

С.И. Шпак, аспирант; С.А. Ламоткин, ст. преподаватель; А.И. Ламоткин, доцент

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Definition of opportunity of the use of spectroscopy of a nuclear magnetic resonance alongside with chromatography for establishment of authenticity and nature of the essential volatile oil.

Эфирные масла являются ценной продукцией, которая требует особого внимания. Это касается вопросов оценки качества и безопасного применения. Эти два понятия взаимосвязаны, так как именно высокое качество эфирных масел определяет их безопасное и эффективное применение.

На существующем рынке эфирных масел нередко встречаются подделки и фальсификаты.

Фальсификация вообще означает акт понижения стандарта или свойства изделия дополнением компонентами более низкого качества и обычно более дешевыми без декларирования таких изменений для получения выгоды от их продажи по завышенным ценам. Эфирные масла, а также смолы и бальзамы, которые состоят из многих сотен компонентов, особенно подвержены таким манипуляциям. Некоторые фирмы (умышленно или неумышленно), наряду с натуральной продукцией, предлагают под одинаковыми названиями дешевые фальсификаты разного уровня, так как натуральные, классические эфирные масла очень дорогая продукция и практически недоступна населению в условиях низких доходов.

Именно поэтому качественные эфирные масла не востребованы на нашем рынке или, более точно, не по карману большинству потребителей, и они вынуждены вольно или невольно пользоваться недоброкачественными эфирными маслами с подачи недобросовестных или неграмотных поставщиков. Это является реальной угрозой здоровью, так как эфирные масла искусственного происхождения обладают непредсказуемым и опасным действием на организм.

Принятым способом установления качества эфирного масла является сертификация, то есть измерение показателей, удостоверяющих качество этого товара. К сожалению, сертификация эфирных масел основывается большей частью на формальных приемах измерения некоторых показателей без их аттестации, то есть отнесения полученных данных к определенному типу и уровню качества эфирного масла. Обычно определяемые физические константы, а также содержание некоторых компонентов, принятых как главные, не могут предоставить информацию об эфирных маслах. Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, сложностью химического состава эфирных масел. Во-вторых, отсутствием общих критериев качества для всех эфирных масел. И самое главное – отсутствием внятных и понятных определений качества эфирного масла как в целом, так и в частности.

В настоящее время для контроля качества эфирномасличной продукции как на стадии покупки, так и на стадии продажи часто используются хроматографические методы [1, 2, 3]. Полученные хроматограммы дают исчерпывающую информацию о составе эфирных масел и представляют собой подробную «карту» распределения всех компонентов эфирного масла, изучение которых методом сравнения с типовыми или эталонными хроматограммами может помочь в установлении подлинности и натуральности эфирного масла. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, запись хроматограммы по стандартной методике составляет около 60 мин. Во-вторых, параметры удержания существенно зависят от многих составляющих, что вносит ряд трудностей при идентификации компонентов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) имеет существенное преимущество перед хроматографическим методом, поскольку обладает значительной экс-

пресностью, что является основополагающим фактором при анализе значительных объемов продукции (около 5 мин для записи ЯМР ^1H). Данный метод также относится к методам неразрушающего контроля, что позволяет использовать образец продукции в дальнейших исследованиях [4].

Целью данной работы было определение возможности использования спектроскопии ЯМР наряду с хроматографическим анализом для установления подлинности и натуральности эфирного масла.

В качестве объектов исследования нами были выбраны широко используемые в промышленности эфирные масла пихты, сосны и ели.

На первоначальном этапе мы провели разделение эфирных масел хроматографическим методом.

Разделение проводилось на газожидкостном хроматографе «Цвет-800» с использованием двух капиллярных колонок длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и слоем жидкой фазы 0,25 микрон. Одна колонка с рабочей жидкой фазой на основе полиметилсилоксана (SE-30), другая – на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 20 000 (Carbowax 20M). Именно на этих колонках получено наибольшее количество результатов (хроматограмм и индексов удерживания компонентов) исследования эфирных масел. Режим анализа на обеих колонках одинаковый. Температура испарителя и детектора 230°C , температуру термостата программируют от 50°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 220°C , а далее изотерма 10 мин. Газ-носитель азот с чистотой 99,999. Скорость расхода газа приблизительно 0,5–0,75 мл/мин, что соответствует входному давлению 0,50–0,75 атм. Величина пробы 0,02–0,06 мкл при сбросе 1/50–1/100. Такой режим позволяет выявить в составе эфирного масла все компоненты с содержанием выше 0,01%, что вполне достаточно для экспертной работы. В таблице приведены основные терпеновые углеводороды эфирных масел пихты, сосны и ели.

