

УДК 615.19.072

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ АРОНИИ МИЧУРИНА (*ARONIA* × *MITSCHURINII* A.K. SKVORTSOV & MAITUL) И ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ (*HIPPORHAEAE RHAMNOIDES* L.)

© O.B. Пугачева, O.B. Тринеева*, Н.А. Ковалева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
Воронеж, 394018, Россия, trineevaov@mail.ru

В последние годы метод ИК-спектроскопии находит применение в исследовании качества пищевого и лекарственного растительного сырья (ЛРС). В частности, в ближней ИК-области в качестве неразрушающего метода анализа метод используется для контроля накопления биологически активных веществ (БАВ) в растениях на площадках их культивирования. Наличие специфических полос, обусловленных присутствием в сырье целевых групп БАВ, а также их интенсивность позволяет научно обосновать готовность сырья к сбору. Это способствует получению стандартных партий ЛРС и лекарственных растительных препаратов (ЛРП) на его основе.

Цель настоящего исследования – изучение комплекса биологически активных веществ листьев аронии Мичурина (*Aronia* × *mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul) и облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) спектральными методами анализа (спектрофотометрия в УФ- и видимой области, ИК-спектроскопия).

В работе исследована динамика накопления полифенольных БАВ (флавоноидов, дубильных веществ и антоциановых соединений) в листьях аронии Мичурина и облепихи крушиновидной. Установлено, что наибольшее содержание флавоноидов наблюдается в листьях изучаемых растений на ранних этапах их развития, заготовленных в середине июня, резко снижаясь к середине июля и далее постепенно уменьшаясь к концу августа – началу сентября. Содержание антоцианов в листьях аронии Мичурина достаточно высоко во все периоды заготовки, демонстрируя максимальные значения в сырье, заготовленном на стадии начала покраснения листьев в сентябре. С точки зрения накопления дубильных веществ максимальным оно является в сырье, заготовленном на стадии цветения растения (арония Мичурина) или формирования плодов (облепиха крушиновидная). При сравнении спектров изучаемых образцов листьев на разных стадиях развития обнаружено их значительное сходство в области валентных и деформационных колебаний: полосы сильной и средней интенсивности при 2960–2850; 1750–1730; 1556–1510; 1460–1410; 1380–1300; 840–800 cm^{-1} , что указывает на присутствие в сырье различных групп БАВ, в т.ч. полисахаридов, карбонильных соединений (кислот и эфиров) и ароматических соединений. Методом ИК-спектроскопии установлено, что молекулы БАВ полифенольной природы в изучаемом ЛРС взаимодействуют между собой с образованием полиассоциатов посредством водородных связей.

Ключевые слова: листья облепихи крушиновидной, листья аронии Мичурина, рябина черноплодная, ИК-спектроскопия, водородная связь, флавоноиды, антоцианы, дубильные вещества, фазы заготовки.

Для цитирования: Пугачева О.В., Тринеева О.В., Ковалева Н.А. Изучение комплекса биологически активных веществ листьев аронии Мичурина (*Aronia* × *mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul) и облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) // Химия растительного сырья. 2025. №1. С. 227–237. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250114682>.

Введение

Метод ИК-спектроскопии в практике фармацевтического анализа фармацевтических субстанций синтетического происхождения стал применяться с 1968 г., что было обусловлено выходом в свет Государственной фармакопеи СССР X издания [1]. На начальных этапах метод использовался для идентификации фторотана и натриевых солей полусинтетических пенициллинов, постоянно расширяя свои возможности и направления практического применения в последующих выпусках фармакопей СССР и Российской Федерации (РФ) [2–5]. В настоящее время уже в Государственной фармакопее РФ XV издания [6] метод занимает первостепенное значение в анализе на подлинность фармацевтических субстанций, т.к. позволяет установ-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ливать структуру органических соединений с гораздо меньшими затратами времени по сравнению с традиционными химическими методами [1]. В последние годы метод находит применение в исследовании качества пищевого и лекарственного растительного сырья (ЛРС). В частности, ИК-спектроскопия в ближней ИК-области в качестве неразрушающего метода анализа используется для контроля накопления биологически активных веществ (БАВ) в растениях на площадках их культивирования [7]. Наличие специфических полос, обусловленных присутствием в сырье целевых групп БАВ, а также их интенсивность позволяет научно обосновать готовность сырья к сбору. Это способствует получению стандартных партий ЛРС и лекарственных растительных препаратов (ЛРП) на его основе.

Все большее распространение в оценке доброкачественности ЛРС находит метод ИК-Фурье спектроскопии НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Этот метод хорош для изучения поверхности. Для того чтобы дать оценку содержания вещества во всем объеме объекта, обычно используют размол ЛРС и прессование таблетки бромида калия. Инфракрасные спектры важны не только для изучения строения сложных БАВ растительного происхождения, но и для исследования характера взаимодействия между ними в сырье и ЛРП.

В литературных источниках постепенно появляются и обобщаются сведения о возможности использования ИКС в оценке подлинности ЛРС [7–11]. Интерпретация спектров продолжает оставаться в данном случае достаточно сложной задачей, т.к. ИК-спектр ЛРС представляет собой суммарный спектр, в котором происходит наложение полос поглощения различных функциональных групп природных БАВ.

Плоды облепихи крушиновидной и рябины черноплодной или аронии Мичурина (являющейся гибридом аронии черноплодной и рябины обыкновенной) включены в Государственную фармакопею и широко используются для получения фармацевтических субстанций растительного происхождения и ЛРП на их основе. В связи с чем производящие растения в промышленных масштабах культивируются на территории РФ. Однако листья имеют ограниченное применение (в народной медицине или для получения экстракта галло-эллаготанинов при производстве ЛРП «Гипорамин»). На практике же листья являются побочным продуктом при заготовке плодов данных растений. Листья, в отличие от плодов данных растений, пока не используются в качестве ЛРС. Однако по предварительным исследованиям, являются перспективным источником БАВ (дубильные вещества, флавоноиды, лейкоантоцианы, витамины, комплекс микроэлементов и др.), проявляющих вяжущую, гепатопротекторную, антиокислительную и противовоспалительную активность [12–23]. Поэтому в настоящее время активно как в России, так и за рубежом проводится изучение их фитохимического состава с целью рационального использования и комплексной переработки для получения ЛРП на их основе, а также обоснования оптимальных сроков заготовки.

