

УДК 547.974

## ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЯГОД ТРЕХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *VACCINIUM*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ХАНТЫ-МАНСИЙСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ

© *Е.А. Белова*<sup>1</sup>, *В.С. Тритэк*<sup>2</sup>, *З.Т. Шульгау*<sup>1,3</sup>, *А.Е. Гуляев*<sup>1,4</sup>, *Е.А. Кривых*<sup>5</sup>, *Л.В. Коваленко*<sup>1</sup>, *А.А. Дренин*<sup>1</sup>, *Э.Х. Ботиров*<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия), e-mail: botirov-peri@mail.ru

<sup>2</sup> Медицинский университет Караганды, ул. Гоголя, 40, Караганда, 100000 (Казахстан)

<sup>3</sup> Национальный центр биотехнологии, Кургальжинское шоссе, 13/5, Астана, 010000 (Казахстан)

<sup>4</sup> National Laboratory Astana, Назарбаев Университет, пр. Кабанбай Батыра, 53, Астана, 010000 (Казахстан)

<sup>5</sup> Ханты-Мансийская государственная медицинская академия, ул. Мира, 40, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия)

Впервые проведено исследование химического состава полифенольных соединений плодов клюквы (*Vaccinium oxycoccos* L.), черники (*Vaccinium myrtillus* L.) и брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.), произрастающих на территории Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Свежие ягоды пятикратно экстрагировали 80%-ной водно-спиртовой смесью при комнатной температуре. Полученные экстракты объединяли, фильтровали, растворитель из фильтрата отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе. В составе полученных экстрактов методом ВЭЖХ идентифицировано 15 гликозидов антоцианидинов, а также 30 фенольных соединений, относящихся к гидроксисбензойным и гидроксикоричным кислотам, флавонолам, катехинам и процианидинам. Идентификация фенольных соединений проводилась в соответствии с временами удерживания и спектрами поглощения соответствующих аналитических стандартов. Основным фенольным соединением экстракта ягод клюквы является хлорогеновая кислота. Установлен рост содержания полифенолов в ряду: клюква–брусника–черника. Полученные данные в целом по содержанию полифенолов сопоставимы с результатами исследования клюквы и черники из региона Аляски, несущественно отличаясь по содержанию антоцианов и отдельных флавонов. Значительные отличия по фенольным компонентам выявляются при сравнении наших данных с литературными данными по бруснике и клюкве из районов севера и востока Европы (Польша, Белоруссия, Норвегия). Обнаруженные количественные различия по отдельным полифенолам, вероятно, связаны с географическими и местными природными условиями. Высокое содержание полифенолов в изученных нами ягодах позволяет предполагать возможность использования их в качестве фармацевтического сырья.

*Ключевые слова:* *Vaccinium oxycoccos* L., *Vaccinium myrtillus* L., *Vaccinium vitis-idaea* L., гликозиды антоцианидинов, гидроксисбензойные кислоты, гидроксикоричные кислоты, флаван-3-олы, флавонолы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке правительства ХМАО-Югры проекта прикладного научного исследования на тему «Инновационные технологии извлечения, идентификации полифенолов дикоросов ХМАО-Югры и исследование их геропротекторных свойств при возраст-ассоциированных заболеваниях на Севере».*

### Введение

*Белова Екатерина Андреевна* – преподаватель кафедры патофизиологии и общей патологии, e-mail: dietolog.belova@yandex.ru  
*Тритэк Владислав Станиславович* – научный сотрудник, e-mail: tritek.v@yandex.ru.

В последние годы большое внимание уделяется изучению биологически активных компонентов дикой флоры. Ценность дикорастущих растений состоит в том, что они имеют относительно

Окончание на С. 108.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

высокую приспособленность к условиям окружающей среды и проявляют иммунитет ко многим заболеваниям. Ягоды брусники, клюквы и черники широко применяются в народной медицине в качестве жаропонижающего, мочегонного, стимулирующего и тонизирующего средства, для профилактики простудных заболеваний и повышения иммунитета [1–5]. В настоящее время на их основе производятся и активно продаются как у нас в стране, так и за рубежом настойки, сиропы, экстракты и порошки, биологически активные добавки, лечебная косметика, а также фармакологические препараты [1–3, 5, 6]. Спектр действия каждого из перечисленных изделий определяется составом биологически активных веществ. На наш взгляд, наиболее перспективным направлением является поиск фармакологических субстанций на основе растительного сырья с выраженным антиоксидантным, геропротекторным, противовоспалительным и антимулагенным эффектами для профилактики и лечения сопряженных с действием специфических для проживания на Севере неблагоприятных факторов возраст-ассоциированных заболеваний. Однако известно, что состав БАВ и уровень их накопления зависят от почвенно-климатических условий их произрастания, вегетационного периода, фазы развития плодов. В литературе отсутствует информация о составе полифенолов дикорастущих ягод, произрастающих на территории ХМАО-Югры, а поскольку известно, что особенности климатических и экологических условий, разнообразие географических зон обуславливают специфику обменных процессов, протекающих в растениях, влияют на синтез и накопление в них различного спектра биологически активных соединений [7].

В результате многочисленных исследований достоверно установлено, что полифенольные соединения клюквы (*Vaccinium oxycoccus* L.), черники (*Vaccinium myrtillus* L.) и брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.) обладают иммуномодулирующим, антиоксидантным, кардиопротекторным, онкопротекторным, гипогликемическим, противовоспалительным и антибактериальными свойствами [1–3, 6, 8–14]. К настоящему времени выполнено и опубликовано много работ по изучению химического состава плодов брусники, клюквы и черники, подтверждающих наличие в них широкого спектра биологически активных веществ [1, 2, 5, 15–25]. Регулярное потребление этих ягод может быть связано с предотвращением некоторых хронических и дегенеративных заболеваний, ассоциированных с возрастом [26, 27]. Поэтому изучение химического состава полифенолов ягод брусники, клюквы и черники ранее не изученных территорий ХМАО-Югры с целью выделения полифенольных субстанций для создания геропротекторных препаратов с антивозрастным эффектом является важной и актуальной задачей. Кроме того, данное исследование может стать научной основой подбора и оценки перспективности использования дикорастущего сырья для местного производства продуктов питания, в том числе напитков, обладающих стимулирующими и общеукрепляющими свойствами. Указанные обстоятельства имеют большое значение для поддержания здоровья, работоспособности и продления активного периода жизни населения, проживающего в условиях северных территорий. Глубокое знание химического состава местного растительного сырья является большим подспорьем при планировании использования его в массовом производстве пищевых продуктов региона.

