

Научная статья

УДК 547.973.4

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-373-382>



Применение комплекса антоцианов в роли индикаторов для алкалометрического титрования

Светлана Михайловна Дрюцкая, Иван Владимирович Толстенок,
Наталья Юрьевна Якушева

Дальневосточный государственный медицинский университет,
г. Хабаровск, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Дрюцкая Светлана Михайловна, sveta07027@mail.ru

Аннотация. Помимо существующих синтетических индикаторов, в природе встречается множество иных пигментных веществ, способных реагировать на изменение водородного показателя раствора ярким переходом окраски. Например, такой переход окраски можно наблюдать при использовании антоцианов. Цель исследования – определить возможность применения суммы антоцианов из экстрактов ягод в качестве потенциального кислотно-основного индикатора. Его применение возможно, как и широко используемого для этих целей индикатора фенолфталеина. Исследовали водные и спиртовые экстракты из ягод рябины, облепихи, брусники, черники, смородины, ежевики, клюквы, шиповника, черемухи и боярышника. Наличие антоцианов в исследуемых образцах доказывали с помощью химического и физико-химического методов анализа: качественной реакции, восходящей тонкослойной хроматографии и прямой спектрофотометрии. Количественную оценку содержания антоцианов в ягодах проводили методом pH-дифференциальной спектрофотометрии. В ходе работы установлено, что содержание антоцианов в водных экстрактах намного меньше, чем в спиртовых. Для сравнения индикаторных возможностей фенолфталеина и суммы антоцианов была проведена количественная оценка содержания аскорбиновой кислоты в образцах фруктов методом прямой алкалометрии. Контрольный опыт проводили с 5%-м раствором аскорбиновой кислоты для инъекций. Значение pH водных и спиртовых растворов всех полученных вытяжек из ягод определяли инструментальным методом. Водородный показатель экстрактов находился в интервале от 2,95 до 5,04. Качественно и количественно определено содержание суммы антоцианов в водных и спиртовых экстрактах ягод ежевики, клюквы, черной смородины, черники и брусники в пересчете на цианидин-3-глюкозид. Показана сходимость результатов алкалометрического титрования с использованием в качестве индикатора фенолфталеина и суммы антоцианов, извлеченных из ягод черной смородины 95%-м этиловым спиртом.

Ключевые слова: кислотно-основное титрование, антоцианы, фенолфталеин, индикатор, экстракты

Для цитирования: Дрюцкая С. М., Толстенок И. В., Якушева Н. Ю. Применение комплекса антоцианов в роли индикаторов для алкалометрического титрования // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 3. С. 373–382. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-373-382>.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Application of anthocyanins as indicators for alkalimetric titration

Svetlana M. Dryutskaya, Ivan V. Tolstenok, Natalya Yu. Yakusheva

Far Eastern State Medical University, Khabarovsk, Russian Federation

Corresponding author: Svetlana M. Dryutskaya, sveta07027@mail.ru

Abstract. Along with synthetic substances, various naturally-occurring pigments can response to pH variations in solutions by changing their colour. Such substances include, for example, anthocyanins. In this study, the possibility of applying a set of anthocyanins obtained from berry extracts as a potential acid-base indicator. This indicator can be a good alternative to the widely-used phenolphthalein test. Aqueous and alcoholic

© Дрюцкая С. М., Толстенок И. В., Якушева Н. Ю., 2022

extracts derived from the fruit of ashberry, sea-buckthorn, lingonberry, blueberry, currant, blackberry, cranberry, rose hip, cherry and hawthorn plants were studied. The presence of anthocyanins in the test samples was confirmed by chemical and physicochemical methods of analysis, including qualitative tests, ascending thin-layer chromatography and direct spectrophotometry. Quantification of anthocyanins was carried out by pH-differential spectrophotometry. Compared to alcoholic extracts, aqueous berry extracts were found to contain anthocyanins in far lesser amounts. In order to compare the pH indicator potential of phenolphthalein and the studied set of anthocyanins, the content of ascorbic acid in the test samples was assessed by direct alkalimetry. A control experiment was performed using a 5% ascorbic acid solution for injection. The pH value of aqueous and alcoholic solutions of all berry extracts was determined by an instrumental procedure. The pH of the extracts ranged from 2.95 to 5.04. The content of the total amount of anthocyanins in aqueous and alcoholic extracts of blackberries, cranberries, black currants, blueberries and lingonberries in terms of cyanidin-3-glucoside was determined both quantitatively and qualitatively. A good agreement was achieved between the results of alkalimetric titration performed using phenolphthalein and the set of anthocyanins extracted from blackcurrant berries with 95% ethanol.

Keywords: acid-base titration, anthocyanins, phenolphthalein, indicator, extracts

For citation: Dryutskaya S. M., Tolstenok I. V., Yakusheva N. Yu. Application of anthocyanins as indicators for alkalimetric titration. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(3):373-382. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-373-382>.

ВВЕДЕНИЕ

Для определения характера среды любых растворов и в рамках титриметрического анализа в химии используются классические индикаторы: фенолфталеин, лакмус и метилоранж. Но, помимо представленных реагентов, существует множество иных пигментных веществ растительного происхождения, способных выявлять изменение водородного показателя раствора и сигнализировать об этом ярким переходом окраски. К примеру, ярко и показательно с этой задачей справляются антоцианы.

