

УДК 634.737:543.55

## СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ ЛИСТЬЕВ ГОЛУБИКИ ВЫСОКОРОСЛОЙ (*VACCINIUM CORYMBOSUM* L)

© А.С. Лазарев<sup>1</sup>, А.В. Кляузова<sup>1</sup>, А.Г. Ручкина<sup>1\*</sup>, К.И. Кобраков<sup>1</sup>, Л.К. Шпигун<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), ул. Малая Калужская, 1, Москва, 119071 (Россия),  
e-mail: occd@mail.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 (Россия)

В работе представлены новые данные, относящиеся к качественному и количественному содержанию соединений фенольного типа в экстрактах листьев культурной голубики, а также к антиоксидантным свойствам этих экстрактов. Голубика высокорослая (*Vaccinium corymbosum* L.) – ягодный листопадный кустарник, ставший чрезвычайно популярной культурой, плодам которого присущ уникальный комплекс антиоксидантов, фитостероидов и витаминов. Как правило, листья растения содержат, в большей или меньшей степени, тот же набор фенольных соединений. В настоящее время ощущается недостаток научной информации об особенностях химического состава и свойств биологически активных веществ растений конкретного региона, что могло бы представлять интерес для разработки неосвоенного источника пищевых добавок, функциональных продуктов, нутрицевтиков и ингредиентов для органической косметики. Объектами данного исследования были выбраны водные и водно-спиртовые экстракты листьев голубики сортов «Река», «Легаси», «Блюкроп» и «Шантеклер», а также смешанного образца этих сортов. Для сравнения использованы экстракты листьев культурных брусники, клюквы и сериальных брусники («ФармаЦвет», 10118) и толокнянки («ФармаЦвет», 161117). Электро-окислительные и антиоксидантные свойства всех экстрактов оценивали с использованием методов циклической вольтамперометрии и спектрофотометрии на основе жидкофазной реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил радикалом. Результаты проведенных исследований показали, что листья высокорослой голубики, выращенной в условиях экологического земледелия на территории России, являются весьма перспективными для использования в профилактических целях.

*Ключевые слова:* голубика высокорослая, растительный экстракт, биоантиоксиданты, общая антиоксидантная активность.

### Введение

Голубика высокорослая (*Vaccinium corymbosum* L.) – ягодный листопадный кустарник, получивший широкое коммерческое распространение сравнительно недавно, отличается высокими урожаями плодов с отличными вкусовыми и лечебными качествами. По данным International Blueberry Organization (IBO, <http://www.internationalblueberry.org/>), в настоящее время в мире выращивают более 800 тысяч тонн голубики. Рынок голубики характеризуется динамичными темпами развития, в среднем на 10% в год. За 20 лет

---

Лазарев Алексей Сергеевич – магистрант,  
e-mail: occd@mail.ru

Кляузова Анастасия Владимировна – магистрант,  
e-mail: occd@mail.ru

Ручкина Анна Геннадьевна – кандидат химических наук,  
доцент, доцент кафедры органической химии,  
e-mail: occd@mail.ru

Кобраков Константин Иванович – доктор химических наук,  
профессор, заведующий кафедрой органической химии, e-mail: occd@mail.ru

Шпигун Лилия Константиновна – доктор химических наук,  
профессор, главный научный сотрудник,  
e-mail: shpigun@igic.ras.ru

(с 1995 по 2016 г.) объемы производства ягод выросли более чем в 20 раз. Производство голубики, начатое в США, широко распространилось по различным климатическим зонам Северной и Южной Америки, в Европе от Швеции до Испании, в Африке – ЮАР, в Китае, Новой Зеландии, Австралии, Японии. По данным IBO в 2019 г. площадь возделывания голубики только в Польше, одной из основных стран-экспортеров ягоды в Европе, составляет около 14 000 га, а в Украине по официальным данным на 2018 г. – 2200 га. Спрос на ягоду быстро

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

растет, во многих странах уже сформировалась культура ее потребления. Британцы – европейские лидеры в потреблении голубики (860 г/чел в год), на фоне более скромного средневропейского годового потребления – 180 г/чел. Однако тенденция положительная – потребление голубики растет во всех европейских странах, особенно в Германии, Швейцарии, странах Бенилюкса и Скандинавии.

Специалисты относят голубику к особо рекомендуемым диетическим продуктам для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, заболеваний органов дыхания, желудочно-кишечного тракта, развития новообразований и пр. [1–3]. Отмечен присущий только голубике уникальный комплекс антиоксидантов, фитоэстрогенов и витаминов, отсутствие аллергических реакций и даже подавление уже имеющихся их проявлений [4, 5].

Промышленное возделывание голубики в России по ряду причин пока не получило должного распространения, есть отдельные хозяйства в Калининградской, Нижегородской областях и др., но интерес к разведению этой культуры растет, в том числе благодаря положительному опыту Беларуси, имеющей рентабельные промышленные голубичные плантации, близкие климатические условия и проводящей системные практические и научные мероприятия для развития промышленного голубиководства и изучения самой голубики. В Центральном ботаническом саду НАН Беларуси традиционно проводятся «Дни голубики», создан Межведомственный совет по голубиководству, проводятся конференции и семинары [6]. Выращенные здесь саженцы часто служат основой для разведения культуры на территории России.

Листья голубики можно рассматривать как малоосвоенный побочный продукт ее культивирования. Ежегодно сотни тысяч тонн потенциального пищевого и лечебного сырья теряются. В связи с вышеизложенным представляется своевременным и перспективным изучение возможностей комплексного использования указанного сырья. Имеется ряд публикаций, посвященных изучению прежде всего антиоксидантных свойств листьев высокорослой голубики и использованию их в виде чая, пищевых добавок и средств поддержания здоровья [7–11]. Однако найденные нами отечественные публикации на эту тему немногочисленны и посвящены главным образом изучению состава и свойств извлечений из листьев, как правило, дикорастущих кустарников [12–14].

