

УДК 615.19.072

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ СВОБОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ (*HIPPORHAE RHAMNOIDES L.*) РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ*

© *О.В. Тринева***, *М.А. Рудая*

*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: trineevaov@mail.ru*

Важная роль в обмене веществ созревающих плодов растений отводится такой группе биологически активных веществ (БАВ), как органические кислоты. Данная группа соединений накапливается в плодах растительных объектов в значительных количествах, причем характер накопления находится в тесной взаимосвязи с процессами обмена веществ, а также определяется воздействием факторов окружающей среды, видовыми и сортовыми характеристиками растения. Одним из перспективных растительных источников данной группы БАВ являются плоды облепихи крушиновидной (*Hipporhae rhamnoides L.*). На примере плодов десяти различных сортов данного растения проведено сравнительное изучение профиля свободных органических кислот с применением комплекса различных методов анализа (капиллярный электрофорез (КЭ), тонкослойная хроматография (ТСХ), титриметрия). Выявлены сорта с максимальным и минимальным накоплением данных БАВ. Установлено, что состав органических кислот для представителей сортообразцов неодинаков, максимальное разделение хроматографических зон наблюдается у сорта «Рябиновая», минимальное – у сортов «Столичная», «Галерит», «Ботаническая», «Ботаническая любительская». В исследуемых плодах установлено наличие щавелевой, яблочной, янтарной и винной кислот, идентифицированных с использованием достоверных стандартных образцов. В процессе исследования установлены специфические зоны-маркеры, которые могут характеризовать принадлежность плодов к тому или иному сорту. Наиболее информативным является метод КЭ, так как позволяет за одну аналитическую процедуру проводить качественное и количественное определение свободных органических кислот в кислотной и солевой формах. Однако полные сведения о составе и количественном содержании кислот возможно получить только комбинированием методов ТСХ и КЭ.

Ключевые слова: органические кислоты, облепиха крушиновидная, тонкослойная хроматография, ТСХ-профиль, метод «отпечатков пальцев», капиллярный электрофорез.

Введение

Одной из приоритетных задач мировой фармацевтической науки является непрерывный поиск новых активных соединений для лечения и профилактики обширного количества заболеваний. Лекарственные растения являются ценнейшим источником биологически активных веществ (БАВ), являясь исходным материалом для производства фитопрепаратов на их основе. Одной из наиболее распространенных групп БАВ в плодах растительного сырья выступают органические кислоты – важные метаболиты цикла трикарбоновых кислот, который является основным энергетическим циклом клетки. Они также используются в качестве пищевой добавки для придания кислотности и кислого вкуса пище и напиткам. Так, дикарбоновая яблочная кислота обеспечивает приятный вкус, а также используется в качестве пищевой добавки. Она играет важную роль в улучшении работы мышц, снижении утомляемости, а также обладает ноотропными свойствами [1].

Тринева Ольга Валерьевна – доктор фармацевтических наук, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, e-mail: trineevaov@mail.ru

Рудая Маргарита Александровна – ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, e-mail: margaritkazmin@yandex.ru

В настоящее время уделяется значительное внимание изучению комплекса органических кислот лекарственного растительного сырья (ЛРС) с целью его дальнейшего применения в пищевой, косметологической и фармацевтической промышленности.

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.2021049215s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Органические кислоты в значительных количествах накапливаются в процессе вегетации растения, среди них чаще всего встречаются яблочная, щавелевая и лимонная кислоты [2–4]. Процесс накопления той или иной кислоты тесно взаимосвязан с процессами обмена веществ, роста и развития самого растения, а также факторов окружающей среды в районе произрастания [5, 6]. Немаловажную роль играет и процесс их взаимного превращения [6]. Количественное содержание и качественный состав органических кислот в ЛРС напрямую взаимосвязан с суточными и сезонными колебаниями, особенностями культивации, способом консервации, а также видовой и сортовой принадлежностью лекарственного растения [7–10].