Антоцианы – растительные гликозиды, содержащиеся в качестве агликона антоцианидины – замещенные 2-фенилхромены, относящиеся к классу флавоноидов. Эти биологически активные вещества (БАВ) могут потенциально являться альтернативой синтетическим индикаторам [1]. Кроме того, в ходе научного поиска обращает на себя внимание информация о том, что БАВ из сырья березы пушистой рассматриваются в качестве металлохромного индикатора для комплексонометрического титрования [2]. Использование различных биообъектов в качестве индикаторов – одно из экологически безопасных и актуальных направлений на сегодняшний момент. Для алкалометрического титрования применение каких-либо растительных индикаторов в ходе научного поиска не было выявлено, что обосновывает актуальность исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована возможность применения в качестве индикаторов для кислотно-основного титрования водных и спиртовых экстрактов из ягод рябины, облепихи, брусники, черники, смороди-

ны, ежевики, клюквы, шиповника, черемухи и боярышника [3]. Сырье собирали и хранили по требованиям Государственной фармакопеи¹ и ГОСТам^{2,3}. Работа была выполнена на кафедре химии и в Центральной научно-исследовательской лаборатории Дальневосточного государственного медицинского университета.

Проводили водную и спиртовую экстракцию. Спиртовое извлечение, содержащее комплекс антоцианов, получали по методике, представленной в работе С. А. Полиной и А. А. Ефремова [4]. Экстракция этих БАВ также возможна дистиллированной водой без нагревания [5–7]. Для исследования проводили экстракцию по следующей методике: навеску измельченного сырья помещали в колбу и заливали 200 мл воды. Экстракция длилась 12 ч. Извлечения отделяли от остатка сырья фильтрованием через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

Показатель кислотности (pH) измеряли с помощью иономера рХ-150МИ (НПО «Измерительная техника», Россия).

Определение точек перехода окраски в анализируемых экстрактах при добавлении растворов кислоты и щелочи проводили визуально.

Наличие антоцианов в исследуемых образцах доказывали с помощью качественной реакции со щелочным раствором хлористого алюминия в спиртовой среде и восходящей тонкослойной хроматографии (пластинки Silufol, Чехия). Для разделения применяли смесь бутанол–ледяная уксусная кислота–вода (4:1:2). Идентификацию пятен осуществляли после расчета коэффициентов удерживания и сравнения их со свидетелем – 1%-м спиртовым раствором цианидин-3-гликозидом [8–10]. Также снимали спектры полученных спиртовых экстрактов с помощью прямой спектро-

¹Государственная фармакопея Российской Федерации. Издание XIII. М.: Минздрав РФ, 2015. Т. 1. С. 218–220.

²ГОСТ 29187-91. Плоды и ягоды быстрозамороженные. М.: Из-во стандартов, 2004. 21 с.

³ГОСТ 6077-80. Сырье лекарственное растительное. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. М.: Изд-во стандартов, 2021. 4 с.

фотометрии на приборе UV-2450 PC (Shimadzu, Япония) при pH=4 в интервале длин волн 400–600 нм⁴ [11].

Количественное содержание антоцианов в ягодах определяли методом pH-дифференциальной спектрофотометрии. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре при длинах волн $\lambda=510$ и 700 нм. Результатом измерений являлась разность оптической плотности растворов с pH=1 и 4,5 при длинах волн 510 и 700 нм соответственно, которая пропорциональна массовой концентрации (массовой доле) антоцианов в растворе⁵.

Разность оптической плотности (A) вычисляли как разность оптических плотностей растворов при разных длинах волн и соответствующих значениях pH по формуле:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH_1} - (A_{510} - A_{700})_{pH_{4,5}}, \quad (1)$$

где A_{510} – оптическая плотность раствора пробы при длине волны 510 нм, е.о.п.; A_{700} – оптическая плотность раствора пробы при длине волны 700 нм, е.о.п.

Массовую концентрацию антоцианов в мг/дм³ в пересчете на цианидин-3-глюкозид вычисляли по формуле:

$$C = \frac{\Delta A \cdot M \cdot V_1 \cdot 10^3}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l}, \quad (2)$$

где ΔA – разность оптической плотности раствора, е.о.п.; M – молекулярная масса цианидин-3-глюкозида, равная 449,2 г/моль; V_1 – вместимость мерной колбы, взятой для разбавления, см³; V_2 – объем аликвоты, взятой на определение, см³; ε – молярный коэффициент экстинкции цианидин-3-глюкозида, 26900 дм³·моль⁻¹·см⁻¹; l – длина оптического пути кюветы, см.

Контрольный индикатор в работе – фенолфталеин, имеющий переход окраски при pH=8,2–10,8 [12]. Водородный показатель его 0,1%-го спиртового раствора, измеренный иономером, имеет значение pH, равное 4,01. Значение водородного показателя фенолфталеина рассчитывали теоретически:

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} = \frac{10 \cdot 0,719 \cdot 0,1}{318,31} = 0,00226 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[H^+] = \sqrt{C_M \cdot K_a} = \sqrt{0,00226 \cdot 4 \cdot 10^{-6}} = 0,095 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,095 \cdot 10^{-3}) = 4,00.$$

Таким образом, теоретическое и практическое значения pH 0,1%-го спиртового раствора фенолфталеина не отличались друг от друга.