Цель данной работы – изучение состава полифенолов дикорастущих ягод брусники, черники и клюквы, собранных на территории Сургутского района ХМАО-Югры и оценка перспективности их использования в качестве сырьевых источников эффективных геропротекторов, обладающих антиоксидантными, антимулагенными, противовоспалительными, иммуномодулирующими, гиполипидемическими свойствами, что теоретически позволяет использовать их в качестве фармацевтического сырья.

Сургутский район расположен в центральной части Западно-Сибирской равнины, занимает пониженные пространства широтного отрезка долины р. Оби и примыкающие к ним участки Среднеобской низменности, правобережная часть которой называется Сургутской низиной, или Сургутским полесьем. Климат суровый, континентальный. Зима характеризуется устойчивыми низкими температурами. Средняя температура января – -20–(-)22 °С. Абсолютный минимум – -55 °С. Весна, как правило,

---

Шульгау Зарина Токтамысовна – кандидат медицинских наук, заведующий лабораторией токсикологии и фармакологии, e-mail: zarina4006@mail.ru

Кривых Елена Алексеевна – кандидат медицинских наук, доцент, e-mail: KrivuhEA@hmgma.ru

Гуляев Александр Евгеньевич – доктор медицинских наук, профессор, ведущий научный сотрудник, e-mail: akin@mail.ru

Коваленко Людмила Васильевна – доктор медицинских наук, профессор, директор медицинского института, e-mail: medsurdirector@gmail.com

Дренин Алексей Анатольевич – доцент кафедры химии, e-mail: bioecologist@yandex.ru

Ботиров Эркин Хожиакбарович – профессор кафедры химии, e-mail: botirov-nepi@mail.ru

короткая и сухая. Средняя температура июля составляет 16.5–17.5 °С. Осень короткая и холодная. В течение года выпадает около 500 мм осадков, основное количество их приходится на теплое время года.

### **Экспериментальная часть**

**Экстракция.** Исследуемые в данной работе свежие ягоды, клюквы (*Vaccinium oxycoccus* L.), черники (*Vaccinium myrtillus* L.) и брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.) собраны в августе-сентябре 2017 г. в Сургутском районе Ханты-Мансийского автономного округа в окрестностях д. Сайгатина (около 61° северной широты и 73° восточной долготы на территории Западно-Сибирской равнины). Ягоды массой 500 г экстрагировали 80%-ной водно-спиртовой смесью при комнатной температуре в течение суток. Экстракт сливали, фильтровали, растворитель из фильтрата отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе ИР-1-ЛТ при температуре 65 °С (P=0.08 МПа). Ягоды повторно подвергали экстракции по той же схеме. Процедуру экстракции и перегонки повторяли пятикратно. Полученные экстракты объединяли. Экстракты разводили раствором вода : этанол (1 : 1). Экстракты клюквы и брусники разводили в пять раз, экстракт черники в шесть раз, при анализе неокрашенных фенольных соединений, и в шестьдесят – при анализе антоцианов. Затем растворы фильтровали через нейлоновые фильтры 0.2 мкм (Uniprep, Whatman) и подвергали ВЭЖХ. Содержание полифенолов рассчитывали в мг на массу 100 г свежих ягод.

В исследовании применяли стандартные образцы дельфинидин-3-О-глюкозида, петунидин-3-О-глюкозида, пеонидин-3-О-галактозида, мальвидин-3-О-глюкозида, галловой, протокатеховой, 4-гидроксibenзойной, *транс-п*-кумаровой, *транс*-кофейной, *транс*-феруловой, сиреневой и хлорогеновой (5-кофеилхинной) кислот, тирозола, (+)-катехина, (-)-эпикатехина, апигенина, кемпферола, кверцетина, мирицетина, (±)-нарингенина, кверцетин 3-глюкозида, кемпферол 3-глюкозида, кверцетин-3-рамнозида (кверцитрина), рутина (все образцы производства «Sigma-Aldrich», США).

**ВЭЖХ-анализ.** Спиртовые экстракты плодов черники, клюквы и брусники анализировали по отдельности на жидкостном хроматографе Agilent 1290 Infinity. Разделение в градиентном режиме осуществлялось на колонке ZORBAX RRHD SB-C18 2.1×100 мм, 1.8 мкм. Подвижная фаза состояла из А: 0.1% водного раствора муравьиной кислоты и В: ацетонитрила, содержащего муравьиную кислоту в концентрации 0.1%. Градиент осуществлялся в следующей последовательности: исходный элюент состоял из компонента А. В течение пяти минут концентрация компонента В повышалась до 10% и сохранялась следующие 5 мин. С десятой по двадцать пятую минуту концентрация компонента В повышалась до 35%. Затем колонка очищалась и кондиционировалась. Скорость потока равна 0.3 мл/мин при 30 °С. Для анализа использовалось 3 мкл пробы. Спектр поглощения фиксировался в диапазоне 210–600 нм с шагом 2 нм. Регистрация осуществлялась диодно-матричным детектором при 280 нм для анализа гидроксibenзойных кислот и флаван-3-олы и 325 нм для анализа гидроксикоричных кислоты и флавонолов. При разделении антоцианов в качестве компонента А в элюенте использовался 5%-ный водный раствор муравьиной кислоты, и регистрация проводилась при 520 нм. Все другие параметры разделения сохранялись в соответствии с описанными выше.