К объектам, накапливающим органические кислоты и широко применяемым в пищевой, фармацевтической и косметологической промышленности, относятся плоды облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.). Облепиха издавна известна своими лекарственными свойствами и применяется в народной и официальной медицине [11–14]. Плоды данного растения содержат уникальный комплекс микро- и макроэлементов, БАВ, в том числе и органических кислот. Мякоть плодов богата аскорбиновой кислотой, является источником флавоноидов, витаминов, каротиноидов, жирных кислот и др. [15, 16]. Ранние исследования состава БАВ плодов данного растения показывают, что это ЛРС может рассматриваться как потенциальный источник органических кислот [16–18]. Помимо формирования вкуса растительной пищи, органические кислоты обладают широким спектром фармакологической активности, проявляя противовоспалительное, антисептическое, витаминное, кератолитическое, желчегонное действие [16]. Органические кислоты играют ключевую роль в центральных метаболических функциях организмов, имеют решающее значение для понимания регуляторных процессов и повсеместно присутствуют внутри клетки. Поэтому количественное определение этих соединений дает ценный подход для изучения динамики обменных процессов, в частности, когда организм сталкивается с изменяющимися условиями внешней среды. Однако извлечение и анализ органических кислот может быть сложной задачей, а валидированные методы, доступные в этой области, ограничены [17]. В литературе недостаточно представлены сведения о качественном составе комплекса данных БАВ в зависимости от сортовой принадлежности, а также отсутствуют исследования о возможности использования сортовых особенностей накопления органических кислот в целях идентификации ЛРС. В связи с этим изучение профиля органических кислот плодов облепихи крушиновидной с применением различных фармакопейных методов анализа (титриметрические, хроматографические и электрохимические) является весьма перспективным.

Цель настоящего исследования – сравнительное комплексное изучение состава свободных органических кислот плодов облепихи крушиновидной различных сортов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись высушенные плоды облепихи крушиновидной десяти различных сортов («Столичная», «Галерит», «Рябиновая», «Ботаническая любительская», «Ботаническая», «Трофимовская», «Студенческая», «Ботаническая ароматная», «Краснокарминовая», «Нивелена»), заготовленные на территории Ботанического сада биологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет» им. М.В. Ломоносова в сентябре 2018–2019 гг. согласно правилам заготовки ЛРС. Сушку плодов производили при температуре 60 °С до остаточной влажности не более 14%.

Извлечение комплекса органических кислот проводили по ранее разработанной методике [16]. Сумму органических кислот определяли методом алкалометрического титрования в пересчете на яблочную кислоту по методикам, изложенным в [16, 18, 19]. Содержание кислоты аскорбиновой – титриметрически по методике [16, 18, 19].

Исследование состава индивидуальных свободных органических кислот проводили методом капиллярного электрофореза (КЭ) на приборе «Капель-105/105М» («Люмэкс», Санкт-Петербург, Россия) [20–22].

Исследования авторов [16] показали, что наилучшее разделение данной группы БАВ методом ТСХ наблюдается при использовании хроматографической системы этилацетат – уксусная кислота – муравьиная кислота – вода (100 : 11 : 11 : 25), оптимальным детектирующим реагентом является 0.2% спиртовой раствор бромкрезолового зеленого [18]. Полученные извлечения наносили на стартовую линию хроматографической пластины в количестве 10 мкл. Разделение органических кислот в тонком слое проводили с использованием хроматографических пластин марки «Sorbfil» ПТСХ-АФ-А размером 10×10 см. Сушку пластин после элюирования вели в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до отсутствия запаха уксусной и

муравьиной кислот элюента, после чего обрабатывали детектирующим реагентом из пульверизатора. Идентификацию БАВ осуществляли в сравнении с достоверными стандартными образцами органических кислот (щавелевой, винной, лимонной, аскорбиновой, яблочной, янтарной; ЗАО «Вектон», СПб., Россия, степень чистоты не менее 99%), 5 мкл 0.2% водных растворов, которые параллельно наносили на стартовую линию пластинки. Нанесение проб осуществляли с помощью микрошприца объемом 10 мкл (МШ-10, Россия). Для приготовления элюента были использованы растворители марки х.ч. (ЗАО «Вектон», СПб., Россия).

Обсуждение результатов

Согласно нормативной документации, определение органических кислот в плодах не предусмотрено [23]. Проведенные исследования по количественному определению данной группы БАВ показали значительное их содержание в плодах. Результаты количественного определения содержания суммы свободных органических кислот в пересчете на яблочную кислоту и аскорбиновой кислоты приведены в таблице 1.

