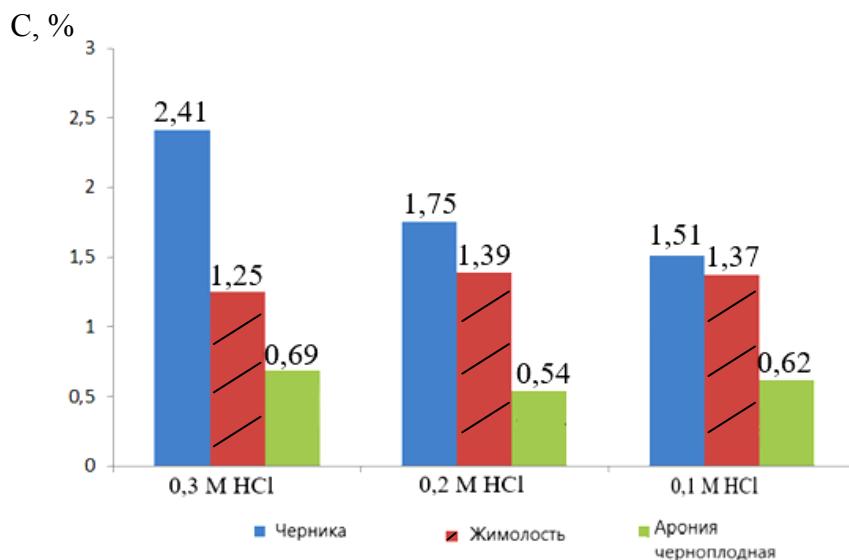


Рис. 3. Сравнительная характеристика количественного содержания антоцианов в кислотных экстрактах плодов черники, жимолости и аронии черноплодной

Из рис. 3 видно, что суммарное содержание антоцианов в спиртовых экстракциях плодов черники гораздо больше, чем в плодах аронии черноплодной. При экстрагировании плодов жимолости различными концентрациями этилового спирта суммарное содержание антоцианов практически не изменилось.

В плодах черники содержание антоцианов достаточно велико. Например, дельфинидин присутствует в форме дельфинидин-3-О-галактозида, который (благодаря своим противовоспалительным свойствам) эффективен в облегчении симптомов, связанных с ревматоидным артритом, а петунидин – в форме петунидин-3-О-арабинозида, который оказывает благоприятное воздействие на регенерацию родопсина, увеличивает светочувствительность сетчатки в различных условиях освещения и улучшает остроту зрения при низкой освещенности. Мальвидин же может содержаться в форме мальвидин-3-О-галактозида, демонстрирующего потенциальную терапевтическую ценность в лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта естественного происхождения. Как и другие антоцианы, пеонидин присутствует в различных формах гликозидов, например, в форме пеонидин-3-О-галактозида, который улучшает структурную целостность сосудов, влияя на метаболизм коллагена (основного компонента сосудистой стенки).

Однако УФ-спектры спиртовых экстрактов аронии и жимолости содержат порядка 0,45 и 1 % антоцианов в форме пеонидина, и по фармакологическим свойствам такой антоциан обладает антиоксидантной активностью, нейтрализуя свободнорадикальные формы кислорода и предотвращая их негативное воздействие на ткани и органы. Кроме того, плоды богаты различными гликозидами цианидина (например, цианидин-3-О-ксилозидом, который обладает антиоксидантными свойствами, нейтрализуя свободные радикалы, и оказывает антиканцерогенное действие). Большинство гликозидов цианидина поддерживают здоровье сердечно-сосудистой системы, улучшая кровоток и снижая артериальное давление, а также оказывают нейропротекторное действие, защищая клетки мозга от повреждений и улучшая когнитивные функции.

Аналогичное содержание гликозидов присутствует в плодах жимолости. Основным антоцианом является цианидин-3,5-дигликозид, который обладает высокой антиоксидантной и противовоспалительной активностью. Пеларгонидин обнаружен в плодах жимолости в форме пеларгонидин-3-О-глюкозида, которой помогает в регуляции уровня сахара в крови.

Таким образом, при выполнении экстракций с использованием различных растворителей были получены следующие данные.

Наибольшее количество антоцианов из черники выделилось при экстрагировании 70 % C_2H_5OH подкисленного 0,1M HCl – порядка 2,41 %, а наименьшее – при экстрагировании водой.

