



УДК 543.61

Газохроматографические профили летучих компонентов равновесной паровой фазы лекарственных растений «календула лекарственная», «зверобой продырявленный», пижма обыкновенная»

Ермакова Н.В.¹, Арутюнов Ю.И.¹, Онучак Л.А.¹,
Афанасьева П.В.², Куркина А.В.²

¹ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет» Самара

² ФГБОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет» Самара

Поступила в редакцию 17.11.2015 г.

Проведено газохроматографическое исследование летучих органических соединений (ЛОС), выделяющихся в равновесную паровую фазу лекарственных растений календула лекарственная (*Calendula Officinalis L.*), зверобой продырявленный (*Hypericum Perforatum L.*) и пижма обыкновенная (*Tanacetum Vulgare L.*). Определены индексы удерживания ЛОС при линейном программировании температуры колонки с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой (I_i^T) и их относительные площади пиков ($A_{omni,i}$). Показано, что газохроматографический спектр (профиль), представляющий совокупность значений I_i^T и $A_{omni,i}$ ЛОС, индивидуален для исследованных растений, что можно использовать для экспрессной оценки их подлинности.

Ключевые слова: газовая хроматография, летучие компоненты, анализ равновесного пара, индекс удерживания, хроматографические профили.

Gas Chromatographic Profiles Retention of Volatile Components in the Headspace of Medical Plants «*Calendula Officinalis L.*», «*Hypericum Perforatum L.*», «*Tanacetum Vulgare L.*»

Ermakova N.V.¹, Arutyunov Yu.I.¹, Onuchak L.A.¹,
Afanasyeva P.V.², Kurkina A.V.²

¹ Samara State University, Samara

² Samara State Medical University, Samara

The investigation was concerned with three kinds of medicinal plant raw materials (MPRM), "pot marigold", "St. John's wort," "tansy" (productions of "Krasnogorskleksredstva"). Gas chromatographic investigation (GC/DIP) of volatile organic compounds (VOCs) extracted to the headspace (HS) from the air-dry raw materials. Retention indices of VOC by linear programming of column temperature with polydimethylsiloxane stationary phase (I_i^T) and their relative area of peaks (A_{omni}) were determined. The comparative evaluation of the composition of the headspace (GC/DIP) and essential oils of the investigated plants (GC / MS) was held, based on literature data of retention indices. It was established that the HS contains more volatile components of medicinal plant raw material than the essential oil. The obtained data is presented in the form of gas-chromatographic profiles (charts) found using values of retention indices of I_i^T and proportion of $A_{rel i}$ of VOCs of medicinal plants. The specific differences of profiles of each of the

investigated plants are noted. It was demonstrated that the gas chromatographic profile is specific for the presented plant and could be used in express evaluation of identification of medicinal plant raw material.

Keywords: gas chromatography, volatile components, analysis of headspace, retention indices, chromatographic profiles.

Введение

Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) с масс-селективным детектированием (ГХ/МС) в настоящее время широко применяется для стандартизации лекарственного растительного сырья (ЛРС), фитопрепаратов и определения их подлинности [1-3]. Метод основан на идентификации большого числа компонентов, присутствующих в экстрактах, эфирном масле или отыскании среди них характеристических веществ – маркеров. Маркеры могут быть как специфическими, присущими только данному растению, так и неспецифическими, входящими в состав нескольких видов ЛРС [4]. Авторы данной работы установили, что из сорока исследованных ими фармакопейных лекарственных растений только четырнадцать содержат специфические вещества-маркеры. В связи с этим более общим может быть подход, при котором определение подлинности лекарственного растения основано на получении «цельного хроматографического образа» [5]. Нами на примере ряда ЛРС показана возможность установления их подлинности с использованием совокупности (спектра) индексов удерживания летучих компонентов, определенных с помощью парового анализа (ПФА). При этом не принималось во внимание содержание этих компонентов в равновесной паровой фазе (РПФ). Использование двух характеристик летучих органических соединений (ЛОС) может повысить информативность спектра, выделить его отличительные черты и установить подлинность ЛРС и различных лекарственных форм на его основе.

Целью работы явилось изучение возможности применения газохроматографических профилей равновесной паровой фазы лекарственного растительного сырья для установления его подлинности на примере календулы лекарственной, зверобоя продырявленного и пижмы обыкновенной.

Эксперимент

Объектами исследования являлись 3 вида промышленных образцов лекарственного растительного сырья «календула лекарственная» (*Calendula Officinalis L.*), «зверобой продырявленный» (*Hypericum Perforatum L.*) и «пижма обыкновенная» (*Tanacetum Vulgare L.*) производства ОАО «Красногорсклексредства» (Россия, Московская обл. г. Красногорск).