Целью настоящего исследования являлось изучение комплекса биологически активных веществ листьев аронии Мичурина (*Aronia × mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul) и облепихи крушиновидной (*Hippophaes rhamnoides* L.) спектральными методами анализа (спектрофотометрия в УФ- и видимой области, ИК-спектроскопия).

Экспериментальная часть

Листья аронии Мичурина для исследования заготавливали в сухую погоду от растений, культивируемых на территории ФГБНУ «ФНЦ им. И.В. Мичурина» (г. Мичуринск, Тамбовской области) и высушивали на открытом воздухе в тени. Принадлежность образца к роду *Aronia*, виду *Aronia × mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul подтверждена сотрудниками научного центра имени И.В. Мичурина. Заготовку проводили на четырех стадиях развития растения: образец 1 – на стадии цветения, май, влажность $9.13 \pm 0.24\%$; образец 2 – на стадии начала плодоношения, июнь, влажность $9.35 \pm 0.31\%$; образец 3 – на стадии зрелости плодов, август, влажность $8.99 \pm 0.41\%$; образец 4 – на стадии начала покраснения листьев, сентябрь, влажность $9.38 \pm 0.28\%$. Листья облепихи крушиновидной заготовлены на территории Воронежской области в 2023 году трех фаз развития (образец 1 – фаза завязывания плодов (июнь), образец 2 – фаза единичного созревания плодов (июль), образец 3 – фаза массового созревания плодов (конец августа – начало сентября). Сушку листьев проводили воздушно-теневым методом до остаточной влажности не более 10%.

Изучение объектов исследования методом ИКС проведены с помощью научно-технической базы Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Предварительная пробоподготовка заключалась в измельчении ЛРС до размера частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 0.5 мм. ИК-спектры были получены на приборе ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Германия) методом

НПВО и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32. Спектры НПВО получали на стандартной приставке с горизонтальным расположением элемента и устройством поджатия порошкообразных проб, что позволяло получать хорошо выраженные спектры при полном контакте образца со всей рабочей поверхностью кристалла. Вид полученных спектров представлен на рисунке 1. Кратность эксперимента для одной фазы заготовки каждого объекта исследования составляла не менее трех измерений.

Количественное определение основных групп БАВ в сырье проводили по известным методикам (табл. 1). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2001 (ОКБ «Спектр», СПб., Россия) в диапазоне длин волн 180–600 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно растворителей или растворов сравнения.

Согласно выдвинутой научной гипотезе вид полученных ИК-спектров изучаемого ЛРС покажет наличие полос поглощения, характерных для определенных групп БАВ, а также позволит установить образование межмолекулярных комплексов БАВ и термодинамические характеристики их связей.

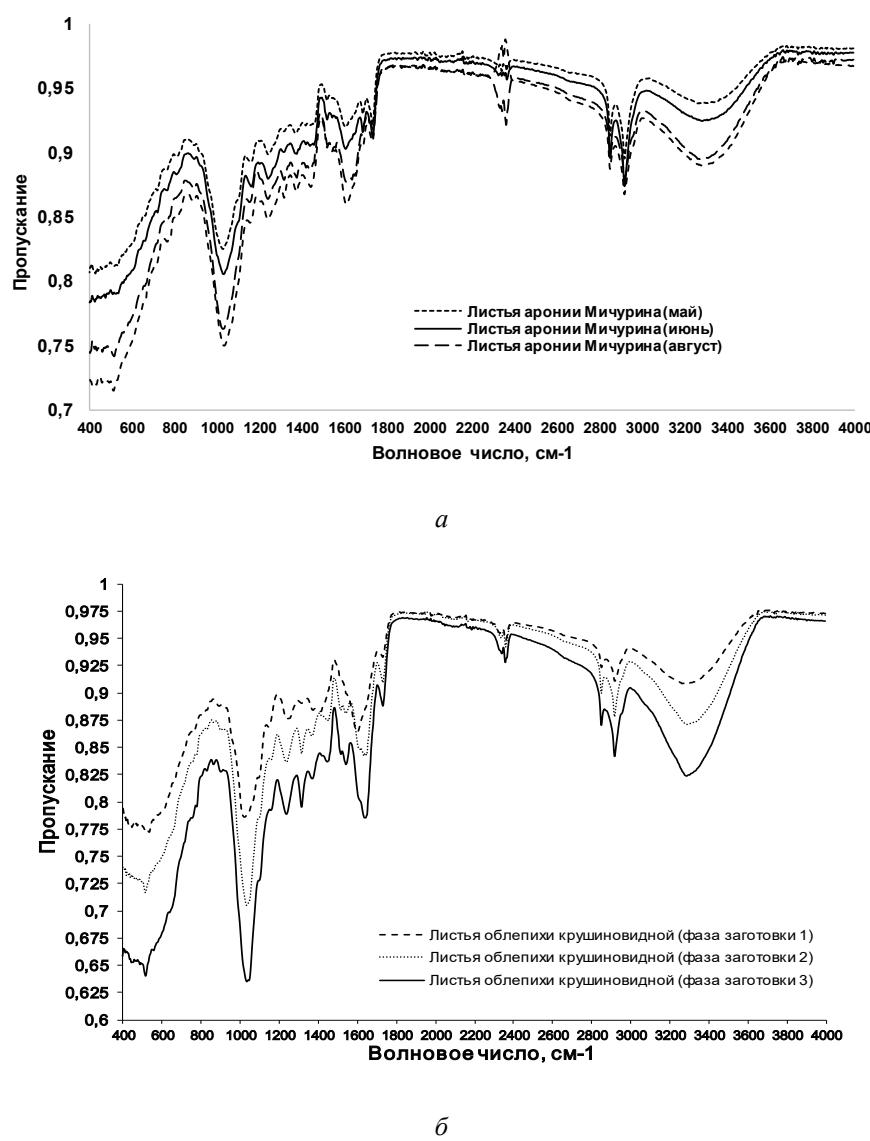


Рис. 1. Вид ИК-спектров изучаемых листьев: а – аронии Мичурина; б – облепихи крушиновидной