**Идентификация и количественное определение.** Идентификация фенольных соединений проводилась в соответствии со временами удерживания и спектрами поглощения соответствующих аналитических стандартов. Для подтверждения достоверности идентификации антоцианов снимали растворы стандартных образцов при аналогичных условиях. Вероятная идентификация других фенольных соединений также основывалась на результатах подобных исследований [16, 20, 28]. Количественная характеристика содержания индивидуальных веществ проводилась с использованием калибровок по соответствующим стандартным образцам. Концентрации антоцианов даны в единицах глюкозидов соответствующих антоцианидинов. Концентрации цианидин гликозидов рассчитывались как мальвидин 3-глюкозид. Концентрации процианидинов даны в единицах концентрации катехина. Гликозиды кверцетина определялись как кверцетин 3-глюкозид. Концентрации *п*-кумароилхинной кислоты и мирицетин 3-галактозида рассчитывались как *п*-кумаровая кислота и мирицетин соответственно. В таблицах приведены количественные данные в виде среднего арифметического значения из трех повторностей.

### **Обсуждение результатов**

На рисунке 1 и в таблице 1 представлены результаты анализа антоцианов экстрактов клюквы, брусники и черники.

Из таблицы 1 видно, что в данном исследовании проявилось характерное для клюквы высокое содержание гликозидов цианидина и пеонидина, особенно их галактозидов и арабинозидов, как и для североамериканских образцов [7, 24]. Антоцианы брусники представлены практически только цианидинами, с преимущественным содержанием галактозида цианидина, что типично и для образцов из других районов, например Польши [19] или Финляндии [20]. Как видно из таблицы, в чернике в высокой концентрации содержатся пятнадцать антоцианов, причем в отличие от клюквы относительные минимумы концентрации приходятся на галактозиды и арабинозиды пеонидина. Результаты исследования альпийской черники [21] указывают на увеличение накопления антоцианов в чернике вдоль высотного градиента около 650 м. Авторы нашли увеличения гликозидов дельфинидина и мальвида до 2000 мг/л, в то время как накопление цианидиновых и пеонидиновых гликозидов не зависело от высоты. Содержание гликозидов дельфинидина в условиях нашего эксперимента также имеет высокие и примерно такие же значения.

На рисунках 2 и 3 и в таблице 2 представлены результаты анализа гидроксibenзойных кислот, флаван-3-олов, гидроксикоричных кислот и флавонолов.

Из представленных данных видно, что экстракт ягод черники богат антоцианами, экстракт ягод брусники – процианидинами, а экстракт ягод клюквы – гидроксикоричными кислотами. Из нашего анализа следует, что основными фенольными соединениями экстрактов ягод клюквы и брусники являются хлорогеновая кислота и (+)-катехин соответственно. В работе Grace et al. [24] отмечается, что в экстрактах дикорастущей на Аляске брусники концентрация хлорогеновой кислоты в 1.5 раза выше чем в клюкве. Состав флавонов, флавонолов, антоцианов в дикорастущей клюкве Аляски практически близки с обнаруженными компонентами клюквы в условиях наших экспериментов.

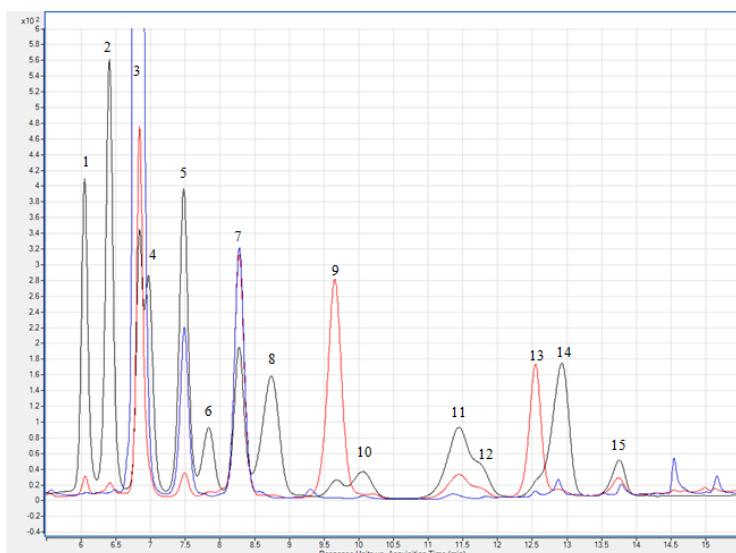


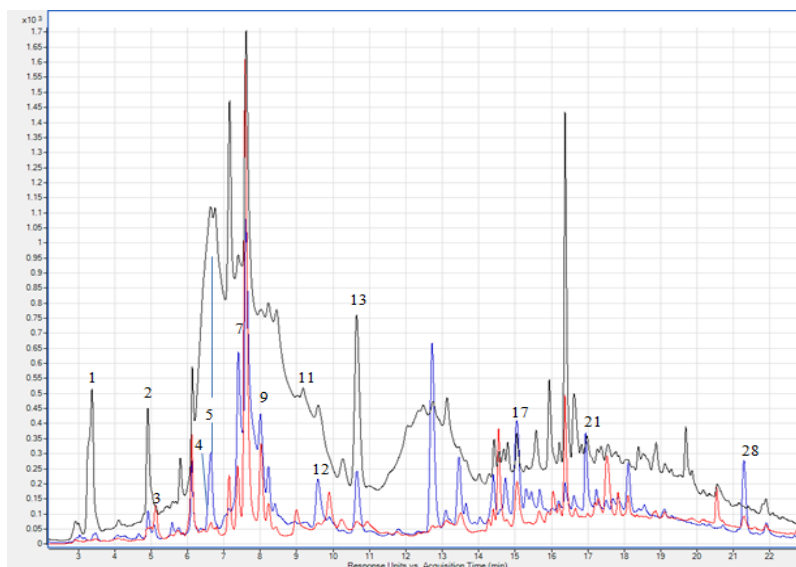
Рис. 1. Антоцианы на хроматограммах экстрактов клюквы (красная линия), брусники (синяя линия) и черники (черная линия),  $\lambda$  520 нм. Нумерация соответствует таблице 1