Высокорослую голубику относят к семейству вересковых (Ericaceae). Из ближайших родственных растений наибольшее лечебное и профилактическое применение находят толокнянка, брусника, клюква и черника. В Российской Фармакопее имеются статьи о листьях толокнянки и брусники, а также о ягодах черники. Следует отметить, что в XIV Фармакопее в качестве сырья рекомендовано использовать плоды черники как дикорастущих, так и культурных растений (ФС.2.5.0050.15), в отличие от листьев исключительно дикорастущей брусники и толокнянки. В 2013 г. в Ярославской государственной медицинской академии была защищена диссертация по изучению состава и свойств плодов и листьев голубики топяной [14], результаты которой могут быть востребованы в целях введения голубики в практику лекарственного применения. Примечательно, что в рецептах народной медицины листья топяной голубики традиционно применяли при простудах, воспалениях, диабете, для общего укрепления сосудистой и пищеварительной системы, восстановления зрения, а также в составах для косметического ухода за кожей лица и тела [15, 16]. В современных условиях возврата внимания к профилактическому и косметическому использованию извлечений из листьев голубики ощущается недостаток научной информации о химическом составе и свойствах биологически активных веществ (БАВ) растений конкретного региона. Таким образом, изучение состава БАВ с антиоксидантными свойствами в экстрактах из листьев высокорослой голубики, выращенной в условиях экологического земледелия регионов России, является актуальным и представляет безусловный интерес для разработки доступного источника пищевых добавок, функциональных продуктов, нутрицевтиков и ингредиентов для органической косметики. Цель настоящей работы – оценка перспективности использования листьев культурной высокорослой голубики, выращенной на территории России.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны водные, этанольные и водно-спиртовые (70% этанол, 70% пропиленгликоль, 70% бутиленгликоль, 70% глицерин) экстракты из листьев голубики *Vaccinium corymbosum* L. сортов «Река», «Легаси», «Блюкроп» и «Шантеклер». Водно-этанольные смеси использовали для безопасного и максимально полного извлечения БАВ фенольного типа, однако для применения экстрактов растений в составе косметических или медицинских средств для ухода за кожей, как правило, стараются избегать этанола, оказывающего заметное влияние на вязкость эмульсионных систем и пересушивающее

действие на кожу [17]. Для сравнения использованы экстракты листьев культурной брусники и клюквы, серийные образцы толокнянки («ФармаЦвет», серия 161117) и брусники («ФармаЦвет» серия 10118). Саженцы голубики, клюквы и брусники были получены методом микроклонального размножения (*in vitro*) и выращены до 10–15 см в фермерском хозяйстве «Ягодка» п. Зеленый бор, Смоленский р-н Минской обл., Беларусь. После этого саженцы были перевезены и высажены на приусадебном участке г. Кропоткин Краснодарского края в открытый грунт: верховой торф с pH 3.5–4.5 с добавлением садовой серы, белого песка и хвойного опада.

Листья голубики были собраны в 2016–2018 гг. с растущих молодых кустов (возраст 3–5 лет, высота около 1.5 м) в разные периоды вегетации: бутонизация и цветение (сбор фазы 1), плодоношение (сбор фазы 2) и после плодоношения (сбор фазы 3). Листья клюквы и брусники собраны в 2017 г. после плодоношения. Все собранное сырье сушили в естественных условиях в темном проветриваемом помещении в течение 5–6 дней. Экстракты получали из измельченного вручную (2–5 мм) растительного сырья при 10-кратном избытке соответствующего экстрагента в течение 2 ч при слабом кипении на водяной бане и последующей фильтрацией через фильтровальную бумагу под вакуумом, выбранный режим позволяет получить максимальное извлечение экстрактивных веществ.

Содержание экстрактивных веществ определяли по методике ОФС.1.5.3.006.15 [18], содержание танинов определяли перманганатометрически по ГОСТ 19885-74. Содержание арбутина определяли спектрофотометрически по методике ФС.2.5.0063.18 [18]. Количество глюкозы, фруктозы и сахарозы определяли ферментативным анализом с использованием тест-наборов фирмы «Roche» на спектрофотометре марки «UV-1601» «SHIMADZU Corporation» по методике [19]. Количественное определение водорастворимых витаминов проводили на жидкостном хроматографе «Agilent 1100 Series» (США) с диодноматричным детектором и программно-аппаратным комплексом. Суммарное количество фенольных соединений и флавоноидов определяли спектрофотометрически на колориметре КФК-2 с помощью реактива Фолина-Чокальтея (PanReac AppliChem Spain lot: A5084) с калибровкой по кверцетину Ч ГОСТ 57990-2017 и галловой кислоте CAS 149-91-7 [20]. Определение рутина и кверцетина проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе WatersSQD (метод ионизации АРСІ – химическая ионизация при атмосферном давлении; колонка AcquityBEHC18 (2.1 × 50) мм; растворитель для образца – водный раствор ацетонитрила; подвижная фаза: А – 0.1% водный раствор муравьиной кислоты, В – 0.1% ацетонитрил; температура колонки – 25 °С, скорость подвижной фазы – 0.4 мл/мин).

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках Merck TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> (10 × 18) см в качестве элюента использовали две системы растворителей: бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5) и хлороформ – ацетон – метанол – гептан (36 : 1 : 1 : 1). Эталоны сравнения: достоверные образцы кверцетина (98%, фарм, Диаэм, Россия) и рутина 97.00–102.00%: AcrossOrganics USACAS 153-18-4.