Таблица 1. Использованные в работе методы определения БАВ в листьях

№ п/п	Группа БАВ	Метод	Литература
1	Сумма флавоноидов	Дифференциальная спектрофотометрия	[24, 25]
2	Сумма антоцианов	Прямая спектрофотометрия	[20]
3	Сумма дубильных веществ	Перманганатометрия Прямая спектрофотометрия	[26] [27]

Обсуждение результатов

Преобладающими группами БАВ, согласно литературным данным [17–23] и нашим собственным ранее проведенным исследованиям [24–30], являются в листьях облепихи крушиновидной и аронии Мичурина вещества полифенольной природы (дубильные вещества гидролизуемой группы в листьях облепихи и конденсированной группы в листьях аронии Мичурина; флавоноиды и лейкоантоциановые, а также антоциановые (на поздних сроках заготовки) соединения). Структурные формулы основных представителей обсуждаемых БАВ приведены на рисунке 2.

Для исследования динамики накопления данных БАВ в листьях, проводили их количественное определение в образцах сырья, заготовленных в различные фенологические фазы (табл. 2). Установлено, что наибольшее содержание флавоноидов наблюдается в листьях, заготовленных в середине июня, резко снижаясь к середине июля (фенофаза II и III) и постепенно уменьшаясь к концу августа-сентябрю (фенофаза III и IV). Это связано с тем, что флавоноиды в процессе развития растения подвергаются химическим превращениям (окисление, гидролиз), что приводит к снижению их концентрации к окончанию вегетации [24, 25]. Согласно полученным данным, содержание антоцианов в листьях аронии Мичурина достаточно высоко во все периоды заготовки. Максимальным оно является в сырье, заготовленном на стадии начала покраснения листьев в сентябре $12.77 \pm 0.95\%$ (фаза начала покраснения листьев). Накопление лейкоантоцианов в листьях облепихи имеет закономерность к сохранению их содержания в течение июня-июля (период формирования и единичного созревания плодов), далее незначительно снижаясь к фазе технической спелости плодов растения. С точки зрения накопления дубильных веществ максимальным оно является в сырье, заготовленном на стадии цветения аронии Мичурина (май) ($14.20 \pm 0.91\%$). К стадии начала образования плодов (июнь) их содержание в сырье снижается и составляет $(12.53 \pm 0.72\%)$. На дальнейших стадиях содержание дубильных веществ снижается еще сильнее. Минимума оно достигает в сентябре, когда листья аронии Мичурина начинают краснеть. Однако разница между их содержанием в августе (период полного созревания плодов) и в сентябре незначительна – $(8.63 \pm 0.32\%)$ и $(8.35 \pm 0.16\%)$ соответственно. Содержание дубильных веществ в листьях облепихи при определении перманганатометрическим методом показывало стабильные результаты на разных стадиях фенологического развития.

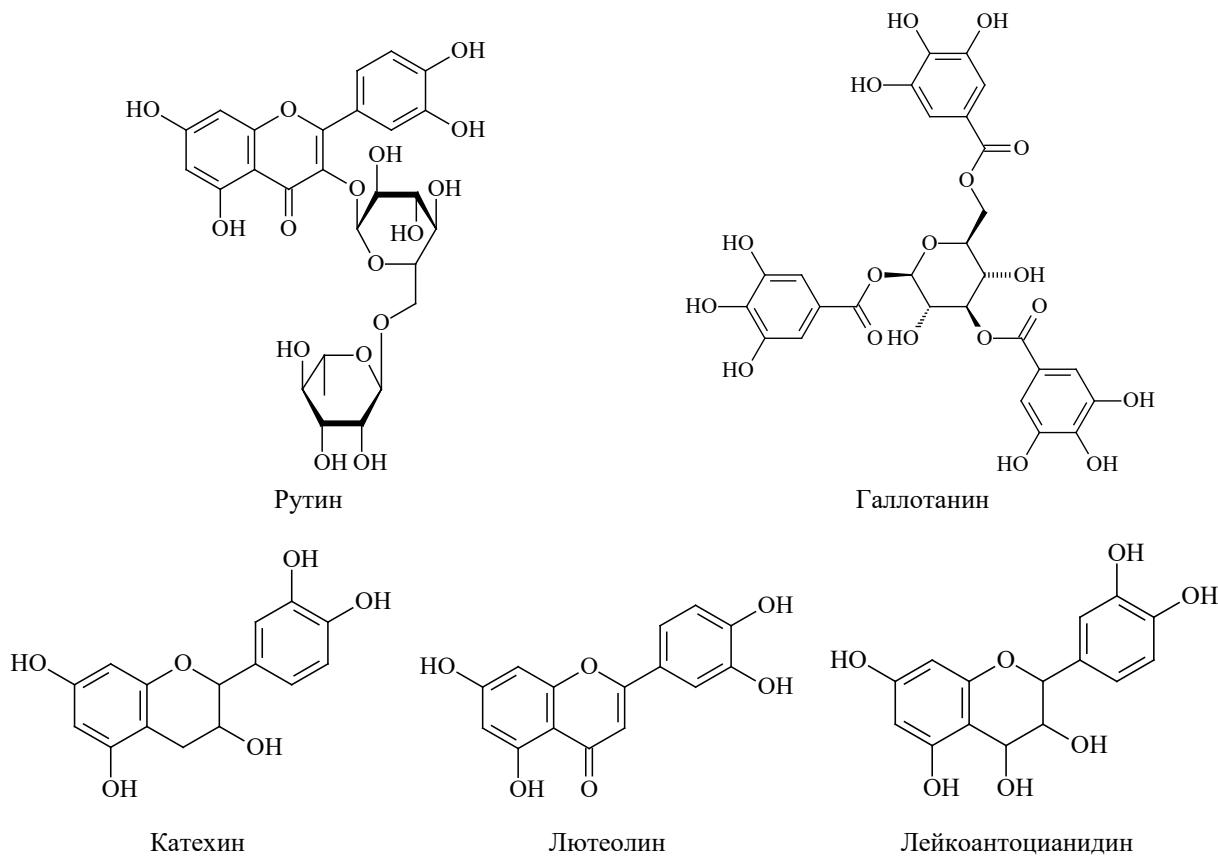


Рис. 2. Структурные формулы основных БАВ листьев облепихи крушиновидной и аронии Мичурина

