

УДК 543.054 + 543.544.3

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКСТРАКТАХ ИЗ ЦВЕТОВ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*Matricaria chamomilla* L.)

© 2025 г. З. А. Темердашев^{а, *}, Т. К. Чубукина^а, Н. В. Киселева^а

^аКубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия
*E-mail: TemZA@kubsu.ru

Поступила в редакцию 31.10.2024 г.
После доработки 15.11.2024 г.
Принята к публикации 15.11.2024 г.

Работа посвящена оценке эффективности извлечения летучих органических соединений из цветов ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) экстракционными способами. Проведено хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических соединений (ЛОС) в экстрактах цветов ромашки аптечной, извлеченных гидродистилляцией по Гинзбергу, жидкостно-жидкостной экстракцией и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией, а также экстракцией в субкритических условиях и при ультразвуковой (УЗ) обработке. Летучие соединения идентифицировали сопоставлением полученных масс-спектров компонентов с данными библиотек NIST07 и WILEY8. Содержания аналитов в экстрактах оценивали внутренней нормализацией по площадям пиков и методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали туйон в ацетоне. Установлены содержания ЛОС в эфирном масле и ароматной воде, полученных гидродистилляцией по Гинзбергу, в субкритических условиях и при УЗ-обработке ацетоновых экстрактов из цветов ромашки аптечной. В качестве макрокомпонентов эфирного масла идентифицированы β-фарнезен, α-оксид бисаболола В и оксид бисаболола А, гексанового экстракта из ароматной воды – α-оксид бисаболола В, α-диэпоксид лимонена и оксид бисаболола А. Основным компонентом ацетоновых экстрактов из цветов ромашки аптечной, полученных в субкритических условиях и при УЗ-обработке, является ен-ин-дициклоэфир. Показано, что в ароматной воде ромашки аптечной в сравнении с эфирным маслом выше содержание и шире перечень ЛОС.

Ключевые слова: ромашка аптечная (*Matricaria chamomilla* L.), летучие соединения, экстракция, ГХ-МС.

DOI: 10.31857/S0044450225030045 EDN: afluvx

Лекарственные растения семейства Астровые (*Asteraceae*) – полынь, тысячелистник, ромашка, череда, календула, одуванчик и др. – широко применяют в производстве различных терапевтических препаратов. Особый интерес представляют эфирные масла, характеризующиеся высоким содержанием биологически активных веществ (БАВ) широкого спектра действия. После извлечения эфирных масел из лекарственных растений образуются ароматные воды (гидролаты) – эмульсии масел в воде, схожие по компонентному составу и свойствам [1–5]. В гидролатах содержатся в низких концентрациях эфирно-масличные компоненты (ЭМК),

не вызывающие головную боль или контактный дерматит, их можно наносить на кожу и принимать внутрь [6, 7]. В ароматной воде содержатся в основном оксигенированные соединения: монотерпеновые и сесквитерпеновые спирты, альдегиды и кетоны [2, 7, 8].

Ароматная вода ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) проявляет антиоксидантные [7], противовоспалительные [8], седативные, противоопухолевые [9] и другие свойства, обусловленные содержащимися в ней ЭМК. Расширение и/или ограничение практического применения ароматных вод требуют корректной оценки содержания ЭМК. Оптимальным методом для

реализации этой цели является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), которая обеспечивает ГХ-МС-определение ЭМК только после извлечения аналитов из водной в органическую фазу методами жидкостно-жидкостной (ЖЖЭ) [10–13], твердофазной [2, 11] или парофазной [11] экстракции.

В ароматной воде ромашки аптечной после ЖЖЭ этилацетатом авторы работы [12] идентифицировали оксид бисаболола А, оксид бисаболола В и 4-метилангелицин. Методом ГХ-МС после извлечения ЭМК петролейным эфиром в ароматной воде ромашки аптечной определили [13] *цис*-анетол, α -оксид бисаболола А, α -оксид бисаболона А, карвакрол, карвон, 1,8-цинеол, 7-метокси-кумарин, нео-дигидрокарвеол, *транс*-дигидрокарвон, дилл-апиол, линалоол, пиперитенон, пулегон, α -терпинеол, тимол и *m*-силлол. Содержания компонентов в исследуемых объектах в обоих случаях рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков, что усложняет сравнение эффективности извлечения ЭМК методами ЖЖЭ.