Электрохимические измерения проводили на вольтамперметрическом комплексе ЭКОТЭСТ-ВА («Эконикс», Москва), управляемом персональным компьютером с помощью программ MDEV, в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. Electrodes: рабочий – дисковый углесталловый, вспомогательный – проволочный платиновый, сравнения – хлорсеребряный.

Количественную оценку общей антиоксидантной активности ( $\Sigma$ АОА) экстрактов проводили с использованием метода проточно-инжекционного анализа со спектрофотометрическим детектированием антиоксидантов по жидкофазной реакции со стабильным хромофорным триарилгидразильным радикалом – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ\*, 90 %, Sigma-Aldrich Chem. Comp.) [21].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) экстрактов регистрировали на SPECORD M40. ИК-спектры – на FT-IR Spectrometer Spectrum Two с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

### Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что содержание экстрагируемых 70%-ным этанолом веществ, в среднем, для всех изученных сортов голубики составило 16–27 % от массы сухого растительного сырья. Высшие значения характерны для листьев сбора фазы 3 (22–27%), низшие – для сбора фазы 1 (16–18%). Суммарное содержание фенольных соединений составило 14.5–20.8 мг/г, из них флавоноидов – 0.96–1.94 мг/г. В ИК-спектрах водного экстракта из листьев фазы 3 смешанного образца сортов голубики наблюдались полосы поглощения 3341.13 (O–H), 1708.46 (C=O), 1604, 1461 см<sup>-1</sup> (валентные колебания ароматической C–C), что характерно для функциональных групп и скелета флавоноидов, танинов, фенолокислот.

В водных экстрактах обнаружены витамины С, В1 и В6, несвязанная глюкоза (2.8%) и фруктоза (1.0%) при полном отсутствии сахарозы; конденсированные танины (12.6%); гидролизуемые танины (9.0%); арбутин (9,3%), рутин (3.2%) в пересчете на сухое сырье. Результаты ТСХ водно-этанольных экстрактов смешанного образца листьев голубики приведены в таблице 1. По данным ТСХ и хромато-масс-спектрометрии, кверцетин в свободном состоянии не обнаружен. Полученные результаты в целом согласуются с ранее опубликованными данными для листьев дикорастущей голубики [14, 22]: количество свободной глюкозы и фруктозы – около 3%; дубильных веществ – 10–14.6%, арбутина – 1.7–6.3%, флавонолов – 2.1–4.3%. Нами получено довольно высокое содержание арбутина в сравнении с имеющимися литературными сведениями [14], что может быть связано со значительными потерями при проведении анализа йодометрическим методом.

В электронных спектрах поглощения водно-этанольных растворов флавоноидов в диапазоне от 240 до 400 нм, как правило, авторы выделяют две характерные полосы: 240–280 нм (кольцо А) и 350–380 нм (кольцо В) [23–25]. Известно, что флавоноиды достаточно быстро окисляются, что сопровождается смещением длинноволновой полосы от 380–390 нм для свежеприготовленного раствора в область 320–330 нм для того же раствора через 6–7 ч стояния при комнатной температуре [26]. В нашем эксперименте (табл. 2) для всех экстрактов наблюдалась узкая полоса поглощения с максимумом при 207–210 нм и широкая полоса в области 280–350 нм со сглаженным максимумом при 320–330 нм. В связи с тем, что ЭСП использованных в работе растворов регистрировали спустя 4–48 ч после их приготовления, полученные результаты, по-видимому, соответствуют молекулам флавоноидов с окисленным кольцом В. Авторы работы [24], исследуя арбутин-содержащие экстракты, характеризовали их зонами с максимумами светопоглощения при 220 и 280–284 нм, причем первая полоса – узкая, вторая – широкая (250–310 нм). Нами установлено заметное содержание арбутина в анализируемых листьях голубики – 9.3% в пересчете на сухое сырье. ЭСП растворов разных периодов вегетации также показывают его присутствие (максимумы светопоглощения при 207–210 нм и 280–320 нм). ЭСП с максимумами при 205 и 280 нм были получены для экстрактов из листьев брусники, толокнянки и клюквы, которые содержат гликозид арбутина. При этом толокнянка отличается наибольшим его содержанием (>10%) [18].

ЭСП водно-этанольных экстрактов из листьев сорта Блюкроп (сбор фазы 1) характеризуются широкой полосой поглощения с одним максимумом при 330 нм. Для экстрактов из листьев Блюкроп более поздних сборов наблюдается разделение полосы на два участка с максимумами 280–284 и 320–330 нм (табл. 2). Полоса поглощения 270–280 нм характерна для ароматических колец и обнаруживается в спектрах всех фенолов. Вторую полосу (300–360 нм) можно отнести как к флавонолам (кольцо В), так и к ароматическим гидрокси- или окси-коричным кислотам [23–26]. Кофейная и хлорогеновая кислоты в листьях дикорастущей голубики были обнаружены ранее [13].

Водно-гликолевые и водно-глицериновые экстракты, полученные на смешанном образце листьев разных сортов сбора фазы 3, характеризуются теми же полосами поглощения (280–290 и 320–330 нм), длинноволновый максимум имеет заметное плечо (345–370 нм), о чем упоминалось ранее [27]. Полученный результат можно приписать возможному снижению скорости окисления флавоноидов в водно-гликолевой и водно-глицериновой среде в сравнении с водно-этанольной. Интенсивность сигналов незначительно снижается в ряду экстрагентов: 70% бутиленгликоль ( $lg\epsilon=3.7$ ) – вода ( $lg\epsilon=3.6$ ) > 70% этанол ( $lg\epsilon=3.5$ ) ~ 70% пропиленгликоль ( $lg\epsilon=3.5$ ) > 70% глицерин ( $lg\epsilon=3.3$ ).