Таблица 2. Содержание суммы БАВ в листьях облепихи крушиновидной различных фенофаз в пересчете на абсолютно сухое сырье, %

№	БАВ	Фенологическая фаза						
		Листья аронии Мичуринской				Листья облепихи крушиновидной		
		I	II	III	IV	I	II	III
1	Сумма дубильных веществ (перманганатометрия)	16.83± 0.62	15.32± 0.76	11.20± 0.23	11.03± 0.49	10.66± 0.60	10.73± 0.19	10.57± 0.28
		3.94± 0.33	4.20± 0.12	3.48± 0.21	3.47± 0.25	1.43± 0.03	0.94± 0.02	0.80± 0.02
3	Сумма антоциановых соединений	10.71± 1.33	10.81± 1.01	11.62± 0.69	12.77± 0.95	2.19± 0.07	2.36± 0.07	1.85± 0.06
		14.20± 0.91	12.53± 0.72	8.63± 0.32	8.35± 0.16	—	—	—

При сравнении спектров изучаемых образцов листьев на разных стадиях развития обнаружено их значительное сходство в области валентных и деформационных колебаний: полосы сильной и средней интенсивности при 2960–2850; 1750–1730; 1556–1510; 1460–1410; 1380–1300; 840–800 cm^{-1} , что указывает на присутствие в сырье различных групп БАВ, в т.ч. полисахаридов, карбонильных соединений (кислот и эфиров) и ароматических соединений. Симметричные и асимметричные колебания валентных связей С-О-С-группы в составе гликозидов флавоноидов и антоцианов и галлотанинов, а также углеводов представлены полосами поглощения в области частот 1280–1010 cm^{-1} [1, 31–36]. Наличие многочисленных фенольных соединений в листьях, обусловливающих их биологическую ценность, подтверждается также не только полосой поглощения при 1174–1161 cm^{-1} , характерной для деформационных колебаний свободной ОН-группы фенола, но и одновременным присутствием двух полос при частотах 1270–1140 и 1410–1310 cm^{-1} . ОН-группы, как спиртовые, так и фенольные определили на полученных спектрах группу полос в интервале частот 995–890 cm^{-1} . Анализ спектров показывает, что практически у всех исследуемых фаз заготовки сырья с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот (табл. 3, рис. 1, рис. 3). Четко прослеживается тенденция к снижению величины светопропускания, а следовательно, к росту оптической плотности, на спектрах листьев от ранней к более поздней стадиям заготовки сырья, что может объясняться накоплением БАВ по мере жизни листовой пластиинки. Вид спектров изученного сырья в области «отпечатков пальцев» (ниже 1500 cm^{-1}) показывает наибольшее отличие между собой и может быть использован для целей, дополнительного к морфологии и анатомии подтверждающего способа идентификации сырья (рис. 3).

Таблица 3. Характеристические частоты поглощения в полученных ИК-спектрах изучаемых образцов листьев

Диапазон частот	ЛРС							Интенсивность	Функциональная группа	Тип колебаний			
	Аронии Мичуринской листья				Облепихи крушиновидной листья								
	1	2	3	4	1	2	3						
$v, \text{ cm}^{-1}$ (на спектрах)													
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
3600–3200	3284	3284	3284	3290	3290	3280	3288	C.	Гидроксильная группа в межмолекулярных водородных связях	валентные колебания О-Н 3400–3200 (полиассоциаты)			
2960–2850	2920 2850	2918 2850	2920 2852	2924 2852	2922 2850	2918 2850	2918 2850	C.	-CH ₃ -CH ₂ -	валентные колебания С-Н алифатических связей			
1750–1730	1731	1734	1734	1735	1731	1731	1732	Ср.	C=O	колебания карбонильной группы			
1680–1600	1687 1606	1685 1601	— 1608	1689 1618	— 1602	1645 1608	1637 —	C.	(NH ₃ ⁺)	Поглощение двойных связей			
1556–1510	1517	1517	—	—	—	1541	1517 1543	Ср.		Поглощение ароматического кольца			

Окончание таблицы 3

<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
1460–1410	–	1438	1436	1448	1413	1454	1444	Cр.	-CH ₃ -CH ₂	асимметричные деформационные колебания групп
1380–1300	1315 1375	1317 1375	1321 1371	1321 1383	1319 1375	1317 1371	1315 1371	Cр.		
1280–1010	1244 1164 1031	1242 1163 –	1240 1155 1031	1248 1164 1041	1245 1147 1091	1240 1157 1035	1240 1161 1031	Cр. Cр. C.	C-OH	колебания валентных связей O-H и C-O
918–912	–	–	–	–	919	904	902	Сл.	-C-O-C-	Колебание глюкокарбонового кольца
840–800	812 –	817 –	887 –	896 821	894 –	864 833	866 831	Сл.	=CH -C=C- (цик-)	деформационное вне-плоскостное, =C-H в ароматических соединениях, валентное, CH
750–720	759 719	767 719	–	781	761	777 759	–	Сл.	C-H	деформационное, -C-H Внеплоскостные деформации C-H в ароматических соединениях
–	530 426	474 424	515 –	522 436	536 447	514 –	518 –	C.	–	Внеплоскостные колебания ароматических колец

* – здесь и далее номер фазы заготовки соответствует периоду, описанному в экспериментальной части работы (С. – сильная; Ср. – средняя; Сл. – слабая).

