



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13570

Парофазный газохроматографический анализ Melissa лекарственной

Никита Алексеевич Толочилин^{1✉},

Ольга Валерьевна Салманидина¹, Людмила Артемовна Онучак¹,

Алина Ирековна Епифанова², Владимир Александрович Куркин²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, Самара, Россия, nitol98@mail.ru[✉]

²Самарский государственный медицинский университет, Самара, Россия

Аннотация. Изучение лекарственных растений является одной из важных задач современной аналитической химии и фармацевтики. Основной трудностью изучения является их непостоянный и многокомпонентный состав. Метод статического парофазного анализа с газовой хроматографией и пламенно-ионизационным детектированием (ПФА-ГХ-ПИД) позволит облегчить проведение исследования летучих компонентов растений ввиду упрощения процедуры пробоподготовки.

Цель исследования: выявить и экспериментально подтвердить возможность применения ПФА-ГХ-ПИД для определения летучих компонентов и установления подлинности лекарственного растительного сырья (ЛРС) на примере Melissa лекарственной.

В качестве объектов исследования были взяты три образца Melissa лекарственной различного происхождения. Хроматографическое исследование проводилось на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, d_f=0.25 мкм).

Получены хроматограммы равновесной паровой фазы образцов, проведена идентификация компонентов по литературным данным и базы данных NIST 2.0, обнаружены специфичные маркеры Melissa лекарственной: β-цитраль и геранилацетат, которые, в совокупности с семью другими неспецифичными маркерами (6-метил-5-гептен-2-он, β-мирцен, цитронеллаль, β-цитраль (нераль), α-цитраль (гераниаль), геранилацетат, β-кариофиллен) могут быть использованы при идентификации ЛРС Melissa лекарственной. Построены диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектры) летучих соединений ЛРС Melissa лекарственной, которые представляют собой уникальный совокупный образ растения, зависящий от района происхождения

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность применения метода ПФА-ГХ-ПИД как экспрессного метода идентификации ЛРС, а использование headspace-спектров в качестве критерия подлинности в дальнейшем позволит создать базу данных «отпечатков пальцев» растений и еще больше повысить экспрессность метода ПФА-ГХ-ПИД в идентификации и определении подлинности ЛРС, вплоть до определения географического происхождения образца.

Ключевые слова: газовая хроматография, парофазный анализ, летучие компоненты, *Melissa officinalis* L., headspace-спектры, терпены.

Для цитирования: Толочилин Н.А., Салманидина О.В., Онучак Л.А., Епифанова А.И., Куркин В.А. Парофазный газохроматографический анализ Melissa лекарственной // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 857-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13570>

Original article

Headspace gas chromatographic analysis of lemon balm

Nikita A. Tolochilin^{1✉}, Olga V. Salmanidina¹ Lyudmila A. Onuchak¹,

Alina I. Epifanova², Vladimir A. Kurkin²

¹Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation, nitol98@mail.ru[✉]

²Samara State Medical University, Samara, Russian Federation

Abstract. The study of medicinal plants is one of the important tasks of modern analytical chemistry and pharmaceuticals. The main difficulty in their study is their variable and multicomponent composition. The method of static headspace analysis coupled with gas chromatography and flame ionization detection (HS-GC-FID) can facilitate the study of plant volatile components by simplifying the sample preparation procedure.

To identify and experimentally confirm the possibility of using HS-GC-FID for the determination of volatile components and authentication of herbal raw materials using lemon balm (*Melissa officinalis* L.) as an example. Three samples of lemon balm of different origins were used as research objects. Chromatographic analysis was performed on a «Crystal 5000.2» gas chromatograph with a flame ionization detector. Separation was carried out on a quartz capillary column RTX-5 with a low-polarity 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane stationary phase (30 m × 0.32 mm, $d_f = 0.25 \mu\text{m}$).

Chromatograms of the equilibrium vapor phase of the samples were obtained. Components were identified using literature data and the NIST 2.0 library. Specific markers of lemon balm were detected: β -citral and geranyl acetate, which, together with seven other non-specific markers (6-methyl-5-hepten-2-one, β -myrcene, citronellal, β -citral (neral), α -citral (geranial), geranyl acetate, β -caryophyllene), can be used for the identification of lemon balm raw materials. «Relative peak area – retention index» diagrams (headspace-spectra) of volatile compounds of lemon balm raw materials were constructed; these represent a unique cumulative profile of the plant, depending on the region of origin.

