

Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов, Е.А. Маскаева, Н.В. Ермакова,
А.В. Куркина¹

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РАВНОВЕСНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ "ЭВКАЛИПТ ПРУТОВИДНЫЙ", "МЕЛИССА ЛЕКАРСТВЕННАЯ", "СОФОРА ЯПОНСКАЯ"²

Проведено газохроматографическое исследование (ГХ/ДИП) равновесной паровой фазы растительного лекарственного сырья "мелисса лекарственная" (*Melissa officinalis* L.), "эвкалипт прутовидный" (*Eucalyptus viminalis* Labill) и "софора японская" (*Sophora Japonica* L.). Для летучих компонентов определены индексы удерживания I_i^T на капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой в режиме линейного программирования температуры и относительные площади пиков $A_{i,отн}$. Установлено, что газохроматографический спектр (совокупность величин I_i^T и $A_{i,отн}$) летучих компонентов равновесной паровой фазы специфичен и может служить характеристикой подлинности растительного лекарственного сырья.

Ключевые слова: газовая хроматография, мелисса лекарственная, эвкалипт прутовидный, софора японская, летучие компоненты, индексы удерживания, хроматографические спектры.

Введение

Ранее нами на примере растительного лекарственного сырья (РЛС) "расторопша пятнистая" и препаратов на ее основе была показана возможность установления их подлинности с использованием совокупности газохроматографических индексов удерживания (I_i^T) при линейном программировании температуры колонки, определенных для летучих компонентов паровой фазы [1]. Способ оценки подлинности РЛС защищен патентом РФ [2].

¹© Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Маскаева Е.А., Ермакова Н.В., Куркина А.В., 2014
Онучак Людмила Артемовна (onuchak@samsu.ru), Арутюнов Юрий Иванович (arutyunovui@mail.ru), Маскаева Елена Анатольевна (maskalik_88@mail.ru), Ермакова Нина Владимировна (pinoska92@mail.ru), кафедра физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.
Куркина Анна Владимировна (kurkina-av@mail.ru), кафедра фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, Самарский государственный медицинский университет, 443079, Российская Федерация, г. Самара, ул. Гагарина, 18.

²Работа выполнена при поддержке гранта № 4.110.2014/к в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

В настоящей статье исследования в данном направлении продолжены с использованием трех видов растительного лекарственного сырья — эвкалипта прутовидного, Melissa лекарственной и софоры японской.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три вида растительного лекарственного сырья: эвкалипт прутовидный (*Eucalyptus viminalis* Labill), Melissa лекарственная (*Melissa officinalis* L.), софора японская (*Sophora Japonica* L.), предоставленные кафедрой фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии СамГМУ.

Для анализа использовали равновесную паровую фазу РЛС, которую получали в герметичном стеклянном сосуде для пробоподготовки объемом $V_c \geq 15 \text{ см}^3$, заполненном сухим измельченным лекарственным сырьем примерно на 75 %. Стеклянный сосуд с сырьем выдерживали при температуре 100 °С в течение 40–60 мин [2]. Установлено, что при таком способе подготовки пробы высоты пиков перестают увеличиваться, так как достигается равновесный состав паровой фазы при сорбционном перераспределении.

Газообразную пробу вводили в испаритель хроматографа под давлением [3]. Для этого через герметичную резиновую мембрану с помощью устройства с иглой от шприца задавали повышенное давление P_c в сосуде с помощью газа-носителя (водород), причем $P_c > P_i$, где P_i — давление газа-носителя на входе в колонку.

Газохроматографический анализ проводили на хроматографе "Кристалл 5000.2", ЗАО СКБ "Хроматэк" с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой VF-1 (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм) фирмы "Varian" (США) в режиме линейного программирования температуры (начальная температура 40 °С, линейное программирование со скоростью 5 °С в минуту, конечная температура 240 °С). Время анализа 40 минут. Газ-носитель — водород, объемная скорость на выходе из колонки — 1,0 см³. Избыточное давление газа-носителя на входе в колонку 36 кПа. Проба вводилась с делением потока 1:30. Температура испарителя 250 °С. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения "Хроматэк — Аналитик 2.5".

Для выявления артефактов ("ложных пиков") на хроматограммах перед анализом РЛС проводили дополнительное исследование ("холостой" опыт). Для этого пустой стеклянный сосуд выдерживали в течение 40–60 минут при температуре 100 °С и вводили воздух из стеклянного сосуда в испаритель хроматографа для анализа под давлением $(P_c - P_i)$.

"Ложные пики" на хроматограммах возникают за счет газовыделений из материала мембраны испарителя хроматографа и мембраны стеклянного сосуда для пробоподготовки, а также десорбции различных соединений с внутренней поверхности хроматографической аппаратуры, соединительных капилляров и резиновых уплотнений. Вероятность появления на хроматограмме "ложных пиков" вследствие выделения летучих веществ из хроматографической колонки и резиновых уплотнений особенно велика при использовании режима программирования температуры из-за нестационарного процесса и эффекта "концентрирования" [4].

