

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*Chamomilla recutita R.*)

**Л.В. Павлова¹, И.А. Платонов^{1,2}, В.Г. Архипов², В.А. Куркин³,
И.Ю. Рощупкина¹**

¹Самарский государственный аэрокосмический университет
443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.

²Самарский государственный университет
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1.

³Самарский государственный медицинский университет
443099, г. Самара, ул. Чапаевская, д. 89.
lora-pavlova@mail.ru

Поступила в редакцию 20 ноября 2012 г.,
после исправления - 24 января 2013 г.

Проведено ГХ-МС исследование состава летучих органических соединений газовой фазы ромашки аптечной (*Chamomilla recutita R.*) при использовании двух вариантов пробоподготовки: путем непосредственного анализа равновесной газовой фазы и анализа с применением твердофазной микроэкстракции с последующей термодесорбцией. Исследовано влияние времени термостатирования образцов на содержание летучих органических соединений в газовом экстракте ромашки аптечной (*Chamomilla recutita R.*). Проведена сравнительная оценка полученных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: газовая хроматография с масс-селективным детектированием (ГЖХ-МС), растительное лекарственное сырье, летучие органические соединения (ЛОС), парофазный анализ (ПФА), твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), характерные хроматограммы.

Павлова Лариса Викторовна – ведущий инженер, аспирант кафедры химии Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королева.

Область научных интересов: хроматографический анализ сложных объектов, методы пробоподготовки.

Соавтор 2 опубликованных работ.

Платонов Игорь Артемьевич – заведующий кафедрой химии Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королева, доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, доктор технических наук.

Область научных интересов: разработка аналитических схем контроля, методы пробоподготовки, приборостроение, разработка капиллярных колонок, газовая и жидкостная хроматография.

Автор/соавтор более 55 опубликованных работ.

Архипов Валентин Геннадьевич – студент химического факультета Самарского государственного университета.

Куркин Владимир Александрович – заведующий кафедрой фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии Самарского государственного медицинского университета, академик Европейской академии естественных наук, доктор фармацевтических наук, профессор.

Область научных интересов – разработка лекарственных препаратов на основе растительного сырья, изготовление стандартных образцов состава, автор новой химической классификации лекарственных растений.

Автор более 400 научных работ

Рощупкина Ирина Юрьевна – доцент кафедры химии Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королева, кандидат химических наук.

Область научных интересов – хроматографический анализ сложных объектов.

Автор/соавтор более 50 научных работ

Введение

Расширение приборной базы современных лабораторий позволяет эффективно использовать хромато-масс-спектрометрический метод для оценки качества растительного сырья посредством определения наличия характерных для анализируемых растений хроматографических профилей и реперных компонентов. Анализ литературных источников выявил недостаточное внимание к вопросу анализа паровой фазы растительного сырья. Исследуются ацетонитрильные, этилацетатные, изопропанольные, водные экстракты, гексановые, метанольные, ацетоновые растворы эфирного масла, полученного паровой дистилляцией.[1-4] В работе [4] проводилось сравнение анализа его паровой фазы и эфирного масла, полученного посредством дистилляции с водяным паром. Было отмечено, что состав паровой фазы, полученной при 100 °С, превосходит по количеству компонентов эфирное масло. Задача данного исследования состояла в выявлении оптимальной схемы пробоподготовки растительного сырья на примере ромашки аптечной для изучения содержания летучих органических соединений (ЛОС).

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали растительное сырье – ромашку аптечную (*Chamomilla recutita R.*), производства ООО «Красногорсклексредства», приобретенную в аптечной сети.

Образец ромашки аптечной массой 1 г помещали в пенициллиновый флакон, который герметично закрывали резиновой пробкой с фторопластовой прокладкой. Флакон с образцом устанавливали в контейнер для парофазного анализа. Затем контейнеры с образцами термостатировали при температуре 100 °С в течение 20, 30 и 40 мин, с последующим вводом пробы паровой фазы в объеме 1 мл в испаритель газового хроматографа. Для проведения твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) с последующей термодесорбцией в контейнер с образцом после 30 минутного термостатирования при температуре 100 °С помещали концентрационную ловушку, охлаждаемую водой при температуре 20 °С, и проводили аспирацию газовой фазы над образцом в объеме 100 мл. Ввод пробы осуществляли, помещая концентрационную трубку в испаритель хроматографа при температуре 270 °С с задержкой ввода в течение 4 с.

Для приготовления концентрационных микроловушек использовали капилляры из нержавеющей стали длиной 40 мм и внутренним диаметром 0.6 мм. Капилляры предварительно взвешивали на аналитических весах, затем заполняли подготовленным полимерным адсорбентом HayeSep

80/100 меш. Капилляр, заполненный сорбентом, взвешивали с точностью 0.0001 г для определения массы сорбента в капилляре, которая в данном случае составляла 3-4 мг.

Исследование различных режимов пробоподготовки парофазного анализа (ПФА), а также идентификацию компонентов ромашки аптечной с использованием ТФМЭ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 GC, совмещенном с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975С производства Agilent Technologies, энергия ионизации – 70 эВ. Использовали кварцевую капиллярную колонку с малополярной неподвижной фазой HP-5ms 30м x 0.25мм с толщиной пленки 0.25 мкм (Agilent, США). Разделение проводили в режиме программирования температуры: изотерма 40 °С в течение 5 мин, нагрев до 80 °С со скоростью 2 °С/мин, нагрев до 150 °С со скоростью 7 °С/мин, изотерма 5 мин, нагрев до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма 5мин. Температура испарителя составляла 220 °С при анализе паровой фазы сырья, 270 °С – при использовании ТФМЭ. Температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С; температура переходной линии – 280 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий. Поток газа в колонке – 1 мл/мин; режим ввода – Split 1:10; объем вводимой газовой пробы – 1 см³. Идентификацию компонентов проводили с использованием библиотеки спектров WILEY8 и NIST08. Диапазон сканирования составлял от 29 до 500 *m/z*.