The obtained results confirm the possibility of using the HS-GC-FID method as an express method for the identification of herbal raw materials. The use of headspace spectra as an authenticity criterion will further allow the creation of a plant «fingerprint» database and further increase the speed of the HS-GC-FID method in the identification and authentication of herbal raw materials, up to the determination of the geographical origin of the sample.

Keywords: gas chromatography, headspace analysis, volatile components, *melissa officinalis* L., headspace spectra, terpenes.

For citation: Tolochilin N.A., Salmanidina O.V., Onuchak L.A., Epifanova A.I., Kurkin V.A. Headspace gas chromatographic analysis of lemon balm. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 857-867. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13570>

Введение

В настоящее время основные методы хроматографического анализа, применяемые для определения подлинности и качества лекарственного растительного сырья (ЛРС), являются ВЭЖХ и ГХ в комбинации с МС-детектированием. С их помощью производится анализ эфирных масел и экстрактов, идентифицируются основные компоненты и вещества-маркеры растений, которые позволяют сделать вывод о принадлежности ЛРС к конкретному семейству или виду. Помимо дороговизны этих методов и трудоемкости процесса приготовления эфирных масел растений, существует проблема, что конкретные вещества-маркеры удастся обнаружить далеко не всегда [1-3].

Также не является выходом использование в качестве критерия подлинности ЛРС доминантных компонентов паровой фазы, поскольку их содержания могут

сильно различаться в зависимости от района произрастания и времени сбора растения [4].

Проведенные нами ранее исследования, направленные на изучение химического состава летучих компонентов растений методом ПФА-ГХ-ПИД, относящихся к различным семействам или видам – календула лекарственная, зверобой продырявленный, пижма обыкновенная и др. – выявили перспективность использования хроматографических профилей и полученных на их основе headspace-спектров для идентификации и определения подлинности ЛРС [5-7]. Для дальнейшего развития метода ПФА-ГХ-ПИД представляет интерес использовать его при идентификации и определении подлинности растений одного вида.

Метод ПФА-ГХ-ПИД более прост в использовании в части пробоподготовки, по сравнению с жидкостной экстракцией или приготовлением эфирных масел рас-

тений. Он позволяет избежать негативного влияния растворителей на действительный состав паровой фазы, так как требует лишь проведения газовой экстракции из высушенного сырья.

В качестве объекта для анализа была выбрана Melissa лекарственная (*Melissa officinalis* L.) – одно из важнейших лекарственных растений в фармакологической практике. Она обладает широчайшим спектром биологического действия и активно используется в качестве успокоительного, антидепрессивного, спазмолитического, иммуномодулирующего, противовирусного, антигистаминного и антимикробного средства. Входит в состав таких лекарственных препаратов, как «Новопассит», «Персен», «Релаксозан». Данное растение, одно из немногих, благополучно применяют и в педиатрической практике [8]. Широта терапевтического действия препаратов Melissa лекарственной обусловлена содержанием различных биологически активных веществ.

Целью работы являлось изучение возможности применения метода статического ПФА-ГХ-ПИД для определения состава равновесной паровой фазы (РПФ) и получения газохроматографических профилей РПФ на примере Melissa лекарственной различного географического происхождения и их использование для экспрессной идентификации и установления подлинности ЛРС.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования было использовано три образца ЛРС Melissa лекарственной (*Melissa officinalis* L.), относящейся к семейству Яснотковых (*Lamiaceae*):

– ботанический образец (Ботанический сад Самарского университета, г. Самара);

– культивируемый образец, собранный в окр. с. Алексеевка Кинельского района Самарской области;

– промышленный образец («Фитофарм», г. Анапа).

Для исследования использовались листья и цветки растения в измельченном виде. После сушки сырье было упаковано в герметичные пакеты и хранилось в сухом, прохладном месте, без доступа прямого солнечного света. Непосредственно для анализа применялась РПФ растения, которую получали следующим образом: навеску высушенного измельченного сырья массой 3 г в герметичном флаконе помещали в термостат и выдерживали при температуре 40-140°C (с интервалом в 20°C) в течение 20 минут. Полученный газовый экстракт образца отбирали в предварительно нагретый медицинский стеклянный шприц в объеме 1 см³ [9]. Каждый образец анализировали три раза при каждой температуре газовой экстракции, каждый раз приготавливая новую пробу РПФ.

При увеличении температуры газовой экстракции наблюдался резкий рост числа зарегистрированных компонентов РПФ, который замедлялся при достижении температуры 80°C. Дальнейшее увеличение температуры газовой экстракции до 120-140°C приводило к заметному увеличению интенсивностей пиков начального участка газохроматографического профиля (<500 ед. индекса), при некотором снижении интенсивностей пиков других компонентов (>500 ед. индекса), что может говорить о протекании химических превращений в пробе (процесса термической деструкции компонентов). Таким образом, оптимальной температурой проведения газовой экстракции для получения информативного газохроматографического профиля РПФ, была принята температура 80°C.