На ЭСП водно-этанольных экстрактов из листьев голубики сборов фазы 2 и 3 сортов Блюкроп, Шантеклер, Легаси и Река обнаружены сигналы в области 663–670 нм. Для исключения влияния хлорофилла были проведены опыты с предварительной обработкой растительного сырья хлороформом. И в этом случае наблюдалась полоса поглощения 663–670 нм. Известно, что присутствие агликон цианидина, придающего красную окраску листьям и плодам, характеризуется максимумом светопоглощения в области 525 нм. Однако по некоторым сведениям [28] в смешанных растворах антоцианов и флавонолов возможна внутренняя и межмолекулярная сопигментация, в результате которой происходит батохромный сдвиг максимума поглощения. По сведениям тех же авторов, батохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения (вплоть до сине-фиолетовой области спектра) может вызывать также таутомеризация флавонолов, присутствующих в листьях голубики (гликозиды кемпферола и кверцетина).

Таблица 1. Результаты ТСХ водно-этанольных экстрактов смешанного образца листьев голубики сбора фазы 3

№	R <sub>f</sub>	Первоначальный цвет	Цвет после обработки КОН	Наименование веществ
Система растворителей: бутанол–уксусная кислота–вода (4 : 1 : 5)				
1	0.09	Желтый	Красный	Ауруны
2	0.16	Желтый	Желтый	Флавонолы
3	0.21	Желтый	Желтый	Флавонолы
4	0.36	Желтый	Желтый	Флавонолы
5	0.40	Желтый	Желтый	Флавонолы
6	0.53	Желтый	Желтый	Рутин
7	0.69	Без цвета	Желтый	Катехины
8	0.74	Желтый	Оранжево-красный	Флавоны
9	0.83	Желтый	Оранжевый	Халконы
10	0.91	Желтый	Желтый	Кверцетин
Система растворителей: хлороформ–цетон–метанол–гептан (36 : 1 : 1 : 1)				
1	0.21	Красный	Красный	Халконы
2	0.29	Красный	Красный	Халконы
3	0.46	Красный	Красный	Халконы
4	0.59	Желтый	Желтый	Рутин
5	0.96	Желтый	Желтый	Кверцетин

Таблица 2. Характерные максимумы поглощения ЭСП водно-этанольных листьев голубики и суммарное содержание в них фенольных соединений (экстрактов листьев брусники, клюквы, толокнянки)

Растительное сырье (время сбора)	$\lambda_{\max}$ , нм	Содержание мг/г,	
		флавоноиды	фенольные соединения
Голубика сорта Блюкроп (сбор фазы 1)	210, 329	1.00±0.04	15±0.4
Голубика сорта Блюкроп (сбор фазы 2)	210, 284, 322, 667	1.20±0.04	16±0.6
Голубика сорта Блюкроп (сбор фазы 3)	210, 281, 322, 667	1.70±0.06	20±0.8
Голубика сорта Шантеклер (сбор фазы 3)	207, 282, 320, 668	1.50±0.05	19±0.7
Голубика сорта Легаси (сбор фазы 3)	207, 280, 320, 663	1.40±0.04	18±0.7
Голубика сорта Река (сбор фазы 3)	207, 280, 318, 666	1.80±0.06	17±0.6
Культурная брусника (сбор фазы 3)	205, 282	–	–
Культурная клюква (сбор фазы 3)	204, 280	–	–
Серийная брусника	205, 282	–	–
Серийная толокнянка	205, 220, 280	–	–

Известно, что основные свойства антиоксидантов заключаются в их способности легко окисляться и принимать участие в радикальных и окислительно-восстановительных реакциях. В связи с этим нами были изучены антиоксидантные свойства экстрактов из листьев четырех сортов голубики методами циклической вольтамперометрии на углеситалловом электроде и проточно-инжекционной спектрофотометрии по реакции с хромофорным радикаломДФПГ. Для сравнения исследовали водно-этанольные экстракты из листьев брусники и клюквы, а также растворы типичных природных биофлавоноидов, широко встречаемых в лекарственных растениях – рутин и кверцетин. Величину общей антирадикальной активности ( $\Sigma$ АОА) количественно оценивали по величине тролокс-эквивалента (Тг-экв) – концентрации тролокса, водорастворимого аналога токоферола, антиоксидантный эффект которого соответствует  $\Sigma$ АОА пробы.

Вольтамперометрические измерения показали, что исследуемые водно-этанольные экстракты из листьев голубики (Река, Легаси, Шантеклер и Блюкроп; сбора фазы 3) содержат смеси нескольких антиоксидантов растительного происхождения: во всех случаях на вольтамперограммах удается наблюдать четко выраженные токи окисления в пределах 0.3–1.3 В (рис. 1).

Как правило, чем легче происходит процесс окисления вещества, тем выше его антиоксидантная активность как ингибитора радикального процесса. Как можно видеть из таблицы 3, найденные значения  $\Sigma$ АОА для экстрактов всех изученных сортов голубики (0.5 мг сухого вещества/мл) находятся приблизительно на уровне 0.15 мМ кверцетина.

Примечательно, что повторные измерения спустя месяц после хранения образцов в холодильнике показали лишь небольшие изменения вольтамперных характеристик и показателей активности, что можно объяснить возможным образованием продуктов окисления под действием кислорода воздуха исходных веществ, в частности производных кверцетина, также проявляющих антиоксидантную способность [29].