Газохроматографический эксперимент проходил в следующей последовательности. Вначале проводили "холостой" опыт без РЛС в сосуде для пробоподготовки, затем анализировали равновесную паровую фазу РЛС, после чего дозировали

ли смесь *n*-алканов от гексана до октадекана включительно для расчета индексов удерживания при линейном программировании температуры I_i^T .

На основании хроматографического эксперимента рассчитывали следующие характеристики:

1. Индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратца летучих компонентов равновесной паровой фазы лекарственных растений [5]:

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

где t_{R_i} — время удерживания *i*-го исследуемого компонента; t_{R_z} и $t_{R_{z+1}}$ — время удерживания соседних гомологов *n*-алканов с числом углеродных атомов в молекулах *z* и *z* + 1 соответственно, причем $t_{R_{z+1}} > t_{R_i} > t_{R_z}$.

2. Относительную площадь пиков (выходные сигналы)

$$A_{i,omh} = \frac{A_i}{\sum_1^N A_i} 100 \%, \quad (2)$$

где A_i — площадь пика исследуемого *i*-го компонента пробы; $\sum_1^N A_i$ — сумма площадей пиков всех летучих компонентов пробы; N — число пиков на хроматограмме.

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

Оценку прецизионности проводили на примере анализа равновесной паровой фазы эвкалипта прутовидного из выборки $n = 5$ измерений.

На основании экспериментальных данных рассчитывали:

— среднее квадратичное отклонение единичного результата измерения индекса удерживания

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_1^N (I_i^T - I_{i,cp}^T)^2}{n - 1}}, \quad (3)$$

где I_i^T — индекс удерживания *i*-го компонента; $I_{i,cp}^T$ — среднее арифметическое значение индекса удерживания *i*-го компонента в выборке;

— границу доверительного интервала измерения индекса удерживания

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

— границу доверительного интервала измерения площади пика

$$\varepsilon_A = \pm \frac{S_A}{\sqrt{n}} t(p, f), \quad (5)$$

где $t(p, f) = 2,78$ — критерий Стьюдента при $p = 0,95$ и $f = (n - 1)$; $n = 5$.

В табл. 1 представлена оценка прецизионности определения индексов удерживания летучих компонентов равновесной паровой фазы на примере анализа лекарственного растения эвкалипт прутовидный.

Из данных табл. 1 видно, что при начальных температурах линейного программирования 52 °С прецизионность в условиях повторяемости (или сходимости результатов измерения индексов удерживания) составляет $\varepsilon = \pm 5$ единиц индекса, в то время как при 89 °С — ± 2 единицы индекса, а при $T_c = 101$, $\varepsilon = \pm 1$

Таблица 1

Прецизионность определения индексов удерживания при линейном программировании температуры колонки

Лекарственное растение	I_i^T	$T_c, ^\circ\text{C}$	S_x	ε
Эвкалипт прутовидный	578	52	4	5
	932	89	1	2
	1022	101	1	1

единица индекса. Увеличение температуры колонки в режиме линейного программирования улучшает прецизионность измерения индексов удерживания и площадей пиков. Это, по-видимому, связано с тем, что на начальных этапах процесса программирования температуры термостата колонки имеют место относительно большие возмущения процесса регулирования температуры. При дальнейшем увеличении температуры эти возмущения уменьшаются, что значительно снижает разброс результатов измерения.

Результаты и их обсуждение

Эвкалипт прутовидный (*Eucalyptus viminalis* Labill) — семейство миртовых — Myrtaceae обладает противовосполительным, бактерицидным, отхаркивающим и бронхолитическим свойствами. В эфирном масле эвкалипта обнаружены 2-метилфуран, 3-метилбутаналь, гексаналь, α -пинен, β -пинен, δ -кадинен, камфен, вербенен и другие соединения [7; 11–14].

Мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.) является фармакопейным растением и обладает седативным, антидепрессивным, иммуномодулирующим, противовирусным, антимикробным свойствами [6]. Эфирное масло мелиссы исследовано в работах [7–12], в том числе с использованием хромато-масс-спектрометрии, и оно содержит в достаточном количестве цитронеллаль, изогеранеллаль, α -терпениол, цитронеллол, нераль, гераниол, нафталин, кариофиллен, гумулен.

Софора японская (тухмяк) — *Sophora japonica* L. — обладает капилляроукрепляющими свойствами. Наиболее ценные биологически активные вещества, содержащиеся в составе плодов софоры японской, — это флавоноиды, в частности, рутин (глюкорамногликозид кверцетина). Флавоноидный состав плодов софоры меняется в зависимости от места и времени сбора [15; 16]. Плоды софоры применяют для изготовления настоек, применяемых для промывания и примочек при глубоких ранениях. Бактерицидное действие обусловлено кверцетином и генистеином. Софора не является эфиромасляничным растением, и поэтому химический состав летучих компонентов этого растения не изучен.