Количественную оценку содержания компонентов в пробе проводили методом внутренней нормализации по формуле:

$$C = 100 \frac{Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}, \quad (1)$$

где *C* – содержание компонента в смеси, %; *Q_i* – площадь пика *i*-компонента, мВ; *n* – количество компонентов.

Газохроматографический эксперимент реализовали в следующей последовательности. Вначале проводили холостой опыт (без растительных объектов в сосуде и в микроловушке) для обнаружения возможных артефактов, затем исследовали паровую фазу сырья, после чего анализировали смесь *n*-алканов от пентана до гексадекана включительно, для расчёта индексов удерживания при линейном программировании температуры *I_i^T*.

На основании газохроматографического эксперимента рассчитывали следующие характеристики.

1. Индексы удерживания летучих компонентов растительного сырья при линейном программировании температуры колонки, *I_i^T* [5]:

$$I_i^T = 100 \cdot \left(\frac{t_{R_i} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} \right) + 100z, \quad (2)$$

где t_{R_i} – время удерживания исследуемого i -го компонента пробы; t_{R_z} и $t_{R_{z+1}}$ – время удерживания соседних гомологов n -алканов (веществ сравнения) с числом углеродных атомов в молекулах z и $(z + 1)$ соответственно. При выполнении расчетов в уравнение подставляют не температуры, а соответствующие времена удерживания, так как численные значения температуры удерживания исследуемого вещества и n -алканов прямо пропорциональны исправленным временам удерживания, а время удерживания можно измерить с большей точностью, чем температуру. Вносить поправку на мертвое время нет необходимости, поскольку и числитель, и знаменатель содержат разность двух величин [5].

2. Правильность определения индексов удерживания (δ) при линейном программировании температуры колонки (на примере n -гептана):

$$\delta = \bar{I}_{изм}^T - I_{ген}, \quad (3)$$

где $I_{ген} = 700$ – умноженное на 100 число углеродных атомов в молекуле анализируемого n -гептана; $\bar{I}_{изм}^T$ – среднее арифметическое значение измеренного индекса n -гептана, элюирующегося между двумя другими n -алканами, с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+n$ соответственно [5]:

$$I_{изм}^T = 100 \cdot n \left(\frac{t_{R_{ген}} - t_{R_z}}{t_{R_{z+n}} - t_{R_z}} \right) + 100z, \quad (4)$$

где $t_{R_{ген}}$ – время удерживания n -гептана.

Уравнение (4) отличается от уравнения (2) величиной множителя для первого слагаемого, характеризующего степень локализации исследуемого сорбата по удерживанию между двумя стандартными алканами, элюирующихся один до, а другой – после исследуемого сорбата. Для уравнения (2) $100[(z + 1) - z] = 100$ (соседние гомологи), для уравнения (4) – $100[(z + n) - z] = 100 \cdot n$, где $n = 2$.

3. Прецизионность определения индексов удерживания при линейном программировании температуры колонки.

Оценку прецизионности определения индексов удерживания при линейном программировании температуры колонки проводили на примере n -гептана из выборки $n = 10$ измерений в течение десяти дней. На основании экспериментальных данных рассчитывали:

- среднее квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерения линейного индекса удерживания (S_x):

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{ген}^T - \bar{I}_{изм}^T)^2}{n(n-1)}}, \quad (5)$$

где $I_{ген}^T$ – единичное значение измеренного индекса n -гептана;

- границы доверительного интервала измерения индекса

$$\varepsilon = \pm S_x \cdot t(P, f), \quad (6)$$

где $t(P, f)$ – критерий Стьюдента при $P = 0.95$ и $f = n - 1$.

4. Точность измерения индексов удерживания

$$\Delta = \sqrt{\delta^2 + \varepsilon^2}. \quad (7)$$

Результаты и обсуждения

Для изучения эффективности парогазовой экстракции была произведена оценка влияния времени термостатирования при $T = 100$ °С на состав паровой фазы ромашки аптечной. Выбор температуры термостатирования осуществляли исходя из имеющегося опыта исследования паровой фазы растительного сырья [4]. На рис. 1 представлены хроматограммы, полученные при анализе равновесной газовой фазы ромашки аптечной, где время термостатирования при 100 °С составляло 20, 30 и 40 минут. Как видно из рисунка, наблюдается совпадение хроматографических профилей при всех изучаемых режимах пробоподготовки. Из представленных хроматограмм видно, что характерные для ромашки аптечной пики имеют времена удерживания 5.38, 8.58, 36.32, 44.18 и 46.26 мин. Идентификация по полученным масс-спектрам позволила определить, что это метил-2-метилбутаноат, этил-2-метилбутаноат, β -фарнезен, бисаболол оксид А и ен-ин-дициклоэфир соответственно. В результате идентификации остальных компонентов, полученных посредством газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в паровой фазе ромашки аптечной, было обнаружено около 50 ЛОС, которые представлены в табл. 1. Рассматривали только компоненты с содержанием в паровой фазе более 0.05 % и определяемые по библиотеке масс-спектров с вероятностью более 90 %. Кроме того, в табл. 1 представлены площади пиков полученных ЛОС, данные по временам удерживания и интерполяционные характеристики удерживания в виде индексов удерживания при линейном программировании температуры. Данные получены по 5 измерениям, где общая относительная погрешность не превышала 20 %. По данным масс-спектрометрической идентификации характерные для ромашки аптечной пики соответствуют метил-2-метилбутаноату ($I^T = 770$), этил-3-метилбутаноату ($I^T = 844$), этил-2-метилбутаноату ($I^T = 848$), β -фарнезену ($I^T = 1455$), бисаболол оксиду А ($I^T = 1731$) и ен-ин-дициклоэфиру ($I^T = 1831$). Как видно из табл. 1, увеличение времени термостатирования влияет на число компонентов в газовой фазе, которая наиболее представительна при термостатировании в течение 30 мин. Это можно объяснить тем, что при термостатировании в течение 20 мин газовая экстракция происходит не полностью, а увеличение времени термостатиро-