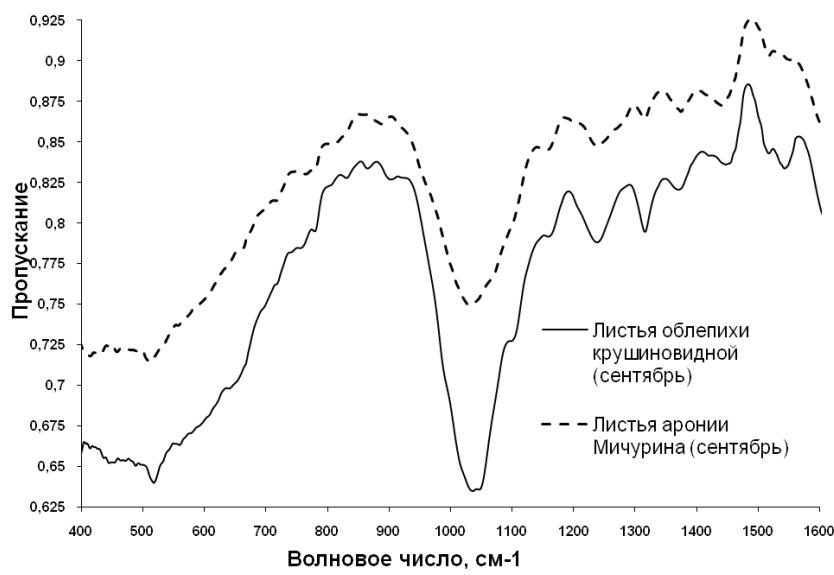


Рис. 3. Вид ИК-спектров изучаемых листьев, заготовленных в конце периода наблюдения (сентябрь)

Соединения листьев, относящиеся к классу многоатомных спиртов и фенолов (рис. 2), по данным ИК-спектров [31, 32], образуют межмолекулярные водородные связи, т.к. полосы поглощения расположены в интервале 3400–3200 cm^{-1} , что характерно для валентных колебаний группы $-\text{OH}$, вовлеченных в водородные связи. При обсчете данных спектров (рис. 1) вычислены термодинамические характеристики [9–11, 31, 32] выявленных связей, таких как энергия (E_h) и длина (R), которые представлены в таблице 4. Расчет данных характеристик проводился для подтверждения формирования не просто димеров, но полиассоциатов БАВ, на разрушение которых должно затрачиваться достаточное количество энергии (выше 2.7 Å). Причем при заготовке листьев в период конца августа – начала сентября данная полоса также имеет наибольшую интенсивность, несмотря на то, что наибольшая влажность сырья отмечена для 1 периода заготовки – май. Сами связи в межмолекулярных комплексах полифенолов, согласно данным авторов [9–11, 31, 32], следует отнести к типу сильных, так как энергия их превышает 5 ккал/моль, а длина около 2.7 Å.

Таблица 4. Термодинамические характеристики межмолекулярных водородных связей фенольных БАВ в листьях изучаемых растений, по данным ИКС

№ п/п	Объект	Частота, см ⁻¹	$\Delta v,^*$ см ⁻¹	E _H		R, Å
				кДж/моль	ккал/моль	
Листья аронии Мичурина						
1	образец 1 – на стадии цветения, май	3284	416	27.43	7.03	2.746
2	образец 2 – на стадии начала плодоношения, июнь	3284	416	29.43	7.03	2.746
3	образец 3 – на стадии зрелости плодов, август	3284	416	29.43	7.03	2.746
4	образец 4 – на стадии начала покраснения листьев, сентябрь	3290	410	29.01	6.93	2.747
Листья облепихи крушиновидной						
1	образец 1 – фаза завязывания плодов, июнь	3290	410	29.01	6.93	2.747
2	образец 2 – фаза единичного созревания плодов, июль	3280	420	29.68	7.09	2.745
3	образец 3 – фаза массового созревания плодов, конец августа – сентябрь	3288	412	29.14	6.96	2.747

Δv^* – смещение частоты поглощения. Формулы расчета термодинамических характеристик приведены в работе [9–11, 31, 32].

Выходы

1. Исследована динамика накопления полифенольных БАВ (флавоноидов, дубильных веществ и антоциановых соединений) в листьях аронии Мичурина и облепихи крушиновидной. Установлено, что наибольшее содержание флавоноидов наблюдается в листьях изучаемых растений на ранних этапах их развития, заготовленных в середине июня, резко снижаясь к середине июля и далее постепенно уменьшаясь к концу августа – началу сентября. Содержание антоцианов в листьях аронии Мичурина достаточно высоко во все периоды заготовки, демонстрируя максимальные значения в сырье, заготовленном на стадии начала покраснения листьев в сентябре $12.77 \pm 0.95\%$ (сентябрь). С точки зрения накопления дубильных веществ, максимальным оно является в сырье, заготовленном на стадии цветения растения (арония Мичурина) или формирования плодов (облепиха крушиновидная).

2. При сравнении спектров изучаемых образцов листьев на разных стадиях развития обнаружено их значительное сходство в области валентных и деформационных колебаний: полосы сильной и средней интенсивности при 2960 – 2850 ; 1750 – 1730 ; 1556 – 1510 ; 1460 – 1410 ; 1380 – 1300 ; 840 – 800 см⁻¹, что указывает на присутствие в сырье различных групп БАВ, в т.ч. полисахаридов, карбонильных соединений (кислот и эфиров) и ароматических соединений.

3. Методом ИК-спектроскопии дополнительно подтверждено, что молекулы БАВ полифенольной природы в изучаемом ЛРС взаимодействуют между собой с образованием полиассоциатов посредством водородных связей.

4. Оптимальным рекомендованным периодом для заготовки листьев изучаемых растений является период технической спелости плодов, что позволит сохранить ценные БАВ последних, широко используемых для промышленного производства ЛРП. Содержание же целевых групп БАВ фенольной природы для листьев, заготовленных на территории Центрального Черноземья, на данном этапе также можно считать высоким для листьев аронии Мичурина и облепихи крушиновидной соответственно (флавоноидов – не менее 2 и 0.5%; дубильных веществ – не менее 8%; антоциановых соединений – не менее 8 и 1%).