Для анализа использовали равновесную паровую фазу (РПФ). Использован способ подготовки пробы, описанный в работе [6]. Для этого воздушно-сухое измельченное сырье массой 3 г помещали в пенициллиновый стеклянный флакон, который устанавливали в герметичный металлический контейнер и выдерживали в термостате при температуре 100°C в течение 40 минут. Установлено, что данный способ подготовки пробы позволяет получить воспроизводимый хроматографический спектр летучих компонентов растений без трансформации пробы. Пробу объемом 1 мл отбирали нагретым ($\approx 100^\circ\text{C}$) медицинским стеклянным шприцем. Для каждого анализа готовили отдельную пробу.

Эксперимент проводили на хроматографе «Кристалл-5000.2» ЗАО СКБ «Хроматэк» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку с неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой (VF-1, 30 м×0.32 мм, $d_f=0.5$ мкм) фирмы Varian (США) и следующий режим программирования температуры: изотерма при температуре 40°C в течение 2 минут, далее – линейное программирование температуры со скоростью 4°/мин до температуры 180°C, что согласуется с режимом, рекомендованным для получения воспроизводимых «отпечатков пальцев» эфирных масел с использованием капиллярной ГХ на неполярных стационарных фазах [6-9]. Газ-носитель – водород, объемная скорость на выходе из колонки 1.0 см³/мин. Избыточное давление на входе в колонку 35 кПА. Температура испарителя 200°C. Температура детектора 200°C. Для исключения «артефактов» на хроматограмме сначала проводили «холостой» опыт без растительного сырья в сосуде для пробоподготовки. Затем вводили пробу для анализа (деление потока 1:50). В аналогичном режиме анализировали смесь *n*-алканов C₆-C₁₄. Результаты ГХ эксперимента обрабатывали с использованием программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 2.5».

На основании хроматографического эксперимента для ЛОС рассчитывали индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратса при программировании температуры колонки I_i^T [10] и их относительные площади пиков в процентах $A_{отн,i}$ (%).

Прецизионность определения величин I_i^T и $A_{отн,i}$, в условиях повторяемости при линейном программировании температуры колонки проводили на примере анализа ЛРС из выборки пяти измерений ($n=5$). По результатам анализа определяли:

1) среднее квадратичное отклонение единичного результата измерения индекса удерживания и относительной площади пиков, S_x [11]:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где $x_i = I_i^T$ или $A_{отн,i}$; $\bar{x} = \bar{I}_i^T$ или $\bar{A}_{отн,i}$;

2) границу доверительного интервала измерения индекса удерживания, ε

$$\varepsilon = \pm \frac{S_x}{\sqrt{n}} \cdot t(p, f) \quad (4)$$

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

3) границу доверительного интервала измерения относительной площади пиков, ε , %

$$\varepsilon = \pm \frac{S_x}{\sqrt{n}} \cdot t(p, f) \cdot \frac{1}{A_{отн,i}} \cdot 100\% \quad (5)$$

где $t(p, f)$ – критерий Стьюдента при $p=0.95$ и $f=n-1$; $A_{отн,i}$ – относительная площадь пика i -го компонента.

Установлено, что для компонентов РПФ, элюирующихся при температуре 40-50°C, граница доверительного интервала измерения индексов удерживания ε составила ± 5 единиц индекса. Для компонентов РПФ, элюирующихся при температурах 50-80°C, значение ε понизилось до ± 3 , а с повышением температур до 80-180°C величина ε уменьшилась до ± 2 .

Граница доверительного интервала относительных площадей пиков $A_{отн,i}$ также имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры. Если при температурах элюирования 40-50° С граница доверительного интервала измерения составляет $\varepsilon=10.65\%$, то при 80-180°C ошибка измерения $A_{отн,i}$ уменьшается до 6.87%. Это связано, по-видимому, с тем, что в начале линейного программирования

имеют место большие возмущения процесса регулирования температуры в термостате колонки, которые при увеличении температуры уменьшаются.

Обсуждение результатов

Календула лекарственная (ноготки лекарственные – *Calendula Officinalis L.*) – однолетнее травянистое растение семейства Астровые. Цветки календулы обладают регенерирующими, ранозаживляющими, желчегонными и иммуномоделирующими свойствами, а также используются как антисептическое и противовоспалительное средство. Основными группами БАС календулы являются нелетучие вещества – флавоноиды и каротиноиды [12].

Хроматограмма РПФ календулы лекарственной, полученная нами методом ПФА/ГХ/ДИП на колонке с неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой, представлена на рис. 1. На хроматограмме зарегистрировано 34 компонента со временами удерживания от 1.385 до 20.705 мин и величинами индексов удерживания I_i^T от 449 до 1197 единиц индекса. Относительное содержание ЛОС в паровой фазе варьируется в интервале от 0.05 до 19.0 % (компонент с индексом 555). Величины I_i^T и $A_{отн\ i}$ для этих 34 ЛОС представлены в табл. 1.