Полученные в ходе эксперимента данные позволяют выделить сорта с наибольшим («Нивелена», «Ботаническая любительская», «Студенческая») и наименьшим («Столичная», «Галерит», «Рябиновая») содержанием суммы свободных органических кислот. Однако максимальное накопление аскорбиновой кислоты характерно сортам «Трофимовская», «Столичная» и «Ботаническая любительская», наименьшее – сортам «Краснокарминовая», «Студенческая» и «Ботаническая ароматная». Данный метод не лишен недостатков, так как не дает информации о качественном составе органических кислот в извлечении, а позволяет лишь установить количественное содержание суммы БАВ в пересчете на яблочную кислоту, содержание которой не всегда является преобладающим. Кроме того, метод не учитывает количество органических кислот, присутствующих в ЛРС в виде солей.

Исследование профиля свободных органических кислот в исследуемых извлечениях проводили методом ТСХ. Хроматограммы извлечения из высушенных плодов различных сортов представлены на рисунке. При просмотре в видимом свете после обработки пластины выбранным проявителем были обнаружены желтые зоны органических кислот на синем фоне. Результаты изучения ТСХ-профиля органических кислот плодов представлены в таблице 2. Величины R_f стандартных образцов органических кислот в аналогичных условиях хроматографирования представлены в таблице 3.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что состав органических кислот высушенных плодов различных сортов неодинаков. Наибольшее количество разделенных зон было обнаружено у сорта «Рябиновая» (4 зоны), наименьшее – у сортов «Столичная», «Галерит», «Ботаническая», «Ботаническая любительская» (2 зоны). В процессе эксперимента в плодах изученных сортов были идентифицированы яблочная (0.71 ± 0.02), янтарная (0.87 ± 0.02), винная (0.44 ± 0.02) и щавелевая (0.21 ± 0.02) кислоты в сравнении с достоверными стандартными образцами.

Сравнительное исследование ТСХ-профиля органических кислот показало, что для каждого сорта плодов облепихи крушиновидной характерен свой отличительный набор хроматографических зон – «отпечатки пальцев». Были установлены специфические зоны-маркеры, характеризующие сортовую принадлежность плодов: «Рябиновая» и «Краснокарминовая» 0.32 ± 0.01 ; «Трофимовская», «Ботаническая» и «Ботаническая любительская» 0.46 ± 0.01 ; «Ботаническая любительская» и «Ботаническая» 0.25 ± 0.01 ; «Студенческая» и «Рябиновая» 0.83 ± 0.01 .

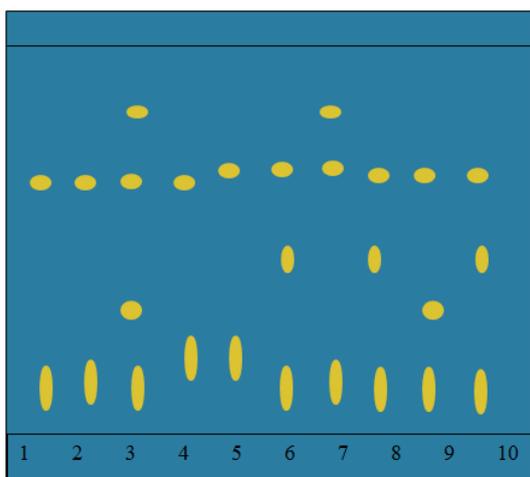
В процессе изучения ТСХ-профиля органических кислот также был проведен расчет таких параметров, как коэффициент распределения (K) и значение селективности сорбции (L), отражающих эффективность хроматографического разделения зон в тонком слое сорбента. Расчет проводится по общеизвестным формулам [23, 24]. А также величины R_s (представляющей собой отношение величины R_f одного вещества к величине R_f другого вещества, принятого за стандарт), позволяющей проводить надежную нестандартную идентификацию зон органических кислот. Результаты определения величин R_s , R_f , K , L (на примере сорта «Рябиновая») для органических кислот представлены в таблице 4 (в роли стандарта при расчете R_s выступала яблочная кислота, так как она была идентифицирована во всех исследуемых сортах). Показатель селективности сорбции >1.5 , что свидетельствует об удовлетворительном разделении хроматографических зон органических кислот и правомерности применения данных условий хроматографирования.