Более подробное изучение антиоксидантных свойств экстрактов из листьев голубики сорта «Блюкроп» показало, что они зависят как от времени сбора листьев, так и от природы спирта. Как можно видеть из таблицы 4, наиболее высокой антиоксидантной активностью обладают экстракты из листьев сбора фазы 3. При этом максимальное значение  $\Sigma\text{АОА}$  отмечено в случае экстрактов, содержащих этанол.

Сравнивая полученные результаты с результатами для экстрактов родственных растений, следует отметить общий характерный вид, идентичность циклических вольтамперограмм (рис. 2) и значений  $\Sigma\text{АОА}$  экстрактов ( $Tt\text{-экв}=73.1\text{--}73.5\text{ мкМ}$ ), полученных из листьев культурной и дикорастущей брусники, а также наименьшую активность экстрактов из листьев клюквы ( $Tt\text{-экв}=56.0\text{ мкМ}$ ).

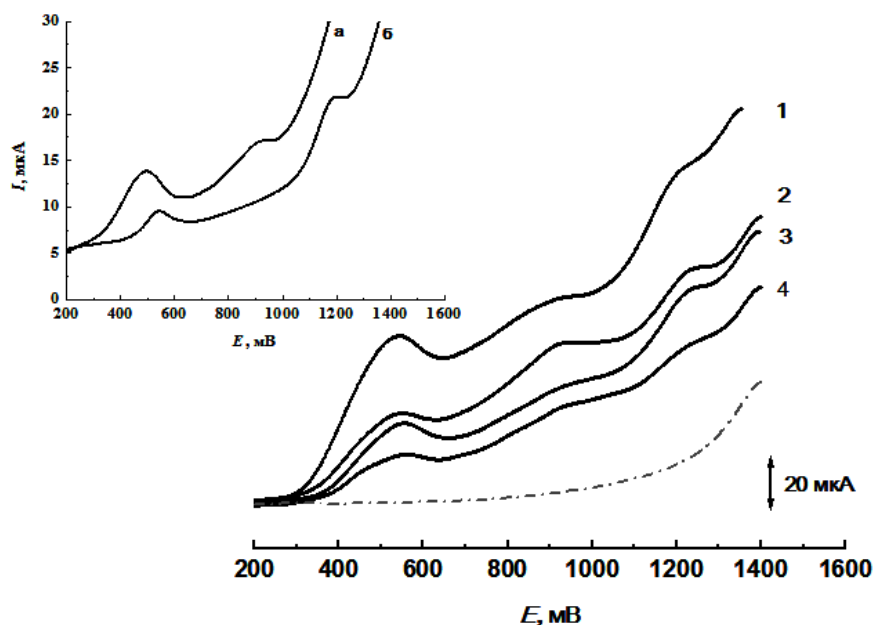


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы, характеризующие окислительную способность водно-этанольных экстрактов из листьев голубики разных сортов: 1 – «Легаси», 2 – «Блюкроп», 3 – «Река», 4 – «Шантеклер». Пунктирной линией представлена фоновая вольтамперограмма. Вставка: анодные вольтамперограммы кверцетина (а) и рутина (б)

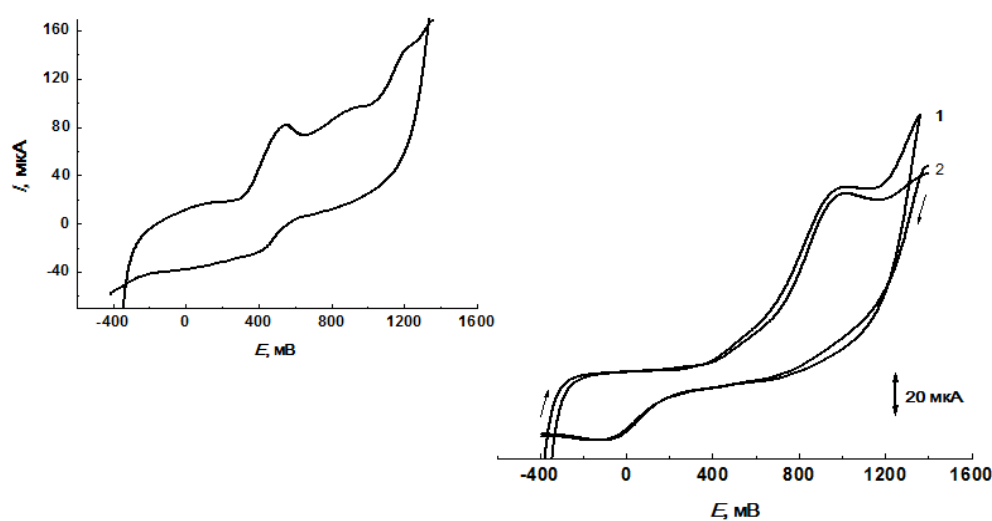


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в водно-этанольных экстрактах из листьев культурной (1) и серийной (2) брусники. Вставка: типичная циклическая вольтамперограмма экстракта голубики

Таблица 3. Показатели окислительной способности ( $E_{ox}$ ) и общей антиоксидантной активности ( $\Sigma AOA$ ) разбавленных (0.5 мг сухого вещества/мл) водно-этанольных экстрактов из листьев разных сортов голубики (сбор фазы 3). Для сравнения приведены показатели для типичных биофлавоноидов