На хроматограмме равновесной паровой фазы эвкалипта прутовидного методом ГХ/ДИП зарегистрировано 43 пика. Интересно отметить, что фрагмент хроматограммы эвкалипта прутовидного, представленного серией пиков с индексами удерживания I_i^T 933–1023, и полученной нами методом ГХ/ДИП на колонке с неполярной неподвижной фазой (полидиметилсилоксан), полностью идентичен фрагменту хроматограммы, полученной методом ГХ/МС на колонке с малополярной неподвижной фазой (5 %-фенил-метилполисилоксан), что свидетельствует о межлабораторной воспроизводимости ГХ-спектра летучих компонентов данного лекарственного растения.

Таблица 2

Хроматографический спектр паровой фазы лекарственных растений

Индексы удерживания I_i^T	Относительное содержание $A_i, \text{отн. } \%$		Индексы удерживания I_i^T	Относительное содержание $A_i, \text{отн. } \%$	
	Эвкалипт прутовидный	Мелисса лекарственная		Эвкалипт прутовидный	Мелисса лекарственная
524 ± 5	—	1,92	970 ± 2	—	—
526 ± 5	—	1,46	979 ± 2	—	—
533 ± 5	—	33,05	995 ± 2	—	—
542 ± 5	—	—	1011 ± 2	—	—
552 ± 5	—	—	1019 ± 2	—	1,18
563 ± 5	—	5,43	1023 ± 2	—	—
572 ± 5	—	—	1046 ± 2	—	—
579 ± 5	6,14	13,86	1098 ± 2	—	1,76
588 ± 3	—	—	1071 ± 2	—	—
592 ± 3	—	3,61	1130 ± 1	—	1,81
610 ± 3	—	3,90	1174 ± 1	—	1,48
625 ± 3	—	—	1295 ± 1	—	1,22
629 ± 3	—	3,80	1395 ± 1	—	1,06
637 ± 3	—	—	1450 ± 1	—	—
648 ± 3	—	6,08	1457 ± 1	—	—
663 ± 3	2,30	—	1493 ± 1	—	0,89
669 ± 3	—	—	1591 ± 1	—	1,48
671 ± 3	—	0,93	1653 ± 1	—	2,29
675 ± 3	—	—	1677 ± 1	—	—
679 ± 3	—	2,16	1684 ± 1	—	—
695 ± 3	—	1,57	1775 ± 1	—	5,03
732 ± 3	0,27	—	1782 ± 1	—	—
785 ± 3	0,32	—	1890 ± 1	—	4,29
777 ± 3	—	4,11	1906 ± 1	—	—
792 ± 3	—	—	1950 ± 1	—	4,43
827 ± 2	—	0,74	1967 ± 1	—	—
784 ± 2	—	—	1965 ± 1	—	1,30
903 ± 2	—	—	2035 ± 1	—	—
930 ± 2	—	—	2090 ± 1	—	0,60
933 ± 2	—	—	2117 ± 1	—	1,48
944 ± 2	32,33	1,08	2117 ± 1	—	1,50
	1,56	—	2227 ± 1	—	1,25
			Итого пиков	12	28
					15

Из зарегистрированных 43 пиков только для 12 пиков $A_{i,отн} \geq 0,2$ %. Для этих летучих компонентов были определены индексы удерживания при линейном программировании температуры колонки I_i^T и относительные площади пиков $A_{i,отн}$. Эти данные представлены в табл. 2. Основными летучими веществами этого растения являются компоненты с индексами удерживания $I_i^T = 579 \pm 5$ ($A_{i,отн} = 6,14$ %), 933 ± 2 ($A_{i,отн} = 32,33$ %), 1011 ± 2 ($A_{i,отн} = 10,95$ %), 1023 ± 2 ($A_{i,отн} = 38,33$ %).

Хроматограмма равновесной паровой фазы мелиссы лекарственной представлена на рис. 2. На хроматограмме зарегистрировано 28 пиков, сигналы которых превышают сигналы пиков при "холостом" опыте ($A_{i,отн} \geq 0,2$). Индексы удерживания I_i^T и относительные площади пиков $A_{i,отн}$ этих представлены в табл. 2. Основными летучими веществами, возможно, формирующими запах этого растения, являются 4 компонента с индексами удерживания $I_i^T = 533 \pm 5$ ($A_{i,отн} = 33,05$ %), 563 ± 5 ($A_{i,отн} = 5,43$ %), 579 ± 5 ($A_{i,отн} = 13,86$ %), 648 ± 3 ($A_{i,отн} = 6,08$ %).