Перспективным способом извлечения летучих ЭМК считается субкритическая экстракция с разными растворителями. Авторы работы [14] идентифицировали БАВ в экстрактах цветков ромашки аптечной, выращенных в Самарской области, полученных субкритической экстракцией водой, а также 10, 50 и 70 %-ными водно-этанольными растворами при 150 и 200°C и 5 МПа. Компоненты идентифицировали методами УФ-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ГХ-МС и гравиметрии. Максимальный выход компонентов получен при субкритической экстракции 50 %-ным этанолом при 150°C. Использование субкритической воды при 200°C и 5 МПа целесообразно в случае извлечения нелетучих БАВ. Из анализа сухих остатков следует, что оптимальная экстракция лютеолина и апигенина (основные нелетучие БАВ) в этих условиях достигается 10 %-ным раствором этанола в воде. Методом ГХ-МС в извлечениях идентифицированы около 90 компонентов, из которых основные летучие органические соединения – 7-метоксикумарин, оксид бисаболола и хамазулен. Максимальное извлечение летучих органических соединений (ЛОС) из цветков ромашки происходит при 150°C и 5 МПа смесью этанол–вода (50 : 50, по объему). В экстрактах после дериватизации нелетучих БАВ качественно идентифицированы фенольные кислоты, оксифенолы, кумарины, углеводороды, глицерол и другие соединения.

Водорастворимые компоненты из ароматной воды ромашки аптечной эффективно могут извлекаться дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ДЖЖМЭ) малым

объемом органического экстрагента [15]. При этом необходимо оптимизировать условия экстракции компонентов по технике ДЖЖМЭ с использованием различных методов статистического моделирования: полнофакторного анализа [16, 17], искусственных нейронных сетей [18] и др.

Экстракция аналитов с ультразвуковой (УЗ) обработкой лекарственного растительного сырья применяется для извлечения БАВ разных классов. УЗ-воздействие на растительное сырье способствует разрушению клеток, содержащих эфирные масла, и извлечению БАВ. Такая техника экстракции несложна в реализации, экспрессна и может быть использована с широким перечнем экстрагентов [19].

Оценка эффективности экстракционных способов извлечения целевых соединений усложняется тем, что в большинстве исследований содержания компонентов в экстрактах исследуемых объектов преимущественно рассчитывают методом внутренней нормализации по площадям пиков, что затрудняет сопоставление их характеристик.

Целью данной работы является оценка эффективности различных способов экстракции летучих органических соединений из цветков ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) и последующее их ГХ-МС-определение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – цветки ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) (производитель “Родные травы”, республика Адыгея, Россия, партия 071223). Для оптимизации условий ДЖЖМЭ использовали образец гидролата ромашки аптечной ТМ “Мариславна” (Майкоп, Россия).

Реактивы и стандартные образцы. В качестве растворителей использовали этанол ректифицированный, высшей очистки; гексан х. ч. (Экос 1, Россия); ацетон ос. ч. (Экос 1, Россия); для удаления растворенного кислорода из растворителей – азот газообразный высокой чистоты; для удаления воды из экстрактов – безводный сульфат натрия х. ч. (Вектон, Россия). Деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (25°C) получали на установке Milli-Q-UV (Millipore, Франция).

В качестве внутреннего стандарта использовали стандартный образец α -туиона (≥ 96 %) (Sigma-Aldrich, США).

Экстракционное извлечение эфирно-масличных компонентов. Компоненты эфирного масла извлекали гидродистилляцией по Гинзбергу с учетом требований Государственной Фармакопее РФ [20]. Навеску измельченного сырья (15.0 г) помещали в круглодонную колбу емк. 1000 мл, добавляли 300 мл деионизованной

воды. Колбу с образцом присоединяли к обратному холодильнику, кипятили на электрической плитке в течение 2 ч. Эфирное масло собирали в приемник Гинзберга и отделяли от ароматной воды. Перед проведением анализа эфирное масло разбавляли гексаном, остатки воды удаляли безводным сульфатом натрия.

