

Научная статья
УДК 543.641

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ

Иван Владимирович Груздев¹, Ольга Валерьевна Скроцкая²,
Никита Эдуардович Вебер³

^{1, 2, 3} Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

¹ gruzdev@ib.komisc.ru

² skrockaja@ib.komisc.ru

³ veber.n@ib.komisc.ru

Аннотация. Определен качественный и количественный составы органических кислот (алифатические и фенольные кислоты) лекарственных растений семейств *Lamiaceae* и *Rosaceae*. Для определения органических кислот в растительных материалах методом газовой хроматографии предложен оригинальный подход, позволяющий полностью отделить жирные кислоты от фенольных соединений, что значительно повышает как чувствительность, так и селективность определения аналитов.

Ключевые слова: *Rosaceae*, *Lamiaceae*, алифатические (жирные) кислоты, фенолкислоты, газожидкостная хроматография

Благодарности: исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Хроматография» и УНУ «Научная коллекция живых растений Ботанического сада Института биологии Коми НЦ УрО РАН» (507428) в рамках государственного задания по теме «Оценка влияния климатических условий Севера на процессы репродукции ресурсных растений» (125021302139-3).

Для цитирования: Груздев И. В., Скроцкая О. В., Вебер Н. Э. Экстракционно-хроматографическое определение органических кислот в лекарственных растениях // Вигоровские чтения = Vigorovsky readings : материалы Всероссийской (национальной) научно-практической конференции с международным участием, посвященной 75-летию Уральского сада лечебных культур им. профессора Л. И. Вигорова. Екатеринбург : УГЛТУ, 2025. С. 15–21.

Original article

EXTRACTION AND CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF ORGANIC ACIDS IN MEDICINAL PLANTS

Ivan V. Gruzdev¹, Olga V. Skrotskaya², Nikita E. Veber³

^{1, 2, 3} Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

¹ gruzdev@ib.komisc.ru

² skrockaja@ib.komisc.ru

³ veber.n@ib.komisc.ru

Abstract. The qualitative and quantitative composition of organic acids (aliphatic acids and phenolic acids) of medicinal plants of the *Lamiaceae* and *Rosaceae* families has been determined. An original approach has been proposed for the determination of organic acids in plant materials by gas chromatography, which allows for the complete separation of fatty acids from phenolic compounds, which significantly increases both the sensitivity and selectivity of analyte determination.

Keywords: *Rosaceae*, *Lamiaceae*, aliphatic (fatty) acids, phenolic acids, gas liquid chromatography

Acknowledgments: the researches was carried out on the equipment of the Chromatography Collective Use Center and the Scientific Collection of Live Plants of the Botanical Garden of the Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (507428) within the framework of the state assignment on the topic of “Assessment of the influence of climatic conditions of the North on the processes of reproduction of resource plants” (125021302139-3).

For citation: Gruzdev I. V., Skrotskaya O. V., Veber N. E. (2025) Ekstrakcionno-hromatograficheskoe opredelenie organicheskikh kislot v lekarstvennykh rasteniyah [Extraction and chromatographic determination of organic acids in medicinal plants]. Vigorovskie chteniya [Vigorovsky readings] : proceedings of the All-Russian (national) scientific and practical conference with international participation dedicated to the 75th anniversary of the Ural Garden of Medicinal Crops named after Professor L. I. Vigorov. Ekaterinburg : USFEU, 2025. P. 15–21. (In Russ).

Род *Sorbus* L. (семейство *Rosaceae*) включает более 100 видов и гибридных форм, которые естественно произрастают в Европе, Азии, Северной Америке. На северо-востоке европейской части России распространены *S. aucuparia* L. (рябина обыкновенная) и *S. sibirica* Hedl. (р. сибирская). Разные виды этого рода отличаются устойчивостью

к различным неблагоприятным факторам окружающей среды, малотребовательны к почвенным условиям. Множество литературных источников, где приводится информация о видах рябины, дают фрагментарные данные или содержат повторы. Всесторонние исследования, посвященные изучению видов рода *Sorbus* L. в условиях Республики Коми, ведутся с начала 2000-х гг. В настоящее время в научной коллекции живых растений Ботанического сада Института биологии Коми НЦ УрО РАН интродуцировано более 40 видов и образцов данного рода. Это перспективные пищевые, декоративные и лекарственные растения для культивирования в северном регионе. Плоды рябин содержат биологически активные и специфические минеральные вещества, благоприятно влияющие на здоровье человека [1]. Так, в научной медицине плоды р. обыкновенной фармакопейного вида известны как поливитаминное лекарственное растительное средство, поэтому они рекомендованы для широкого применения в фитотерапии и фармакологии. Наряду с макро- и микроэлементами в плодах рябины в больших количествах содержатся органические кислоты. Некоторые из них, такие как линолевая (ω -6) и линоленовая (ω -3) кислоты, относятся к незаменимым и отвечают за рост и поддержание сосудистого тонуса, свертываемость крови, укрепляют иммунитет [2].