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Воронежского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. 264 с.
2. Голубцова Ю.В. Оценка качества и подлинности плодово-ягодного сырья методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения // Техника и технология пищевых производств. 2017. Т. 45, №2. С. 126–132.
3. Авилова И.А. Возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения качества и подтверждения подлинности состава масел растительного происхождения // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК-продукты здорового питания. 2016. №4. С. 71–74.
4. Вытвотов А.А. Определение подлинности и обнаружение фальсификации пищевых продуктов методом ИК-Фурье-спектрометрии // Ученые записки СПб филиала РТА. 2010. №1 (35). С. 193–196.
5. Мухутдинов Р.Р., Пилипенко Т.В. Использование ИК-Фурье спектроскопии для анализа пищевых продуктов // Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти В.М. Горбатова. 2017. №1. С. 243.
6. Генералов Е.А. Физико-химические подходы к анализу природных полисахаридов // Auditorium. 2015. №4 (08). С. 38–54.
7. Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И. Применение ИК-спектроскопии в анализе лекарственного растительного сырья // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. №4. С. 187–194.
8. Съедин А.В., Орловская Т.В., Гаврилин М.В. Использование метода ИК-спектроскопии для экспресс-идентификации тиогликозидов в растительном сырье // Современные проблемы науки и образования. 2014. №1. С. 367.
9. Колосова О.А., Тринеева О.В. Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сырья валериан сомнительной и волжской // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2022. Т. 11, №3. С. 162–172. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-3-162-172>.
10. Тринеева О.В., Рудая М.А., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сорта плодов облепихи крушиновидной (*Hippophaes rhamnoides* L.) // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 301–308. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019014210>.
11. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Исследование водородных связей а-токоферола методом ИК-спектроскопии // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2010. №2. С. 164–167.
12. Sabir S.M., Maqsood H., Hayat I., Khan M.Q., Khaliq A. Elemental and nutritional analysis of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* ssp. *turkestanica*) Berries of Pakistani origin // Journal of Medicinal Food. 2005. Vol. 8(4). Pp. 518–522.
13. Skuridin G.M., Chankina O.V., Legkodymov A.A., Baginskaya N.V., Kremer V.K., Koutsenogii K.P. Elemental Composition and the Intensity of Chemical Elements Accumulation in the Fruits of Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) // Chemistry for Sustainable Development. 2013. Vol. 21. Pp. 491–498.
14. Cheng Tigong, Ni Ming Kang, Li Rong, Ji Fen. Исследование биохимических свойств среднеазиатской облепихи, произрастающей в провинции Ганьсу (КНР) // Химия природных соединений. 1991. №1. С. 135–137.
15. Skuridin, G.M., Chankina, O.V., Legkodymov, A.A. et al. Trace element composition of common sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) tissues // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. Vol. 77. Pp. 207–210. <https://doi.org/10.3103/S1062873813020342>.
16. Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Tulysheva E.A., Salnikova O.I., Grazhdannikov A.E., Kolosova E.A. Bioactive Components of Sea Buckthorn *Hippophae rhamnoides* L. Foliage // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2017. Vol. 43, no. 7. Pp. 747–751. <https://doi.org/10.1134/S1068162017070093>.
17. Bala L.M., Meda V., Naik S.N., Satya S. Sea buckthorn berries: A potential source of valuable nutrients for nutraceuticals and cosmeceuticals // Food Research International. 2011. Vol. 44. Pp. 1718–1727. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.002>.
18. Недолужко Е.И., Брежнева Т.А., Логвинова Е.Е. и др. Изучение биологически активных веществ листьев рябины черноплодной // Университетская наука: взгляд в будущее: сборник научных трудов по материалам Международной научной конференции, посвященной 83-летию Курского государственного медицинского университета. 2018. С. 74–77.
19. Брежнева Т.А., Недолужко Е.И., Логвинова Е.Е. и др. Изучение биологически активных веществ листьев рябины черноплодной // Вестник ВГУ. Серия Химия. Биология. Фармация. 2018. №2. С. 306–311.
20. Пугачева О.В., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Выбор условий определения антоцианов в листьях рябины черноплодной // Материалы второго Крымского инновационного форума. 2020. С. 96–98.
21. Szopa A., Kokotkiewicz A., Kubica P. et al. Comparative analysis of different groups of phenolic compounds in fruit and leaf extracts of Aronia sp.: A. melanocarpa, A. arbutifolia, and A. ×prunifolia and their antioxidant activities // European Food Research and Technology. 2017. Vol. 243. Pp. 1645–1657.
22. Пугачева О.В., Тринеева О.В., Панова К.Е. Количественное определение антоцианов в листьях аронии Мичурина // Сборник трудов 9-й Международной научно-методической конференции «Фармобразование-2023». 2023. С. 356–359.
23. Логвинова Е.Е., Брежнева Т.А., Самылина И.А., Сливкин А.И. Исследование химического состава плодов аронии различных сортов // Фармация. 2015. Т. 2, №6. С. 22–26.