Таблица

Основные терпеновые углеводороды эфирных масел

Название соединения	Содержание компонента в эфирном масле, %		
	Пихта	Сосна	Ель
Сантен	2,7	0,1	3,3
Трициклен	2,3	0,1	1,5
α -Пинен	12,2	28,6	23,9
Камфен	22,3	15,2	18,6
β -Пинен	1,7	13,0	7,7
β -Мирцен	0,6	9,5	0,6
α -Фелландрен	0,2	0,1	0,1
Δ^3 -Карен	12,3	9,5	5,5
Лимонен	7,5	19,1	22,0
Терпинолен	1,8	0,9	0,5
Борнилацетат	30,7	6,2	12,1

Как видно из таблицы, количественный состав эфирных масел существенно различается. Так, в масле пихты основными компонентами являются борнилацетат и камфен, а в маслах сосны и ели доминирует α -пинен. Полученные нами данные хроматографического разделения эфирных масел хорошо согласуются с литературными данными [5].

Используя полученные данные хроматографического разделения, мы проанализировали записанные спектры ЯМР эфирных масел.

Запись спектров ЯМР ^1H осуществлялась по стандартной методике на спектрометре BS-567A с рабочей частотой 100 МГц, а для ^{13}C с рабочей частотой 25 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ.

Записанные спектры ЯМР ^1H масел качественно отличаются. Однако детальный анализ проводить достаточно затруднительно, поскольку основная часть сигналов находится в области 0,5–2,7 м. д., которые перекрывают друг друга. Спектры ЯМР ^1H могут использоваться для визуального сравнения с эталонными спектрами соответствующих эфирных масел. В спектрах были идентифицированы следующие сигналы: α -пинен (CH=) 5,17 м. д.; борнилацетат ($\text{CH}_3\text{-C(O)O}$) 2,02 и (CH-O) 4,84 м. д.; лимонен (CH=) 5,35 и ($\text{CH}_2=$) 4,48 м. д.; камфен ($\text{CH}_2=$) 4,65 м. д.

На рисунке представлены спектры ЯМР ^{13}C всех исследованных эфирных масел. Как видно, данные спектры намного более информативны. Качественно спектры существенно отличаются, причем не только количеством пиков, но и их интенсивностью. В диапазоне 0 – 50 м. д. присутствует значительное количество сигналов атомов углерода метильных групп. Наибольший интерес представляет область 100–170 м. д. где наблюдаются сигналы карбоксильных групп и третичных и четвертичных углеводородов. В спектрах были идентифицированы следующие сигналы: α -пинен (CH=) 115 и (C=) 143 м. д.; борнилацетат (C(O)O) 169 м. д.; лимонен (CH=) 120, (C=) 132 и (C=CH_2) 148 м. д.; камфен ($\text{CH}_2=$) 99 и (C=) 164 м. д.

Следует отметить, что, используя полученные спектры, можно определить не только качественный состав масел, но и количественный. Таким образом, видно, что, используя спектроскопию ЯМР, можно создать базу данных спектров эталонных масел и далее достаточно быстро и точно идентифицировать основные компоненты эфирных масел и устанавливать их подлинность.

ЛИТЕРАТУРА

1. ИСО 7359-87. Эфирные масла. Анализ методом газовой хроматографии на насадочных колонках. Общий метод. – Введен впервые; Введ. 01.03.89. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 30 с.
2. Анализ эфирных масел с помощью ассоциации газовой хроматографии и селективной масс-спектропии. Определение состава эфирных масел с помощью отпечатков, полученных газовой хроматографией и масс-спектропией. Orgean R., Tamas H., Roman L. // J.Chromatogr. Sci. – 1999. – 26, № 10. – С. 527–532.
3. Саленко В. Л., Хан В. А. Газохроматографическое определение состава летучих компонентов живиц некоторых видов хвойных // Химия природных соединений. – 1990. – № 5. – С. 629–632.
4. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. – М.: Мир, 1990. – 709 с.
5. Ягодин В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. – Л.: Ленингр. ун-т, 1981. – 224 с.