Семейство *Lamiaceae* представлено большим числом видов, содержащих широкий набор фенольных кислот, что делает их многообещающим источником природных антиоксидантов [3]. Кроме того, большинство соединений этого класса проявляют противовирусную и противовоспалительную активности, участвуют в регуляции роста и развития растений, защищают их от стрессовых воздействий [4].

Целью данного исследования стала разработка методики идентификации и количественного определения органических кислот (алифатических и фенольных) в растительных материалах методом газовой хроматографии.

В качестве объектов исследования выбраны лекарственные растения семейства *Lamiaceae* (*Origanum vulgare* L. – душица обыкновенная, *Hyssopus officinalis* L. – иссоп лекарственный и *Leonurus cardiaca* L. – пустырник сердечный) и разные виды рода *Sorbus* L. (плоды рябины) из коллекции Ботанического сада ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Исследование выполнено на хромато-масс-спектрометре «МАЭСТРО- α МС» (Интерлаб, Россия) и газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (Хроматэк, Россия) с пламенно-ионизационным и электронозахватным детектором. При масс-спектрометрической идентификации кислот и их эфирных производных использована библиотека масс-спектров NIST05 (350 тыс. соединений).

Для определения алифатических и фенольных кислот в растительных материалах предложен способ (рисунок), который предполагает их извлечение, химическую модификацию, разделение и детектирование

производных кислот методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным (жирные кислоты) и электрозахватным (фенолкислоты) детектором.

Нами показано, что наиболее эффективно жирные и фенольные кислоты из растительных образцов извлекаются метанолом. По сравнению с алифатическими (гексан), ароматическими (толуол) и галогенсодержащими (дихлорметан) экстрагентами, степень извлечения кислот метанолом в 2–5 раз выше.

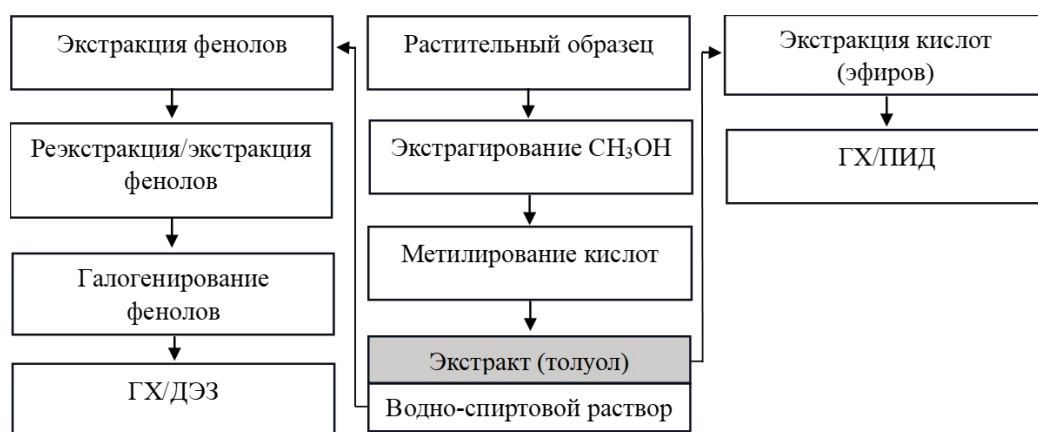


Схема подготовки растительных образцов к газохроматографическому анализу

Степень извлечения кислот из растительных образцов также зависит и от массового соотношения экстрагент/образец (m_3/m_0). Для исследуемых растительных образцов оптимальное соотношение m_3/m_0 составляет не менее 10. При выбранном оптимальном соотношении m_3/m_0 было установлено время, необходимое для извлечения кислот из растительных образцов. При механическом перемешивании растительного образца в среде метанола, максимальное извлечение достигается в течение 30–40 мин.

Следующая стадия – проведение химической модификации органических кислот в экстракте. В процессе метанолиза происходит метилирование карбоксильных групп как жирных кислот, так и фенолов. Однако при последующей экстракции толуолом в экстракт переходят только неполярные эфиры кислот, а фенолы, сохраняя полярные гидроксильные группы, остаются в водно-спиртовом растворе. Это позволяет фракционировать анализируемые компоненты еще до проведения хроматографического определения и полностью исключить их взаимное мешающее влияние. Кроме того, фенолкислоты определяются в виде фторсодержащих производных (трифторацетаты метиловых эфиров) с применением галогенселективного детектора электронного захвата, что дополнительно повышает селективность их определения.

Молекулярные структуры всех трифторацильных производных метиловых эфиров анализируемых фенолкислот подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии.

Разработанная методика была применена для оценки содержания органических кислот в лекарственных растениях семейства *Lamiaceae* (душицы обыкновенной, пустырника сердечного и иссопа лекарственного) и в плодах рябины.