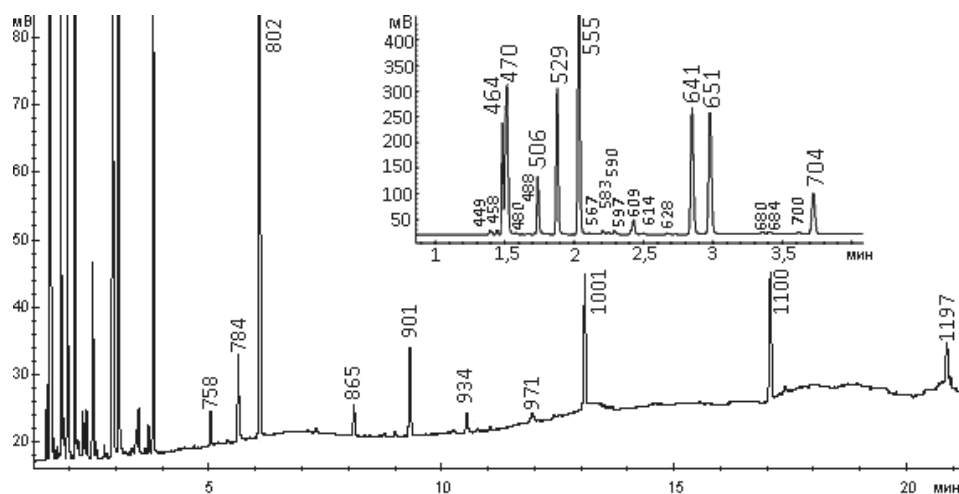


Рис. 1. Хроматограмма летучих компонентов цветков календулы лекарственной (*Calendula Officinalis L.*), полученная на колонке с неполярной неподвижной фазой: капиллярная колонка из плавленного кварца 30 м×0.32 мм, полидиметилсилоксан, $d_f=0.5$ мкм, 40°C 2 мин., 4°/мин, H_2 , ПИД, 1.0 см³/мин, объем газообразной пробы 1 см³, деление потока 1:50.

Зверобой продырявленный (*Hypericum Perforatum L.*) – многолетнее травянистое растение семейства Зверобойные. Лекарственные препараты на основе надземной части травы зверобоя широко применяются в медицинской практике в качестве противовоспалительных, ранозаживляющих, бактерицидных и вяжущих средств. В последние годы обнаружены также антидепрессантные и седативные свойства этого растения [12, 13].

При нашем варианте пробоподготовки на хроматограмме РПФ зверобоя продырявленного зарегистрировано 58 компонентов со временами удерживания 1.414-20.684 и величинами индексов удерживания 454-1196. Относительное

содержание ЛОС в паровой фазе зверобоя изменяется от 0.013 до 23% (компонент с индексом удерживания 806).

Таблица 1. Сводная таблица результатов парофазного анализа лекарственного растительного сырья «календула лекарственная» (*Calendula Officinalis L.*)

t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн,i},\%$	t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн,i},\%$
1.385	449	0.429	2.845	641	12.084
1.436	458	0.276	2.974	651	11.912
1.477	464	4.947	3.355	680	0.211
1.508	470	11.633	3.405	684	0.317
1.574	480	0.100	3.615	700	0.210
1.618	488	0.049	3.720	704	4.509
1.658	494	0.069	4.958	758	0.337
1.732	506	3.959	5.551	784	0.995
1.871	529	10.294	6.014	802	9.020
2.028	555	19.763	8.046	865	0.411
2.105	567	0.052	9.250	901	1.163
2.200	583	0.256	10.476	934	0.278
2.241	590	0.156	11.877	971	0.200
2.284	597	0.289	12.346	983	0.066
2.422	609	1.388	13.016	1001	1.973
2.493	614	0.096	16.905	1100	1.939
2.669	628	0.077	20.705	1197	0.540

Пижма обыкновенная (*Tanacetum Vulgare L.*) многолетнее травянистое растение семейства Астровые с сильным своеобразным запахом. Цветки пижмы обыкновенной обладают желчегонными, противоглистными, противовоспалительными и спазмолитическими свойствами. Ведущей группой БАС являются компоненты эфирного масла [12].

На хроматограмме равновесного пара пижмы обыкновенной нами зарегистрировано 74 компонента со временами удерживания 1.394-21.728 и величинами индексов удерживания 451-1223. Результаты анализа представлены в табл. 3. Величина $A_{омн,i}$ для ЛОС в паровой фазе лежит в пределах 0.03-22% (компонент с индексом 1223).

Анализируя экспериментальные данные, приведенные в таблицах 1-3, можно видеть, что 18 компонентов присутствуют в РПФ всех трех растений. Из общего числа компонентов (34), зарегистрированных на хроматограмме календулы, четыре не обнаружены на хроматограммах зверобоя и пижмы. Таких компонентов для РПФ зверобоя 17 из 58, для пижмы – 30 из 74.