Таблица 1. Состав антоцианов в экстрактах ягод, мг/100 г

№	Антоциан	Клюква	Брусника	Черника
1	Дельфинидин-3-О-галактозид	1.26		253.60
2	Дельфинидин-3-О-глюкозид <sup>st</sup>	0.76		397.00
3	Цианидин-3-О-галактозид	23.00	163.60	189.00
4	Дельфинидин-3-О-арабинозид			208.60
5	Цианидин-3-О-глюкозид	1.84	12.80	299.00
6	Петунидин-3-О-галактозид			75.8
7	Цианидин-3-О-арабинозид	22.2	21.80	163.4
8	Петунидин-3-О-глюкозид <sup>st</sup>	0.4		194.2
9	Пеонидин-3-О-галактозид	27.00		25.8
10	Петунидин-3-О-арабинозид		0.26	47.8
11	Пеонидин-3-О-галактозид <sup>st</sup>	4.60	0.80	155.4
12	Мальвидин-3-О-галактозид		0.30	52.6
13	Пеонидин-3-О-арабинозид	14.00	0.34	19.6
14	Мальвидин-3-О-глюкозид <sup>st</sup>	0.70	1.40	234.6
15	Мальвидин-3-О-арабинозид	2.00	0.60	51.8
Всего:		97.80	205.20	2368.4

<sup>st</sup> – идентификация подтверждена аналитическим стандартом

Рис. 2. Гидроксibenзойные кислоты и флаван-3-олы на хроматограммах экстрактов клюквы (красная линия), брусники (синяя линия) и черники (черная линия),  $\lambda$  280 нм. Нумерация соответствует таблице 2



Главными компонентами ягод черники являются антоцианы, тогда как в ягодах брусники преобладают проантоцианидины. Как можно видеть, в экстрактах клюквы основными по количественному содержанию компонентами являются хлорогеновая кислота, а также производные кверцетина, флавонолы и флаванов (табл. 2). Среди антоцианов клюквы в наибольшей концентрации найдены пеонидин и цианидин галактозидазы и арабинозидазы (табл. 1). В экстракте брусники наибольшими по содержанию оказались катехин, процианидины и флаванов, а из антоцианов – цианидин-3-О-галактозид. В экстракте черники найдены высокие концентрации эпикатехина, кверцетина, флавонолов и флаванов. Содержание компонентов снижается в рядах: по полифенолам – черника–брусника–клюкwa: проантоцианидинам – брусника–черника–клюкwa; антоцианинам – черника–брусника–клюкwa. Содержание гидроксикоричных кислот больше в ягодах клюквы.

Полученные данные свидетельствуют, что наибольшая концентрация полифенолов присутствует в экстракте черники, несколько ниже – в экстракте брусники и существенно меньше – в экстракте клюквы (табл. 3).

Таким образом, установлен полифенольный состав экстрактов черники, клюквы, брусники из северо-западного региона Западной Сибири, наибольшую концентрацию полифенольных компонентов определили для экстракта черники. Полученные нами данные в целом по содержанию полифенолов и антиоксидантной активности сопоставимы с результатами исследования клюквы и черники из региона Аляски [24], несущественно отличаясь по содержанию антоцианов и отдельных флавонов. Значительные отличия по фенольным компонентам выявляются при сравнении наших данных с данными по бруснике и клюкве из районов севера и востока Европы (Польша, Белоруссия, Норвегия) [19, 30, 31]. Обнаруженные количественные различия по отдельным полифенолам, вероятно, связаны с географическими и местными природными условиями. Авторы работы [21] также отмечают большое влияние сезонных различий, и особенно температуры на накопление антоцианов в чернике.

Экспериментально установлено, что полифенолы экстрактов клюквы, брусники, черники проявляют цитопротекторный эффект и способны защищать клетки от оксидативного повреждения, присутствующего в механизме цитотоксичности доксорубина [32]. Доксорубин как стандарт цитотоксической субстанции ингибирует жизнеспособность клеток перевиваемой культуры в значительной степени, но внесение экстрактов северных ягод в среду инкубации принципиально меняет положение – клетки сохраняют жизнеспособность. Кроме того, проведено исследование с целью выявления цитопротекторного и органопротекторного эффекта экстрактов северных ягод в тесте выживаемости экспериментальных животных при условии жесткой интоксикации гепатотропным ядом – четыреххлористым углеродом. В результате было установлено, что на фоне летального острого отравления четыреххлористым углеродом введение концентрата полифенолов в виде экстрактов северных ягод (клюквы, брусники, черники) частично обеспечивало выживание животных [33].

Установленный факт высокого уровня содержания полифенолов в северных ягодах Сибири – клюкве, бруснике и чернике – должен стимулировать дальнейшие исследования и проведение расширенных фармакологических экспериментов и позволяет предполагать возможность их дальнейшего использования в качестве фармацевтического сырья.