Количественное содержание аскорбиновой кислоты во фруктах определяли методом прямой алкалометрии. Этот анализ используется как экспресс-метод определения аскорбиновой кислоты. Он проводится максимально быстро и не требует большого числа манипуляций. Титрование в обоих

случаях осуществляли до 3-х результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Для этого навеску фруктов массой 10,00 г измельчали, помещали в колбу и приливали воды до 50 мл, а также несколько капель 1%-го раствора соляной кислоты для предотвращения быстрого разрушения аскорбиновой кислоты. Полученные образцы нагревали в течение 1 ч на водяной бане при температуре 60 °С. Готовые экстракты фильтровали, брали аликвоту для титрования. Точку конца титрования фиксировали в 2-х параллельных анализах с помощью индикатора фенолфталеина и спиртового раствора из ягод черной смородины соответственно. В качестве контрольного опыта проводили титрование 5%-го раствора аскорбиновой кислоты для инъекций. Концентрацию аскорбиновой кислоты в 2-х параллельных опытах определяли по формуле:

$$C_{M(\text{аск.к-ты})} = \frac{V_{(NaOH)} \cdot C_{M(NaOH)}}{V_{(\text{аск.к-ты})}}, \quad (3)$$

где $V_{(NaOH)}$ – объем титранта, использованного для титрования аскорбиновой кислоты, см³; $C_{M(NaOH)}$ – молярная концентрация титранта, 0,01 моль/дм³; $V_{(\text{аск.к-ты})}$ – аликвота раствора аскорбиновой кислоты, 10 см³.

Статистическая обработка результатов проводилась с помощью метода Стьюдента после проверки на нормальность распределения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экстракты имели разную интенсивность окрашивания. Все спиртовые экстракты обладали более насыщенным цветом, чем водные. Значение pH водных и спиртовых растворов всех вытяжек из ягод находилось в пределах от 2,95 до 5,04 (кислая среда). Стоит отметить, что водные экстракты имели более кислую величину pH, чем спиртовые (табл. 1).

Наиболее яркие переходы окраски в кислой (малиновая) и щелочной (пурпурно-синяя) средах

Таблица 1. Значение водородного показателя (pH) извлечений из ягод

Table 1. pH value of berries extracts

Вид ягодного сырья	Величина pH	
	Водный экстракт	Спиртовой экстракт
Ежевика	3,58±0,01	4,68±0,03
Рябина	4,28±0,01	4,71±0,01
Облепиха	4,83±0,01	4,56±0,01
Черника	3,90±0,02	4,30±0,03
Брусника	2,95±0,01	3,88±0,02
Черная смородина	3,92±0,01	4,48±0,01
Клюква	3,43±0,01	4,07±0,02
Шиповник	4,26±0,01	4,81±0,03
Боярышник	4,56±0,01	5,04±0,02
Черемуха	4,71±0,01	4,80±0,01

⁴Петрова И. Б. Исследование содержания специфического профиля антоцианов лекарственного растительного сырья: автореф. канд. фарм. наук. М., 2015. 24 с.

⁵ГОСТ 32709-2014. Методы определения антоцианов. М.: Стандартинформ, 2014. С. 29–36.

наблюдали в водных и спиртовых извлечениях ягод черники, черной смородины и ежевики. В экстрактах ягод облепихи, шиповника, боярышника и рябины, содержащих в основном каротиноиды, не наблюдали перехода окраски при добавлении кислоты и щелочи. Исходя из этого, можно предположить, что извлечения ягод черники, черной смородины и ежевики могут считаться наиболее приемлемыми индикаторами изменения характера среды в растворе. В ягодах черники, черной смородины, ежевики, черемухи, брусники и клюквы содержатся антоцианы [4, 13–15].

Для доказательства присутствия антоцианов в экстрактах проводили качественную реакцию со щелочным раствором хлорида алюминия в спиртовой среде. При наличии антоцианов и их производных спиртовой раствор должен окраситься в фиолетовый цвет. Спиртовые и водные экстракты ягод ежевики, брусники, черники, черной смородины и клюквы дали положительную реакцию на эту пробу. Водные и спиртовые извлечения из ягод шиповника, облепихи, черемухи, рябины и боярышника такого окрашивания не дали, что говорит об отсутствии антоцианов в данных образцах. Эти экстракты были исключены из дальнейшего исследования.

В извлечениях из ягод ежевики, брусники, черники, черной смородины и клюквы определяли цианидин-3-глюкозид с помощью метода восходящей тонкослойной хроматографии. После высушивания пластинки фиксировали пятна фиолетового цвета (свидетель – цианидин-3-глюкозид). Коэффициент удерживания рассчитывали по формуле (4). Полученные данные представлены в табл. 2.

$$R_f = \frac{l_{Ax}}{l_{пф}} \quad (4)$$

Таблица 2. Экспериментальные значения коэффициента удерживания (R_f) цианидин-3-глюкозида

Table 2. Experimental values of the retention factor (R_f) of cyanidin-3-glucoside

Вид ягодного сырья	Цвет пятна	Величина R_f	R_f стандарта
Ежевика	фиолетовый	0,37	0,36
Черника	фиолетовый	0,36	
Черная смородина	фиолетовый	0,36	
Клюква	слабофиолетовый	0,35	
Брусника	фиолетовый	0,36	

С целью подтверждения результатов тонкослойной хроматографии была проведена спектрофотометрия.