Таблица 2. Сводная таблица результатов парофазного анализа лекарственного растительного сырья «зверобой продырявленный» (*Hypericum Perforatum L.*)

t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн.,i},\%$	t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн.,i},\%$
1	2	3	4	5	6
1.414	454	0.843	5.097	764	1.025
1.467	463	0.550	5.252	771	0.166
1.535	474	3.348	5.446	779	0.136
1.701	501	0.243	5.677	789	1.256
1.774	513	13.833	6.123	806	23.253
1.826	522	0.528	7.134	837	0.376

1	2	3	4	5	6
1.856	527	0.104	8.094	866	12.182
1.884	531	0.183	8.742	886	0.049
1.922	570	0.715	8.949	893	0.059
2.085	583	2.212	9.277	902	2.184
2.162	589	1.173	10.152	925	0.114
2.267	597	0.091	10.491	934	0.800
2.307	600	0.089	10.993	948	0.061
2.352	603	0.364	11.130	951	0.040
2.494	614	3.529	11.918	972	0.976
2.550	619	7.460	12.012	975	0.111
2.747	634	0.442	12.348	983	0.052
2.806	638	0.060	13.008	1001	1.713
2.891	645	0.013	13.616	1016	0.150
2.934	648	1.020	13.997	1026	0.359
3.021	655	0.122	15.063	1053	0.058
3.067	658	0.919	15.516	1065	0.751
3.296	676	0.056	16.108	1080	0.039
3.436	686	0.265	16.442	1088	0.040
3.512	692	0.199	16.884	1100	1.743
3.653	701	0.159	17.202	1108	0.078
3.729	705	0.449	18.053	1129	0.066
3.836	709	12.825	18.445	1139	0.063
4.368	732	0.027	20.685	1196	0.284

Таблица 3. Сводная таблица результатов парофазного анализа лекарственного растительного сырья «пижма обыкновенная» (*Tanacetum Vulgare L.*)

t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн.,i},\%$	t_{Ri}	I_i^T	$A_{омн.,i},\%$
1	2	3	4	5	6
1.394	451	0.075	10.142	925	0.741
1.442	459	0.058	10.253	928	0.465
1.481	465	0.156	10.541	936	7.037
1.509	470	1.574	11.045	949	3.605
1.671	496	0.383	11.190	953	0.139
1.739	507	1.677	11.895	971	0.509
1.790	516	0.028	12.080	976	0.685
1.816	520	0.044	12.503	987	0.719
1.844	525	0.055	12.800	995	0.093
1.876	530	0.034	13.082	1003	0.860
2.040	557	1.078	13.230	1006	0.122
2.114	569	0.116	13.491	1013	0.088
2.214	585	0.090	13.573	1015	0.357
2.300	599	0.078	13.697	1018	2.151
2.437	610	1.214	14.091	1028	11.012
2.494	614	0.159	14.465	1038	0.147
2.685	629	0.085	15.001	1052	0.293
2.865	643	0.771	15.159	1056	0.240
2.948	649	0.110	15.501	1064	0.155
2.997	653	0.591	16.189	1082	0.067
3.355	680	0.047	16.298	1085	0.059
3.431	686	0.067	16.412	1088	0.133
3.567	696	0.044	16.751	1096	0.567

1	2	3	4	5	6
3.644	701	0.049	16.980	1102	0.591
3.747	706	4.050	17.169	1107	1.405
4.434	735	0.125	17.302	1110	13.492
4.562	741	0.236	17.619	1118	0.242
4.994	759	0.337	17.822	1123	0.184
5.593	785	0.328	18.152	1132	7.471
6.057	804	7.323	18.267	1135	0.069
6.477	817	0.087	18.835	1149	0.300
7.581	851	0.085	19.330	1162	0.865
8.097	866	0.331	19.452	1165	0.271
8.192	869	0.087	19.697	1171	0.160
9.307	903	0.669	20.040	1180	0.070
9.430	906	0.068	20.786	1199	0.152
9.523	909	0.045	21.728	1223	22.129

Таким образом, приведенные в таблицах 1-3 данные представляют собой характерный хроматографический спектр ЛОС растения, полученный в условиях ПФА/ГХ/ДИП на колонке с неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Представление полученных данных по ГХ характеристикам ЛОС в РПФ растений не в виде таблицы, а в виде диаграммы «относительная площадь пика - индекс удерживания» (профиля) более наглядно свидетельствует о разнообразии составов РПФ лекарственных растений, что можно использовать для экспериментальной оценки их подлинности. При построении ГХ профиля не принимали во внимание компоненты, содержание которых в РПФ мало ($A_{отн\ i} \leq 0.15\%$) и которые не влияют на общий вид профиля ЛОС. Так, например, профиль календулы включает 27 компонентов из 34, зарегистрированных на хроматограмме, рис. 2-а.