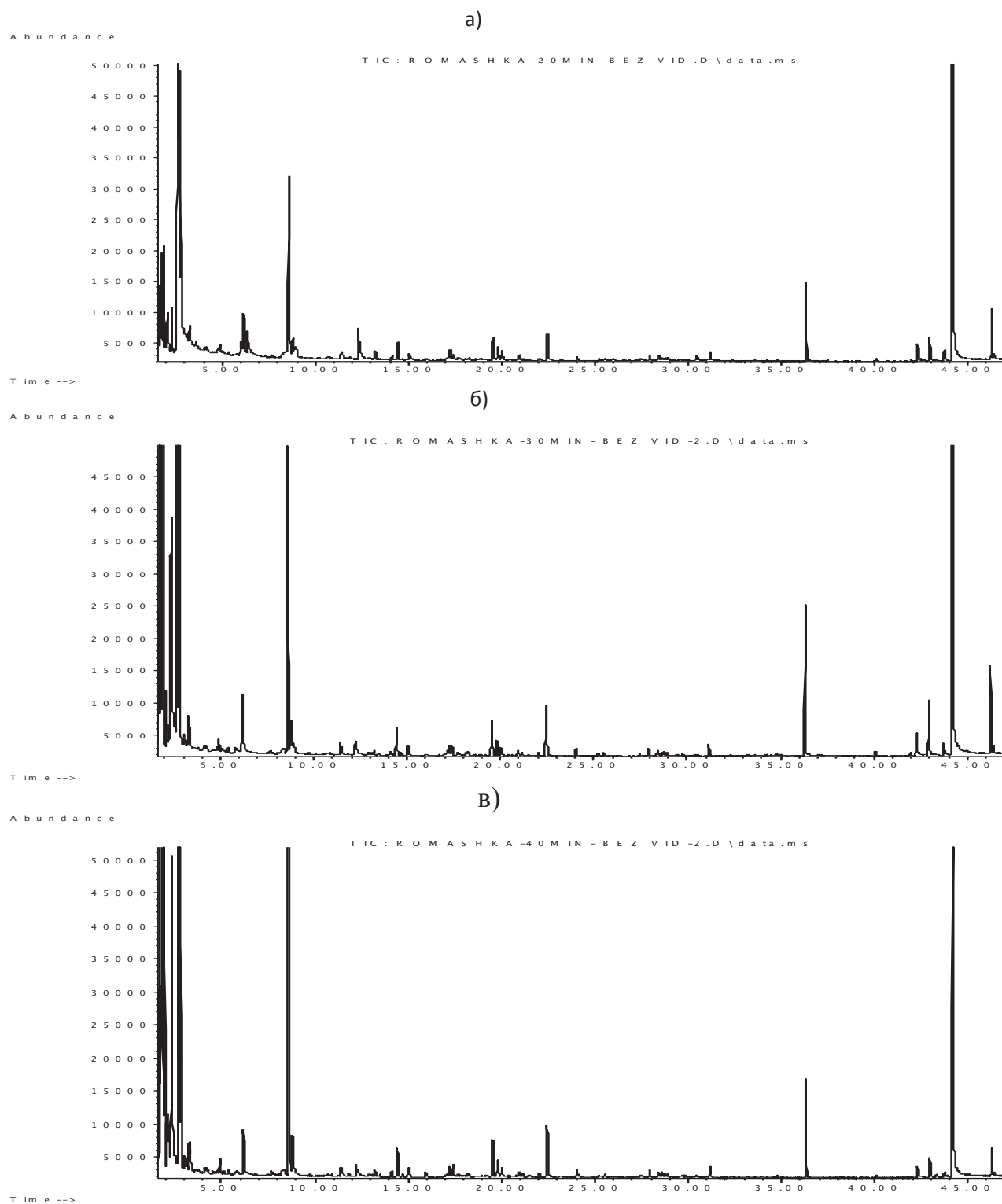


Рис. 1. Хроматограммы, полученные при анализе равновесной газовой фазы ромашки аптечной при разных временах термостатирования: а – 20 мин; б – 30 мин; в – 40 мин

вании до 40 мин приводит, вероятно, к частичной деструкции некоторых органических соединений. Однако при 40 минутном термостатировании для таких компонентов как пропанон ($I^T = 497$), диметилсульфид ($I^T = 505$), 2-метилпропаналь ($I^T = 521$), гепта-4,6-диин-2-ол ($I^T = 615$), 3-метилбутаналь ($I^T = 644$), 2-метилбутаналь ($I^T = 654$), бензальдегид ($I^T = 952$), 6-метил-5-гептен-2-он ($I^T = 984$), 2-пентилфуран

($I^T = 987$), (-)-лимонен ($I^T = 1021$), эвкалиптол ($I^T = 1023$), 3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-он ($I^T = 1057$), 3-фенилпропаналь ($I^T = 1036$) – наблюдается увеличение площади пиков, причем для таких компонентов как 2-метилпропаналь увеличение происходит более чем в 7 раз, а для 2-метилбутаналь – в 3.5 раза, для эвкалиптола – в 4 раза. Тогда как для остальных компонентов происходит уменьшение площадей

Таблица 1

Площади пиков компонентов ромашки аптечной при разных режимах термостатирования.