Образец	Результаты измерений (n=3)			
	в день приготовления экстрактов		через 1 месяц после приготовления экстрактов (хранение при +4 °С)	
	$E_{ox}$ , В	$\Sigma AOA$ , Тг-экв (мкМ)	$E_{ox}$ , В	$\Sigma AOA$ , Тг-экв (мкМ)
Голубика «Шантеклер»	0.559; 0.957; 1.250	79.2	0.583; 0.998; 1.268	78.0
Голубика «Река»	0.557; 0.955; 1.247	80.5	0.575; 0.986; 1.254	78.9
Голубика «Блюкроп»	0.555; 0.951; 1.242	81.3	0.559; 0.975; 1.252	79.4
Голубика «Легаси»	0.546; 0.947; 1.241	82.4	0.557; 0.970; 1.250	80.5
Кверцетин, 0.15 мМ	0.494; 0.925	85.1	–	–
Рутин, 0.1 мМ	0.536; 1.197	68.6	–	–

Таблица 4. Электрохимические параметры и  $\Sigma AOA$ , полученные для разбавленных свежеприготовленных водно-спиртовых экстрактов листьев голубики сорта «Блюкроп»

Экстрагент	Время сбора листьев	$\Sigma AOA$ , Тг-экв, мкМ
Этанол 70% водн. р-р	Бутионизация (сбор фазы 1)	76.5
	Цветение, плодоношение (сбор фазы 2)	74.1
	После плодоношения (сбор фазы 3)	81.3
Пропиленгликоль 70% водн. р-р	После плодоношения (сбор фазы 3)	65.7
Бутиленгликоль 70% водн. р-р	После плодоношения (сбор фазы 3)	69.2
Глицерин 70% водн. р-р	После плодоношения (сбор фазы 3)	70.6

### Выводы

В работе проведена оценка состава БАВ и антиоксидантных свойств водно-спиртовых экстрактов листьев некоторых сортов голубики высокорослой, выращенной в Краснодарском крае России. Спектральными и химическими методами идентифицировано высокое содержание в них фенольных соединений, в том числе определено суммарное содержание флавоноидов, отдельное содержание рутина и арбутина. Установлена более высокая антиоксидантная активность приготовленных экстрактов по сравнению с экстрактами из родственного лекарственного растительного сырья (листья брусники, клюквы).

Результаты проведенной работы позволяют считать экстракты листьев высокорослой голубики перспективным безопасным источником растительных антиоксидантов фенольного типа для разработки биологически активных добавок к пище, ингредиентов косметических средств и т.д.

### Список литературы

1. Su X., Zhang J., Wang H., Xu J., He J., Liu L., Zhang T., Chen R., Kang J. Phenolic acid profiling, antioxidant, and anti-inflammatory activities, and miRNA regulation in the polyphenols of 16 blueberry samples from China // *Molecules*. 2017. Vol. 22. P. 312. DOI: 10.3390/molecules22020312.
2. Correa-Betanzo J., Allen-Vercos E., McDonald J., Schroeter K., Corredig M., Paliyath G. Stability and biological activity of wild blueberry (*Vaccinium angustifolium*) polyphenols during simulated in vitro gastrointestinal digestion // *Food Chem*. 2014. Vol. 165. Pp. 522–531. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.135.
3. Giacalone M., Di Sacco F., Traupe I., Topini R., Forfori F., Giunta F. Antioxidant and neuroprotective properties of blueberry polyphenols: a critical review // *Nutr. Neurosci*. 2011. Vol. 14. Pp. 119–125. DOI: 10.1179/1476830511Y.0000000007.
4. Mlecek J., Jurikova T., Skrovankova S., Sochor J. Quercetin and Its Anti-Allergic Immune Response // *Molecules*. 2016. Vol. 21. N5. P. 623. DOI: 10.3390/molecules21050623.
5. Rimando A.M., Khan S.I., Mizuno C.S., Ren G., Mathews S.T., Kim H., Yokoyama W. Evaluation of PPAR activation by known blueberry constituents // *J. Sci. Food Agric*. 2015. Vol. 96. Pp. 1666–1671. DOI: 10.1002/jsfa.7269.
6. Спиридович Е.В. Ботанические коллекции: документирование и биотехнологические аспекты использования. Минск, 2015. 226 с.
7. Ferlemi A.-V., Lamari F.N. Berry Leaves: An Alternative Source of Bioactive Natural Products of Nutritional and Medicinal Value // *Antioxidants*. 2016. Vol. 5. N2. P. 17. DOI: 10.3390/antiox5020017.
8. Piljac-Zegarac J., Belscak A., Piljac A. Antioxidant Capacity and Polyphenolic Content of Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) Leaf Infusions // *J. Med. Food*. 2009. Vol. 12(3). Pp. 608–614. DOI: 10.1089/jmf.2008.0081.