Профиль календулы включает в себя большое количество сильнолетучих компонентов, имеющих индексы удерживания 449-802. Тяжелые компоненты представлены серией линий с $I_i^T=865-1197$ единиц индекса. Из рис. 2-а видно, что РПФ содержит семь основных компонентов, относительная площадь которых $A_{отн\ i} \geq 5\%$. Это компоненты с индексами 464, 470, 529, 555, 641, 651 и 802. Эти летучие компоненты отсутствуют в эфирном масле растения, что, по-видимому, связано с утратой их в процессе получения эфирного масла. Кроме того, при использованном нами температурно-временном режиме пробоподготовки в РПФ отсутствуют высококипящие компоненты с $I_i^T > 1197$ единиц индекса, которые присутствуют в эфирном масле.

Газохроматографический профиль РПФ зверобоя включает 35 летучих компонентов ($A_{отн\ i} \geq 0.15\%$), рис. 2-б. Легкокипящие компоненты РПФ зверобоя характеризуются близкорасположенными пиками с $I_i^T=464-709$. Более высококипящие разрежены, значения I_i^T варьируются в интервале 732-1196 единиц индекса. Для пяти компонентов $A_{отн\ i} \geq 5\%$, это компоненты с индексами удерживания 513, 619, 709, 806 и 866 единиц индекса.

Газохроматографический профиль РПФ пижмы включает 43 компонента ($A_{отн\ i} \geq 0.15\%$) из зарегистрированных 74 компонентов, рис. 2-в. В отличие от профилей календулы и зверобоя прослеживается наличие большого числа относительно высококипящих компонентов. Основных летучих компонентов, относительная площадь которых $A_{отн\ i} \geq 5\%$, шесть. Это компоненты с индексами удерживания 804, 936, 1028, 1110, 1132 и 1223.

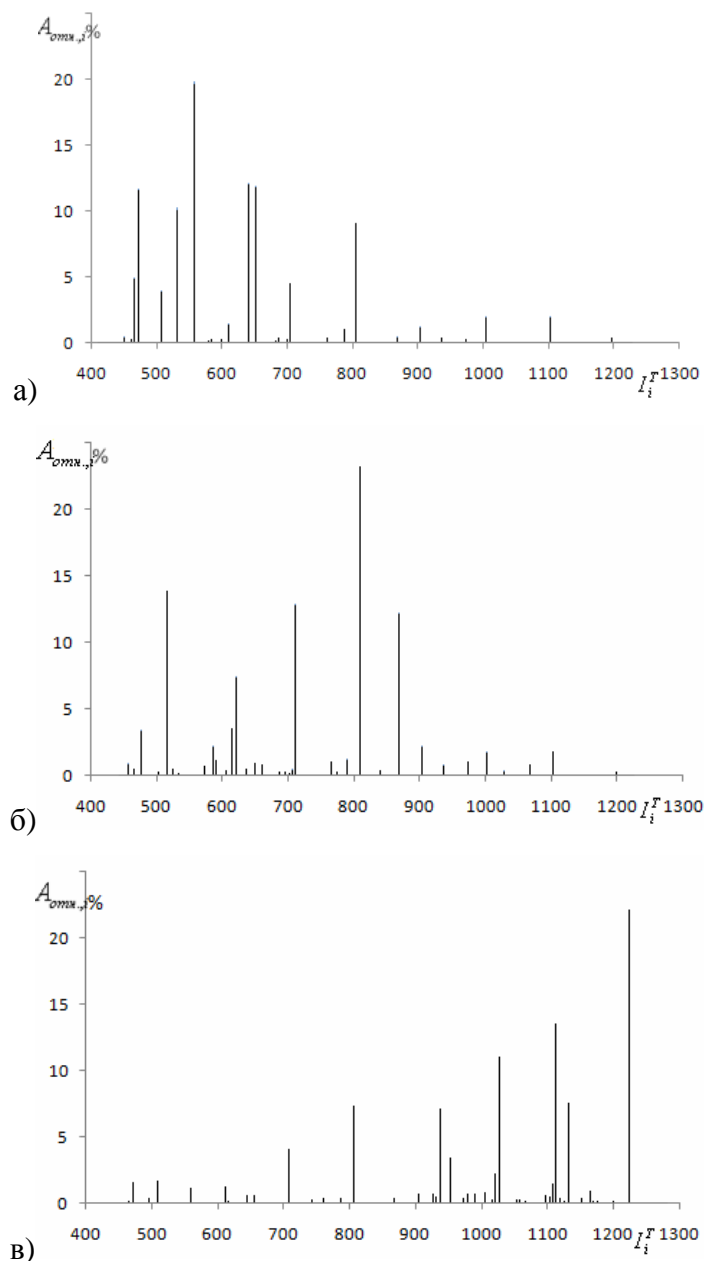


Рис. 2. Диаграммы «относительная площадь пика–индекс удерживания» для летучих компонентов растительного лекарственного сырья:
 а – календула лекарственная; б – зверобой продырявленный; в – пижма обыкновенная.