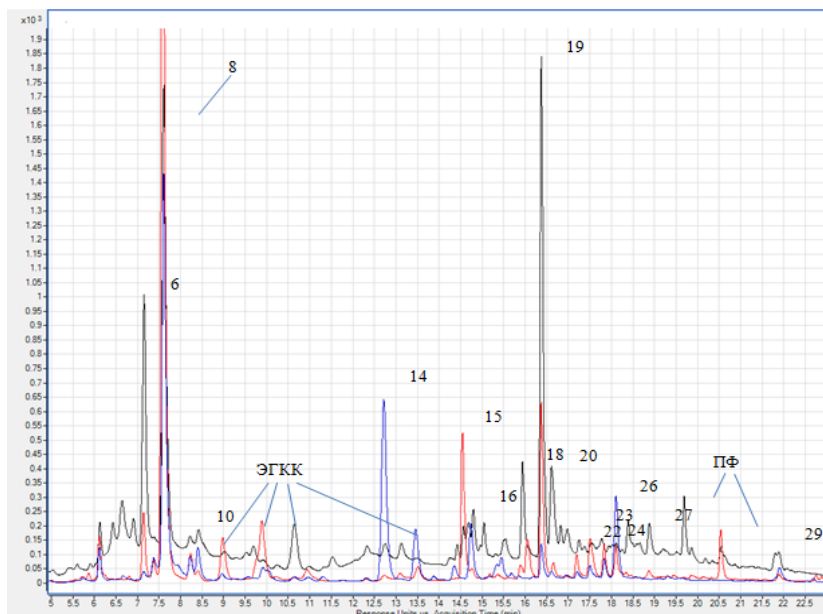


Рис. 3. Гидроксикоричные кислоты и флавонолы на хроматограммах экстрактов клюквы (красная линия), брусники (синяя линия) и черники (черная линия),  $\lambda$  325 нм. Нумерация соответствует таблице 2. ЭГКК – эфиры гидроксикоричных кислот. ПФ – производные флавонолов

Таблица 2. Состав фенольных соединений в экстрактах ягод, мг/100 г

№	Фенольное соединение	Клюква	Брусника	Черника
1	Галловая кислота			34.6
2	Протокатеховая кислота	2.0	5.2	23.6
3	Тирозол	1.3		
4	4-гидроксibenзойная кислота		~7.8	
5	Процианидин В 1	5.2	~39	9.8
6	<i>3-n-кумароилхинная кислота</i> * [29]	6.0		26.0
7	(+)-катехин	22.6	87.6	8.4
8	Хлорогеновая (5-кофеилхинная) кислота	106.6	48.0	68.4
9	<i>Процианидин</i>	35.8	48.6	3.2
10	<i>транс-кофейная кислота</i>	0.86	2.6	0.94
11	Сиреневая кислота			0.2
12	Процианидин В 2	2.6	46.6	8.4
13	(-)-эпикатехин	4.0	44.4	~140
14	<i>транс-n-Кумаровая кислота</i>	0.74	23.8	0.2
15	<i>Мирицетин-глюкозид</i>	33.6		6.6
16	Транс-Феруловая кислота	0.78	4.8	
17	<i>Процианидин</i>	30.4	65.4	
18	<i>Кверцетин-3-глюкуронид</i>			26.0
19	<i>Кверцетин -3-галактозид</i>	37.2	7.2	121.2
20	Кверцетин 3-глюкозид	3.0	1.24	31.2
21	<i>Процианидин</i>		35.6	
22	<i>Кверцетин 3-ксилозид</i>	4.8	1.58	
23	<i>Кверцетин 3-арабинопиранозид</i>	11.0	3.2	
24	<i>Кверцетин 3-арабинофуранозид</i>	6.4	4.0	
25	Кемпферол 3-глюкозид			1.32
26	Кверцетин-3-рамнозид (кверцитрин)	5.0	16.6	1.48
27	Мирицетин	1.84		8.6
28	<i>Процианидин</i>	6.4	40.6	
29	Кверцетин	1.88	5.0	5.2
30	Кемпферол		0.14	
Всего:		330,2	539,2	537,0

\* – курсивом выделены соединения, идентифицированные по соответствию с литературными данными.

Таблица 3. Содержание основных классов фенольных соединений в экстрактах ягод клюквы, брусники и черники, мг/100 г

Классы полифенолов	Клюква	Брусника	Черника
Антоцианы	97.80	205.20	2368.4
Гидроксибензойные кислоты	3.4	13.0	60.2
Гидроксикоричные кислоты	115.0	79.4	97.4
Флавонолы	104.8	39.0	201.4
Флаван-3-олы	107.0	407.8	178.0
Всего:	428.0	744.4	2905.4

### Выводы

1. Впервые проведено сравнительное исследование химического состава фенольных соединений плодов клюквы, брусники и черники, произрастающих на территории Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Методом ВЭЖХ идентифицировано 15 гликозидов антоцианидинов, а также 30 фенольных соединений, относящихся к гидроксибензойным и гидроксикоричным кислотам, флавонолам, катехинам и процианидинам.

2. Полученные данные по содержанию полифенолов и антиоксидантной активности сопоставимы с результатами исследования клюквы и черники из региона Аляски, несущественно отличаясь по содержанию антоцианов и отдельных флавонов. Значительные отличия по фенольным компонентам выявляются при сравнении наших данных с данными по бруснике и клюкве из районов севера и востока Европы (Польша, Белоруссия, Норвегия).

3. Наибольшая концентрация полифенолов обнаружена в экстракте черники, несколько ниже – в экстракте брусники и существенно меньше – в экстракте клюквы. Содержание других компонентов снижается в рядах: по проантоцианидинам – брусника–черника–клюква; антоцианинам – черника–брусника–клюква. Содержание гидроксикоричных кислот больше в ягодах клюквы.

4. В экстракте черники найдены высокие концентрации антоцианов, эпикатехина, кверцетина, флавонолов и флаванов, в экстрактах клюквы преобладает хлорогеновая кислота, а также производные кверцетина, флавонолы и флаваны, тогда как основными компонентами в экстракте брусники являются катехин, процианидины и флаваны.