При ЖЖЭ из ароматной воды ЭМК извлекали гексаном из расчета 0.5 мл гексана на 1 мл ароматной воды. Полипропиленовую пробирку типа Эппендорф объемом 2 мл с экстрактом помещали в УЗ-ванну УЗВ–4.0/1 ТТЦ (Сапфир, Россия) с частотой 35 кГц на 30 мин, центрифугировали 2 мин при 10 000 об/мин, отделяли органический слой, остатки воды удаляли безводным сульфатом натрия и анализировали методом ГХ-МС.

Для извлечения ЭМК из ароматной воды по технике ДЖЖМЭ в качестве диспергирующего агента применяли этанол, в качестве экстрагента – гексан, обрабатывали в УЗ-ванне, центрифугировали, отбирали органический слой, удаляли остатки воды безводным сульфатом натрия и анализировали методом ГХ-МС.

Из образца гидролата ромашки аптечной (ТМ “Мариславна”, Майкоп, Россия) аналогично проводили ДЖЖМЭ ЭМК в гексан. Условия экстракции оптимизировали трехфакторным анализом по плану Бокса–Бенкена по содержаниям аналитов. В качестве независимых факторов рассматривали объем этилового спирта (дис-

добавляли 1 мл ацетона и обрабатывали УЗ [21]. Экстракцию ЭМК из ромашки аптечной в динамических условиях при повышенных температуре и давлении (субкритическая экстракция, СКЭ) проводили на экспериментальной установке, описанной в работе [21]. Экстрагент (ацетон) подавали насосом от жидкостного хроматографа LC20AD (Shimadzu, Япония), в качестве ячейки-экстрактора использовали стальную хроматографическую колонку 150 × 4.6 мм, подключенную к установке двумя стальными капиллярами. Для предотвращения закипания экстрагента и поддержания требуемого давления в системе использовали ограничитель давления Р-455 (Upchurch Scientific, США). Высушенную и измельченную навеску пробы (0.2000 г) помещали в ячейку-экстрактор в печи термостата. Экстрагент предварительно продували азотом для удаления растворенного кислорода и заполняли им систему с помощью насоса. Затем останавливали поток экстрагента и включали нагрев термостата. По достижении 150°C систему выдерживали в течение 10 мин при постоянной температуре, после чего подавали экстрагент со скоростью 1 мл/мин. Давление в системе по показаниям манометра насоса составляло 80–150 атм. На выходе экстракт собирали в стеклянную емкость и проводили ГХ-МС-анализ.

ГХ-МС-определение летучих органических соединений в экстрактах ромашки аптечной. Аналиты определяли на хроматографе Shimadzu GC-2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Plus (Япония) на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм (Agilent Technologies, США) в режиме программируемого нагрева колонки: 70°C (0–3 мин), нагрев до 130°C (3–10.5 мин), 130°C (10.5–13.5 мин), нагрев до 238°C (13.5–27 мин), 238°C (27–32 мин), нагрев до 290°C (32–38.5 мин), 290°C (38.5–55.5 мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл, режим ввода – с делением потока 1 : 25, температура инжектора – 260°C, скорость потока газа-носителя (гелий особой чистоты) – 25.1 см/мин устанавливали экспериментально. Параметры работы масс-спектрометра: температура ионного источника – 200°C, температура интерфейса – 280°C, напряжение на детекторе – 1.2 кВ, скорость сканирования масс-спектра – 1250 а. е. м./с, диапазон сканируемых масс 34–600 m/z , электронная ионизация. Летучие соединения идентифицировали сопоставлением полученных масс-спектров компонентов с данными библиотек NIST07 и WILEY8. Эксперименты проводили в трех повторностях, содержания аналитов в полученных экстрактах оценивали внутренней нормализацией по площадям пиков и методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали раствор туйона в ацетоне с концентрацией

Таблица 1. Планирование эксперимента для оптимизации условий извлечения эфирно-масличных компонентов по технике ДЖЖМЭ из коммерческого гидролата ромашки аптечной

Уровень	X_1 , мкл	X_2 , мкл	X_3 , мин
–1	50	300	10
0	90	500	20
+1	130	700	30

пергента), мкл (X_1), объем гексана (экстрагента), мкл (X_2) и время обработки УЗ, мин (X_3) (табл. 1). Квадратичные коэффициенты рассчитывали методом наименьших квадратов, значимость факторов ($p < 0.05$) оценивали с использованием дисперсионного анализа ANOVA, построение модели и интерпретацию данных проводили в программе STATISTICA, version 13.3.0.