ТСХ находит широкое применение в основном для исследования качественного состава свободных органических кислот в извлечениях из ЛРС. Соли кислот как при алкалиметрическом титровании, так и методом ТСХ не определяются.

Полный состав и количественное содержание свободных органических кислот (как в кислотной, так и в солевой форме) изучены методом капиллярного электрофореза (КЭ). КЭ в последнее время выходит на лидирующие позиции в фармацевтическом анализе ввиду таких преимуществ как доступность, экспрессность, наличие отечественной приборной базы, простота определения и невысокая стоимость одного анализа. В случае растительных объектов исследования наиболее часто данный метод применяется при определении качественного и количественного состава таких групп БАВ, как аминокислоты, органические кислоты, сахара, макроэлементы, водорастворимые витамины группы В и флавоноиды [25]. Для исследования специфического профиля БАВ изучаемые объекты анализировали методом КЭ на приборе «Капель-105/105М». Результаты определения в пересчете на абсолютно сухое сырье приведены в таблице 5. Электрофореграммы плодов органических кислот представлены в электронном приложении к статье.

Таблица 1. Содержание суммы органических кислот и аскорбиновой кислоты в плодах облепихи крушиновидной различных сортов в пересчете на абсолютно сухое сырье

№	Сорт	Содержание суммы органических кислот, %	Содержание аскорбиновой кислоты, мг%
1	Рябиновая	9.309±0.145	38±0.99
2	Краснокарминовая	12.784±0.074	19±1.02
3	Галерит	11.441±0.074	37±1.94
4	Трофимовская	12.095±0.076	55±1.00
5	Столичная	11.425±0.035	49±3.00
6	Ботаническая ароматная	12.375±0.075	23±1.00
7	Нивелена	18.089±0.074	37±1.86
8	Ботаническая	11.620±0.038	28±0.99
9	Студенческая	16.084±0.186	20±2.00
10	Ботаническая любительская	13.362±0.074	41±0.98



Вид хроматограммы извлечения из высушенных плодов облепихи крушиновидной различных сортов после проявления (1 – «Столичная», 2 – «Галерит», 3 – «Рябиновая», 4 – «Ботаническая любительская», 5 – «Ботаническая», 6 – «Трофимовская», 7 – «Студенческая», 8 – «Ботаническая ароматная», 9 – «Краснокарминовая», 10 – «Нивелена»)

Таблица 2. Результаты изучения ТСХ-профиля органических кислот плодов облепихи крушиновидной различных сортов

№	Сорт	Зоны на хроматограммах ($R_f \neq 0,02$)					
1	Столичная	0.19	–	–	–	0.68	–
2	Галерит	0.22	–	–	–	0.68	–
3	Рябиновая	0.19	–	0.32	–	0.68	0.85
4	Ботаническая любительская	–	0.26	–	–	0.68	–
5	Ботаническая	–	0.25	–	–	0.71	–
6	Трофимовская	0.18	–	–	0.46	0.71	–
7	Студенческая	0.21	–	–	–	0.71	0.85
8	Ботаническая ароматная	0.19	–	–	0.46	0.69	–
9	Краснокарминовая	0.19	–	0.33	–	0.69	–
10	Нивелена	0.20	–	–	0.46	0.68	–

Таблица 3. Величины R_f стандартных образцов органических кислот

№	Органическая кислота	Зоны на хроматограммах ($R_f \pm 0,02$)
1	Щавелевая кислота	0.21
2	Винная кислота	0.44
3	Лимонная кислота	0.57
4	Аскорбиновая кислота	0.61
5	Яблочная кислота	0.71
6	Янтарная кислота	0.87

Таблица 4. Результаты определения величин R_s , R_f , K , L для ТСХ-профиля органических кислот плодов облепихи крушиновидной (на примере сорта «Рябиновая»)

Зона	R_f	R_s	K	L
1	0.19	0.23	4.26	2.00
2	0.32	0.47	2.13	4.53
3	0.68	1.00	0.47	
4	0.85	1.25	0.18	2.61

Таблица 5. Результаты исследования профиля свободных органических кислот в плодах облепихи крушиновидной методом КЭ (на примере сортов «Нивелена» и «Рябиновая»)