24. Пугачева О.В., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Разработка и валидация методики количественного определения флавоноидов в листьях аронии Мичурина // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2023. №3. С. 92–99.
25. Ковалёва Н.А., Тринеева О.В., Чувикова И.В., Сливкин А.И. Разработка и валидация методики количественного определения флавоноидов в листьях облепихи крушиновидной методом спектрофотометрии // Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2023. Т. 13, №2. С. 216–226. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2023-531>.
26. Ковалева Н.А., Тринеева О.В., Чувикова И.В., Колотнева А.И., Носова Д.К. Определение некоторых биологически активных веществ в листьях облепихи крушиновидной титриметрическими методами // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2023. №2. С. 97–102.
27. Пугачева О.В., Свиридова О.Л., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Валидация методики количественного определения дубильных веществ в листьях рябины черноплодной // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. №1. С. 98–104.
28. Пугачева О.В., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Определение дубильных веществ в листьях рябины черноплодной различными аналитическими методами // Сборник трудов седьмой научной конференции «Современные тенденции развития технологий здоровьесбережения». 2019. С. 292–298.
29. Пугачева О.В., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Определение дубильных веществ в листьях рябины черноплодной для выбора сроков заготовки сырья // Современные тенденции развития технологий здоровьесбережения: сборник материалов IX Международная научная конференция молодых учёных. 2021. С. 345–350.
30. Пугачева О.В., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Определение флавоноидов в листьях аронии мичурина методом ТСХ. «Пути и формы совершенствования фармацевтического образования // Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств: сборник трудов 8-й Международной научно-методической конференции. 2022. С. 429–433.
31. Водородная связь / под ред. В.М. Чулановского. М., 1964. 462 с.
32. Водородная связь / под ред. Н.Д. Соколова, В.М. Чулановского. М., 1964. 340 с.
33. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., 1969. 514 с.
34. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / под ред. А. Вайсбергера. М., 1967. 532 с.
35. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
36. Отто М. Современные методы аналитической химии. М., 2003. С. 151–290.

Поступила в редакцию 26 января 2024 г.

После переработки 11 февраля 2024 г.

Принята к публикации 19 ноября 2024 г.

Pugacheva O.V., Trineeva O.V., Kovaleva N.A. STUDY OF THE COMPLEX OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN THE LEAVES OF MICHURIN CHOKEBERRY (*ARONIA* × *MITSCHURINII* A.K. SKVORTSOV & MAITUL) AND SEA BUCKTHORN (*HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L.)*

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394018, Russia, trineevaov@mail.ru

In recent years, the method of IR spectroscopy has found application in studying the quality of food and medicinal plant raw materials (MPRM). In particular, in the near-infrared region, as a non-destructive analysis method, the method is used to monitor the accumulation of biologically active substances (BAS) in plants at their cultivation sites. The presence of specific bands caused by the presence of target groups of biologically active substances in the raw material, as well as their intensity, allows us to scientifically substantiate the readiness of the raw material for collection. This facilitates the production of standard batches of MP and medicinal herbal preparations (MHP) based on it.

The purpose of this study was to study the complex of biologically active substances in the leaves of *Aronia* × *mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul and sea buckthorn (*Hippophaes rhamnoides* L.) using the method of Fourier transform IR spectroscopy.

The work investigated the dynamics of the accumulation of polyphenolic biologically active substances (flavonoids, tannins and anthocyanin compounds) in the leaves of chokeberry Michurin and sea buckthorn. It was found that the highest content of flavonoids is observed in the leaves of the studied plants in the early stages of their development, harvested in mid-June, sharply decreasing by mid-July and then gradually decreasing by the end of August - beginning of September. The content of anthocyanins in the leaves of Michurina chokeberry is quite high during all periods of harvesting, showing maximum values

* Corresponding author.

in raw materials harvested at the stage of the beginning of leaf reddening in September. From the point of view of the accumulation of tannins, it is maximum in raw materials prepared at the stage of flowering of the plant (Michurin chokeberry) or fruit formation (sea buckthorn). When comparing the spectra of the studied leaf samples at different stages of development, their significant similarity was found in the region of stretching and deformation vibrations: bands of strong and medium intensity at 2960–2850; 1750–1730; 1460–1410; 1380–1300 cm⁻¹, which indicates the presence of aromatic compounds in the raw material, including a phenolic structure. Using IR spectroscopy, it was established that molecules of biologically active substances of polyphenolic nature in the studied drug interact with each other to form polyassociates via hydrogen bonds.

Keywords: sea buckthorn leaves, Michurina chokeberry leaves, chokeberry, IR spectroscopy, hydrogen bonding, flavonoids, anthocyanins, tannins, harvesting phases.

For citing: Pugacheva O.V., Trineeva O.V., Kovaleva N.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 227–237. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250114682>.