Результаты прямой спектрофотометрии представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Полученные данные входят в интервал поглощения в диапазоне длин волн 510–540 нм [16, 17].

Исходя из данных табл. 2 и 3, рис. 1 и качественной реакции доказано, что в водных и спир-

Таблица 3. Качественные характеристики спектров поглощения спиртовых экстрактов ягод (pH=4)

Table 3. Qualitative characteristics of the absorption spectra of berries alcohol extracts (pH=4)

Спиртовой экстракт	Максимум поглощения, λ (нм)	Оптическая плотность, A
Ежевика	534,8	0,286
Черника	520,0	0,839
Черная смородина	542,2	0,318
Клюква	536,0	0,122
Брусника	539,8	0,284

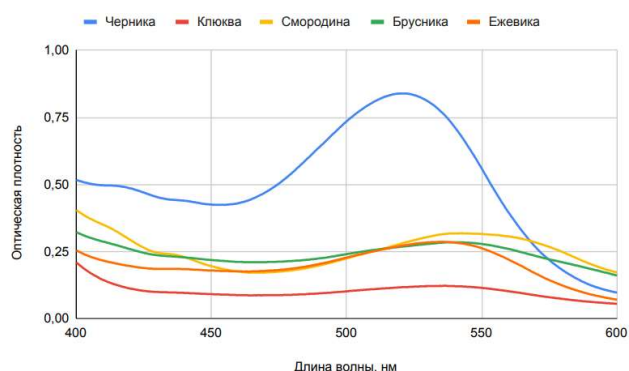


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых экстрактов ягод (pH=4)

Fig. 1. Absorption spectra of berries alcohol extracts (pH=4)

товых растворах ягод черники, ежевики, черной смородины и брусники содержатся антоцианы. Данные хроматографического анализа согласуются с ранее проведенными исследованиями [8, 18–22].

Оценку количественного содержания антоцианов проводили методом pH-дифференциальной спектрофотометрии, описанной ранее. Результаты определения представлены в табл. 4.

По формуле (1) была рассчитана разность оптической плотности водных и спиртовых растворов ягод. Массовую концентрацию суммы антоцианов (мг/дм³) в пересчете на цианидин-3-глюкозид вычисляли по формуле (2), результаты представлены в табл. 5.

Содержание антоцианов в водных экстрактах намного меньше, чем в спиртовых экстрактах: от 1,2 раза в экстрактах ягод брусники и до 3,4 раза в экстрактах ягод черники. Исключение составили экстракты из ягод клюквы. Следовательно, из выбранных пяти видов ягодного сырья именно ягоды клюквы меньше всего подходят для использования в качестве индикатора.

Таким образом, установлено, что водные и спиртовые растворы ягод ежевики, черники и черной смородины, содержащие большое количество антоцианов, имеют кислую реакцию среды (pH=2,95–5,04). Следовательно, переход окраски (малиновая–пурпурно-синяя) у них будет наблюдаться в щелочной среде. Эти растворы могут быть использованы в качестве природных кислотно-основных индикаторов.

Таблица 4. Оптическая плотность спиртовых и водных растворов

Table 4. Optical density of alcohol and aqueous solutions

Спиртовой экстракт	Значения оптической плотности (A)			
	$\lambda=510$ нм pH=1	pH=4,5	$\lambda=700$ нм pH=1	pH=4,5
Ежевика	0,786	0,099	0,053	0,026
Черника	0,753	0,070	0,025	0,022
Черная смородина	0,750	0,066	0,028	0,013
Клюква	0,130	0,058	0,019	0,017
Брусника	0,298	0,106	0,030	0,040
Водный экстракт	Значения оптической плотности (A)			
	$\lambda=510$ нм pH=1	pH=4,5	$\lambda=700$ нм pH=1	pH=4,5
Ежевика	0,540	0,140	0,037	0,061
Черника	0,274	0,075	0,037	0,038
Черная смородина	0,460	0,083	0,030	0,041
Клюква	0,159	0,046	0,029	0,034
Брусника	0,213	0,044	0,018	0,014

Таблица 5. Количественное содержание антоцианов в экстрактах ягод

Table 5. Quantitative content of anthocyanins in berry extracts

Вид ягодного сырья	Спиртовой экстракт		Водный экстракт	
	ΔA	C_m , мг/л	ΔA	C_m , мг/л
Ежевика	0,660	220,00	0,424	141
Черная смородина	0,669	223,00	0,388	129
Черника	0,680	227,00	0,200	66
Клюква	0,070	23,38	0,118	39
Брусника	0,202	67,00	0,165	55

Для исследования перехода окраски были приготовлены шесть растворов с разным показателем pH (2, 4, 6, 8, 10, 12). Значения pH среды определяли с помощью колориметрического метода⁶. Для экстракта ягод черной смородины переход окраски наблюдали при pH=8–10, для черники и ежевики – при pH=10–12. По данным Ю. Ю. Лурье⁷, переход окраски для раствора фенолфталеина составляет 8,83–9,32. Следовательно, ближе всех к кислотно-основному индикатору фенолфталеину подходит спиртовой экстракт ягод черной смородины. Он же является, по данным исследования, самым перспективным индикатором среди десяти исследованных образцов.