Данный способ подготовки пробы позволяет получить воспроизводимый хроматографический спектр летучих компонентов растений без трансформации пробы [10].

Хроматографическое исследование проводилось на газовом хроматографе

«Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, $d_i=0.25$ мкм). В качестве газа-носителя — азот, скорость 1 см³/мин. Давление газа-носителя на входе в колонку — 35 кПа, деление потока — 1:50. Водород — скорость 25 см³/мин, воздух — скорость 250 см³/мин. Анализ проводили при линейном программировании температуры: изотерма при температуре 40°C на протяжении 2 минут, затем нагрев на 4°C/мин до температуры 160°C. Температура детектора составляет 200°C, температура испарителя — 200°C.

Указанный режим согласуется с режимом, рекомендованным для получения воспроизводимых результатов газохроматографического анализа эфирных масел с использованием капиллярной колонки с неполярными и малополярными неподвижными фазами [11].

При таких же условиях проводили анализ стандартных веществ сравнения *n*-алканов C₃-C₁₇ для расчета характеристик удерживания. Перед проведением анализа для проверки стабильности нулевой линии и исключения присутствия посторонних пиков осуществляли ввод «холостой» пробы при соблюдении всех условий эксперимента.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитывали индексы удерживания Ван ден Доола и Кратца при линейном программировании температуры (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{отн,i}$) летучих компонентов ЛРС:

$$I_i^T = 100 \left(\frac{t_{Ri} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} \right) + 100z,$$

где t_{Ri} — время удерживания *i*-го компонента, а t_{Rz} и t_{Rz+1} времена удерживания соседних гомологов *n*-алканов с количеством углеродных атомов в молекуле *z* и *z*+1 соответственно.

$$A_{отн,i} = \frac{A_i}{\sum A_i} 100\%,$$

где A_i — абсолютное значение площади пика *i*-го компонента, а $\sum A_i$ — сумма площадей пиков всех компонентов на хроматограмме.

Установлено, что для компонентов, элюирующихся на начальных участках (температурах) линейного программирования температуры, точность определения составляет ±2 ед. инд. и уменьшается до ±1 ед. инд. с ростом температуры элюирования [10].

Относительное СКО S_r (%) среднего арифметического значения относительной площади пика $A_{отн,i}$ рассчитано из выборки трех измерений паровой фазы ЛРС Melissa officinalis (Фитофарм) ($n = 3$) по формуле:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{отн,i} - \bar{A}_{отн,i})^2}{n - 1}}.$$

Установлено, что погрешность определения относительных площадей пиков уменьшается с увеличением времени, и, соответственно, температуры выхода компонента из колонки изменяется от ±12.50% (пентаналь, $t_R=5.23$ минут) до ±5.57% (β-цитраль, $t_R=25.45$ минут).

Идентификацию компонентов проводили следующим образом: по литературным данным полученным по анализу эфирных масел и экстрактов Melissa officinalis методом ГХ-МС находили сведения о составе летучих компонентов этого растения. Затем в базе данных NIST 2.0 покомпонентно сравнивали полученные нами индексы удерживания Ван ден Доола и Кратца при программировании температуры на капиллярной колонке с малополярной неподвижной фазой.

Обсуждение результатов

На хроматограмме РПФ Melissa officinalis (Ботанический сад) зарегистрировано 42 летучих компонента со временем удерживания от 2,97 до 32,07 минут и рассчитанными индексами удерживания I_i^T от 412 до 1417 (рис.1).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 23 компонентов превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является

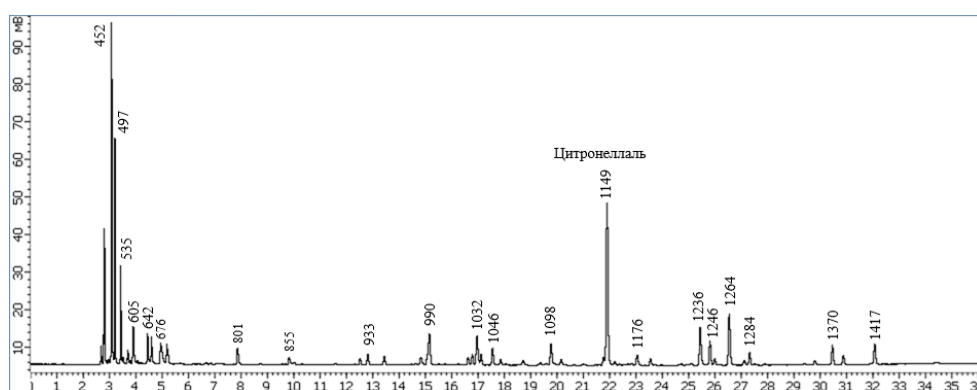


Рис. 1. Хроматограмма РПФ образца ЛРС мелиссы лекарственной (Ботанический сад) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 1. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (Botanical Garden) (80°C Headspace Extraction).