В лекарственных растениях семейства *Lamiaceae* и плодах некоторых видов рябины идентифицировано восемь карбоновых кислот – пять насыщенных (C14:0, C16:0, C18:0, C20:0, C22:0) и три ненасыщенных (C18:1, C18:2, C18:3). В наибольших количествах в растениях семейства *Lamiaceae* содержится линоленовая (октадекатриеновая) кислота, во всех исследованных плодах рябины – линолевая (октадекадиеновая) кислота (табл. 1).

Таблица 1

Содержание алифатических кислот в растениях семейства *Lamiaceae*
и плодах семейства *Rosaceae*

Кислота	w, мкг/г					
	<i>S. americana</i>	<i>S. sibirica</i>	<i>S. amurensis</i>	<i>Origanum</i>	<i>Leonurus cardiaca</i>	<i>Hyssopus officinalis</i>
Тетрадекановая	61,4	49,7	64,7	39,4	31,0	32,4
Гексадекановая	464,3	558,6	464,2	1322,4	1534,2	1559,0
Октадекановая	94,0	83,3	90,2	227,3	285,2	189,5
Октадеценная	391,4	764,5	593,3	148,9	194,9	385,5
Октадекадиеновая	1132,5	2372,3	1595,0	531,7	1105,3	776,2
Октадекатриеновая	252,8	247,1	184,9	1658,5	1496,6	2288,1
Эйкозановая	33,6	33,0	34,2	255,1	166,3	199,6
Докозановая	32,4	28,4	25,0	311,4	168,9	150,2

Наряду с алифатическими кислотами в исследуемых лекарственных растениях определены пять фенольных кислот (салициловая, ванилиновая, феруловая, кофейная и оксикоричная). В наибольших количествах содержится оксикоричная, кофейная и феруловая кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Содержание фенольных кислот в растениях семейства *Lamiaceae*
и плодах семейства *Rosaceae*

Кислота	w, мкг/г					
	<i>S. americana</i>	<i>S. sibirica</i>	<i>S. amurensis</i>	<i>Origanum</i>	<i>Leonurus cardiaca</i>	<i>Hyssopus officinalis</i>
Салициловая кислота	10,7	10,1	26,7	73,8	83,2	309,4
Ванилиновая кислота	17,7	4,7	11,4	160,8	170,2	257,2
Оксикоричная кислота	520,8	226,6	335,2	1022,2	575,7	1108,0
Кофейная кислота	213,3	38,7	564,4	1571,9	3197,3	1546,9
Феруловая кислота	76,2	49,7	90,4	162,4	1433,8	2970,5

Разработанный способ предоставляет возможность селективного определения алифатических (жирных) кислот, присутствующих в растительных материалах в интервале содержания 1–1000 мг/г. Получение галогенсодержащих производных фенольных кислот позволяет достигать более низких пределов их обнаружения в экстрактах из растительных материалов на уровне 0,1–0,2 мкг/мл. Относительная погрешность определения составляет 15–20 %, масса навески образца – 0,5–1 г, общая продолжительность анализа – 4 ч.

Список источников

1. Скороцкая О. В., Пунегов В. В. Содержание каротиноидов в плодах растений видов и сортов рода *Sorbus* L. при интродукции в условиях Севера (Республика Коми) // Самарский научный вестник. 2021. Т. 10, № 3. С. 112–116.
2. Omega 3-Fatty Acids: Health Benefits and Cellular Mechanisms of Action / R. Siddiqui, S. Shaikh, L. Sech [et al.] // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2004. Vol. 4, № 8. P. 859–871.
3. Zgórk G., Główniak K. Variation of free phenolic acids in medicinal plants belonging to the Lamiaceae family // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2001. Vol. 26, № 1. P. 79–87.
4. Tea and Herbal Infusions: Their Antioxidant Activity and Phenolic Profile / A. K. Atoui, A. Mansouri, G. Boskou, P. Kefalas // Food Chemistry. 2005. Vol. 89, № 1. P. 27–36.

References

1. Skrotskaia O. V., Punegov V. V. The content of carotenoids in plant fruits of *Sorbus* L. species and varieties when introduced in the North (Komi Republic) // Samara Journal of Science. 2021. Vol. 10, № 3. P. 112–116. (in Russ).
2. Omega 3-Fatty Acids: Health Benefits and Cellular Mechanisms of Action / R. Siddiqui, S. Shaikh, L. Sech [et al.] // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2004. Vol. 4, № 8. P. 859–871.
3. Zgórk G., Głowniak K. Variation of free phenolic acids in medicinal plants belonging to the Lamiaceae family // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2001. Vol. 26, № 1. P. 79–87.
4. Tea and Herbal Infusions: Their Antioxidant Activity and Phenolic Profile / A. K. Atoui, A. Mansouri, G. Boskou, P. Kefalas // Food Chemistry. 2005. Vol. 89, № 1. P. 27–36.