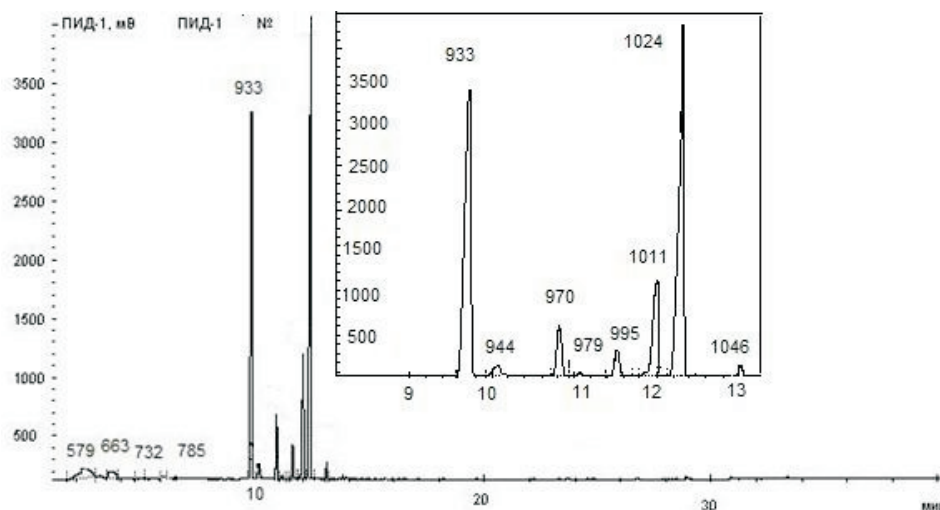


Рис. 1. Хроматограмма летучих компонентов равновесной паровой фазы лекарственного растения "эвкалипт прутовидный": капиллярная колонка VF-1, линейное программирование температуры (40–240 °С), 5°/мин, газ-носитель — водород

Хроматограмма равновесной паровой фазы софоры японской представлена на рис. 3. На хроматограмме зарегистрировано 17 пиков. Начальная часть хроматограммы содержит группу неразделенных пиков с относительными площадями пиков 1,38 %, 12,85 %, 44,08 %. Для 15 пиков $A_{i,отн} \geq 0,2$. Величины I_i^T и $A_{i,отн}$ для них представлены в табл. 2. Три компонента содержатся в паровой фазе софоры в большом количестве. Это компоненты с индексами $I_i^T = 572 \pm 5$ ($A_{i,отн} = 44,08$ %), 792 ± 3 ($A_{i,отн} = 10,30$ %), 1684 ± 1 ($A_{i,отн} = 5,03$ %). Следует отметить, что большинство указанных в табл. 2 летучих компонентов, выделяющихся в равновесную паровую фазу, являются специфичными для каждого растения, за исключением компонента с индексом удерживания $I_i^T = 579 \pm 5$ ($A_{i,отн} = 6,14$ % — эвкалипт и 13,86 % — мелисса) и компонента $I_i^T = 933 \pm 2$ ($A_{i,отн} = 32,33$ % — эвкалипт и 1,08 % — мелисса).

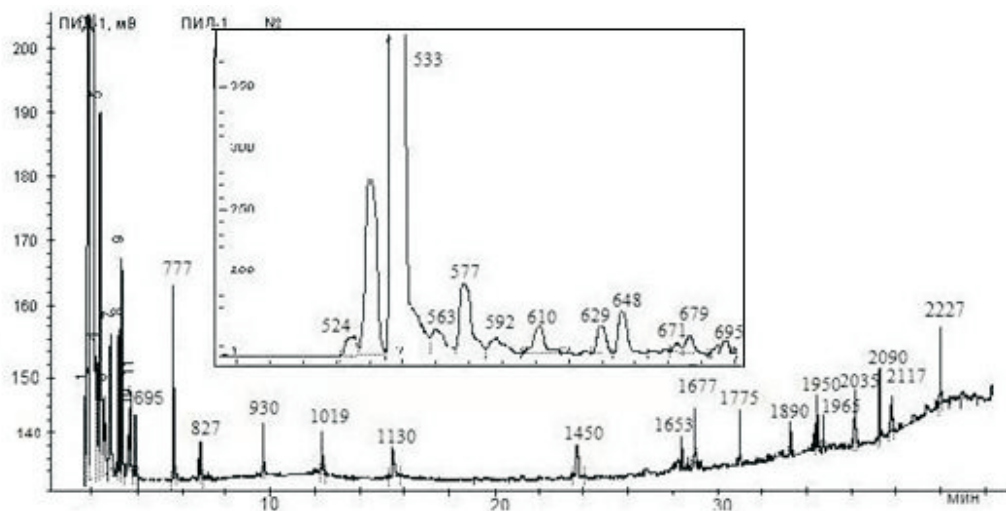


Рис. 2. Хроматограмма летучих компонентов равновесной паровой фазы лекарственного растения "мелисса лекарственная": капиллярная колонка VF-1, линейное программирование температуры (40–240 °С), 5°/мин, газ-носитель — водород