№ п/п	Время удерживания, мин	Индекс удерживания I_i^T	Определяемый компонент	Абсолютные площади хроматографических пиков ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$)		
				20 мин	30 мин	40 мин
1	1.65	497	Пропанон	355334	1206848	1384052
2	1.74	505	Диметилсульфид	750024	2375323	3063741
3	1.89	521	2-метилпропаналь	577191	2854874	3971268
4	2.06	537	Винилэтанوات	138006	304094	233731
5	2.31	615	Гепта-4,6-диин-2-ол	309776	770104	1416837
6	2.65	644	3-метилбутаналь	1758861	3089192	3798319
7	2.77	654	2-метилбутаналь	1314887	3107341	4560978
8	3.04	677	1-пентен-3-ол	-	36908	34936
9	3.26	696	Пентаналь	99304	209833	168469
10	4.09	727	3-метилбутан-1-ол	-	24925	26747
11	4.17	729	2-метилбутан-1-ол	-	37216	30119
12	4.79	750	Этил-2-метилпропионат	-	28772	-
13	4.89	754	2-пропенилиденциклобутен	56341	97418	118813
14	5.11	761	Гексеналь	-	42979	-
15	5.38	770	Метил-2-метилбутаноат	33646.4	39949	40372
16	5.98	790	2,3-бутандиол	-	69763	-
17	6.16	796	Гексаналь	219687	390695	323441
18	8.34	840	3-метилбутановая кислота	-	52946	-
19	8.58	844	Этил-2-метилбутаноат	1589368	2348479	2289554
20	8.79	848	Этил-3-метилбутаноат	183994	285577	278539
21	8.95	852	Пропилбутаноат	80026	63414	51198
22	12.31	912	Бутиролактон	81605	79221	71875
23	13.22	926	1R- α -Пинен	98657	77836	197938
24	14.12	939	Камфен	67871	63032	60161
25	14.43	943	Пропил-2-метилбутаноат	161162	244605	228467
26	15.03	952	Бензальдегид	54231	76728	90567
27	17.24	984	6-метил-5-гептен-2-он	54793	85586	90567
28	17.40	987	2-пентилфуран	59698	81548	113891
29	19.54	1017	о-Цимен	225571	340917	315610
30	19.80	1021	(-)-Лимонен	101143	141009	148770
31	20.01	1023	Эвкалиптол	67885	93066	277972
32	20.95	1036	3-фенилпропаналь	26900	35719	38639
33	22.02	1051	γ -Терпинен	-	31617	33673
34	22.46	1057	3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-он	272475	414150	515467
35	24.05	1079	3,3,6триметил-1,5-гептадиен-4-ол	42726	62042	57509
36	27.94	1153	p-Ментон	30812	45628	41136
37	28.42	1164	Борнеол	37419	46420	43538
38	28.77	1172	Ментол	-	25481	34363
39	31.18	1240	Карвон	35460	37364	37592
40	36.32	1455	β -Фарнезен	343715	480167	411022
41	40.09	1563	Аромандендрен	-	26934	-
42	42.30	1661	α -Бисаболол оксид Б	65938	71817	54313
43	42.95	1689	Бисаболон оксид	113340	159244	114977
44	43.74	1708	7-метоксикумарин	33245	40546	28074
45	44.18	1731	Бисаболол оксид А	2452347	3345185	2484996
46	46.26	1831	Ен-ин-дициклоэфир	130913	191452	120681

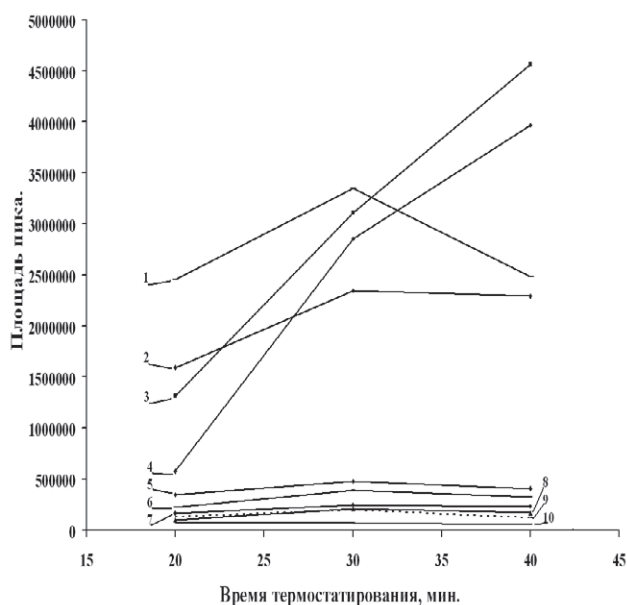


Рис. 2. График зависимости площади пиков компонентов в паровой фазе ромашки аптечной от времени термостатирования, где: 1 – бисаболол оксид А; 2 – этил-2-метилбутаноат; 3 – 2-метилбутаналь; 4 – 2-метилпропаналь; 5 – β -фарнезен; 6 – гексаналь; 7 – пропил-2-метилбутаноат; 8 – пентаналь; 9 – ен-ин-дициклоэфир; 10 – α бисаболол оксид Б