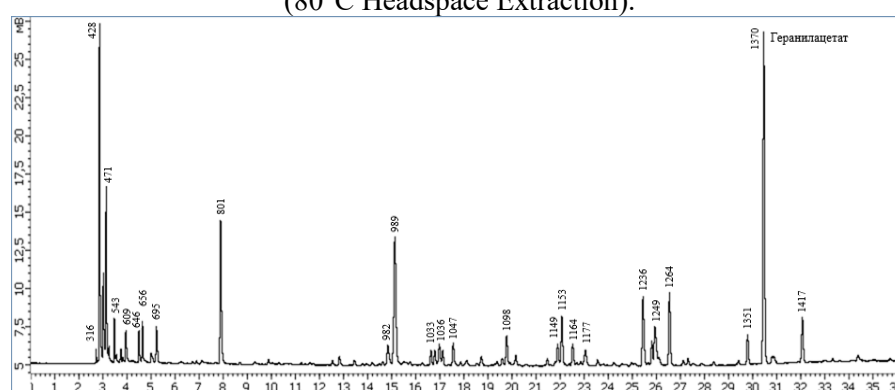


Рис. 2. Хроматограмма РПФ промышленного образца ЛРС мелиссы лекарственной (Фитофарм) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 2. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (Phytofarm) (80°C Headspace Extraction).

цитронеллаль (1149), содержание которого в паровой фазе составляет 17.96%. Это альдегид, относящийся к терпеноидам, проявляет антидепрессивное и анксиолитическое действие, широко употребляется в парфюмерной промышленности за счет характерного лимонного запаха.

Хроматограмма РПФ промышленной мелиссы лекарственной (Фитофарм) содержит пики 28 компонентов с временами удерживания от 2.85 до 32.07 минут и индексами удерживания в интервале от 316 до 1417 (рис. 2).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 25 соединений превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является геранилацетат (1370), относительное содержание которого в паровой фазе составляет 19.81%. Геранилацетат относится к

монотерпеновым сложным эфирам, обладает выраженным фруктово-цветочным запахом, за счет чего широко применяется в парфюмерной промышленности.

Для РПФ культивируемой мелиссы лекарственной (Самарская область) зафиксировано 17 летучих компонентов со временем удерживания от 2.87 до 32.06 минут и рассчитанными индексами удерживания I_i^T от 330 до 1417 (рис. 3).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 16 летучих соединений превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является неидентифицированное вещество с индексом удерживания 476 и с относительным содержанием 23,28%, среди идентифицированных компонентов наибольшее содержание в РПФ данного образца имеет гексаналь (802) с относительной площадью пика равной 12.44%.

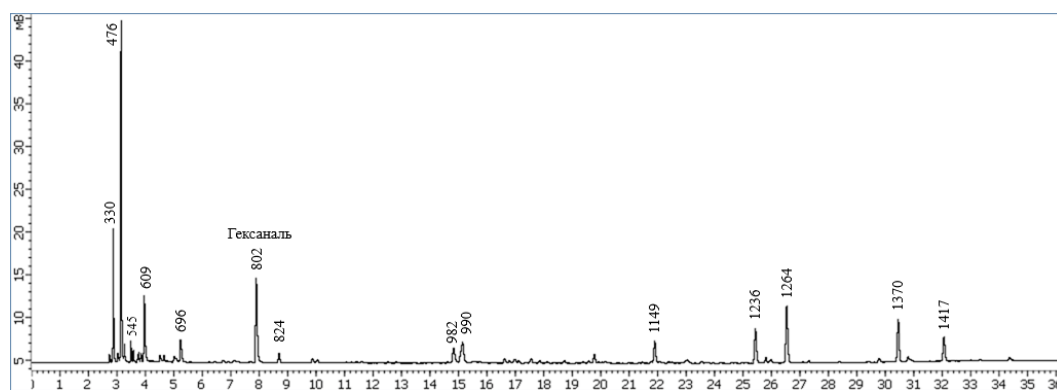


Рис. 3. Хроматограмма РПФ образца ЛРС мелиссы лекарственной (культивируемая) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 3. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (cultured) (80°C Headspace Extraction).