Далее оценивали сходимость результатов алкаиметрического титрования с перспективным индикатором в параллели с фенолфталеином. Проводили титриметрический анализ содержания аскорбиновой кислоты и в некоторых плодах. Полученные данные приведены в табл. 6.

Средний объем, использованный для титрования 1 мл аскорбиновой кислоты с фенолфталеином, составляет 2,012 мл, со спиртовым

раствором ягод черной смородины – 2,014 мл. Таким образом, содержание аскорбиновой кислоты при титровании ее с фенолфталеином составляет 0,2012 моль/л, а со спиртовым раствором ягод черной смородины – 0,2014 моль/л, при содержании ее в растворе для инъекций концентрацией 0,2000 моль/л. Статистически достоверных различий при титровании с применением фенолфталеина и экстракта черной смородины выявлено не было.

Методом прямой алкаиметрии с индикатором фенолфталеином и спиртовым экстрактом ягод черной смородины определяли содержание аскорбиновой кислоты в кожуре яблока, апельсина, лимона и их мякоти. Полученные данные приведены в табл. 7.

Наименьшее значение аскорбиновой кислоты обнаружено в кожуре яблока и его мякоти. Наибольшее количество аскорбиновой кислоты содержится в кожуре лимона и апельсина. Эти данные сопоставимы с содержанием данного витамина в ранее опубликованных работах⁸ [23–27]. Из результатов, представленных в табл. 7, очевидно, что статистически значимы различия при применении природного индикатора

⁶Государственная фармакопея СССР. Издание XI. М.: Медицина, 1987. Вып. 1. Общие методы анализа. 334 с.

⁷Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Таблица 6. Содержание аскорбиновой кислоты в стандарте с использованием фенолфталеина и спиртового раствора ягод черной смородины

Table 6. Ascorbic acid content in the standard using phenolphthalein and blackcurrant alcohol solution as indicator

№ образца	Индикатор – фенолфталеин		Индикатор – спиртовой раствор ягод черной смородины	
	V титранта, мл	C _м , моль/л	V титранта, мл	C _м , моль/л
1	2,00	0,200	2,00	0,200
2	2,03	0,203	2,03	0,203
3	2,00	0,200	2,02	0,202
4	2,02	0,201	2,00	0,200
5	2,01	0,201	2,02	0,202
Среднее	2,012±0,005*	0,201±0,0006*	2,014±0,006*	0,201±0,0006*

Примечание: * – различия не достоверны, p>0,05.

Таблица 7. Содержание аскорбиновой кислоты в образцах фруктов

Table 7. Ascorbic acid content in fruit samples

Наименование	Индикатор – фенолфталеин				Индикатор – спиртовой раствор ягод черной смородины				Справочные данные по содержанию витамина С, мг/100 г
	V т-та, мл	V _{ср.} , мл	Концентрация аскорбиновой кислоты		V т-та, мл	V _{ср.} , мл	Концентрация аскорбиновой кислоты		
			моль/л	мг/100 г			моль/л	мг/100г	
Кожура яблока	0,54	0,55	0,00055	9,62±0,12*	0,55	0,55	0,00055	9,75±0,06*	10 [23, 24]
	0,56				0,56				
	0,54				0,55				
Кожура апельсина	9,27	9,26	0,00926	163,87±0,1 ⁺	9,31	9,31	0,00931	163,97±0,10 ⁺	150–180 [25, 26]
	9,26				9,32				
	9,25				9,30				
Кожура лимона	5,68	5,68	0,00568	99,98±0,06 ⁺	5,74	5,73	0,00573	100,92±0,10 ⁺	84–140 [26]
	5,67				5,72				
	5,68				5,73				
Мякоть яблока	1,20	1,19	0,00119	20,96±0,10*	1,20	1,19	0,00119	20,96±0,10*	6–22 [23, 24]
	1,19				1,19				
	1,18				1,18				
Мякоть апельсина	3,55	3,58	0,00358	63,05±0,27*	3,63	3,63	0,00363	63,93±0,20*	60–80 [25, 26]
	3,60				3,65				
	3,59				3,61				
Мякоть лимона	2,28	2,27	0,00227	39,98±0,10*	2,29	2,27	0,00227	39,98±0,10*	38–40 [26]
	2,26				2,27				
	2,27				2,26				

Примечание: * – различия не достоверны, p>0,05; + – различия достоверны, p<0,05.

тора (спиртового экстракта ягод черной смородины) только в образцах кожуры лимона и апельсина.

Таким образом, спиртовой экстракт ягод черной смородины можно рассматривать как возможный индикатор для алкалометрического титрования. Однако при приготовлении индикатора следует учитывать тот факт, что антоцианы склонны к окислению. Это происходит из-за изменения структуры антоцианов при длительном хранении [28]. Такие индикаторы должны готовиться ex tempore перед применением.

ВЫВОДЫ

1. Качественно и количественно определено содержание суммы антоцианов в водных и спиртовых экстрактах ягод ежевики, клюквы, черной смородины, черники и брусники в пересчете на цианидин-3-глюкозид.