пиков при термостатировании в течение 40 мин. Более наглядно влияние времени термостатирования на площади характерных пиков ромашки аптечной представлено на рис. 2. Так, для легколетучих компонентов, таких как 2-метилпропаналь ($I^T = 521$), 2-метилбутаналь ($I^T = 654$) максимальное значение площади пиков соответствует 40 минутному термостатированию, в это же время для остальных веществ – пентаналь ($I^T = 696$), гексаналь ($I^T = 796$), этил-2-метилбутаноат ($I^T = 845$), пропил-2-метилбутаноат ($I^T = 943$), β -фарнезен ($I^T = 1455$), α -бисаболол оксид Б ($I^T = 1661$), бисаболол оксид А ($I^T = 1731$), ен-ин-дициклоэфир ($I^T = 1831$) – максимальные площади пиков в точке, соответствующей 30 минутному времени термостатирования. Учитывая тот факт, что площади пиков характерных для ромашки аптечной веществ имеют максимальное значение при термостатировании в течение 30 мин, это время выбрано оптимальным для получения представительной паровой фазы растительного сырья. К тому же, при данном времени термостатирования не допускается перегрев пробы, приводящий к возможным потерям за счет частичной деструкции некоторых органических соединений.

Таким образом, стандартизовав условия анализа, можно составить библиотеку характерных для каждого растения хроматограмм, которой можно будет оперировать наряду с библиотеками масс-спектров. Британская и Европейская фармакопеи описывают только два типа эфирного масла ромашки аптечной: первый тип – с преобладанием бисаболол оксида, второй тип – с преобладанием

(-)- α -бисаболола. Британская фармакопейная статья на ромашку аптечную рекомендует оценивать эфирное масло ромашки качественно с помощью ТСХ и количественно с помощью ГХ на процентное содержание бисаболол оксида, (-)- α -бисаболола и хамазулена, не придавая значения другим составляющим компонентам [3]. Исследование равновесной газовой фазы над лекарственным растительным сырьем ромашки аптечной показало наличие достаточного количества компонентов для определения подлинности данного лекарственного растительного сырья [6] и выявило в ее составе четкое преобладание бисаболол оксидов, что дает возможность отнести ее к первому типу по Британской фармакопее. Таким образом, с помощью анализа паровой фазы, возможно идентифицировать растение и определить его качество.

При выбранном режиме получения равновесной газовой фазы была проведена ТФМЭ с последующей термодесорбцией. Отмечено, что температура испарителя 220 °С, используемая при ПФА, являлась недостаточной для проведения термодесорбции с концентрационных микроловушек, поэтому температуру испарителя увеличили до 270 °С, что позволило мгновенно нагревать концентрационную микроловушку для последующего быстрого ввода пробы в испаритель. Кратковременность воздействия высокой температуры на компоненты эфирного масла ромашки не дает им разрушиться, о чем свидетельствуют полученные хроматограммы при непосредственном анализе паровой фазы и с использованием микроловушек. На рис. 3 в одном масштабе представлены хроматограммы, полученные при парофазном анализе ромашки аптечной (рис. 3, а) и с использованием концентрационных микроловушек (рис. 3, б). Как видно из рис. 3, интенсивность пиков и количество компонентов, обнаруженное с использованием концентрационных ловушек, значительно превосходит те количественные и качественные характеристики, которые получены при парофазном анализе. В результате проведения ТФМЭ с последующей термодесорбцией было идентифицировано около 90 компонентов. В табл. 2 приведены результаты газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием паровой фазы ромашки аптечной и анализа пробы с использованием ТФМЭ на концентрационных микроловушках с последующей термодесорбцией, рассчитаны индексы удерживания и содержание компонентов в пробе. Так, например, при парофазном анализе в составе газового экстракта альдегиды занимают доминирующее положение – всего 38.76 %: 2-метилпропаналь, 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь, пентаналь, гексаналь, бензальдегид, 3-фенилпропаналь; вторыми по содержанию в паровой фазе ромашки аптечной являются сесквитерпены и их производные – 16.26 %: β -фарнезен, аромадендрен, бисаболол оксид Б, бисаболол оксид, 7-метокси кумарин, бисаболол