По результатам видно, что культивируемый образец мелиссы содержит гораздо меньше веществ, чем ботанический и промышленный образцы. Известно, что большое влияние на формирование общей совокупности природных соединений в растениях и их относительного содержания оказывает район произрастания, состав почвы, количество вносимых удобрений и пестицидов, также немаловажную роль играют погодные условия, время сбора сырья, его обработка и последующее хранение. По этой причине, газохроматографические профили ЛРС одного вида, но разного происхождения, могут заметно различаться.

В таблице 1 приведено сравнение всех зарегистрированных компонентов проанализированных образцов ЛРС мелиссы лекарственной.

Всего в трех исследованных образцах ЛРС мелиссы лекарственной зарегистрировано 56 соединений, 9 из которых присутствуют во всех трех растениях: пентаналь (695), гексаналь (801), 6-метил-5-гептен-2-он (982), β -мирцен (990), цитронеллаль (1149), β -цитраль (1236), α -цитраль (1264), геранилацетат (1370), β -кариофиллен (1417).

Результаты исследований образцов ЛРС мелиссы лекарственной согласуются с данными других исследователей, полученными с применением методов ГХ-МС и ВЭЖХ-МС [4, 12-15]. А

именно, все девять компонентов (включая альдегиды пентаналь и гексаналь) обнаружены также в газовом экстракте, полученном методом паровозной-твердофазной микроэкстракции с МС детектированием [12]. Семь из них (6-метил-5-гептен-2-он, β -мирцен, цитронеллаль, β -цитраль (нераль), α -цитраль (гераниаль), геранилацетат, β -кариофиллен) присутствуют в эфирном масле мелиссы лекарственной исследование которого проводилось методами ГХ-МС и ВЭЖХ-МС.

Обнаружение этих компонентов в РПФ мелиссы лекарственной говорит о том, что метод ПФА-ГХ-ПВД, несмотря на простоту, позволяет обнаружить в образцах ЛРС маркерные соединения (при условии применения литературных данных по ГХ-МС), и может использоваться для экспрессного определения подлинности и принадлежности ЛРС к конкретному роду или виду.

Нами установлено на примере мелиссы лекарственной, что при исследовании растений одного вида, но разного происхождения, при общих различиях в составе, некоторые летучие соединения (для мелиссы лекарственной: пентаналь (695), гексаналь (801), 6-метил-5-гептен-2-он (982), β -мирцен (990), цитронеллаль (1149), β -цитраль (1236), α -цитраль (1264), геранилацетат (1370), β -кариофиллен (1417)), в том или ином соотношении, присутствуют во всех образцах.

Таблица 1. Относительное содержание всех зарегистрированных компонентов РПФ образцов ЛРС мелиссы лекарственной.

Table 1. Relative composition of all identified volatiles in equilibrium vapor phase of lemon balm raw material.

№	Соединение	I _i ^T (эксп)	A _{отн, i} %		
			Бот. сад.	Фитофарм	Культивируемая
1	—	316±2	—	10.97	—
2	—	330±2	—	—	8.50
3	—	412±2	0.29	—	—
4	—	428±2	—	3.30	—
5	3-Метилбутен-1	452±2	13.10	—	—
6	—	471±2	—	5.76	—
7	—	476±2	—	—	23.28
8	—	497±2	8.44	—	—
9	Изопропанол	509±2	—	—	1.29
10	—	535±2	4.07	—	—
11	—	545±2	—	1.02	1.45
12	—	550±2	0.33	—	—
13	—	559±2	—	—	0.91
14	—	574±2	0.21	—	—
15	—	580±2	0.68	—	—
16	Пропанол	590±2	—	—	1.06
17	Бутанон-2	605±2	2.91	—	—
18	Этилацетат	609±2	—	1.30	7.83
19	3-Метилбутанон-2	642±2	1.77	—	—
20	Тиофен	651±2	1.60	1.05	—
21	н-Бутанол	656±2	—	1.37	—
22	3-Метилбутаналь	676±2	2.66	—	—
23	Пентаналь	695±2	1.90	1.65	2.99
24	Гексаналь	801±2	1.52	7.59	12.44
25	—	824±2	—	—	1.20
26	(Z)-3-гексен-1-ол	855±2	0.76	—	—
27	—	926±1	0.53	—	—
28	—	933±1	1.01	—	—
29	—	948±1	0.86	—	—
30	6-Метил-5-гептен-2-он	982±1	0.89	1.62	3.24
31	β-Мирцен	990±1	4.33	10.71	5.35
32	—	1025±1	0.71	0.86	—
33	—	1028±1	1.04	0.95	—
34	Бензиловый спирт	1033±1	3.27	1.55	—
35	z-β-Оцимен	1036±1	1.09	0.91	—
36	e-β-Оцимен	1047±1	1.68	1.36	—
37	—	1053±1	0.56	—	—
38	—	1074±1	0.53	—	—
39	Линалоол	1098±1	2.30	1.85	—
40	—	1107±1	0.54	—	—
41	Нео-изопулегол	1146±1	0.83	—	—
42	Цитронеллаль	1149±1	17.96	1.42	3.63
43	Борнеол	1153±1	—	3.28	—
44	δ-Терпинеол	1164±1	—	1.47	—
45	Терпинен-4-ол	1177±1	1.25	1.44	—