№	Содержание органических кислот, %		
	Органическая кислота	Сорт «Нивелена»	Сорт «Рябиновая»
1	Бензойная	0.0110	0.1076
2	Винная	1.3333	Менее 0.005*
3	Лимонная	0.4408	0.2906
4	Масляная		Менее 0.05*
5	Молочная		Менее 0.12*
6	Муравьиная		Менее 0.15*
7	Пропионовая		Менее 0.1*
8	Сорбиновая	0.0992	0.2584
9	Уксусная		Менее 0.1*
10	Фумаровая		Менее 0.005*
11	Щавелевая	0.4077	0.0646
12	Яблочная	14.7762	12.4116
13	Янтарная		Менее 0.05*
	Всего	17.0682	13.1328

* – предел обнаружения.

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют об идентичности качественного состава изучаемых объектов, определяющего их принадлежность к одному виду и роду, однако были установлены различия в количественном содержании некоторых компонентов. Выявлено, что каждому сорту присущи свои фитохимические особенности накопления БАВ. Для сорта «Нивелена» характерно появление винной кислоты с ростом общей суммы органических кислот, тогда как в менее кислом сорте «Рябиновая» винная кислота практически отсутствует. Однако в сорте «Рябиновая» установлено повышенное содержание бензойной и сорбиновой кислот относительно сорта «Нивелена», обратная зависимость наблюдается в отношении щавелевой кислоты.

Предел обнаружения органических кислот методом КЭ (табл. 6) на порядок ниже по сравнению с методом ТСХ (10^{-5} – 10^{-6} г) [25]. Поэтому некоторые кислоты идентифицировать методом КЭ невозможно ввиду их малого содержания в извлечениях из ЛРС.

Экспериментальные данные согласуются с литературными, опубликованными зарубежными учеными по определению данных БАВ в плодах облепихи трех немецких сортов «Аскола», «Херго»

Таблица 6. Диапазоны измеряемых массовых долей ОК [22]

№	Органическая кислота	Диапазон измерений, %
1	Щавелевая	0.03–10
2	Яблочная	0.05–80
3	Янтарная	0.05–80
4	Масляная	0.05–50
6	Молочная	0.12–80
7	Лимонная	0.05–80
8	Уксусная	0.10–50
9	Фумаровая	0.005–20
10	Муравьиная	0.15–80
11	Пропионовая	0.1–80
12	Винная	0.005–50

и «Лейкора». Показали, что основными органическими кислотами являются яблочная (1.94–4.66%), хинная (0.81–2.82%), аскорбиновая (180–370 мг%) и лимонная кислоты (0.09–0.16%). Во всех трех сортах наблюдалось заметное снижение общей концентрации органических кислот, в том числе аскорбиновой кислоты в процессе созревания [26, 27].

Выводы

1. Проведено количественное определение суммы свободных органических кислот в извлечениях из плодов с применением фармакопейного кислотно-основного титрования. Выявлены сорта с максимальным и минимальным накоплением данных БАВ.

2. Проведено количественное определение аскорбиновой кислоты в извлечениях из плодов с применением фармакопейной титриметрической методики. Выявлены сорта с максимальным и минимальным содержанием витамина С.

3. Изучен ТСХ-профиль органических кислот высушенных плодов ОК десяти различных сортов. Установлено, что состав органических кислот для представителей сортообразцов неодинаков, максимальное количество разделенных хроматографических зон наблюдается у сорта «Рябиновая» (4 зоны), минимальное – у сортов «Столичная», «Галерит», «Ботаническая», «Ботаническая любительская» (2 зоны).

4. В изучаемых плодах установлено наличие щавелевой, яблочной, янтарной и винной кислот, идентифицированных с использованием достоверных стандартных образцов. В процессе исследования установлены специфические зоны-маркеры, которые могут характеризовать принадлежность плодов к тому или иному сорту.

5. Изучен специфический профиль органических кислот высушенных плодов методом капиллярного электрофореза. Наиболее информативным является метод КЭ, так как позволяет за одну аналитическую процедуру проводить качественное и количественное определение свободных органических кислот в кислотной и солевой формах. Однако полные сведения о составе и количественном содержании кислот возможно получить только комбинированием методов ТСХ и КЭ.