При экстрагировании жимолости 96 % C_2H_5OH подкисленного 0,1M HCl выделилось наибольшее количество антоцианов – порядка 1,40 %, а наименьшее – при экстрагировании водой.

При экстрагировании черноплодной рябины 96 % C_2H_5OH подкисленного 0,1M HCl выделилось наибольшее количество антоцианов – порядка 1,19 %, а наименьшее – при экстрагировании водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования антоцианов, обладающих широким спектром биологической активности, в последние годы приобретают все большее значение не только с научной, но и с экономической точки зрения. Интерес к антоцианам обусловлен их потенциальным применением в различных отраслях, включая пищевую промышленность, фармацевтику, косметику и сельское хозяйство.

С экономической точки зрения антоцианы представляют собой перспективный рынок с растущим спросом. Потребители все больше ориентируются на здоровый образ жизни и продукты с добавленной ценностью, что стимулирует спрос на натуральные красители и антиоксиданты, которыми являются антоцианы.

Наращивание объемов производства и переработки антоциансодержащего сырья, разработка новых технологий экстракции и стабилизации, а также расширение спектра применения антоцианов требуют значительных инвестиций. При этом потенциальная экономическая выгода от коммерциализации продуктов на основе антоцианов может быть весьма существенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаревич А.М., Шутова А.Г., Спиридович Е.В., Решетников В.Н. Функции и свойства антоцианов растительного сырья // Труды Белорусского Государственного Университета. Серия: Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. 2009. Т. 4. № 2. С.147–157.
2. Mazza G., Miniati E. Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. Boca Raton: CRC Press, 1993. 384 р.
3. He J., Giusti M.M. Anthocyanins: Natural Colorants with Health-promoting Properties // Annual Review of Food Science and Technology. 2010. Vol. 1. No 1. P. 163–187.
4. Дайнека Л.А., Шапошников А.А., Дайнека В.И., Сорокопудов В.Н. Антоцианы: природные антиоксиданты и не только // Научные ведомости БелГУ. Сер. Медицина. Фармация. 2006. № 2 (22). Вып. 4. С. 92–100.

5. Lila M.A. Anthocyanins and Human Health: An In Vitro Investigative Approach // *Journal of Biomed Biotechnol.* 2004. No. 2004 (5). P. 306–313.

6. Куркин В.А., Рязанова Т.К. Новые подходы в области стандартизации сырья и препаратов черники обыкновенной // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2011. Т. 13. № 1 (8). С. 167–173.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЦВЕТКОВ Дмитрий Юрьевич – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: dm.cwetkov@mail.ru

ПЕТРОВА Арина Игоревна – студентка, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

ЛАКИНА Наталья Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lakina@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: sidorov_science@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И. Изучение методов выделения антоцианов из плодов черники, жимолости и аронии // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 2 (26). С. 104–112.

STUDYING METHODS OF ANTOCYANIN EXTRACTION FROM BLUEBERRY, HONEYSUCKLE AND ARONIA FRUITS

**D.Yu. Tsvetkov, A.I. Petrova, N.V. Lakina,
V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov**

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. This work is devoted to the study of pharmaceutical properties of blueberry, honeysuckle and aronia fruits, as well as a review of existing methods of analyzing these fruits, with an emphasis on the determination of anthocyanins. The methods of biological analysis described in international scientific journals and state pharmacopoeias thus play a key role in this study. The content of such standards includes information about their qualitative and quantitative composition, structure, properties, stability, as well as the influence of various factors on these characteristics. Anthocyanin research has a wide range of applications, from the food industry to

medicine. Quantitative determination of the total anthocyanin content by the spectrophotometric method revealed significant differences between the studied berry species. Blueberries showed the highest anthocyanin content of 2,41 %, while aronia aronia contained the lowest amount of anthocyanins of 0,27 %.

Keywords: anthocyanins, polyphenolic compounds, vasoconstrictor effect, extraction, UV spectrophotometry, cyanidine-3-O-glucoside, malvidin, petunidin.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

TSVETKOV Dmitry Yurievich – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

PETROVA Arina Igorevna – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

LAKINA Natalia Valeryevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lakina@yandex.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

SIDOROV Alexander Ivanovich – Candidate of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: sidorov_science@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Tsvetkov D.Yu., Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I. Studying methods of antiocyanin extraction from blueberry, honeysuckle and aronia fruits // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 2 (26), pp. 104–112.