46	—	1189±1	0.60	—	—
47	β-Цитраль (нераль)	1236±1	4.04	4.80	6.01
48	Куминальдегид	1246±1	2.39	1.33	—
49	Тимохинон	1249±1	0.67	3.51	—
50	α-Цитраль (гераниаль)	1264±1	5.53	4.52	9.78
51	Гераниол	1279±1	0.53	—	—
52	Борнилацетат	1284±1	1.23	—	—
53	—	1351±1	0.38	1.79	—
54	Геранилацетат	1370±1	1.89	19.81	6.88
55	—	1381±1	0.95	—	—
56	β-Кариофиллен	1417±1	2.17	2.80	4.15

Эти вещества можно рассмотреть в качестве соединений-маркеров, наличие совокупности которых в ЛРС может говорить о его принадлежности к конкретному виду.

Авторы работы [16] приводят следующую классификацию растительных маркерных соединений: уникальные маркеры (содержащиеся в одном виде), специфичные маркеры (содержащиеся в небольшом количестве видов) и неспецифичные маркеры (распространенные вещества растительного происхождения). Обнаруженные нами β-цитраль (1236) и геранилацетат (1370) были предложены авторами исследования [16] в качестве специфичных маркеров Melissa лекарственной, тогда как оставшиеся семь веществ можно считать ее неспецифичными маркерами. В целом же, совокупность из девяти вышеперечисленных соединений можно принять в виде так называемого «многокомпонентного маркера» Melissa лекарственной. Обнаружение их в РПФ позволит с достаточной убедительностью определить подлинность ЛРС Melissa лекарственной.

В литературе при исследовании эфирных масел Melissa лекарственной были обнаружены труднолетучие соединения с индексами удерживания более 1500, и нелетучие соединения (высшие карбоновые кислоты и флавоноиды), которые не были зарегистрированы нами. Это связано с тем, что в процессе проведения газовой экстракции из сухого сырья, такие соединения не способны выделиться паровую

фазу вследствие перераспределения компонентов при температуре 80°C. С другой стороны, в наших пробах, наоборот, присутствуют легколетучие соединения (альдегиды, кетоны, спирты), с индексами удерживания менее 700, тогда как в эфирных маслах они отсутствуют.

Применение общего профиля (спектра) всех летучих компонентов РПФ лекарственного сырья, позволит провести более глубокое идентификационное определение и сделать вывод не только об иерархической принадлежности растения, но, в том числе, и о происхождении растения вплоть до конкретного района произрастания. Ввиду высокой изменчивости состава летучих компонентов, для получения достоверного результата при идентификации растений по газохроматографическим профилям необходимо, чтобы РПФ были получены в одинаковых условиях газовой экстракции [5].

Для визуализации экспериментальной информации в виде «отпечатка пальца» используются диаграммы «относительная площадь пика-индекс удерживания» или headspace-спектры. На рисунке 4 приведены headspace-спектры трех проанализированных образцов Melissa лекарственной.

