УДК 665.52:581.135.51:543.544.33:582.475

Г. В. Малаховская, магистрант (БГТУ);
С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Д. С. Владыкина, магистр биологических наук, аспирант (БГТУ);
О. А. Попина, студентка (БГТУ)

РАЗРАБОТКА ПРОЕКТА МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла 10 образцов ели европейской, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях дендропарка УП «Бровки». Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано свыше 50 компонентов. По полученным статистическим данным рассчитаны: среднее квадратичное отклонение повторяемости, среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Conditions of the chromatography analyses of essential oils, providing the yield of all components with the contents over 0.01% were selected. Essential oils of 10 samples of Norway spruce growing in the same edaphic-climatic conditions of the park UE “Brovki” were obtained by hydrodistillation. Qualitative and quantitative analyses of the recieved essential oils were performed. More than 50 components, as part of the essential oil, were identified. The obtain statistic data allowed to calculate standard deviation of repeatability, standard deviation of intermediate precision with a variable factor “time + operator”, expanded uncertainty of measurement results for the confidence level $P = 0.95$.

Введение. Лес играет огромную средообразующую роль, влияет на газовый баланс и состав атмосферы, водный и тепловой режим земной поверхности, формирует и сохраняет почвенный покров, регулирует численность и разнообразие животного мира. Он не только дает человеку строительный материал и топливо, но и служит источником получения бумаги, скипидара, канифоли, глицерина, моющих веществ, смолы, кормовых дрожжей, хвойно-витаминной муки, дубителей, эфирных масел и многого другого.

Общая площадь лесов Республики Беларусь составляет около 8 млн. га. Хвойные леса получили наибольшее распространение в Беларуси. Они занимают около 65% лесопокрытой площади. Преобладающими хвойными породами являются сосна обыкновенная (лат. *Pinus sylvestris*) и ель европейская (лат. *Picea abies L. H. Karst*).

Сосновые леса распространены по всей территории республики, но особенно много их на юге Беларуси. Ельники чаще встречаются на севере Беларуси и занимают около 11% лесопокрытой площади [1].

В связи с широким применением эфирного масла в последнее время основной проблемой как в Республике Беларусь, так и за ее пределами является фальсификация эфирных масел.

Под фальсификацией натуральных эфирных масел следует понимать умышленное изменение состава эфирного масла с корыстной целью путем подмешивания различных добавок и/или частичного извлечения наиболее ценных компонентов эфирного масла при сохранении видимости товарного качества продукта.

В качестве продуктов фальсификации эфирных масел могут быть использованы синтетические добавки, легколетучие (так называемые скипидарные фракции некоторых эфирных масел), более дешевые эфирные масла, очищенный керосин, жирные растительные и даже минеральные масла [2].

В Республики Беларусь контроль эфиромасличной продукции осуществляется по ГОСТ 14618.10–78 «Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления». Существенным недостатком контроля качества эфирных масел в Республике Беларусь является то, что в большинстве случаев он осуществляется по интегральной характеристике – показателю преломления, которая не дает достоверной информации о составе эфирного масла.

Методикой выполнения измерений (МВИ) называют совокупность требований к методам, средствам, способам подготовки измерений и обработки результатов наблюдений, которые при данных условиях обеспечивают заданные показатели точности результата измерения. Как известно, точность и достоверность результатов зависит не только от совершенства средств измерений, но в значительной мере и от правильности методики их выполнения.

Точность результата может быть оценена различными характеристиками:

– правильности;

– прецизионности;

– точности.

Прецизионность – разброс результатов измерений, полученных при определенных условиях. Различают следующие виды прецизионности:

– повторяемость (близость результатов в одной лаборатории и при одинаковых условиях);

– промежуточная прецизионность (близость результатов, полученных в одной лаборатории, но в разных условиях).

Оценка точности результатов прецизионности измерений (правильности, промежуточной прецизионности) осуществляется в соответствии с СТБ ИСО 5725 (часть 1–6) [3].

Необходимость рассмотрения «прецизионности» возникает из-за того, что измерения, выполняемые на предположительно идентичных материалах при предположительно идентичных условиях, не дают, как правило, идентичных результатов. Это объясняется неизбежными случайными погрешностями, присущими каждой измерительной процедуре, а факторы, оказывающие влияние на результат измерения, не поддаются полному контролю.

Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от регламентированных условий. Крайними случаями таких условий являются условия повторяемости и условия воспроизводимости [3].

Таким образом, основной целью данной работы была разработка проекта методики определения основных компонентов терпеноидного состава эфирного масла ели европейской.

Основная часть. В качестве объекта исследования были выбраны эфирные масла, полученные гидродистилляцией из хвои 40-летних деревьев ели европейской, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях дендропарка УП «Бровки».

Образцы хвои были отобраны с 10 деревьев с целью получения статистики контроля однородности образцов в осенне-зимние месяцы 2012 г., когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [4].

Анализ состава эфирного масла ели европейской осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном [5]. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°С в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°С/мин до 150°С с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°С. Объем водимой пробы 0,2 мкл.