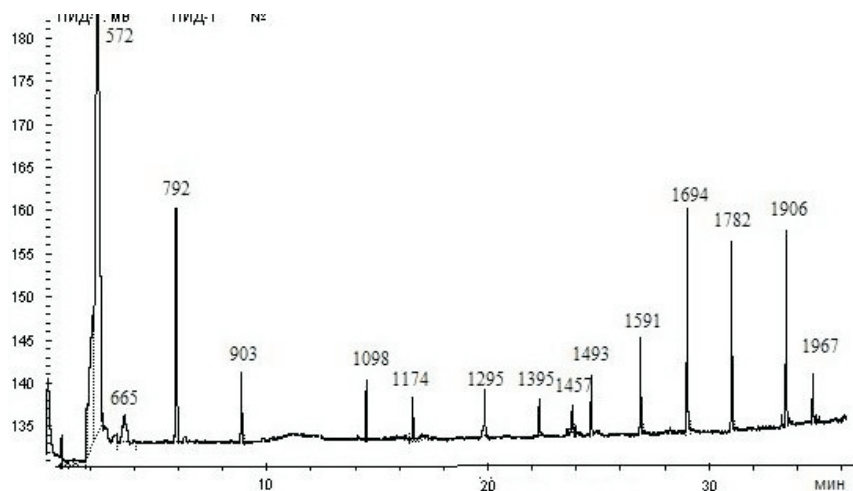
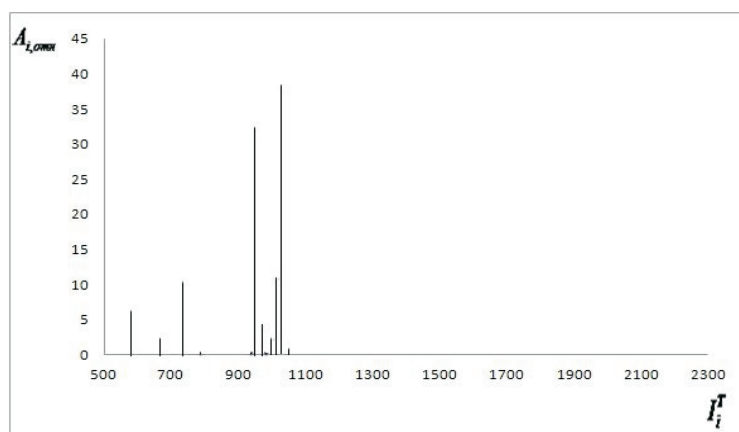
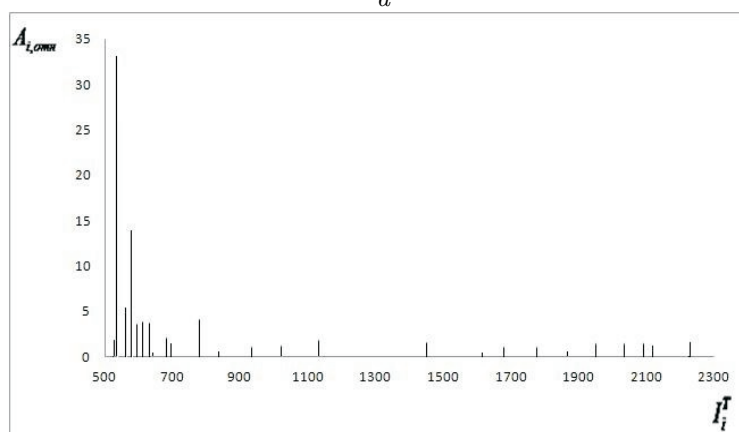


Рис. 3. Хроматограмма летучих компонентов равновесной паровой фазы лекарственного растения "софора японская": капиллярная колонка VF-1, линейное программирование температуры (40–240 °С), 5°/мин, газ-носитель — водород

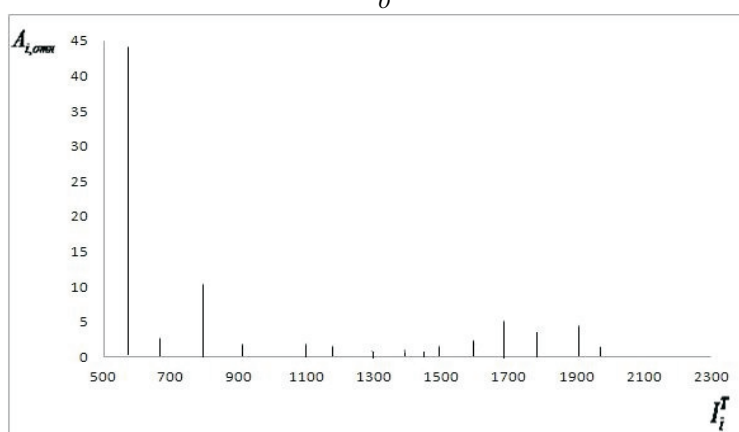
Приведенные в табл. 2 газохроматографические характеристики летучих компонентов, выделяющихся в паровую фазу при температуре 100 °С (время установления равновесия 30–40 минут), представлены нами в виде диаграмм "индексы удерживания — относительная площадь пика", рис. 4. Полученные диаграммы представляют собой хроматографический спектр летучих компонентов, полученный в условиях ГХ/ДИП на колонке с неполярной неподвижной фазой. Из рис. 4 видно, что хроматографические спектры исследованных растений достаточно специфичны, что можно использовать для экспрессной оценки подлинности РЛС.