### Список литературы

1. Лютикова М.Н., Ботиров Э.Х. Химический состав и практическое применение ягод брусники и клюквы // Химия растительного сырья. 2015. №2. С. 5–27. DOI: 10.14258/jcrpm.201502429.
2. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Paoniaceae-Thymelaeaceae*. Л., 1986. 336 с.
3. Гольдина И.А., Гайдуль К.В., Козлов В.А. Особенности химического состава брусники обыкновенной и ее применение в медицине и здоровом питании // Инновации и продовольственная безопасность. 2015. №4. С. 63–73.
4. Горбунов А.Б., Кукушкина Т.А. Изменение химического состава ягод клюквы крупноплодной в процессе хранения // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 153–159. DOI: 10.14258/jcrpm.2019024017.
5. Марсов Н.Г. Фитохимическое изучение и биологическая активность брусники, клюквы и черники: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пермь, 2006. 24 с.
6. Seeram N.P. Berry fruits: compositional elements, biochemical activities, and the impact of their intake on human health, performance, and disease // J. Agric. Food. Chem. 2008. Vol. 56. Pp. 627–629. DOI: 10.1021/jf071988k.
7. Carpenter J.L., Caruso F.L., Tata A., Vorsa N., Neto C.C. Variation in proanthocyanidin content and composition among commonly grown North American cranberry cultivars (*Vaccinium macrocarpon*) // J Sci Food Agric. 2014. Vol. 94. Pp. 2738–2745. DOI: 10.1002/jsfa.6618.
8. Yao L.H., Jiang Y.M., Shi J., Tomás-Barberán F.A., Datta N., Singanusong R., Chen S.S. Flavonoids in Food and Their Health Benefits // Plant Foods Hum. Nutr. 2004. Vol. 59. Pp. 113–122. DOI: 10.1007/s11130-004-0049-7.
9. Potter J.D. Vegetables, fruit, and cancer // Lancet. 2005. Vol. 366. Pp. 527–530. DOI: 10.1016/S0002-8223(96)00273-8.
10. Scalbert A., Manach C., Morand C., Révész C., Jiménez L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases // Crit. Rev. Food. Sci. Nutr. 2005. Vol. 45. Pp. 287–306. DOI: 10.1080/1040869059096.
11. Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships // J. Nutr. Biochem. 2002. Vol. 13. Pp. 572–584.
12. Kalt W., Forney C.F., Martin A., Prior R.L. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits // J. Agric. Food. Chem. 1999. Vol. 47. Pp. 4638–4644. DOI: 10.1021/jf990266t.
13. Colak N., Torun H., Gruz J., Strnad M., Subrtova M., Inceer H., Ahmet Ayaz F. Comparison of Phenolics and Phenolic Acid Profiles in Conjunction with Oxygen Radical Absorbing Capacity (ORAC) in Berries of *Vaccinium arctostaphylos* L. and *V. myrtillus* L. // Pol. J. Food Nutr. Sci. 2016. Vol. 66. N2. Pp. 85–91. DOI: 10.1515/pjfn-2015-0053.

14. Борисенков М.Ф., Бакутова Л.А., Пещ А.В. Антиоксидантная активность водных экстрактов плодов клюквы обыкновенной (*Vaccinium oxycoccos* L.), произрастающей на территории Республики Коми // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 89–95. DOI: 10.14258/jcprm.1304089.
15. Harborne J.B., Williams C.A. Advances in flavonoid research since 1992 // *Phytochemistry*. 2000. Vol. 55. Pp. 481–504. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)00235-1.
16. Полина С.А., Ефремов А.А. Состав антоцианов плодов черники обыкновенной, брусники обыкновенной и клюквы обыкновенной Красноярского края по данным ВЭЖХ // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 103–110. DOI: 10.14258/jcprm.1402103.
17. 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. DOI: 10.14258/jcprm.1402147.
18. Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wrolstad R.E. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: vaccinium, rubus, and ribes // *J. Agric. Food Chem.* 2002. Vol. 30. Pp. 519–525. DOI: 10.1021/jf011062r.
19. Drózd P., Šežienė V., Pырzynska K. Phytochemical Properties and Antioxidant Activities of Extracts from Wild Blueberries and Lingonberries // *Plant Foods Hum Nutr.* 2017. Vol. 72. Pp. 360–364. DOI: 10.1007/s11130-017-0640-3.
20. Lähti A.K., Riihinen K.R., Kainulainen P.S. Analysis of anthocyanin variation in wild populations of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) in Finland // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. Pp. 190–196. DOI: 10.1021/jf072857m.
21. Zoratti L., Jaakola L., Häggman H., Giongo L. Anthocyanin Profile in Berries of Wild and Cultivated *Vaccinium* spp. along Altitudinal Gradients in the Alps // *J Agric Food Chem.* 2015. Vol. 63. Pp. 8641–8650. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b02833.
22. Määttä-Riihinen K.R., Kamal-Eldin A., Mattila P.H., González-Paramás A.M., Törrönen A.R. Distribution and contents of phenolic compounds in eighteen Scandinavian berry species // *J. Agric. Food Chem.* 2004. Vol. 52. Pp. 4477–4486. DOI: 10.1021/jf049595y.
23. White B.L., Howard L.R., Prior R.L. Proximate and Polyphenolic Characterization of Cranberry Pomace // *J. Agric. Food Chem.* 2010. Vol. 58. Pp. 4030–4036. DOI: 10.1021/jf902829g.
24. Grace M.H., Esposito D., Dunlap K.L., Lila M-A. Comparative Analysis of Phenolic Content and Profile, Antioxidant Capacity and Anti-inflammatory Bioactivity in Wild Alaskan and Commercial *Vaccinium* Berries // *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62. Pp. 4007–4017. DOI: 10.1021/jf403810y.
25. Zheng W., Wang S.Y. Oxygen Radical Absorbing Capacity of Phenolics in Blueberries, Cranberries, Chokeberries, and Lingonberries // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. Pp. 502–509. DOI: 10.1021/jf020728u.
26. Bazzano L.A., Serdula M.K., Liu S. Dietary intake of fruits and vegetables and risk of cardiovascular disease // *Curr. Atheroscler. Rep.* 2003. Vol. 5. Pp. 492–499. DOI: 10.1007/s11883-003-0040-z.
27. Manganaris G.A., Goulas V., Vicente A.R., Terry L.A. Berry antioxidants: small fruits providing large benefits // *J. Sci. Food Agric.* 2014. Vol. 94. Pp. 825–833. DOI: 10.1002/jsfa.6432.
28. Дейнека В.И., Третьяков М.Ю., Олейниц Е.Ю., Павлов А.А., Дейнека Л.А., Блинова И.П., Манохина Л.А. Определение антоцианов и хлорогеновых кислот в плодах растений рода арония: опыт хемосистематики // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 161–167. DOI: 10.14258/jcprm.2019024601.
29. Neto C.C., Dao Ch.A., Salvias M.R., Autio W.R., Vanden Heuvel J.E. Variation in Concentration of Phenolic Acid Derivatives and Quercetin Glycosides in Foliage of Cranberry that May Play a Role in Pest Deterrence // *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 2010. Vol. 135(6). Pp. 494–500.
30. Kylli P., Nohynek L., Puupponen-Pimiä R., Westerlund-Wikström B., Leppänen T., Welling J., Moilanen E., Heinonen M. Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea*) and European cranberry (*Vaccinium microcarpon*) proanthocyanidins: isolation, identification, and bioactivities // *J Agric Food Chem.* 2011. Vol. 59. Pp. 3373–3384.
31. Skrovankova S., Sumczynski D., Mlcek J., Jurikova T., Sochor J. Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Types of Berries // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. Vol. 16. Pp. 24673–24706.
32. Гуляев А.Е., Коваленко Л.В., Кривых Е.А., Шульгау З.Т., Ботиров Э.Х. Геропротекторные и антивозрастные эффекты растительных полифенолов северных ягод. Монография. Сургут, 2019. 284 с.
33. Гуляев А.Е., Коваленко Л.В., Белова Е.А., Шульгау З.Т., Сергазы Ш.Д., Столяров В.В. Влияние концентратов полифенолов из северных ягод клюквы, брусники и черники на выживаемость крыс при интоксикации  $CCl_4$  // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2018. №2. С. 42–46.