В целях получения статистических данных по количественному содержанию основных компонентов эфирного масла ели каждый образец хроматографировался 3 раза.

Было установлено, что основными соединениями эфирного масла ели европейской являются трициклен, α-пинен, камфен, β-пинен, лимонен, камфара, борнеол, α-терпинеол, борнилацетат.

Для разработки методики были выбраны 2 основных компонента монотерпеновой части елового масла: α-пинен и камфен. Идентификацию данных компонентов проводили с использованием эталонных соединений [5, 6].

Эфирные масла, полученные из древесной зелени ели, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

Индивидуальный состав терпенов и их кислородсодержащих производных в эфирных маслах елей не отличался разнообразием и оставался стабильным. Количество идентифицированных соединений в проанализированных образцах эфирного масла составило 54 компонента, общий вклад которых ≈92 мас. %.

Для разработки методики были рассчитаны средние значения содержания α-пинена и камфена, которые варьируются в пределах от 7,02 до 12,27 мас. %, от 14,70 до 25,03 мас. % соответственно.

Характеристики точности проекта методики по α-пинену и камфену представлены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, промежуточной прецизионности, расширенной неопределенности

Определяемое соединение	Диапазон измерений, мас. %	Среднее квадратичное отклонение повторяемости σ_r, абс. %	Среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», $\sigma_{(TO)}$, абс. %	Расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности $P = 0,95$, $\pm U$, абс. %
α-Пинен	6,8–12,4	0,003	0,005	0,020
Камфен	14,5–25,3	0,002	0,003	0,016

Таблица 2

Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности

Определяемое соединение	Предел повторяемости (для двух результатов единичных наблюдений), r, %	Предел промежуточной прецизионности (для двух результатов единичных наблюдений), $r_{(ТО)}$, %
α-Пинен	0,008	0,014
Камфен	0,005	0,011

Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в табл. 2.

Контроль повторяемости результатов параллельных измерений проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных измерений массовой концентрации α-пинена и камфена в анализируемой пробе r_R, %, которые рассчитывают по формуле (1), с пределом повторяемости r, % (для двух результатов единичных наблюдений), приведенным в табл. 2.

$$r_R = \frac{(X_1 - X_2)}{X_{ср}} \cdot 100\,\% \le r, \qquad (1)$$

где X_1 и X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации компонента в анализируемой пробе, полученные в условиях повторяемости при выполнении измерений по настоящей методике, мас. %; $X_{ср}$ – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой концентрации компонента в анализируемой пробе, мас. %.

При проведении контроля промежуточной прецизионности выполняют несколько контрольных измерений одной и той же пробы. Измерения проводят, максимально варьируя условия проведения измерений (в работе участвуют два аналитика, измерения проводят в разное время). Промежуточную прецизионность результатов измерений рабочих проб, получаемых за контролируемый период, признают удовлетворительной, если соблюдается условие

$$\left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right| \le r_{(ТО)}, \qquad (2)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений, мас. %; $r_{(ТО)}$ – предел промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор», % (из табл. 2).

В случае нарушения указанных условий измерения повторяют. При повторном нарушении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и их устраняют.

Заключение. Получено эфирное масло ели европейской 10 образцов, произрастающих в естественных условиях.

Исследован качественный и количественный состав полученных эфирных масел. Установлено, что качественный состав масел остается постоянным. Количественный вклад отдельных компонентов незначительно варьируется, возможно, в связи с состоянием деревьев.

Среднее квадратичное отклонение повторяемости α-пинена составляет σ_r = 0,003 абс. % и камфена σ_r = 0,002 абс. %, среднее квадратичное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + + оператор», α-пинена $\sigma_{(ТО)}$ = 0,005 абс. %, камфена $\sigma_{(ТО)}$ = 0,003 абс. %, расширенная неопределенность результата измерений для уровня доверительной вероятности P = 0,95, α-пинена $\pm U$ = 0,020 абс. %, камфена $\pm U$ = = 0,016 абс. %.

Литература

1. Типы растительности. Лесная растительность // Полинь Андрей Иосифович. Блог учителя географии УО «Минский государственный ПТК ДПИ» [Электронный ресурс]. – Минск, 2011. – Режим доступа: http://polin.ptk-dpi.minsk.edu.by. – Дата доступа: 16.02.2013.

2. Девис, П. Ароматерапия от А до Я / П. Девис. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2004. – 672 с.

3. Заяц, Н. И. Оценка неопределенности измерений: учеб.-метод. пособие / Н. И. Заяц, О. В. Стасевич. – Минск: БГТУ, 2012. – 91 с.

4. Лебедева, В. П. Сезонная динамика древесных растений / В. П. Лебедева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 75–79.

5. Determination of the Volatile Compounds from Hop and Hop Products using ITEX/GC-MS Technique / L.-C. Salanță [et al.] // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. – 2012. – Vol. 18, No. 2. – P. 110–115.

6. Ткаченко, К. Г. Эфирномасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / К. Г. Ткаченко // Вестник Удмуртского университета – 2011. – Вып. 1. – С. 88–100.

Поступила 27.02.2013