а



б



в

Рис. 4. Диаграммы "индекс удерживания — относительная площадь пика" для летучих компонентов растительного лекарственного сырья:
а — эвкалипт прутовидный; б — мелисса лекарственная; в — софора японская

Мы провели сопоставление полученных нами значений I_i^T компонентов равновесной паровой фазы Melissa и Eucalyptus с литературными данными для эфирных масел этих растений. Такое сопоставление проведено для компонентов с индексами удерживания $I_i^T > 600$.

РПФ эвкалипта прутовидного преимущественно содержит α -пинен $I_i^T = 933$ (32,33 %), p -цимен $I_i^T = 1011$ (10,95 %), эвкалиптол $I_i^T = 1024$ (38,33 %) [17; 18], что не противоречит литературным данным, представленным в работе [19], где анализ РПФ эвкалипта проводили с использованием хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Данные ГЖХ-МС для эвкалипта: α -пинен $I_i^T = 926$ (31,67 %), p -цимен $I_i^T = 1017$ (8,63 %), эвкалиптол $I_i^T = 1023$ (39,69 %) [19].

Таблица 3

Сопоставление индексов удерживания компонентов равновесной паровой фазы лекарственных растений и эфирного масла

Вещество	Эвкалипт прутовидный		Мелисса лекарственная	
	Лит. [19]	Эксп.	Лит. [18]	Эксп.
тиофен	—	—	650	648 ± 3
α -пинен	933	934 ± 2	933	930 ± 2
камфен	944	945 ± 2	—	—
β -пинен	968	970 ± 2	—	—
фелландрен	996	995 ± 2	—	—
p -цимен	1010	1011 ± 2	—	—
лимонен	—	—	1019	1019 ± 2
эвкалиптол	1024	1024 ± 2	—	—
цитронеллаль	—	—	1131	1130 ± 1
α -гумулен	—	—	1448	1450 ± 1

Равновесная паровая фаза Melissa содержит заметное количество тиофена $I_i^T = 648 \pm 3$ ($A_{i,отн} = 6,08$ %), лимонена $I_i^T = 1019 \pm 2$ ($A_{i,отн} = 1,18$ %), цитронеллала $I_i^T = 1030 \pm 1$ ($A_{i,отн} = 1,81$ %), α -гумулена $I_i^T = 1450 \pm 1$ ($A_{i,отн} = 1,58$ %), однако компоненты с индексами удерживания $I_i^T = 533$ ($A_{i,отн} = 33,05$ %) и $I_i^T = 579$ ($A_{i,отн} = 13,86$ %) идентифицировать не удалось.

Так как компонентный состав эфирного масла софоры японской не изучен, то провести сопоставление экспериментальных и литературных данных для данного растения не представилось возможным.

Заключение

Таким образом, на примере лекарственных растений "Melissa лекарственная", "Eucalyptus прутовидный" и "Sophora японская" показано, что хроматографический спектр, включающий совокупность индексов удерживания I_i^T и относительного содержания $A_{i,отн}$ летучих компонентов, выделяющихся в паровую фазу, представляет собой специфический образ растения, который можно использовать для экспериментального установления подлинности, индивидуальности или их присутствия в многокомпонентных растительных сборах и фитопрепаратах.