9. Kim S.M., Um A.B.-H. Evaluation of the antioxidant activity of phenolic compounds among blueberry cultivars by HPLC-ESI/MS and on-line HPLC-ABTS system // *J. Med. Plant. Res.* 2011. Vol. 5(20). Pp. 5008–5016.
10. Naczek M., Amarowicz R., Zadernowski R., Pegg R.B., Shahidi F. Antioxidant activity of crude phenolic extracts from wild blueberry leaves // *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2003. Vol. 12/53. N1. Pp. 166–169.
11. Riihinen K., Jaakola L., Karenlampi S., Hohtola A. Organ-specific distribution of phenolic compounds in bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and “northblue” blueberry (*Vaccinium corymbosum* x *V. angustifolium*) // *Food Chem.* 2008. Vol. 110. Pp. 156–160. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.01.057.
12. Охрименко Л.П., Калинин Г.И., Дмитрук С.Е. Сравнительное исследование толокнянки, брусники и близких к ним видов, произрастающих в республике Саха (Якутия) // *Химия растительного сырья.* 2005. №1. С. 31–35.
13. Охрименко Л.П., Калинин Г.И., Лукша Е.А., Коломиец Н.Э. Исследование фенольных соединений листьев голубики, брусники, толокнянки, черники и зимолубки, произрастающих в республике Саха (Якутия) // *Химия растительного сырья.* 2009. №3. С. 109–115.
14. Таланов А.А. Фармакогностическое изучение голубики болотной (*Vaccinium uliginosum* L.): дис. ... канд. фарм. наук. Ярославль, 2013. 174 с.
15. Залесова Е.Н., Петровская О.В. Полный русский иллюстрированный словарь-травник и цветник. СПб., 2015. С. 647.
16. Власов Б. Лучший травник от знахаря. Народные рецепты здоровья. М., 2010. С. 480.
17. Основы косметической химии. Функциональные ингредиенты и биологически активные вещества / ред. Т.В. Пучкова. М., 2017. Т. 2. 336 с.
18. Государственная фармакопея РФ. XIV изд. М., 2018. URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>
19. Колесов А.Ю. Биохимические системы в оценке качества продуктов питания (ферментативный анализ). М., 2000. 416 с.
20. Элькаиб Х.М., Леонтьев В.Н., Саввин П.В. Количественное определение флавоноидов ладанника шалфейлистного (*Cistus salvifolius*) // *Вестник ВГУИТ.* 2017. №1. С. 271–275. DOI: 10.20914/2310-1202-2017-1-271-275.
21. Шпигун Л.К., Замятина Н.Н., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. Проточно-инжекционные методы оценки антиоксидантной активности веществ на основе свободнорадикальных реакций // *Журнал аналитической химии.* 2012. Т. 67. №10. С. 893–901.
22. Fernandez-Pancho M.S., Villano D., Troncoso A.M. Garcia-Parrilla M.C. Antioxidant activity of phenolic compounds. From in vitro results to in vivo evidence // *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 2008. Vol. 48. Pp. 649–671. DOI: 10.1080/10408390701761845
23. Королькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музыкакина Р.А., Тостиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
24. Федосеева Л.М. Анализ арбутина подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia*(L.) Fitch., произрастающего на Алтае // *Химия растительного сырья.* 2003. №1. С. 73–77.
25. Solovchenko A. Photoprotection in Plants. Optical Screening-based Mechanisms. Berlin – Heidelberg, 2010. 170 p.
26. Bancirova M. Changes of the Quercetin Absorption Spectra in Dependence on Solvent // *Chemistry Journal.* 2015. Vol. 1. N2. Pp. 31–34.
27. Лобанова И.Ю., Турецкова В.Ф. Выделение и изучение состава флавоноидов листьев осины обыкновенной // *Химия растительного сырья.* 2011. №2. С. 117–122.
28. Соловченко А.Е., Мерзляк М.Н. Экранирование видимого и УФ излучения как механизм фотозащиты у растений // *Физиология растений.* 2008. №6. С. 803–822.
29. Пушкарёва Т.И., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // *Вестник Санкт-Петербургского университета.* 2017. №1. С. 59–79. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.107.

Поступила в редакцию 23 апреля 2019 г.

После переработки 4 июня 2019 г.

Принята к публикации 9 сентября 2019 г.

**Для цитирования:** Лазарев А.С., Кляузова А.В., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Шпигун Л.К. Состав и антиоксидантные свойства экстрактов из листьев голубики высокорослой (*Vaccinium corymbosum* L.) // *Химия растительного сырья.* 2019. №4. С. 223–232. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045498.



Lazarev A.S.<sup>1</sup>, Klyauzova A.V.<sup>1</sup>, Ruchkina A.G.<sup>1\*</sup>, Kobrakov K.I.<sup>1</sup>, Shpigun L.K.<sup>2</sup> COMPOSITION AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF EXTRACTS FROM SHEETS OF THE BLUEBERRY HIGH (*VACCINIUM CORYMBOSUM* L.)

<sup>1</sup> Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art.), ul. Malaya Kaluzhskaya, 1, Moscow, 119071 (Russia), e-mail: occd@mail.ru

<sup>2</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, pr. Lenina, 31, Moscow, 119991 (Russia)

The paper presents new data related to the qualitative and quantitative content of phenolic compounds in crop highbush blueberry leaf extracts, as well as to the antioxidant capacity of these extracts. Tall bilberry (*Vaccinium corymbosum* L.) is a deciduous berry shrub that has become an extremely popular crop whose fruits contain a unique complex of biologically active substances – antioxidants, phytoestrogens and vitamins. As a rule, the leaves of this plant contain, in more or less degree, the same set of phenolic compounds. However, there is currently a lack of scientific information about the peculiarities of the chemical composition and properties of these plants grown in a specific region, which could be of interest for the development of an untapped source of food additives, functional products, nutraceuticals and ingredients for organic cosmetics. The objects of this study were water- and water-alcohol extracts obtained from highbush blueberry leaves of the varieties “Reka”, “Legacy”, “Blue-crop” and “Chantecler” as well as from the mixed sample of these varieties. For comparison, extracts of leaves of crop cowberry, crop cranberry and pharmacy cowberry (“PharmaCvet”, 10118) and bearberry (“PharmaCvet”, 161117) were investigated. The electro-oxidative and antioxidant properties of all extracts were evaluated by using the methods of cyclic voltammetry and spectrophotometry based on a liquid phase reaction with a 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. The results of the studies showed that the leaves of highbush blueberry grown under conditions of ecological farming on the territory of Russia are very promising for use in prophylactic purposes.