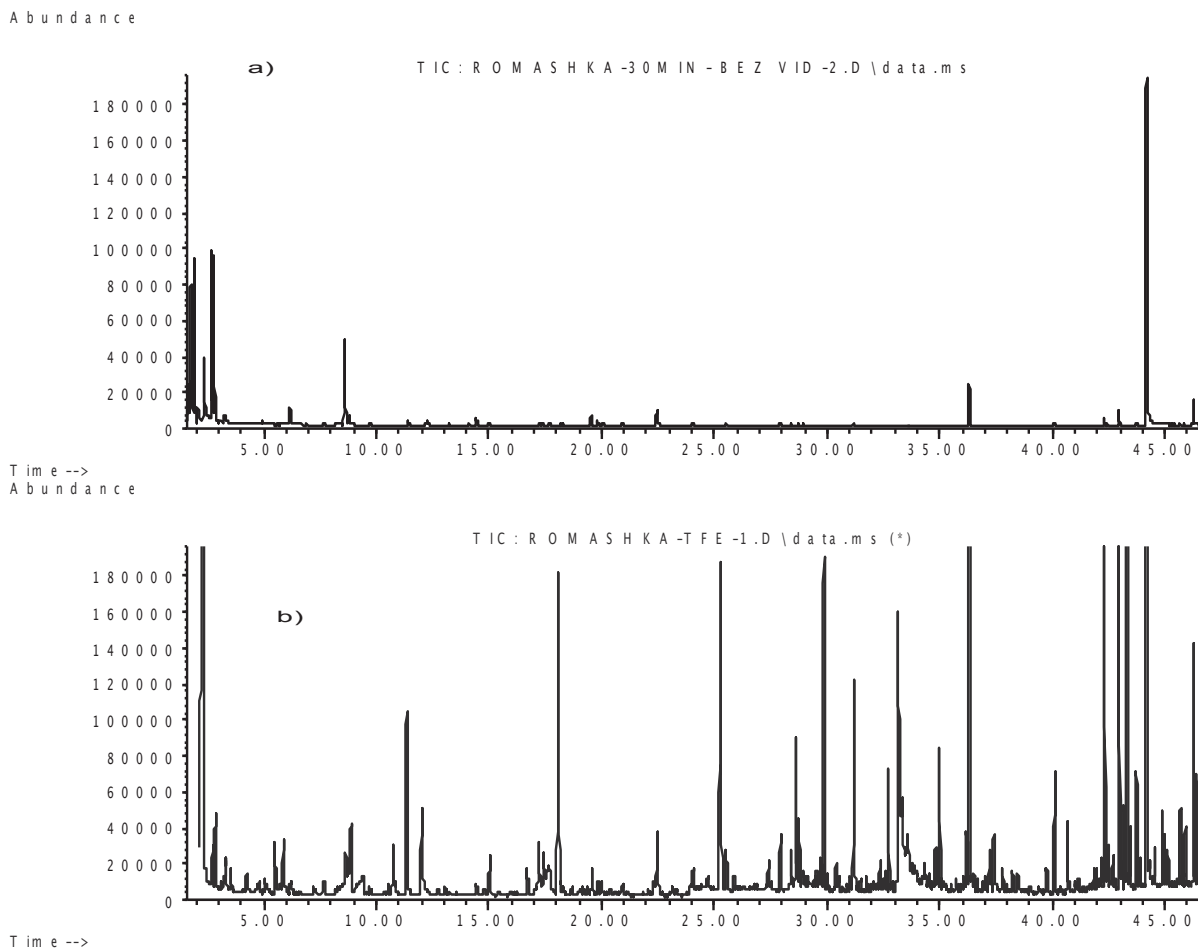


Рис. 3. Хроматограммы газового экстракта ромашки аптечной в одном масштабе, полученные при использовании ПФА (а) и ПФА с последующей ТФМЭ (б)

оксид А; далее идут эфиры – 14.65 %; спирты – всего 3.70 %: гепта-4,6-диин-2-ол, 1-пентен-3-ол, 2-метилбутан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол, 1-пентанол, 2,3-бутандиол; терпены и их производные – 2.97 %: α-пинен, о-цимен, D-лимонен, эвкалиптол. При ТФМЭ с последующей термодесорбцией в пробе значительное количество составляют сесквитерпены и их производные – 60.14 %, второе место принадлежит эфирам – 11.16 %, а также терпенам и их производным – 10.57 %; производные нафталина составляют 4.23 %, альдегиды – 3.27 %, спирты – 1.43 %. Тем не менее, как по непосредственному анализу паровой фазы ромашки аптечной, так по анализу с использованием ТФМЭ с последующей термодесорбцией, исследуемое сырье ромашки аптечной можно отнести к типу с преобладанием бисаболол оксидов [3]. Также в табл. 2 приведены данные по компонентному составу эфирного масла ромашки аптечной и индексы удерживания компонентов, полученные на близкой по полярности колонке OV-101 [7]. Приведенные индексы удерживания по веществам, встречающимся в данном исследовании и работе эстонских ученых, согласуются между собой с учетом разных условий анализа. При сравнении результатов парофазного анализа и данных из работы [7] установлено,

что использование парофазного метода анализа для исследования летучих компонентов ромашки аптечной более эффективно по сравнению с изучением эфирного масла, полученного перегонкой с водяным паром. Однако из всех трех методов изучения ЛОС ромашки аптечной наиболее представительным является метод ТФМЭ, поскольку при использовании микроловушек происходит концентрирование компонентов и увеличивается вероятность обнаружения ЛОС, которые содержатся в следовых количествах и теряются при ПФА и анализе эфирного масла. Тем не менее, отмечено, что при использовании ТФМЭ и анализа экстракта эфирного масла в пробе практически отсутствуют легколетучие компоненты. Причиной этого в первом случае служит особенность сорбента плохо удерживать легколетучие соединения, а во втором случае – потери при перегонке и дальнейшей экстракции. Поэтому выбор метода анализа ЛОС растительного сырья зависит от конкретной задачи, решаемой исследователем. Если необходима быстрая идентификация растительного сырья, то с успехом можно использовать ПФА, если требуется более детальное изучение компонентного состава, то необходимо использовать комбинацию из анализа паровой фазы и анализа с использованием

Таблица 2

Компонентный состав паровой фазы ромашки аптечной и ее эфирного масла [7]