2. Установлено, что ближе всех к кислотно-основному индикатору фенолфталеину по интервалу перехода pH соответствует спиртовой экстракт ягод черной смородины.

3. Показана сходимость результатов алкалометрического титрования с использованием в качестве индикатора фенолфталеина и суммы антоцианов.

⁸Тимофеев Е. Д., Черемисина М. Д. Содержание аскорбиновой кислоты в различных видах цитрусовых // Молодая наука – практическому здравоохранению: материалы 93-й итоговой науч.-практ. конф. студентов, ординаторов, аспирантов, молодых ученых (до 35 лет) ПГМУ им. Е. А. Вагнера. Пермь: ПГМУ им. Е. А. Вагнера, 2020. С. 206–208.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Псарева Д. Ю., Коношина С. Н. Особенности получения и применения натуральных красителей // Наука и образование: новое время. 2017. N 3. С. 754–756.
2. Иванова Н. В. Применение растительных экстрактов в роли индикаторов комплексонометрии // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2009. N 6. С. 29–30.
3. Дрюцкая С. М., Толстенков И. В., Шостак Д. В. Поиски растительных индикаторов для кислотно-основного титрования // Естественные и технические науки. 2022. N 5. С. 32–35.
4. 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. N 2. С. 103–110.
5. Соломина Л. В., Онина С. А., Козлова Г. Г. Извлечение и исследование антоцианов растительного сырья // Бюллетень науки и практики. 2019. N 4. С. 69–75. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/41/07>.
6. Саласина Я. Ю., Калинкин Д. А., Дейнека В. И., Дейнека Л. А. Некоторые закономерности экстракции антоцианов из растительных источников // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. T. 10. N 4. С. 691–699. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-691-699>.
7. Kapasakalidis P. G., Rastall R. A., Gordon M. H. Extraction of polyphenols from processed black currant (*Ribes nigrum* L.) residues // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006. Vol. 54, no. 11. P. 4016–4021. <https://doi.org/10.1021/jf052999l>.
8. Куркин В. А., Рязанова Т. К. Новые подходы к стандартизации плодов черники обыкновенной // Химия растительного сырья. 2012. N 4. С. 167–173.
9. Патент № 2768114, Российская Федерация, G01J 3/52. Способ экспрессного определения суммарного содержания антоцианов / Е. В. Аверьянова, М. Н. Школьников; заявитель и патентообладатель Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. Заявл. 12.08.2020; опубл. 23.03.2022. Бюл. № 9.
10. Фролова Н. А., Резниченко И. Ю. Исследование химического состава плодово-ягодного сырья Дальневосточного региона как перспективного источника пищевых и биологически активных веществ // Вопросы питания. 2019. T. 88. N 2. С. 83–90. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2019-10021>.
11. Брежнева Т. А., Логвинова Е. Е., Сливкин А. И., Тарабрина В. Н. Спектральные характеристики антоциановых соединений плодов рябины черноплодной // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. N 2. С. 169–172.
12. Колпаков А. К. Синтез и свойства фенолфталеина // Ratio et Natura. 2020. N 2. С. 53.
13. Матназарова Д. И. Оценка биохимического состава ягод ежевики в связи с использованием в селекции // Вестник аграрной науки. 2020. N 5. С. 170–176. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2020.5.170>.
14. Колдаев В. М. Оптические свойства антоцианосодержащих извлечений из растительного сырья // Тихоокеанский медицинский журнал. 2018. N 2. С. 50–52. <https://doi.org/10.17238/PmJ1609-1175.2018.2.50-52>.
15. Петрова С. Н., Кузнецова А. А. Состав плодов и листьев смородины черной *Ribes nigrum* (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. N 4. С. 43–50.
16. Basílio N., Pina F. Chemistry and photochemistry of anthocyanins and related compounds: a thermodynamic and kinetic approach // Molecules. 2016. Vol. 21, no. 11. P. 1502. <https://doi.org/10.3390/molecules21111502>.
17. Vagiri M., Ekholm A., Andersson S. C., Johansson E., Rumpunen K. An optimized method for analysis of phenolic compounds in buds, leaves, and fruits of black currant (*Ribes nigrum* L.) // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60, no. 42. P. 10501–10510. <https://doi.org/10.1021/jf303398x>.
18. Егорова О. С., Розина Л. И., Акбулатова Д. Р., Шилкин А. А., Свиридов Д. А., Апрелев А. В. [и др.]. Анализ антоцианового комплекса красителей, полученных из вторичных ресурсов плодового виноделия // Пиво и напитки. 2021. N 4. С. 38–41. <https://doi.org/10.52653/PIN.2021.4.4.010>.
19. Willemse C. M., Stander M. A., de Villiers A. Hydrophilic interaction chromatographic analysis of anthocyanins // Journal of Chromatography A. 2013. Vol. 1319. P. 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.045>.
20. Deineka V. I., Saenko I. I., Deineka L. A., Blinova I. P. Hydrophilic interaction chromatography as an alternative to reversed-phase HPLC in determining anthocyanins and betacyanins // Journal of Analytical Chemistry. 2016. Vol. 71, no. 3. P. 297–301. <https://doi.org/10.1134/S1061934816030035>.
21. Deineka V. I., Deineka L. A., Makarevich S. L. Hydrophilic interaction chromatography on silica: group analysis of grape anthocyanins // Journal of Analytical Chemistry. 2018. Vol. 73, no. 2. P. 190–194. <https://doi.org/10.1134/S106193481802003X>.
22. Дейнека В. И., Олейниц Е. Ю., Павлов А. А., Михеев А. Ю., Шелепова О. В., Волкова О. Д. [и др.]. Определение антоцианов плодов некоторых растений рода *Ribes* методами обращенно-фазовой ВЭЖХ и гидрофильной хроматографии // Химия растительного сырья. 2020. N 1. С. 81–88. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016331>.
23. Виденева А. П. Исследование содержания аскорбиновой кислоты в яблоках по мере их хранения и при воздействии высоких и низких темпера-