Ультразвуковую обработку при извлечении ЭМК проводили при частоте 35 кГц в течение 10, 20 и 30 мин в ультразвуковой ванне. Для этого сухую измельченную навеску цветов ромашки аптечной помещали в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф объемом 1.5 мл,

5 мкг/мл. Выбор внутреннего стандарта обусловлен его отсутствием в исследованных объектах и схожестью с идентифицируемыми аналитами по природе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание летучих компонентов в цветах ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) оценивали в эфирном масле, полученном при гидродистилляции по Гинзбергу, ацетоновых экстрактах, полученных в субкритических условиях и под воздействием УЗ, а также в экстрактах из ароматной воды после ЖЖЭ и с использованием техники ДЖЖМЭ.

Содержания эфирно-масличных компонентов в эфирном масле и ароматной воде, полученных гидродистилляцией из цветов ромашки аптечной. Рассчитанное по Фармокопее РФ [20] содержание эфирного масла в сухом сырье составило 0.7 ± 0.1 %. В растворе эфирного масла ромашки аптечной в гексане по результатам ГХ-МС-анализа (рис. 1) идентифицировали

более 20 ЭМК (табл. 2). Большая часть идентифицированных ЭМК относится к сесквитерпенам, что согласуется с данными [22]. Макрокомпонентами оказались β -фарнезен (4.90 мкг/г), α -оксид бисаболола В (34.46 мкг/г) и оксид бисаболола А (37.63 мкг/г). В растворе эфирного масла ромашки аптечной в гексане также идентифицировали хамазулен в количестве 3.96 мкг/г, придающий раствору синюю окраску и подтверждающий натуральность извлечения [22, 23].

Для ГХ-МС-анализа компонентного состава ароматной воды ромашки аптечной аналиты извлекали ЖЖЭ гексаном. Основными компонентами полученного экстракта оказались α -оксид бисаболола В (1.14 мкг/г), α -диэпоксид лимонена (0.18 мкг/г), оксид бисаболола А (1.77 мкг/г). В отличие от состава эфирного масла, в ароматной воде отсутствовали (Е)- β -фарнезен, артемизеол, (-)-гермакрен Д, β -кариофиллен, (2Е,6Е)-3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-ол, циклопентилметанол, (-)- β -оксид кариофиллена, α -оксид бисаболола В (изомер),