При сравнении трех спектров видно, что наибольшее число компонентов наблюдается у ботанического образца. Наибольшую схожесть демонстрируют спектры ботанического и промышленного образцов, у которых совпадает 19

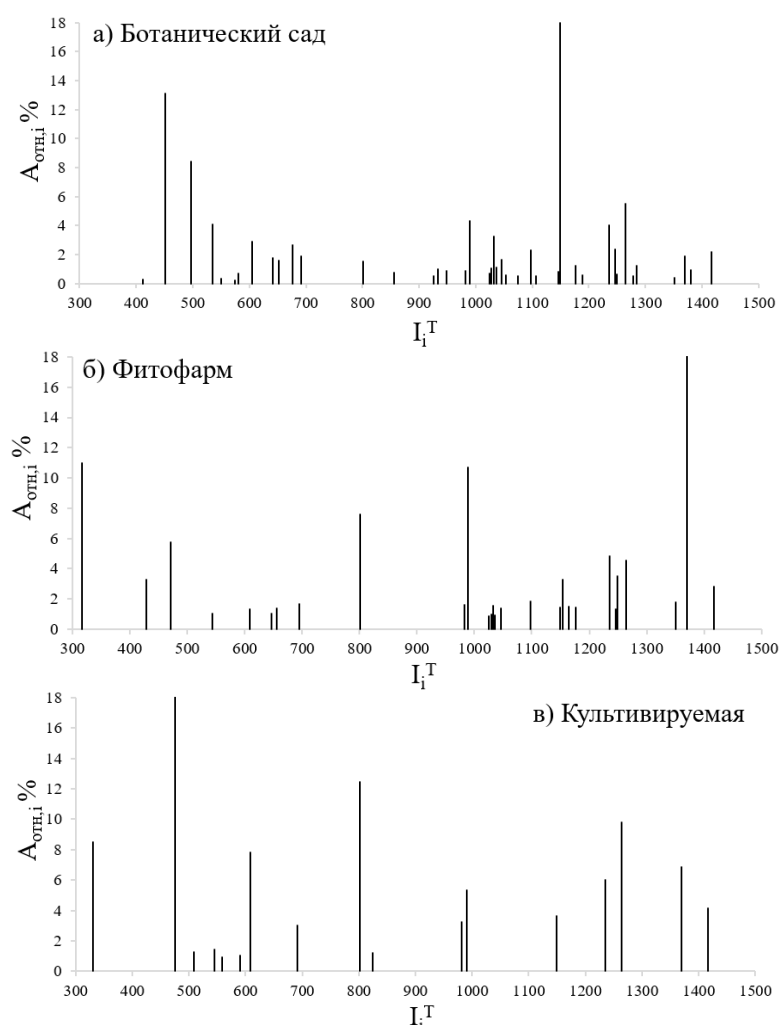


Рис. 4. Диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектр) образцов ЛРС: а – мелисса лекарственная (Ботанический сад), б – мелисса лекарственная (Фитофарм), в – мелисса лекарственная (культивируемая).

Fig. 4. Diagrams "relative peak area – retention index" (headspace-spectrum) of plant samples: а – lemon balm (Botanical Garden), б – lemon balm (Phytopharm), с – lemon balm (cultivated).

компонентов. РПФ культивируемого образца, в свою очередь, имеет обедненный состав по сравнению с ботаническим и промышленным образцами.

В целом из сопоставления headspace-спектров мелиссы лекарственной видно, что они специфичны и могут использоваться для идентификации этих растений по происхождению и району произрастания.

Заключение

Методом ПФА-ГХ был проведен анализ трех образцов ЛРС мелиссы лекарственной различного происхождения. По результатам исследования получены хроматограммы равновесной паровой фазы

образцов, проведена идентификация компонентов по литературным данным и библиотеке индексов удерживания Ванден Доола и Кратца при программировании температуры из базы данных NIST 2.0, обнаружены специфичные маркеры мелиссы лекарственной: β -цитраль и геранилацетат, которые, в совокупности с семью другими неспецифичными маркерами (6-метил-5-гептен-2-он, β -мирцен, цитронеллаль, β -цитраль (нераль), α -цитраль (гераниаль), геранилацетат, β -кариофиллен) объединены в так называемый «многокомпонентный маркер» – набор летучих веществ – который может служить признаком принадлежности ЛРС к

виду Melissa лекарственной. Установлено, что в равновесной паровой фазе Melissa лекарственной состав летучих компонентов зависит от района произрастания. Построены газохроматографические профили летучих соединений ЛРС Melissa лекарственной (headspace-спектры), которые представляют собой уникальный совокупный образ растения, зависящий от района происхождения.