Список литературы

1. Kumar V., Sharma A., Bhardwaj R., Thukral A.T. Analysis of organic acids of tricarboxylic acid cycle in plants using GC-MS, and system modeling // *Journal of Analytical Science and Technology*. 2017. Vol. 8. P. 20. DOI: 10.1186/s40543-017-0129-6.
2. Латыпова Г.М., Иванова Д.Ф., Давлетшина Р.Я., Уразлина О.И. Состав органических кислот в растениях рода первоцвет // *Сибирский медицинский журнал*. 2014. №3. С. 96–98.
3. Осмоловская Н.Г., Кучаева Л.Н., Новак В.А. Роль органических кислот при формировании ионного состава листьев гликофитов в онтогенезе // *Физиология растений*. 2007. Т. 54. №3. С. 381–388.
4. Макаркина М.А., Янчук Т.В. Характеристика сортов смородины черной по содержанию сахаров и органических кислот // *Современное садоводство. Сер. Генетика. Селекция. Сортоизучение*. 2010. №2. С. 9–12.
5. Bayraktar V. Organic acids concentration in wine stocks after *Saccharomyces cerevisiae* fermentation // *Biotechnology Acta*. 2013. Vol. 6. N3. Pp. 97–106.
6. Кретович В.Л. Биохимия растений. М., 1986. 503 с.
7. Валиева Н.Г. Лекарственные растения – источники биологически активных веществ // *Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана*. 2010. Т. 203. С. 44–48.
8. Осокина Н.М., Заморская И.Л. Содержание и состав органических кислот у земляники (*Fragaria ananassa* Duch.) разных сортов, выращенных в правобережной лесостепи Украины // *Вестник Уманского национального университета садоводства*. 2014. №1. С. 112–116.
9. Санькова М.В., Нестерова О.В. Фитохимическое определение суммы органических кислот в листьях крыжовника отклоненного // *Пульс*. 2020. №3. С. 72–76.
10. Бурда Н.Е., Волошина А.А., Кисличенко В.С., Махатова Б.Г., Сакипова З.Б., Датхаев У.М. Определение органических кислот в траве *Verbascum thapsus* и *Verbascum songaricum* // *Вестник Казахского национального медицинского университета*. 2014. №5. С. 112–114.
11. Yadav A., Stobdan T., Chauhan O.P., Dwivedi S.K., Chaurasia O.P. Sea Buckthorn: A Multipurpose Medicinal Plant from Upper Himalayas // *Medicinal Plants*. 2019. Pp. 399–426.
12. Nour V., Panaite T.D., Corbu A.R., Ropota M., Turcu R.P. Nutritional and Bioactive Compounds in Dried Sea-Buckthorn Pomace // *Erwerbs-Obstbau*. 2021. Vol. 63. Pp. 91–98. DOI: 10.1007/s10341-020-00539-1.
13. Kashyap P., Deepshikha, Riar C.S., Jindal N. Sea Buckthorn // *Antioxidants in Fruits: Properties and Health Benefits*. 2020. Pp. 201–225. DOI: 10.1007/978-981-15-7285-2_11.

14. Wanchao C., Pengjuan C., Huaying S., Weiqing G., Chunwu Y., Hao J., Bin F., Decheng S. Comparative effects of salt and alkali stresses on organic acid accumulation and ionic balance of seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) // *Industrial Crops and Products*. 2009. Vol. 30. N3. Pp. 351–358. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.06.007.
15. Скалий Л.П. Облепиха: пособие для садоводов-любителей. М., 2007. 240 с.
16. Тринеева О.В. Комплексное исследование содержания и специфического профиля биологически активных веществ плодов облепихи крушиновидной. Воронеж, 2016. 224 с.
17. Heyen S., Scholz-Böttcher B.M., Rabus R., Wilkes H. Method development and validation for the quantification of organic acids in microbial samples using anionic exchange solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020. Vol. 412. Pp. 7491–7503. DOI: 10.1007/s00216-020-02883-3.
18. Тринеева О.В., Сафонова И.И., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация органических кислот методом ТСХ в извлечениях из растительных объектов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. №6. С. 896–901.
19. Тринеева О.В., Сливкин А.И. Сравнительная характеристика различных методов определения органических кислот в растительных объектах // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2015. №1 (10). С. 112–118.
20. Тринеева О.В., Рудая М.А., Сливкин А.И. Исследование профиля биологически активных веществ плодов облепихи крушиновидной различных сортов методом капиллярного электрофореза // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2019. Т. 8. №1. С. 38–42. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-1-38-42.
21. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Определение органических кислот во фруктовых и овощных соках методом капиллярного электрофореза // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2016. Т. 9. №1. С. 100–108. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-100-108.
22. Сурсякова В.В., Попова О.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Новая методика определения органических кислот в винах методом капиллярного электрофореза // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2011. Т. 4. №4. С. 393–400.
23. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018. URL: <http://femb.ru/femb/pharmasorea.php>.
24. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М., 1999. 405 с.
25. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб., 2006. 212 с.
26. Raffo A., Paoletti F., Antonelli, M. Changes in sugar, organic acid, flavonol and carotenoid composition during ripening of berries of three seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) cultivars // *European Food Research and Technology*. 2004. Vol. 219. Pp. 360–368. DOI: 10.1007/s00217-004-0984-4.
27. Christaki E. *Hippophae Rhamnoides* L. (Sea Buckthorn): a Potential Source of Nutraceuticals // *Food and Public Health*. 2012. Vol. 2. Pp. 69–72. DOI: 10.5923/j.fph.20120203.02.

Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.

После переработки 9 марта 2021 г.

Принята к публикации 4 октября 2021 г.

Для цитирования: Тринеева О.В., Рудая М.А. Комплексное исследование профиля свободных органических кислот плодов облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) различных сортов // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 231–239. DOI: 10.14258/jcrpm.2021049215.

*Trineeva O.V.**, *Rudaya M.A.* COMPREHENSIVE STUDY OF THE PROFILE OF FREE ORGANIC ACIDS IN FRUITS OF SEA BUCKTHORN (*HIPPOPHAE RHAMNOIDES L.*) OF VARIOUS VARIETIES

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394036 (Russia), e-mail: trineevaov@mail.ru

An important role in the metabolism of ripening plant fruits is assigned to such a group of biologically active substances (BAS) as organic acids. This group of compounds accumulates in the fruits of plant objects in significant quantities, and the nature of the accumulation is in close relationship with metabolic processes, and is also determined by the influence of environmental factors, species and varietal characteristics of the plant. One of the promising plant sources of this group of BAS is the fruits of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L.*). On the example of the fruits of ten different varieties of this plant, a comparative study of the profile of free organic acids was carried out using a complex of different methods of analysis (capillary electrophoresis (CE), thin layer chromatography (TLC), titrimetry). The cultivars with the maximum and minimum accumulation of BAS were identified. It was found that the composition of organic acids for the representatives of the variety samples is not the same, the maximum separation of chromatographic zones is observed in the variety «Ryabinovaya», the minimum - in the varieties «Stolichnaya», «Galerit», «Botanicheskaya», «Botanicheskaya amateur». The studied fruits were found to contain oxalic, malic, succinic and tartaric acids, identified using reliable standard samples. In the course of the research, specific marker zones were established, which can characterize the belonging of the fruits to a particular variety. The most informative is the method of CE, as it allows for one analytical procedure to carry out the qualitative and quantitative determination of free organic acids in acid and salt forms. However, complete information on the composition and quantitative content of acids can be obtained only by combining TLC and CE methods.

Keywords: organic acids, sea buckthorn, thin layer chromatography, TLC-profile, fingerprint method, capillary electrophoresis.