Из сопоставления газохроматографических профилей ЛОС трех исследованных растений видно, что они достаточно специфичны и их можно считать «хроматографическим образом» или «отпечатками пальцев» растения. Действительно, генетическая природа лекарственного растения определяет состав основных компонентов, формирующих запах растения, независимо от условий произрастания [14].

Представляло интерес сравнить результаты, полученные нами при анализе ЛОС в паровой фазе растений методом ПФА/ГХ/ДИП, с результатами анализа эфирных масел этих же растений методом ГХ/МС. Для этого мы опирались на работы [15-20], в которых методом ГХ/МС определены ЛОС в эфирных маслах

исследованных растений, а также на библиотеку данных NIST [21], в которой приведены значения индексов удерживания веществ (I_i^T) при линейном программировании температуры колонки с *неполярной* полидиметилсилоксановой неподвижной фазой.

В табл. 4 представлены наименования компонентов, обнаруженных в эфирных маслах методом ГХ/МС на колонках с различной полярностью, литературные данные по их индексам удерживания I_i^T при линейном программировании температуры на колонках с неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой (NIST), экспериментальные данные по величинам I_i^T , полученным нами на аналогичной колонке с неполярной неподвижной фазой.

Таблица 4. Сопоставление индексов удерживания компонентов равновесной паровой фазы лекарственных растений ($I_{i \text{ эксп}}^T$) с литературными данными ($I_{i \text{ лит}}^T$ *)

Соединение **	Календула лекарственная		Зверобой продырявленный		Пижма обыкновенная	
	($I_{i \text{ лит}}^T$)	($I_{i \text{ эксп}}^T$)	($I_{i \text{ лит}}^T$)	($I_{i \text{ эксп}}^T$)	($I_{i \text{ лит}}^T$)	($I_{i \text{ эксп}}^T$)
(z)-2-пентен-1-ол	-	-	760	764±3	-	-
гексепаль	-	-	801	806±3	-	-
октан/гексепаль	800/783; 801; 808	802±3	-	-	-	-
2-метилоктан	-	-	860	866±2		
октэпаль	-	-	-	-	984	984±2
6-метил-5-гептен-2-он	985	983±2	-	-	985	987±2
декан / α-фелландрен	1000/1001	1001±2	1000/1001	1001±2	-	-
α-терпинен	-	-	1012	1016±2	-	-
лимонен	-	-	1019	1018±2	-	-
z-β-оцимен	-	-	1028; 1031	1026±2	-	-
1,8-цинеол	-	-	-	-	1039; 1050	1028±2
γ-оцимен	-	-	1057	1054±2	-	-
γ-терпинен	-	-	1066	1065±2	1066	1064±2
нонэпаль	-	-	1081	1080±2	-	-
терпинолен	-	-	1092; 1072;1082	1088±2	1092; 1072;1082	1088±2
линалоол	1096	1100±2	-	-	-	-
цис-пинен гидрат	-	-	-	-	1103	1102±2
ундекан	-	-	1100	1100±2	-	-
цитронеллаль	-	-	-	-	1131; 1133	1132±2
камфора	-	-	1143;1105	1140±2	1143; 1105	1132±2
борнеол	-	-	-	-	1149;	1149±2
миртэпаль	-	-	-	-	1157; 1137	1162±2
миртенол	1173; 1178;1194	1197±2	-	-	1173; 1178; 1194	1171±2
α-терпинеол	-	-	-	-	1197	1199±2

*) литературные данные по индексам удерживания при линейном программировании температуры, полученные на колонке с неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой [21]. **) компоненты эфирных масел: календула [15, 16], зверобой [17, 18], пижма [19, 20].

В работах [15, 16] состав эфирного масла цветков календулы определен методом ГХ/МС на капиллярной колонке с *малополярной* неподвижной фазой НР-5.

Идентифицировано 43 ЛОС с индексами удерживания от 908 до 1659 единиц индекса [15] и от 919 до 1655 единиц индекса [16]. Из сопоставления величин $I_i^T_{эксп}$ и $I_i^T_{лит}$ можно утверждать, что в РПФ календулы с большой вероятностью присутствуют гексаналь, α -пинен, β -пинен, 6-метил-5-гептен-2-он, фелландрен, линалоол (табл. 4).