Литература

- [1] Газохроматографические характеристики летучих веществ в плодах и препаратах расторопши пятнистой / Л.А. Онучак [и др.] // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 619–624.
- [2] Способ оценки подлинности лекарственного растительного сырья и устройство для его осуществления / Ю.И. Арутюнов [и др.]. СамГУ: Пат. № 2452944 РФ; 10.06.2012. Бюл. № 16.
- [3] Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / пер. с нем. С.Ю. Кудряшова; под ред. Л.А. Онучак. Изд. 2-е, перераб. и доп. Самара: Изд-во "Самарский ун-т", 2007. 247 с.
- [4] Другов Ю.С., Зенкевич И.Г. Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почв и биосред: практическое руководство. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Бином: Лаборатория знаний, 2005. С. 12–14.
- [5] H. van den Dool, Kratz P.D. A generalization of the retention index system including liner temperature programmed gas-liquid partition chromatography // J. of Chromatography. 1963. Vol. 11. № 4. P. 463–471.
- [6] Куркин В.А. Фармакогнозия: учебник. Изд. 2-е, перераб. и доп. Самара: ООО "Офорт", 2007. 1239 с.
- [7] Зузук Б.М. Мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.): аналитический обзор // Провизор. 2002. № 1. С. 36–39.
- [8] Попова Н.В. Анализ эфирного масла мелиссы лекарственной // Фармаком. 2009. № 4. С. 37–40.
- [9] Государственная фармакопея СССР. Общие методы анализа. Изд. 11-е, доп. М.: Медицина, 1987. Вып. 1. 336 с.
- [10] Состав эфирного масла листьев и стеблей мелиссы лекарственной по данным хромато-масс-спектрометрии / А.А. Ефремов [и др.] // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы VIII научной конференции 2008. Томск: ТПУ, 2008. С. 185.
- [11] Применение хромато-масс-спектрометрии для изучения компонентного состава фармакопейных видов лекарственного растительного сырья / Р.В. Разживин [и др.] // Вестник МГУ. 2009. Сер. 2. Т. 50. № 1. С. 67–70.
- [12] Возможность применения специфических маркеров определенных видов лекарственного растительного сырья при анализе многокомпонентных растительных сборов и фитопрепаратов / Р.В. Разживин [и др.] // Вестник МГУ. 2009. Сер. 2. Т. 50. № 2. С. 129–132.
- [13] Identification of host and nonhost semichemicals of eucalyptus woodborer *Phoracantha semipunctata* by gas chromatography - electroantennography / E.N. Varata [et al.] // J. Chemical of Ecology. 2000. Vol. 26. № 8. P. 1877–1895.
- [14] Кузьменко А.Н. Стандартизация растительного сбора методом ГЖХ // Вестник МГУ. 2009. Сер. 2. Т. 50. № 4. С. 278–281.
- [15] Великородов А.В., Шевцова И.А., Федорович В.В. Изучение химического состава плодов и соцветий софоры японской, интродуцированной в Астраханской области // Экспериментальная химия. 2010. № 2(31). С. 164–169.
- [16] Olennikov D.N. Fatty acid from seed *sophora flavescens* and *Styphnolobium japonicum* // Chemistry of Natural Compounds. 2009. Vol. 45. № 2. P. 225–226.
- [17] Компоненты эфирных масел с индексами удерживания на двух фазах (SE-30 и Carbowax 20M). URL: <http://www.viness.narod.ru/chromanalys/htm>. (дата обращения: июль 2012).

- [18] NIST Chemistry WebBook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: июль 2012).
- [19] Хромато-масс-спектрометрический анализ эвкалипта прутовидного (*Eucalypti viminalis* Labill) с использованием различных способов пробоподготовки / Л.В. Павлова [и др.] // Аналитика и контроль. 2009. Т. 17. № 3.