References

1. Kumar V., Sharma A., Bhardwaj R., Thukral A.T. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2017, vol. 8, p. 20. DOI: 10.1186/s40543-017-0129-6.
2. Latypova G.M., Ivanova D.F., Davletshina R.Ya., Urazlina O.I. *Sibirskiy meditsinskiy zhurnal*, 2014, no. 3, pp. 96–98. (in Russ.).
3. Osmolovskaya N.G., Kuchayeva L.N., Novak V.A. *Fiziologiya rasteniy*, 2007, vol. 54, no. 3, pp. 381–388. (in Russ.).
4. Makarkina M.A., Yanchuk T.V. *Sovremennoye sadovodstvo. Ser. Genetika. Seleksiya. Sortoizucheniyе*, 2010, no. 2, pp. 9–12. (in Russ.).
5. Bayraktar V. *Biotechnologia Acta*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 97–106.
6. Kretovich V.L. *Biokhimiya rasteniy*. [Plant biochemistry]. Moscow, 1986, 503 p. (in Russ.).
7. Valiyeva N.G. *Uchenyye zapiski Kazanskoy gosudarstvennoy akademii veterinarnoy meditsiny im. N.E. Baumana*, 2010, vol. 203, pp. 44–48. (in Russ.).
8. Osokina N.M., Zamorskaya I.L. *Vestnik Umanskogo natsional'nogo universiteta sadovodstva*, 2014, no. 1, pp. 112–116. (in Russ.).
9. San'kova M.V., Nesterova O.V. *Pul's*, 2020, no. 3, pp. 72–76. (in Russ.).
10. Burda N.Ye., Voloshina A.A., Kislichenko V.S., Makhatova B.G., Sakipova Z.B., Datkhayev U.M. *Vestnik Kazakhskogo natsional'nogo meditsinskogo*, 2014, no. 5, pp. 112–114. (in Russ.).
11. Yadav A., Stobdan T., Chauhan O.P., Dwivedi S.K., Chaurasia O.P. *Medicinal Plants*, 2019, pp. 399–426.
12. Nour V., Panaite T.D., Corbu A.R., Ropota M., Turcu R.P. *Erwerbs-Obstbau*, 2021, vol. 63, pp. 91–98. DOI: 10.1007/s10341-020-00539-1.
13. Kashyap P., Deepshikha, Riar C.S., Jindal N. *Antioxidants in Fruits: Properties and Health Benefits*, 2020, pp. 201–225. DOI: 10.1007/978-981-15-7285-2_11.
14. Wanchao C., Pengjuan C., Huaying S., Weiqing G., Chunwu Y., Hao J., Bin F., Decheng S. *Industrial Crops and Products*, 2009, vol. 30, no. 3, pp. 351–358. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.06.007.
15. Skaliy L.P. *Oblepikha: Posobiye dlya sadovodov-lyubiteley*. [Sea buckthorn: A guide for amateur gardeners]. Moscow, 2007, 240 p. (in Russ.).
16. Trineyeva O.V. *Kompleksnoye issledovaniye soderzhaniya i spetsificheskogo profilya biologicheskii aktivnykh veshchestv plodov oblepikhi krushinovidnoy*. [Comprehensive study of the content and specific profile of biologically active substances of sea buckthorn fruits]. Voronezh, 2016, 224 p. (in Russ.).
17. Heyen S., Scholz-Böttcher B.M., Rabus R., Wilkes H. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, vol. 412, pp. 7491–7503. DOI: 10.1007/s00216-020-02883-3.
18. Trineyeva O.V., Safonova I.I., Safonova Ye.F., Slivkin A.I. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2013, vol. 13, no. 6, pp. 896–901. (in Russ.).
19. Trineyeva O.V., Slivkin A.I. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2015, no. 1 (10), pp. 112–118. (in Russ.).
20. Trineyeva O.V., Rudaya M.A., Slivkin A.I. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2019, vol. 8, no. 1, pp. 38–42. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-1-38-42. (in Russ.).
21. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 100–108. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-100-108. (in Russ.).

* Corresponding author.

22. Sursyakova V.V., Popova O.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2011, vol. 4, no. 4, pp. 393–400. (in Russ.).
23. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii. XIV izd.* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV ed.]. Moscow, 2018. URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>. (in Russ.).
24. Geys F. *Osnovy tonkosloynoy khromatografii*. [Fundamentals of thin-layer chromatography]. Moscow, 1999, 405 p. (in Russ.).
25. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. *Prakticheskoye rukovodstvo po ispol'zovaniyu sistem kapillyarnogo elektroforeza «Kapel'»*. [A practical guide to using the systems of capillary electrophoresis "Kapel'"]. St.-Petersburg, 2006, 212 p. (in Russ.).
26. Raffo A., Paoletti F., Antonelli, M. *European Food Research and Technology*, 2004, vol. 219, pp. 360–368. DOI: 10.1007/s00217-004-0984-4.
27. Christaki E. *Food and Public Health*, 2012, vol. 2, pp. 69–72. DOI: 10.5923/j.fph.20120203.02.

Received February 10, 2021

Revised March 9, 2021

Accepted October 4, 2021

For citing: Trineeva O.V., Rudaya M.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 231–239. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049215.