№ п/п	Название компонента	Индексы удерживания, I_i^T		Относительное содержание компонентов, %				
		Исследуемого растительного сырья ромашки аптечной	Эфирного масла ромашки аптечной на OV-101 [7]	ПФА	ПФА + ТФМЭ	Эфирное масло образец 1 [7]	Эфирное масло образец 2 [7]	Эфирное масло образец 3 [7]
1	Пропанон	497	-	4.80	-	-	-	-
2	Диметилсульфид	505	-	9.40	-	-	-	-
3	2-метилпропаналь	521	-	11.25	-	-	-	-
4	Винилэтанوات	537	-	1.17	-	-	-	-
5	Гепта-4.6-диин-2-ол	615	-	3.04	-	-	-	-
6	3-метилбутаналь	644	-	12.22	0.54	-	-	-
7	2-метилбутаналь	654	-	12.29	1.14	-	-	-
8	1-Пентен-3-ол	677	-	0.14	0.19	-	-	-
9	Пентаналь	696	-	0.84	-	-	-	-
10	3-метилбутан-1-ол	727	-	0.10	-	-	-	-
11	2-метилбутан-1-ол	729	-	0.15	-	-	-	-
12	Этил-2-метилпропионат	750	-	0.11	0.27	-	-	-
13	2-пропенилиденциклобутен	754	-	0.38	-	-	-	-
14	1-Пентанол	761	-	0.17	-	-	-	-
15	Метил-2-метилбутаноат	770	-	0.16	-	-	-	-
16	2,3-Бутандиол	790	-	0.27	0.81	-	-	-
17	Гексаналь	796	-	1.55	0.28	-	-	-
18	2-фурилметаналь	827	-	-	0.22	-	-	-
19	3-метилбутановая кислота	840	-	0.21	-	-	-	-
20	Этил-2-метилбутаноат	844	-	9.29	0.28	-	-	-
21	Этил-3-метилбутаноат	848	-	1.13	0.41	-	-	-
22	Пропилбутаноат	852	-	0.25	-	-	-	-
23	Бутиролактон	908	-	0.31	1.81	-	-	-
24	α Пинен	926	926	0.31	0.05	сл	сл	сл
25	Камфен	939	-	0.25	0.20	-	-	-
26	Пропил-2-метилбутаноат	943	-	0.97	0.26	-	-	-
27	Бензальдегид	952	-	0.30	0.70	-	-	-
28	Сабинен	-	954	-	-	сл	0.1	0.1
29	β Пинен	967	-	-	0.28	-	-	-
30	1-октен 3-ол	977	-	-	0.43	-	-	-
31	6-метил-5-гептен-2-он	979	967	0.34	1.16	0.1	0.1	0.1
32	Мирцен	-	981	-	-	сл	0.1	0.1
33	1,2,4-Триметилбензол	-	984	-	-	сл	0.1	0.1
34	3-Октанол	-	987	-	-	0.1	0.2	0.2
35	2-пентилфуран	987	-	0.32	1.10	-	-	-
36	о-Цимен	1017	1010	1.35	0.52	сл	сл	0.1
37	Лимонен	1021	1020	0.56	0.29	0.05	0.05	0.05
38	Эвкалиптол	1023	1019	0.37	0.26	0.05	0.05	0.05
39	3-фенилпропаналь	1036	-	0.14	0.45	-	-	-
40	(Е)- β -Оцимен	-	1038	-	-	сл	0.1	0.1
41	γ -Терпинен	1051	1047	0.13	0.09	сл	0.1	0.1
42	3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-он	1057	1044	1.64	1.25	0.2	0.4	0.4

43	3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-ол	1079	-	0.24	0.76	-	-	-
44	6-Метил-3,5-гептадиен-2-он	1094	-	-	1.11	-	-	-
45	Терпинолен	-	1073	-	-	сл	0.1	0.1
46	Камфор	1142	-	-	0.29	-	-	-
47	Ментон	1153	-	0.18	0.92	-	-	-
48	Борнеол	1163	-	0.18	0.94	-	-	-
49	1-Н-Нафталин-2-он-3,4,5,6,7-гексагидро-4а,8а-диметил	1165	-	-	2.30	-	-	-
50	Терпинен-4-ол	-	1161	-	-	сл	0.1	сл.
51	Ментол	1172	-	0.10	1.14	-	-	-
52	α-Терпинеол	-	1172	-	-	сл	0.1	сл.
53	n-Крезол	1189	-	-	0.24	-	-	-
54	Эстрагол	1193	-	-	0.51	-	-	-
55	1,6-Диоксаспиро[4.4]-нон-3-ен-2-он	1217	-	-	0.31	-	-	-
56	Пулегон	1235	-	-	0.36	-	-	-
57	Карвон	1240	1215	0.15	3.25	-	-	-
58	γ-Элемен	-	1344	-	-	0.3	0.1	0.3
59	Декановая кислота	-	1371	-	-	2.1	1.1	1.7
60	Метилдеканонат	1329	-	-	3.14	-	-	-
61	α Копаен	1378	-	-	0.27	-	-	-
62	Пиретрон	1390	-	-	0.80	-	-	-
63	Кариофиллен	1430	1411	-	0.52	0.1	0.1	0.1
64	Кумарин	1436	-	-	0.41	-	-	-
65	7-Метил-1-нафтол	1450	-	-	0.86	-	-	-
66	β Фарнезен	1455	1445	1.89	8.77	12.6	4.3	8.3
67	Аромандендрен	1463	-	0.10	0.44	-	-	-
68	Гермакрен D	1479	1471	-	0.33	1.7	0.6	0.5
69	γ Мууролен	1480	1474	-	0.17	-	-	-
70	α-Фарнезен	-	1485	-	-	0.9	0.4	0.3
71	β Селинен	1492	-	-	0.64	-	-	-
72	β Бисаболен	1510	1494	-	0.19	0.7	сл	0.1
73	γ-Кадинен	-	1500	-	-	0.1	сл	сл
74	σ-Кадинен	-	1509	-	-	0.1	сл	сл
75	α Аморфен	1518	-	-	0.19	-	-	-
76	(E)-Неролидол	-	1546	-	-	0.1	0.1	0.1
77	Спатуленол	1583	1558	-	2.99	3.6	2.3	3.2
78	Кариофиллен оксид	-	1562	-	-	сл	0.2	0.1
79	Кариофилленол	-	1611	-	-	0.2	0.3	0.3
80	Т-Кадинол	-	1620	-	-	0.2	0.2	0.2
81	β-Эудесмол	1649	-	-	0.45	-	-	-
82	Бисаболол оксид Б	1661	1636	0.28	8.19	7.9	12.4	12.3
83	Бисаболол оксид А	-	1657	-	-	9.2	13.6	6.7
84	Бисаболол оксид	1668	-	-	0.90	-	-	-
85	α-Бисаболол	-	1670	-	-	7.8	5.2	2.9
86	Бисаболен	1678	-	-	0.66	-	-	-
87	1,4-диметил-7(1-метил этил)азулен	1680	-	-	0.40	-	-	-
88	Бисаболол оксид	1690	-	0.68	6.53	-	-	-
89	7метоксикумарин	1709	-	0.16	2.56	-	-	-
90	Хамазулен	1721	1702	-	0.67	5.6	5.3	7.2
91	Бисаболол оксид А	1731	1730	13.15	24.20	20.2	33.1	32.9
92	Ен-ин-дициклоэфир	1831	1830	0.75	4.12	21.7	17.1	17.6
93	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	1868	-	-	0.20	-	-	-
94	Гексадекановая кислота	1883	-	-	1.19	-	-	-
95	Октадекановая кислота	1956	-	-	0.43	-	-	-