References

1. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye UF-, IK- i YaMR- spektroskopii v organicheskoy khimii*. [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, 1971, 264 p. (in Russ.).
2. Golubtsova Yu.V. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2017, vol. 45, no. 2, pp. 126–132. (in Russ.).
3. Avilova I.A. *Tekhnologii pishchevoy i pererabatyvayushchey promyshlennosti APK-produkty zdorovogo pitaniya*, 2016, no. 4, pp. 71–74. (in Russ.).
4. Vytovtov A.A. *Uchenyye zapiski SPb filiala RTA*, 2010, no. 1 (35), pp. 193–196. (in Russ.).
5. Mukhutdinov R.R., Pilipenko T.V. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamjati V.M. Gorbatova*. [International scientific and practical conference dedicated to the memory of V.M. Gorbatov]. 2017, no. 1, p. 243. (in Russ.).
6. Generalov Ye.A. *Auditorium*, 2015, no. 4 (08), pp. 38–54. (in Russ.).
7. Trineyeva O.V., Rudaya M.A., Gudkova A.A., Slivkin A.I. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2018, no. 4, pp. 187–194. (in Russ.).
8. S'yedin A.V., Orlovskaya T.V., Gavrilin M.V. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2014, no. 1, p. 367. (in Russ.).
9. Kolosova O.A., Trineyeva O.V. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2022, vol. 11, no. 3, pp. 162–172. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-3-162-172>. (in Russ.).
10. Trineyeva O.V., Rudaya M.A., Safonova Ye.F., Slivkin A.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 301–308. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019014210>. (in Russ.).
11. Checheta O.V., Safonova Ye.F., Slivkin A.I. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2010, no. 2, pp. 164–167. (in Russ.).
12. Sabir S.M., Maqsood H., Hayat I., Khan M.Q., Khaliq A. *Journal of Medicinal Food*, 2005, vol. 8(4), pp. 518–522.
13. Skuridin G.M., Chankina O.V., Legkodymov A.A., Baginskaya N.V., Kremer V.K., Koutsenogii K.P. *Chemistry for Sustainable Development*, 2013, vol. 21, pp. 491–498.
14. Cheng Tigong, Ni Ming Kang, Li Rong, Ji Fen. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1991, no. 1, pp. 135–137. (in Russ.).
15. Skuridin, G.M., Chankina, O.V., Legkodymov, A.A. et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2013, vol. 77, pp. 207–210. <https://doi.org/10.3103/S1062873813020342>.
16. Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Tulysheva E.A., Salnikova O.I., Grazhdannikov A.E., Kolosova E.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 747–751. <https://doi.org/10.1134/S1068162017070093>.
17. Bala L.M., Meda V., Naik S.N., Satya S. *Food Research International*, 2011, vol. 44, pp. 1718–1727. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.002>.
18. Nedoluzhko Ye.I., Brezhneva T.A., Logvinova Ye.Ye. i dr. *Universitetskaya nauka: vzglyad v budushcheye: sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 83-letiyu Kurskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta*. [University science: a look into the future: collection of scientific papers based on the materials of the International Scientific Conference dedicated to the 83rd anniversary of Kursk State Medical University]. 2018, pp. 74–77. (in Russ.).
19. Brezhneva T.A., Nedoluzhko Ye.I., Logvinova Ye.Ye. i dr. *Vestnik VGU. Seriya Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2018, no. 2, pp. 306–311. (in Russ.).
20. Pugacheva O.V., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Materialy vtorogo Krymskogo innovatsionnogo foruma*. [Proceedings of the Second Crimean Innovation Forum]. 2020, pp. 96–98. (in Russ.).
21. Szopa A., Kokotkiewicz A., Kubica P. et al. *European Food Research and Technology*, 2017, vol. 243, pp. 1645–1657.
22. Pugacheva O.V., Trineyeva O.V., Panova K.Ye. *Sbornik trudov 9-y Mezhdunarodnoy nauchno-metodicheskoy konferentsii «Farmobrazovaniye-2023»*. [Proceedings of the 9th International Scientific and Methodological Conference "Pharm Education-2023"]. 2023, pp. 356–359. (in Russ.).
23. Logvinova Ye.Ye., Brezhneva T.A., Samylina I.A., Slivkin A.I. *Farmatsiya*, 2015, vol. 2, no. 6, pp. 22–26. (in Russ.).
24. Pugacheva O.V., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2023, no. 3, pp. 92–99. (in Russ.).

25. Kovalova N.A., Trineyeva O.V., Chuvikova I.V., Slivkin A.I. *Vedomosti Nauchnogo tsentra ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya. Regulyatornyye issledovaniya i ekspertiza lekarstvennykh sredstv*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 216–226. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2023-531>. (in Russ.).
26. Kovaleva N.A., Trineyeva O.V., Chuvikova I.V., Kolotneva A.I., Nosova D.K. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2023, no. 2, pp. 97–102. (in Russ.).
27. Pugacheva O.V., Sviridova O.L., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2022, no. 1, pp. 98–104. (in Russ.).
28. Pugacheva O.V., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Sbornik trudov sed'moy nauchnoy konferentsii «Sovremennyye tendentsii razvitiya tekhnologiy zdorov'yesberezheniya»*. [Collection of works of the seventh scientific conference "Modern trends in the development of health-preserving technologies"]. 2019, pp. 292–298. (in Russ.).
29. Pugacheva O.V., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Sovremennyye tendentsii razvitiya tekhnologiy zdorov'yesberezheniya: sbornik materialov IX Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya molodykh uchonykh*. [Modern trends in the development of health-preserving technologies: collection of materials of the IX International Scientific Conference of Young Scientists]. 2021, pp. 345–350. (in Russ.).
30. Pugacheva O.V., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. *Aktual'nyye voprosy razrabotki i issledovaniya novykh lekarstvennykh sredstv: sbornik trudov 8-y Mezhdunarodnoy nauchno-metodicheskoy konferentsii*. [Current issues in the development and study of new drugs: collection of works of the 8th International scientific and methodological conference]. 2022, pp. 429–433. (in Russ.).
31. *Vodorodnaya syaz'* [Hydrogen bond], ed. V.M. Chulanovsky. Moscow, 1964, 462 p. (in Russ.).
32. *Vodorodnaya syaz'* [Hydrogen bond], ed. N.D. Sokolov, V.M. Chulanovsky. Moscow, 1964, 340 p. (in Russ.).
33. Littl L. *Infrakrasnyye spektry adsorbirovannykh molekul*. [Infrared spectra of adsorbed molecules]. Moscow, 1969, 514 p. (in Russ.).
34. *Ustanovleniye struktury organicheskikh soyedineniy fizicheskimi i khimicheskimi metodami* [Establishment of the structure of organic compounds by physical and chemical methods], ed. A. Vaysberger. Moscow, 1967, 532 p. (in Russ.).
35. Nakanisi K. *Infrakrasnaya spektroskopiya i stroyeniye organicheskikh soyedineniy*. [Infrared spectroscopy and structure of organic compounds]. Moscow, 1965, 216 p. (in Russ.).
36. Otto M. *Sovremennyye metody analiticheskoy khimii*. [Modern methods of analytical chemistry]. Moscow, 2003, pp. 151–290. (in Russ.).

Received January 26, 2024

Revised February 11, 2024

Accepted November 19, 2024

Сведения об авторах

Пугачева Ольга Валерьевна – преподаватель кафедры фармацевтической технологии, pugachevaov1@yandex.ru
Тринеева Ольга Валерьевна – доктор фармацевтических наук, профессор кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии, trineevaov@mail.ru

Ковалева Наталья Александровна – аспирант кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии, natali-sewer@yandex.ru

Information about authors

Pugacheva Olga Valerievna – lecturer of the Department of Pharmaceutical Technology, pugachevaov1@yandex.ru

Trineeva Olga Valerievna – Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, trineevaov@mail.ru

Kovaleva Natalia Aleksandrovna – postgraduate student of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, natali-sewer@yandex.ru