Состав эфирного масла травы зверобоя изучен в работе [17] методом ГХ/МС на колонке с *малополярной* неподвижной фазой HP-5 MS. Всего было обнаружено 135 ЛОС с индексами удерживания 764 – 2900 единиц индекса. Также эфирное масло календулы изучалось в работе [18] на колонке с *полярной* неподвижной фазой HP-FFAP. Обнаружено 48 компонентов в интервале индексов удерживания 940 – 2107 единиц индекса. Из данных табл. 4 следует, что РПФ зверобоя содержит следующие ЛОС: (z)-2-пентен-1-ол, гексаналь, α -пинен, β -пинен, 3-метилнонан, фелландрен, α -терпинен, лимонен, z- β -оцимен, γ -оцимен, γ -терпинен, нонаналь, терпинолен, ундекан.

В работе [19] эфирное масло пижмы изучалось методом ГХ/МС на капиллярной полидифенил-(5%)-диметил-(95%)-силоксановой колонке CP-Sil 8 CB. В цветках идентифицировано 68 БАС с индексами удерживания от 926 до 2000 единиц индекса. Данные работы [20] свидетельствуют об изучении эфирного масла на колонке HP-5 MS и идентификации 37 компонентов (индексы не рассчитаны).

В РПФ пижмы совпадение $I_i^T_{эксп}$ и $I_i^T_{лит}$ установлено нами для следующих ЛОС: α -туйен, α -пинен, камфен, β -пинен, октаналь, 6-метил-5-гептен-2-он, 1,8-цинеол, γ -терпинен, терпинолен, цис-пинен-гидрат, цитронеллаль.

Таким образом, несмотря на то, что в РПФ и в эфирном масле есть много совпадений по компонентному составу, их газохроматографические профили различаются. В РПФ, полученной с использованием нашего способа пробоподготовки, присутствуют наиболее летучие компоненты, естественным образом перераспределяющиеся из воздушно-сухого сырья в паровую фазу, тогда как в эфирном масле они отсутствуют. В пробах РПФ отсутствуют компоненты с высокими значениями индексов удерживания, присутствующие в эфирных маслах.

Влияние способа пробоподготовки и экстракции на состав ЛОС лекарственных растений показано также в работах [22, 23]. Следовательно, использовать ГХ профили для экспрессной идентификации лекарственных растений можно только в том случае, если они получены при одинаковых условиях газовой экстракции.

Заключение

Таким образом, нами методом ПФА/ГХ/ДИП изучены хроматографические характеристики летучих органических соединений, выделяющихся в равновесную паровую фазу из лекарственных растений «календула лекарственная», «зверобой продырявленный», «пижма обыкновенная» и показано, что хроматографический профиль, включающий совокупность индексов удерживания I_i^T и относительного содержания $A_{отн\ i}$ ЛОС в паровой фазе представляет собой специфический образ растения, который можно использовать для экспериментального установления подлинности, индивидуальности или их присутствия в многокомпонентных растительных сборах.

Применение прямого парофазного анализа снижает трудоемкость исследования, так как при подготовке пробы исключаются стадии экстракции или получения эфирного масла. Так как предлагаемый метод не требует идентификации

компонентов, то он является более экономичным ввиду возможности применения стандартной ГХ аппаратуры.

Работа выполнена при поддержке гранта №4.110.2014/к в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Кузьменко А.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 3. С. 212–216.
2. Кузьменко А.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 4. С. 278–281.
3. Разживин Р.В. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 1. С. 67–72.
4. Разживин Р.В. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 2. С. 129–134.
5. Кузьменко А.Н. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. Т. 52. № 5. С. 394–399.
6. Онучак Л.А. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 6. С. 619–624.
7. Онучак Л.А. и др. // *Вестн. СамГУ*. 2014. № 10 (121). С. 153–164.
8. Арутюнов Ю.И. и др. // *Вестн. СамГУ*. 2015. № 3 (125). С. 153–163.
9. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. Офсет. 2008. 969 с.
10. Н. van den Dool, P. D. Kratz. // *J. of Chromatography*. 1963. Vol. 11. No 4, pp. 463–471.
11. Дерфель К. Статистика в аналитической хроматографии М. Мир. 1994. 267 с.
12. Куркин, В.А. Фармакогнозия: Учебник для студентов фармацевтических вузов – Самара. ООО «Офорт». ГОУ ВПО «СамГМУ». 2004. 1180 с.
13. Правдивцева О.Е., Куркин В.А. // *Медицинский альманах*. 2012. 5 (24). С. 204–206.
14. Mockutè D., Judžentienė A. // *Chemija*. 2003. Vol. 14. No 2, pp. 103–107.
15. Okoh O.O. Sadimenko A.P., Asekun O.T., Afolayan A.J. // *African J. of Biotechnology*. 2008. No 7 (10). pp. 1500–1502.
16. Kaskonienė V, Kaškonas P, Maruška M. // *Chromatographia*. 2011. No 73, pp. 163–169.
17. Dordević A.S. // *Advanced Technologies*. 2015. No 4 (1), pp. 64–68.
18. Sharopov F.S., Gulmurodov I.S., Setzer W.N. // *J. of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2010. No 2 (6). pp. 284–290.
19. Mockutè D., Judžentienė A. // *Chemija*. 2003. Vol. 14. No 2. pp. 103–107.
20. Acha de la Cruz O., Guerrero J., Podea R., Batiu I. // *Politehnica*. 2008. Vol. 53 (67). No 1–2. pp. 10–12.
21. NIST Chemistry WebBook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения сентябрь 2015).
22. Павлова Л.В., Платонов И.А., Новикова Е.А., Никитченко Н.В. // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 3. С. 304–313.
23. Ревельский И.А., Глазков И.Н. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2008. Т.3. № 2. С. 70–73.