**Keywords:** Highbush Blueberry, plant extract, bioantioxidants, total antioxidant activity.

### References

1. Su X., Zhang J., Wang H., Xu J., He J., Liu L., Zhang T., Chen R., Kang J. *Molecules*, 2017, vol. 22, p. 312, DOI: 10.3390/molecules22020312.
2. Correa-Betanzo J., Allen-Vercos E., McDonald J., Schroeter K., Corredig M., Paliyath G. *Food Chem.*, 2014, vol. 165, pp. 522–531, DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.135.
3. Giacalone M., Di Sacco F., Traupe I., Topini R., Forfori F., Giunta F. *Nutr. Neurosci.*, 2011, vol. 14, pp. 119–125, DOI: 10.1179/1476830511Y.0000000007.
4. Mlcek J., Jurikova T., Skrovankova S., Sochor J. *Molecules*, 2016, vol. 21, no. 5, p. 623, DOI: 10.3390/molecules21050623.
5. Rimando A.M., Khan S.I., Mizuno C.S., Ren G., Mathews S.T., Kim H., Yokoyama W. *J. Sci. Food Agric.*, 2015, vol. 96, pp. 1666–1671, DOI: 10.1002/jsfa.7269.
6. Spiridovich Ye.V. *Botanicheskiye kolleksii: dokumentirovaniye i biotekhnologicheskiye aspekty ispol'zovaniya*. [Botanical collections: documentation and biotechnological aspects of use]. Minsk, 2015, 226 p. (in Russ.).
7. Ferlemi A.-V., Lamari F.N. *Antioxidants*, 2016, vol. 5, no. 2, p. 17, DOI: 10.3390/antiox5020017.
8. Piljac-Zegarac J., Belscak A., Piljac A. *J. Med. Food.*, 2009, vol. 12(3), pp. 608–614, DOI: 10.1089/jmf.2008.0081.
9. Kim S.M., Um A.B.-H. *J. Med. Plant. Res.*, 2011, vol. 5(20), pp. 5008–5016.
10. Naczka M., Amarowicz R., Zadernowski R., Pegg R.B., Shahidi F. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, vol. 12/53, no. 1, pp. 166–169.
11. Riihinen K., Jaakola L., Karenlampi S., Hohtola A. *Food Chem.*, 2008, vol. 110, pp. 156–160, DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.01.057.
12. Okhrimenko L.P., Kalinkina G.I., Dmitruk S.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 1, pp. 31–35. (in Russ.).
13. Okhrimenko L.P., Kalinkina G.I., Luksha Ye.A., Kolomiyyets N.E. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 3, pp. 109–115. (in Russ.).
14. Talanov A.A. *Farmakognosticheskoye izucheniye golubiki bolotnoy (Vaccinium uliginosum L.): dis. ... kand. farm. nauk*. [Pharmacognostic study of Swamp blueberries (*Vaccinium uliginosum* L.): dis. ... cand. pharm. sciences]. Yaroslavl, 2013, 174 p. (in Russ.).
15. Zalesova Ye.N., Petrovskaya O.V. *Polnyy russkiy illyustrirovannyi slovar'-travnik i tsvetnik*. [Full Russian illustrated dictionary-herbalist and flower garden]. St. Petersburg, 2015, p. 647. (in Russ.).
16. Vlasov B. *Luchshiy travnik ot znakharya. Narodnyye retsepty zdorov'ya*. [The best herbalist from the healer. Folk recipes for health.]. Moscow, 2010, p. 480. (in Russ.).
17. *Osnovy kosmeticheskoy khimii. Funktsional'nyye ingredienty i biologicheski aktivnyye veshchestva* [The basics of cosmetic chemistry. Functional ingredients and biologically active substances], ed. T.V. Puchkova. Moscow, 2017, vol. 2, 336 p. (in Russ.).
18. *Gosudarstvennaya Farmakopeya RF. XIV izd.* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV ed.]. Moscow, 2018, URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php> (in Russ.).
19. Kolesnov A.Yu. *Biokhimicheskiye sistemy v otsenke kachestva produktov pitaniya (fermentativnyy analiz)*. [Biochemical systems in assessing the quality of food (enzymatic analysis)]. Moscow, 2000, 416 p. (in Russ.).
20. El'kaib Kh.M., Leont'yev V.N., Savvin P.V. *Vestnik VGUIT*, 2017, no. 1, pp. 271–275, DOI: 10.20914/2310-1202-2017-1-271-275. (in Russ.).

\* Corresponding author.

21. Shpigun L.K., Zamyatina N.N., Shushenachev YA.V., Kamilova P.M. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2012, vol. 67, no. 10, pp. 893–901. (in Russ.).
22. Fernandez-Panchon M.S., Villano D., Troncoso A.M. Garcia-Parrilla M.C. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 2008, vol. 48, pp. 649–671, DOI: 10.1080/10408390701761845.
23. Korul'kin D.Yu., Abilov Zh.A., Muzychkina R.A., Tostikov G.A. *Prirodnyye flavonoidy*. [Natural flavonoids.]. Novosibirsk, 2007, 232 p. (in Russ.).
24. Fedoseyeva L.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2003, no. 1, pp. 73–77. (in Russ.).
25. Solovchenko A. *Photoprotection in Plants. Optical Screening-based Mechanisms*, Berlin–Heidelberg, 2010, 170 p.
26. Bancirova M. *Chemistry Journal*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 31–34.
27. Lobanova I.YU., Turetskova V.F. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 2, pp. 117–122. (in Russ.).
28. Solovchenko A.Ye., Merzlyak M.N. *Fiziologiya rasteniy*, 2008, no. 6, pp. 803–822. (in Russ.).
29. Pushkarova T.I., Zenkevich I.G. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta*, 2017, no. 1, pp. 59–79, DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.107. (in Russ.).

*Received April 23, 2019*

*Revised June 4, 2019*

*Accepted September 9, 2019*

**For citing:** Lazarev A.S., Klyuzova A.V., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I., Shpigun L.K. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 223–232. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045498.