тур // Е-SCIO. 2020. N 5. С. 473–479.

24. Мищенко Е. О., Фандо Г. П. Исследование динамики содержания аскорбиновой кислоты (витамина С) в яблоках различных сортов в зависимости от сроков хранения и термической кулинарной обработки // Инновации в медицине и фармации. 2015. С. 894–899.

25. Макарова Н. В., Зюзина А. В., Мирошкина Ю. И. Антиоксидантная активность цитрусовых плодов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2010. N 1. С. 30–32.

26. Мирзоев Г. С., Османов Т. Р., Самедов Э. А. Экспертиза показателей качества цитрусовых плодов (лимонов и мандаринов), реализуемых в торго-

вой сети // Вестник науки и образования. 2016. N 7. С. 30–32.

27. Bąkowska-Barczak A. M. Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants – a review // Polish Journal of Food and Nutrition Sciences. 2005. Vol. 14/55, no. 2. P. 107–116. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.1987.tb00123.x>.

28. Макаревич А. М., Шутова А. Г., Спиридович Е. В., Решетников В. Н. Функции и свойства антоцианов растительного сырья // Труды Белорусского государственного университета. Серия: Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. 2009. Т. 4. N 2. С. 147–157.

REFERENCES

1. Psareva D. Yu., Konoshina S. N. Features of obtaining and using natural dyes. *Nauka i obrazovanie: novoye vremya*. 2017;(3):754-756. (In Russian).

2. Ivanova N. V. The use of plant extracts as indicators of complexometry. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk*. 2009;6:29-30. (In Russian).

3. Dryutskaya S. M., Tolstenok I. V., Shostak D. V. Search for plant indicators for acid-base titration. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Natural and Technical Sciences*. 2022;(5):32-35. (In Russian).

4. Polina S. A., Efremov A. A. Composition of anthocyanins in the fruits of blueberries, lingonberries and cranberries of the Krasnoyarsk Territory according to HPLC data. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya*. 2014;(2):103-110. (In Russian).

5. Solominova L. V., Onina S. A., Kozlova G. A. Extraction and study anthocyanins plant material. *Byulleten' nauki i praktiki = Bulletin of Science and Practice*. 2019;(4):69-75. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/41/07>.

6. Salasina Y. Yu., Kalinikin D. S., Deineka V. I., Deineka L. A. Some regularities in the process of anthocyanin extraction from vegetable sources. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(4):691-699. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-691-699>.

7. Kapasakalidis P. G., Rastall R. A., Gordon M. H. Extraction of polyphenols from processed black currant (*Ribes nigrum* L.) residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006;54(11):4016-4021. <https://doi.org/10.1021/jf052999i>.

8. Kurkin V. A., Ryazanova T. K. New approaches to the standardization of blueberries. *Khimija rastitel'nogo syr'ya*. 2012;(4):167-173. (In Russian).

9. Averyanova E. V., Shkolnikova M. N. Method for express determination of the total content of anthocyanins. Patent RF, no. 2768114; 2022. (In Russian).

10. Frolova N. A., Reznichenko I. Yu. Investigation of the chemical composition of fruit and berry raw materials of the far eastern region as a perspective source of nutrients and bioactive compounds. *Voprosy pitani-*

ya = Problems of Nutrition. 2019;88(2):83-90. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2019-10021>.

11. Brezhneva T. A., Logvinova E. E., Slivkin A. I., Tarabrina V. N. Spectral characteristics of compounds of fruit. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2013;(2):169-172. (In Russian).

12. Kolpakov A. K. Synthesis and properties of phenolphthalein. *Ratio et Natura*. 2020;(2):53.

13. Matnazarova D. I. Assessment of the biochemical composition of blackberries in connection with the use in breeding. *Vestnik agrarnoi nauki = Bulletin of Agrarian Science*. 2020;(5):170-176. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2020.5.170>.

14. Koldaev V. M. The optical properties of including anthocyan extracts from plant's material. *Tikhookeanskii meditsinskii zhurnal = Pacific Medical Journal*. 2018;(2):50-52. <https://doi.org/10.17238/PmJ1609-1175.2018.2.50-52>.

15. Petrova S. N., Kuznetsova A. A. Composition of fruits and leaves of blackcurrant *Ribes nigrum* (review). *Khimija rastitel'nogo syr'ya*. 2014;(4):43-50. (In Russian).