Поступила в редакцию 15 октября 2018 г.

После переработки 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 20 октября 2019 г.

**Для цитирования:** Белова Е.А., Тритэк В.С., Шульгау З.Т., Гуляев А.Е., Кривых Е.А., Коваленко Л.В., Дре-нин А.А., Ботиров Э.Х. Изучение фенольных соединений ягод трех видов растений рода *Vaccinium*, произрастающих в Ханты-Мансийском автономном округе // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 107–116. DOI: 10.14258/jcprm.2020014534.



Belova Ye.A.<sup>1</sup>, Tritak V.S.<sup>2</sup>, Shul'gau Z.T.<sup>3</sup>, Gulyayev A.Ye.<sup>4</sup>, Krivykh E.A.<sup>5</sup>, Kovalenko L.V.<sup>1</sup>, Drenin A.A.<sup>1</sup>, Botirov E.Kh.<sup>1\*</sup> THE STUDY OF PHENOLIC COMPOUNDS OF THE BERRIES OF THREE SPECIES OF PLANTS OF THE GENUS *VACCINIUM*, GROWING IN THE KHANTY-MANSI AUTONOMOUS AREA

<sup>1</sup> Surgut State University, ul. Lenina, 1, Surgut, 628412 (Russia), e-mail: botirov-nepi@mail.ru

<sup>2</sup> Karaganda Medical University, ul. Gogolya, 40, Karaganda, 100000 (Kazakhstan)

<sup>3</sup> National Center for Biotechnology, Kurgal'zhinskoye shosse, 13/5, Astana, 010000 (Kazakhstan)

<sup>4</sup> National Laboratory Astana, Nazarbayev University, pr. Kabanbay Batyra, 53, Astana, 010000 (Kazakhstan)

<sup>5</sup> Khanty-Mansiysk State Medical Academy, ul. Mira, 40, Khanty-Mansiysk, 628011 (Russia)

The chemical composition of polyphenolic compounds of cranberry fruits (*Vaccinium oxycoccus* L.), blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.) and lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea* L.), growing in the Surgut region of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Ugra, was first studied. Fresh berries were extracted five times with an 80% aqueous-alcoholic mixture at room temperature. The obtained extracts were combined, filtered, and the solvent from the filtrate was distilled off under vacuum on a rotary evaporator. The composition of the obtained extracts by HPLC identified 15 glycosides of anthocyanidins, as well as 30 phenolic compounds related to hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids, flavonols, catechins and procyanidins. The phenolic compounds were identified in accordance with the retention times and absorption spectra of the corresponding analytical standards. The main phenolic compound of cranberry berry extract is chlorogenic acid. The increase in the polyphenol content in the series was established: cranberries–lingonberries–blueberries. Our data on the whole in terms of the content of polyphenols and antioxidant activity are comparable with the results of a study of cranberries and blueberries from the Alaska region, not significantly differing in the content of anthocyanins and individual flavones. Significant differences in phenolic components are revealed when comparing our data with data on cranberries and cranberries from the regions of northern and eastern Europe (Poland, Belarus, Norway). The quantitative differences found for individual polyphenols are likely to be related to geographic and local environmental conditions. The high content of polyphenols in the berries we studied suggests the possibility of using them as pharmaceutical raw materials.

**Keywords:** *Vaccinium oxycoccus* L., *Vaccinium myrtillus* L., *Vaccinium vitis-idaea* L., anthocyanin glycosides, hydroxybenzoic acids, hydroxycinnamic acids, flavan-3-ols, flavonols.