ТФМЭ, а для изучения состава эфирного масла – провести непосредственный его анализ. С учетом всех методов анализа из данных табл. 2 видно, что основными ЛОС ромашки аптечной являются: этил-2-метилбутаноат, β фарнезен, α-бисаболол оксид Б, α-бисаболол, бисаболол оксид, бисаболол оксид А, хамазулен, ен-ин-дициклоэфир.

При оценке точности определения индексов удерживания при линейном программировании температуры колонки на примере индекса удерживания *n*-гептана установлено, что среднее арифметическое значение измеренного индекса *n*-гептана составило $I'_{изм} = 698.1$ ед. индекса, границы доверительного интервала измерения индекса удерживания (прецизионность или случайные составляющие погрешности) $\epsilon = \pm 0.04$ ед. индекса, в то время как правильность измерения (систематические составляющие погрешности) $\delta = 1.9$ ед. индекса. Таким образом, суммарная погрешность определения индексов удерживания при линейном программировании температуры колонки с учетом правильности и прецизионности не превышает ± 2 ед. индекса.

Создание базы данных типичных хроматографических профилей лекарственных растений с указанием характерных компонентов позволит облегчить задачу идентификации растений и определения их качества.

Заключение

Методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием проведено исследование газового экстракта ромашки аптечной (*Chamomilla recutita R.*) с использованием предложенных схем пробоподготовки. Проведена сравнительная оценка полученных

данных ГЖХ-МС исследования с данными анализа эфирного масла ромашки аптечной, полученными в работе [7], и установлено, что использование парофазного метода анализа для исследования летучих компонентов ромашки аптечной более эффективно, по сравнению с изучением эфирного масла, полученного перегонкой с водяным паром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изучение состава растительного лекарственного сбора методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / Н.А. Кузьменко и [др.] // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51, № 2. С. 132-138.
2. Содержание некоторых биологически активных веществ в траве тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*), произрастающего в Красноярском крае / Н.В. Шаталина и [др.] // Химия растительного сырья. 2002. № 3. С. 13-16.
3. Hierarchical Clustering of Commercial Chamomilla Oil, A Quality Assessment Approach / A.R.Khattab et [al.] // Egypt. J. Biomed. Sci. 2010. V. 34. P. 1-12.
4. A Comparison of Methodical Approaches to Fingerprinting of the Volatile Fraction from Winter Savory (*Satureja Montana*) / J. Rzepa et [al.] // Chromatography Research International. 2012. V. 2012. 8 p.
5. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Учебное пособие / Б.В. Столяров и [др.]. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. С. 248-249.
6. Газохроматографические характеристики летучих веществ в плодах и препаратах расторопши пятнистой (*Silybum arianum L.*) / Ю.И. Арутюнов и [др.] // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 6. С. 619-624.
7. Orav A., Kailas T., Ivask K. Volatile constituents of *Matricaria recutita L.* from Estonia // Proc. Estonian Acad. Sci Chem. 2001. V. 50, № 1. P. 39-45.

GAS-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF CHAMOMILE (*Chamomilla recutita R.*)

L.V. Pavlova¹, I.A. Platonov^{1,2}, V.G. Arhipov², V.A. Kurkin³, I.Y. Roschupkina¹

¹Samara State Aerospace University named after academician S.P.Korolyov (national research university)

443086, Samara, Moskovskoye sh.,34

²Samara State University

443011, Samara, Ac.Pavlov st., 1

³Samara State Medical University

443099, Samara, Chapaevskaya st. 89

lora-pavlova@mail.ru

In this paper, we carried out the GC-MS study of volatile organic compounds of the gas phase of chamomile (*Chamomilla recutita R.*) using two sample preparation techniques: by direct headspace analysis and analysis using solid-phase microextraction with thermal desorption. The effect of temperature-controlled time of samples on the VOC content in the gas extract of chamomile (*Chamomilla recutita R.*) was studied. Comparative evaluation of the finding results with published data was carried out.

Key words: Gas chromatography with mass selective detection (GC-MS), herbal raw materials, volatile organic compounds (VOC), headspace analysis (HS), solid phase microextraction (SPME).