References

1. Kuzmenko A.N., *Vestnik MGU*, 2009, Ser. 2., Vol. 50, No 3, pp. 212–216.
2. Kuzmenko A.N., *Vestnik MGU*, 2009, Ser. 2., Vol. 50, No 4, pp. 278–281.
3. Razhivin R.V. et al., *Vestnik MGU*, 2009, Ser. 2., Vol. 50, No 1, pp. 67–70.
4. Razhivin R.V. et al., *Vestnik MGU*, 2009, Ser. 2., Vol. 50, No 2, pp. 129–132.
5. Kuzmenko A.N. et al., *MGU*, 2011, Ser. 2., Vol. 52, No 5, pp. 394–399.
6. Onuchak L.A. et al., *J. of Analytical Chemistry*, 2012, Vol. 67, No 6, pp. 619–624.
7. Onuchak L.A. et al., *Vestnik SamGU*, 2014, No 10 (121), pp. 153–164.
8. Arutyunov Yu.I. et al., *Vestnik SamGU*, 2015, No 3 (125), pp. 153–163.
9. Tkachev A.V. Issledovanie letuchih veshestv rastenii, Novosibirsk, Ofset Publ., 2008, 989 p.

10. H. van den Dool, Kratz P.D., *J. of Chromatography*, 1963, Vol. 11, No 4, pp. 463-471.
11. Derfel K., *Statistica v analyticheskoj himii*, 1994, 367 p.
12. Kurkin V.A. *Pharmacognosya: uchebnik dlya vusov*. 2nd ed., revised and enlarged. Samara, «Ofort», GOU VPO «SamGMU Roszdrava», 2007, 1239 p.
13. Pravdivtseva O.E., Kurkin V.A., *Medicinskii almanah*, 2012, No 5 (24), pp. 204-206.
14. Mockutè D., Judžentiené A., *Chemija*, 2003, Vol. 14, No. 2, pp. 103-107.
15. Okoh O.O. Sadimenko A.P., Asekun O.T., Afolayan A.J., *African J. of Biotechnology*, Vol. 7 (10), pp. 1500-1502.
16. Kaskonienè V, Kaškonas P, Maruška M., *Chromatographia*, 2011, No 73, pp. 163-169.
17. Dordević A. S., *Advanced Technologies*, 2015, No 4 (1), pp. 64-68.
18. Sharopov F.S., Gulmurodov I.S., Setzer W.N., *J. of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2010, No 2 (6), pp. 284-290.
19. Mockutè D., Judžentiené A., *Chemija*, 2003, Vol. 14, No 2, pp. 103-107.
20. Acha de la Cruz O., Guerrero J., Poda R., Batiu I., *Politehnica*, 2008, Vol. 53 (67), No 1-2, pp. 10-12.
21. NIST Chemistry WebBook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed September 2015).
22. Pavlova L.V., Platonov I.A., Novikova N.V., Nikitchenko N.V., *Analytics and Control*, 2009, Vol. 17, No 3, pp. 304-313.
23. Revelsky I.A., Glazkov I.N., *Supercritical Fluids Theory and practice*, 2008, Vol. 3, No. 2, pp. 70-73.

Ермакова Нина Владимировна – аспирант СамГУ, Самара

Онучак Людмила Артемовна – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии и хроматографии СамГУ, Самара

Арутюнов Юрий Иванович – к.х.н., учебный мастер кафедры физической химии и хроматографии СамГУ, Самара

Афанасьева Полина Валериевна – аспирант СамГМУ, Самара

Куркина Анна Владимировна – д. фарм. наук, доцент каф. Фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, Самара

Ermakova Nina V. – Ph. D. student of Samara state University, Samara. e-mail: ninocka92@mail.ru

Onuchak Ludmila A. – Dr.Sci. (Chemistry), prof., Head of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara State University, Samara. e-mail: onuchak@samsu.ru

Arutyunov Yuri. I. – Ph.D. (Chemistry), lecturer of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara State University, Samara

Afanasyeva Polina V. – Ph. D. student of Samara Medical University, Samara. e-mail: appolinarija03@mail.ru

Kurkina Anna V. – Dr.Sci. (Pharmacy), associate prof. of the department of pharmacognosy with botany and bases of phitotherapy, Samara, e-mail: kurkina-av@yandex.ru