## References

1. Lyutikova M.N., Botirov E.Kh. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 5–27. DOI: 10.14258/jcprm.201502429. (in Russ.).
2. *Rastitel'nyye resursy SSSR. Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskii sostav, ispol'zovaniye. Semeystva Paeoniaceae-Thymelaeaceae*. [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition, use. Families Paeoniaceae-Thymelaeaceae]. Leningrad, 1986, 336 p. (in Russ.).
3. Gol'dina I.A., Gaydul' K.V., Kozlov V.A. *Innovatsii i prodovol'stvennaya bezopasnost'*, 2015, no. 4, pp. 63–73. (in Russ.).
4. Gorbunov A.B., Kukushkina T.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 153–159. DOI: 10.14258/jcprm.2019024017. (in Russ.).
5. Marsov N.G. *Fitokhimicheskoye izucheniye i biologicheskaya aktivnost' brusniki, klyukvy i cherniki: avtoref. dis. ... kand. farm. nauk*. [Phytochemical study and biological activity of lingonberries, cranberries and blueberries: abstract. dis. ... cand. farm. sciences]. Perm, 2006, 24 p. (in Russ.).
6. Seeram N.P. *J. Agric. Food. Chem.*, 2008, vol. 56, pp. 627–629. DOI: 10.1021/jf071988k.
7. Carpenter J.L., Caruso F.L., Tata A., Vorsa N., Neto C.C. *J. Sci. Food Agric.*, 2014, vol. 94, pp. 2738–2745. DOI: 10.1002/jsfa.6618.
8. Yao L.H., Jiang Y.M., Shi J., Tomás-Barberán F.A., Datta N., Singanusong R., Chen S.S. *Plant Foods Hum. Nutr.*, 2004, vol. 59, pp. 113–122. DOI: 10.1007/s11130-004-0049-7.
9. Potter J.D. *Lancet*, 2005, vol. 366, pp. 527–530. DOI: 10.1016/S0002-8223(96)00273-8.
10. Scalbert A., Manach C., Morand C., Rémésy C., Jiménez L. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 2005, vol. 45, pp. 287–306. DOI: 10.1080/1040869059096.
11. Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. *J. Nutr. Biochem.*, 2002, vol. 13, pp. 572–584.
12. Kalt W., Forney C.F., Martin A., Prior R.L. *J. Agric. Food. Chem.*, 1999, vol. 47, pp. 4638–4644. DOI: 10.1021/jf990266t.
13. Colak N., Torun H., Gruz J., Strnad M., Subrtova M., Inceer H., Ahmet Ayaz F. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2016, vol. 66, no. 2, pp. 85–91. DOI: 10.1515/pjfn-2015-0053.
14. Borisenkov M.F., Bakutova L.A., Peshch A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 4, pp. 89–95. DOI: 10.14258/jcprm.1304089. (in Russ.).
15. Harborne J.B., Williams C.A. *Phytochemistry*, 2000, vol. 55, pp. 481–504. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)00235-1.
16. Polina S.A., Yefremov A.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 103–110. DOI: 10.14258/jcprm.1402103. (in Russ.).
17. Khodakov I.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 147–154. DOI: 10.14258/jcprm.1402147. (in Russ.).
18. Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wrolstad R.E. *J. Agric. Food. Chem.*, 2002, vol. 30, pp. 519–525. DOI: 10.1021/jf011062r.
19. Drózdź P., Šežienė V., Pyrzyńska K. *Plant Foods Hum Nutr.*, 2017, vol. 72, pp. 360–364. DOI: 10.1007/s11130-017-0640-3.

\* Corresponding author.

20. Lähti A.K., Riihinen K.R., Kainulainen P.S. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, pp. 190–196. DOI: 10.1021/jf072857m.
21. Zoratti L., Jaakola L., Häggman H., Giongo L. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, vol. 63, pp. 8641–8650. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b02833.
22. Määttä-Riihinen K.R., Kamal-Eldin A., Mattila P.H., González-Paramás A.M., Törrönen A.R. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, pp. 4477–4486. DOI: 10.1021/jf049595y.
23. White B.L., Howard L.R., Prior R.L. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, vol. 58, pp. 4030–4036. DOI: 10.1021/jf902829g.
24. Grace M.H., Esposito D., Dunlap K.L., Lila M-A. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, vol. 62, pp. 4007–4017. DOI: 10.1021/jf403810y.
25. Zheng W., Wang S.Y. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, pp. 502–509. DOI: 10.1021/jf020728u.
26. Bazzano L.A., Serdula M.K., Liu S. *Curr. Atheroscler. Rep.*, 2003, vol. 5, pp. 492–499. DOI: 10.1007/s11883-003-0040-z.
27. Manganaris G.A., Goulas V., Vicente A.R., Terry L.A. *J. Sci. Food. Agric.*, 2014, vol. 94, pp. 825–833. DOI: 10.1002/jsfa.6432.
28. Deyneka V.I., Tret'yakov M.Yu., Oleynits Ye.Yu., Pavlov A.A., Deyneka L.A., Blinova I.P., Manokhina L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 161–167. DOI: 10.14258/jcprm.2019024601. (in Russ.).
29. Neto C.C., Dao Ch.A., Salvas M.R., Autio W.R., Vanden Heuvel J.E. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 2010, vol. 135(6), pp. 494–500.
30. Kylli P., Nohynek L., Puupponen-Pimiä R., Westerlund-Wikström B., Leppänen T., Welling J., Moilanen E., Heinonen M. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, vol. 59, pp. 3373–3384.
31. Skrovankova S., Sumczynski D., Mlcek J., Jurikova T., Sochor J. *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, vol. 16, pp. 24673–24706.
32. Gulyayev A.Ye., Kovalenko L.V., Krivykh Ye.A., Shul'gau Z.T., Botirov E.Kh. *Geroprotektornyye i antivozrastnyye efekty rastitel'nykh polifenolov severnykh yagod. Monografiya*. [Geroprotective and anti-aging effects of plant polyphenols of northern berries. Monograph]. Surgut, 2019, 284 p. (in Russ.).
33. Gulyayev A.Ye., Kovalenko L.V., Belova Ye.A., Shul'gau Z.T., Sergazy Sh.D., Stolyarov V.V. *Vestnik Novgorodskogo Gosudarstvennogo universiteta im. Yaroslava Mudrogo*, 2018, no. 2, pp. 42–46. (in Russ.).

Received October 15, 2018

Revised October 15, 2019

Accepted October 20, 2019

**For citing:** Belova Ye.A., Triték V.S., Shul'gau Z.T., Gulyayev A.Ye., Krivykh E.A., Kovalenko L.V., Drenin A.A., Botirov E.Kh. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 107–116. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020014534.