16. Basílio N., Pina F. Chemistry and photochemistry of anthocyanins and related compounds: a thermodynamic and kinetic approach. *Molecules*. 2016;21(11):1502. <https://doi.org/10.3390/molecules21111502>.

17. Vagiri M., Ekholm A., Andersson S. C., Johansson E., Rumpunen K. An optimized method for analysis of phenolic compounds in buds, leaves, and fruits of black currant (*Ribes nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012;60(42):10501-10510. <https://doi.org/10.1021/jf303398x>.

18. Egorova O. S., Rozina L. I., Akbulatova D. R., Shilkin A. A., Sviridov D. A., Aprelev A. V., et al. Analysis of the anthocyanin complex of dyes obtained from fruit winemaking secondary resources. *Pivo i napitki = Beer and Beverages*. 2021;(4):38-41. (In Russian). <https://doi.org/10.52653/PIN.2021.4.4.010>.

19. Willemse C. M., Stander M. A., de Villiers A.

Hydrophilic interaction chromatographic analysis of anthocyanins. *Journal of Chromatography A*. 2013;1319:127-140. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.045>.

20. Deineka V. I., Saenko I. I., Deineka L. A., Bli-nova I. P. Hydrophilic interaction chromatography as an alternative to reversed-phase HPLC in determining anthocyanins and betacyanins. *Journal of Analytical Chemistry*. 2016;71(3):297-301. <https://doi.org/10.1134/S1061934816030035>.

21. Deineka V. I., Deineka L. A., Makarevich S. L. Hydrophilic interaction chromatography on silica: group analysis of grape anthocyanins. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(2):190-194. <https://doi.org/10.1134/S106193481802003X>.

22. Deineka V. I., Oleinits E. Yu., Pavlov A. A., Mikheev A. Yu., Shelepova O. V., Volkova O. D., et al. Determination of anthocyanins of fruits of some plants of the genus *Ribes* by reversed-phase hplc and hydrophilic interaction chromatography (HILIC). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2020;(1):81-88. (In Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016331>.

23. Videneva A. P. The study of ascorbic acid content in apples as they are stored and when exposed to high and low temperatures. *E-SCIO*. 2020;(5):473-479.

24. Mishchenko E. O., Fando G. P. Study of the dy-

namics of the content of ascorbic acid (vitamin C) in apples of various varieties depending on the shelf life and thermal cooking. *Innovatsii v meditsine i farmatsii*. 2015;894-899. (In Russian).

25. Makarova N. V., Zyuzina A. V., Miroshkina Yu. I. Antioxidant activity of citrus fruits. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya = Izvestiya Vuzov. Food Technology*. 2010;(1):30-32. (In Russian).

26. Mirzoev G. S., Osmanov T. R., Samedov E. A. Examination of quality indicators of citrus fruits (lemons and tangerines) sold in the distribution network. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2016;(7):30-32. (In Russian).

27. Bąkowska-Barczak A. M. Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants – a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2005;14/55(2):107-116. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.1987.tb00123.x>.

28. Makarevich A. M., Shutova A. G., Spiridovich E. B., Reshetnikov B. H. Functions and properties of anthocyanins of vegetable raw materials. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fiziologicheskoe, biokhimicheskoe i molekulyarnye osnovy funktsionirovaniya biosistem = Proceedings of the Belarusian State University. Series of Physiological, Biochemical and Molecular Biology Sciences*. 2009;4(2):147-157. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

С. М. Дрюцкая,

к.б.н., доцент, доцент кафедры химии,
Дальневосточный государственный медицинский университет,
680000, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского,
35, Российская Федерация,
sveta07027@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8951-5777>

И. В. Толстенок,

к.б.н., доцент,
Дальневосточный государственный медицинский университет,
680000, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского,
35, Российская Федерация,
toiv@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0822-3431>

Н. Ю. Якушева,

к.фарм.н., доцент,
доцент кафедры фармации и фармакологии,
Дальневосточный государственный медицинский университет,
680000, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского,
35, Российская Федерация,
whiteout@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1561-5465>

Вклад авторов

С. М. Дрюцкая, И. В. Толстенок – выполнение экспериментальной работы, обобщение результатов, написание рукописи.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Svetlana M. Dryutskaya,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Far Eastern State Medical University,
35, Muravyov-Amursky St., 680000, Khabarovsk,
Russian Federation,
sveta07027@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8951-5777>

Ivan V. Tolstenok,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Far Eastern State Medical University,
35, Muravyov-Amursky St., 680000, Khabarovsk,
Russian Federation,
toiv@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0822-3431>

Natalya Yu. Yakusheva,

Cand. Sci. (Pharmacy), Associate Professor,
Department of Pharmacy and Pharmacology,
Far Eastern State Medical University,
35, Muravyov-Amursky St., 680000, Khabarovsk,
Russian Federation,
whiteout@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1561-5465>

Contribution of the authors

S. M. Dryutskaya, I. V. Tolstenok – performed the experiments, summarised the results, wrote the manuscript.

Н. Ю. Якушева – выполнение экспериментальной работы.

N. Yu. Yakusheva – performed the experiments.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 21.06.2022.
Одобрена после рецензирования 02.09.2022.
Принята к публикации 15.09.2022.

Information about the article

The article was submitted 21.06.2022.
Approved after reviewing 02.09.2022.
Accepted for publication 15.09.2022.