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность применения метода ПФА-ГХ-ПВД как экспрессного метода для исследования и определения подлинности ЛРС. Кроме того, при дальнейшем исследовании других видов ЛРС различных семейств, видов, районов произрастания, и получении большего числа headspace-спектров, возможно создание базы данных специфич-

ных headspace-спектров ЛРС, что позволит в будущем еще больше упростить идентификацию видовой принадлежности и подлинности ЛРС. ПФА-ГХ-ПВД с библиотекой «отпечатков пальцев» ЛРС обладает преимуществами, как экспресс-тест, необходимый для получения первоначального представления о происхождении ЛРС. Но это возможно при условии точного воспроизведения методики пробоподготовки и параметров получения паровой фазы, при которых были получены headspace-спектры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Razzhivin R.V., Reshetnjak V.Ju., Kuz'menko A.N., Nesterova O.V., Popkov V.A., *Moscow University Bulletin, Chemistry*, 2009; 50(2):129-132. (In Russ.)
2. Zhestovskaja E.S., Antohin A.M., Taranchenko V.F. et al. *The Chemistry of Plant Raw Materials*, 2018; 3:149-157. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033433>
3. Morozov S.V., Tkacheva N.I., Tkachev A.V. *The Chemistry of Plant Raw Materials*, 2018; 4: 5-28. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018044003>
4. Petrisor G., Motelica L., Craciun L.N., Oprea O.C., Ficai D., Ficai A., *International Journal of Molecular Sciences*, 2022; 23(7): 3591. <https://doi.org/0.3390/ijms23073591>
5. Ermakova N.V., Arutjunov Ju.I., Onuchak L.A., Afanas'eva P.V., Kurkina A.V. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*, 2016; 16(1):17-28. (In Russ.)
6. Arutjunov Ju.I., Onuchak L.A., Krupnova N.A., Mihajlov I.Ju., Pravdivceva O.E. *Bulletin of Samara State University*, 2015; 3(125):153-161. (In Russ.)
7. Onuchak L.A., Arutjunov Ju.I., Platonov I.A., Kurkin V.A., Nikitchenko N.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012; 67(6): 619-624.
8. Alekseeva A.V., Mazur L.I., Kurkin V.A. *Pediatrics*, 2011; 90(1): 90-95.
9. Arutjunov Ju.I., Ermakova N.V., Onuchak L.A., Kopytin K.A. Patent RF, no. 2619044, 2016. (In Russ.)
10. Parijchuk N.V., Onuchak L.A., Arutjunov Ju.I., Pavlova L.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018; 73(10): 781-792. <https://doi.org/0.1134/S0044450218100080>
11. Tkachev A.V. Issledovanie letuchih veshchestv rastenij. Novosibirsk: Ofset, 2008, 969 p. (In Russ.)
12. Ieri F., Cecchi L., Vignolini P., Belcaro M.F., Romani A. *Adv. Hort. Sci.*, 2017; 31(2):141. <https://doi.org/147.10.13128/ahs-21091>
13. Carnat A.P., Carnat A., Fraisse D., Lamaison J.L. The aromatic and polyphenolic composition of lemon balm (*Melissa officinalis* L. subsp. *officinalis*) tea, *Pharmaceutics Acta Helveticae*, 1998; 72:301-305.
14. Moradkhani H., Sargsyan E., Bibak H., Naseri B., Sadat-Hosseini M., Fayazi-Barjin A. and Meftahizade H. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2010; 4(25):2753-2759. <https://doi.org/10.5897/JMPR.9000881>
15. Fermino B.L., Kahlil N.M., Bonini J.S., Pereira R.P., Teixeira da Rocha J.B., Francisco Nunes da Silva W.C. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2015; 9(3):53-59. <https://doi.org/10.5897/AJPP2014.4180>



16. Kuz'menko A.N., Krasnjuk I.I. (ml.), Pirogov A.V. *Moscow University Bulletin. Chemistry*, 2014; 55(4):214-218.

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Толочилин – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Россия, Hnitol98@mail.ru

О.В. Салманидина – магистр кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Россия, <https://orcid.org/0009-0005-7981-406X>

Л.А. Онучак – профессор кафедры физической химии и хроматографии, доктор химических наук, Самарский университет, Россия, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

А.И. Епифанова – аспирант кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, Самарский государственный медицинский университет, Россия, <https://orcid.org/0009-0004-4481-6981>

В.А. Куркин – профессор кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, доктор фармацевтических наук, Самарский государственный медицинский университет, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

N.A. Tolochilin– postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0001-8060-6023>

O.V. Salmanidina – master's student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0005-7981-406X>

L.A. Onuchak– Doctor of Chemical Sciences, professor of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

A.I. Epifanova– postgraduate student of the Department of Pharmacognosy with Botany and Fundamentals of Phytotherapy, Samara State Medical University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0004-4481-6981>

V.A. Kurkin– Doctor of Pharmaceutical Sciences, professor of the Department of Pharmacognosy with Botany and Fundamentals of Phytotherapy, Samara State Medical University, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

Статья поступила в редакцию 14.07.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 14.07.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.