References

- [1] Onuchak L.A. [et al.] Gas chromatographic characteristics of light constituents in fruits and medications of Saint-Mary-thistle. *Zhurnal. analit. Khimii* [*Journal of Analytical Chemistry*], 2012, Vol. 67, no. 6, pp. 619–624 [in Russian].
- [2] Method of estimate of authenticity of starting materials of herbal origin and mechanism for its realization. Arutyunov Yu.I., Onuchak L.A., Kurkin V.A. et al; SamSU: Patent no. 2452944 RF; 10.06.2012. Bulletin no. 16 [in Russian].
- [3] Kolb B. Gas chromatography with illustrative materials: Transl. from German by S.Yu. Kudryashov edited by L.A. Onuchak. 2nd ed., revised and enlarged. Samara, Samarskii un-t, 2007, 247 p. [in Russian].
- [4] Drugov Yu.S., Zenkevich I.G., Rodin A.A. Gas chromatographic identification of air pollution, water pollution, soil pollution and biological media pollution: Practical guidance. 2nd ed., revised and enlarged. M., Binom. Laboratoriia znanii, 2005, pp. 12–14 [in Russian].
- [5] Dool H. van den, Kratz P.D. A generalization of the retention index system including liner temperature programmed gas — liquid partition chromatography. *J. of Chromatography*, 1963, V. 11, no. 4, P. 463–471.
- [6] Kurkin V.A. Pharmacognosy: text book. 2nd ed., revised and enlarged. Samara, OOO "Ofort", GOU VPO "SamGMU Roszdrava", 2007, 1239 p. [in Russian].
- [7] Zuzuk B.M. Melissa (*Melissa officinalis* L.): analytical review. *Provizor* [*Pharmacist*], 2002, no. 1, pp. 36–39 [in Russian].
- [8] Popova N.V. Analysis of essential oil of Melissa. *Farmakom* [*Pharmacom*], 2009, no. 4, pp. 37–40 [in Russian].
- [9] State Pharmacopoeia of USSR. Issue 1. General Assay. Issue 11, enlarged edition. Ministry of Health of USSR. M., Meditsina, 1987, 336 p. [in Russian].
- [10] Efremov A.A., Slashchin D.G., Sazonova T.G., Kachin S.V. Essential oil composition of leaves and stems of Melissa according to the data from chromatography-mass spectrometry. *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka: materialy VIII nauchnoi konferentsii 2008*. Tomsk, TPU, 2008, p. 185 [in Russian].
- [11] Razhivin R.V., Reteshniak V.Yu. et al. Application of -mass spectrometry for the study of compositional analysis of pharmacopoeil types of starting materials of herbal origin. *Vestnik MGU* [*Vestnik of MSU*], 2009, Ser. 2., Vol. 50, no. 1, pp. 67–70 [in Russian].
- [12] Razhivin R.V., Reteshniak V.Yu. et al. Possibility of application of specific markers of certain types of starting materials of herbal origin at analysis of multicomponent combination herbal medicinal products and herbal medicinal products. *Vestnik MGU* [*Vestnik of MSU*], 2009, Ser. 2., Vol. 50, no. 2, pp. 129–132 [in Russian].
- [13] Identification of host and nonhost semichemicals of eucalyptus woodborer *Phoracantha semipunctata* by gas chromatography — electroantennography. Barata E.N. Barata et [al.]. *J. Chemical of Ecology*, 2000, V. 26, no. 8, pp. 1877–1895.
- [14] Kuz'menko A.N. Standardization of combination herbal medicinal product by means of gas-liquid chromatography method. *Vestnik MGU* [*Vestnik of MSU*], Ser. 2, 2009, Vol. 50, no. 4, pp. 278–281 [in Russian].

- [15] Velikorodov A.V., Shevtsova I.A., Fedorovich V.V. Study of chemical structure of fruits and inflorescences of Chinese scholar tree, introduced in the Astrakhan region. *Ekspierimental'naia khimii* [*Experimental chemistry*], 2010, no. 2 (31), pp. 164–169 [in Russian].
- [16] Olennikov D.N. Fatty acid from seed sophora flavescens and Styphnolobium japonicum. *Chemistry of Natural Compounds*, 2009, V. 45, no. 2, pp. 225–226.
- [17] Components of essential oils with retention indices on two phases (SE-30 and Carbowax 20M). Retrieved from: <http://www.viness.narod.ru/chromanalys/htm>. (accessed July 2012).
- [18] NIST Chemistry WebBook. Retrieved from <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed July 2012).
- [19] Pavlova L.V., Platonov I.A., Novikova N.V., Nikitcheno N.V. Chromatography-mass spectrometrical analysis of manna gum (*Eucalypti viminalis* Labill) with the use of different methods of sample processing. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and Control*], 2009, Vol. 17, no. 3 [in Russian].

*L.A. Onuchak, Yu.I. Arutyunov, E.A. Maskaeva, N.V. Ermakova,
A.V. Kurkina*³

CHROMATOGRAPHIC SPECTRA RETENTION
OF VOLATILE COMPONENTS IN THE EQUILIBRIUM
VAPOR PHASE OF MEDICINAL PLANTS "EUCALYPTUS
VIMINALISE LABILL", "MELISSA OFFICINALIS L.",
"SOPHORA JAPONICAL L."

Gas chromatographic investigation of headspace of starting materials of herbal origin of Melissa (*Melissa officinalis* L.), manna gum (*Eucalyptus viminalise* Labill) and Chinese scholar tree (*Sophora Japonical* L.) is carried out. For light constituents retention indices I_i^T on capillary column with polydimethylsiloxane stationary phase in the mode of linear programming of temperature and relative areas of peaks $A_{i,отн}$ are determined. It is established that gas chromatographic spectrum (complex of values I_i^T and $A_{i,отн}$) of light constituents of headspace has a specific character and may serve as a characteristics of authenticity of starting materials of herbal origin.

Key words: gas chromatography, Melissa, manna gum, Chinese scholar tree, light constituents, retention indices, chromatographic spectrum.

Статья поступила в редакцию 11/XI/2014.

The article received 11/XI/2014.

³*Onuchak Lyudmila Artemovna* (onuchak@samsu.ru), *Arutyunov Yuri Ivanovich* (arutyunovui@mail.ru), *Maskaeva Elena Anatolievna* (maskalik_88@mail.ru), *Ermakova Nina Vladimirovna* (ninocka92@mail.ru), Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

Kurkina Anna Vladimirovna (kurkina-av@mail.ru), Department of Pharmacognosy with Botany and Foundations of Phytotherapy, Samara State Medical University, Samara, 443079, Russian Federation.