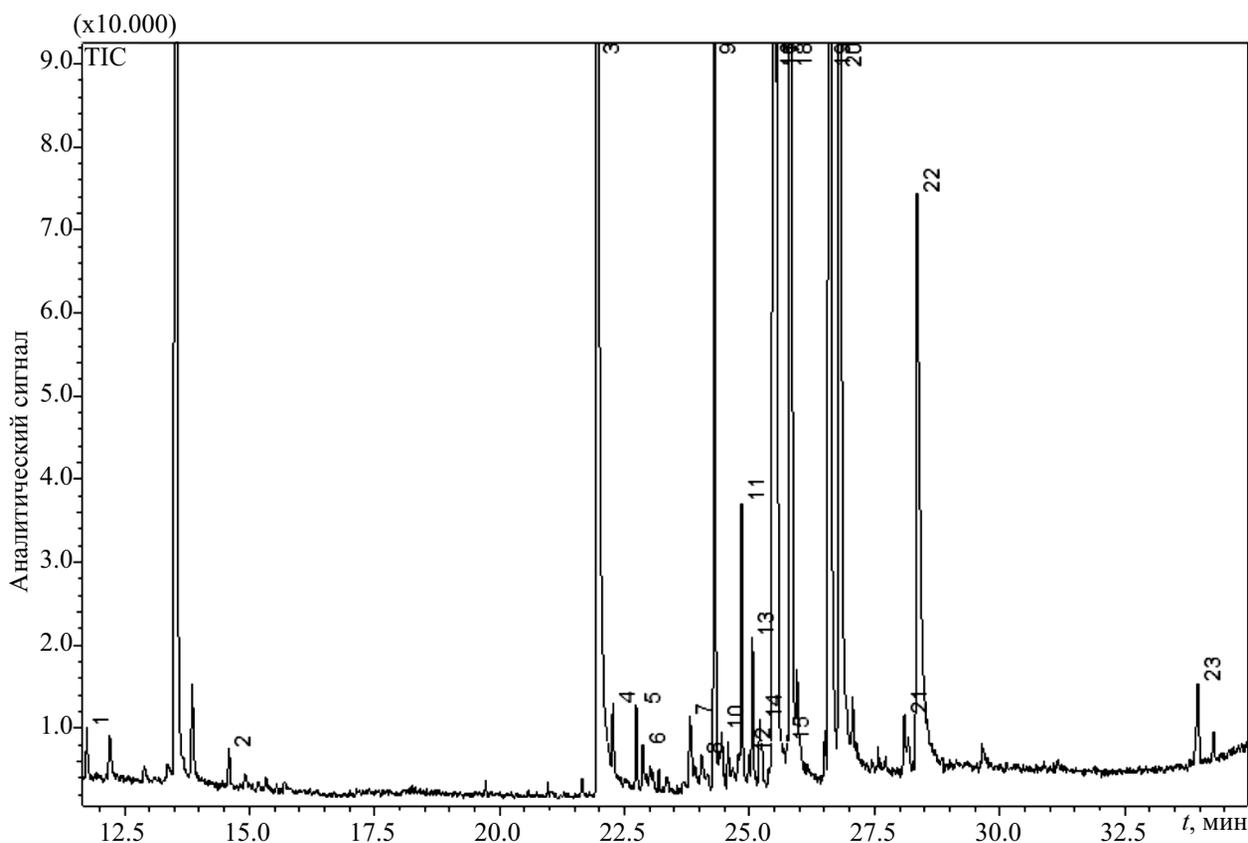


Рис. 1. ГХ-МС-хроматограмма раствора эфирного масла ромашки аптечной в гексане: 1 – 1,8-цинеол, 2 – камфора, 3 – (Е)- β -фарнезен, 4 – артемизеол, 5 – (-)-гермакрен Д, 6 – β -кариофиллен, 7 – (2Е,6Е)-3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-ол, 8 – циклопентилметанол, 9 – (-)-спатуленол, 10 – (-)- β -оксид кариофиллена, 11 – 3-туйянол, 12 – α -оксид бисаболола В, 13 – 2,3,4-триметилгексан, 14 – (+)-спатуленол, 15 – (-)-гермакрен Д, 16 – α -оксид бисаболола В, 17 – α -диэпоксид лимонена, 18 – 3-туйянол, 19 – хамазулен, 20 – оксид бисаболола А, 21 – 2-нонанон, 22 – ен-ин-дициклоэфир, 23 – (Z)-9-додецен-1-ол.

Таблица 2. Содержание эфирно-масличных компонентов в эфирном масле и гексановом экстракте из ароматной воды ромашки аптечной*
(*n* = 3, *P* = 0.95)

<i>t_R</i> , мин	Соединение (вероятность совпадения масс-спектров, %)	Эфирное масло		Ароматная вода		ДЖЖМЭ	
		содержание, %	содержание, мкг/г	ЖЖЭ содержание, %	содержание, мкг/г		содержание, %
10.751	Спирт йомоги (88)	н/о**	н/о	1.66	0.055	1.30	0.064
11.748	1,8-Цинеол (91)	0.055	0.05	0.83	0.028	0.62	0.031
12.206	Кетон артемизин (90)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.20	0.010
12.894	Тетрагидропиран-2-карбинол (90)	н/о	н/о	0.34	0.011	0.25	0.012
13.312	α-Терпинолен (93)	н/о	н/о	0.71	0.024	0.79	0.039
14.595	Камфора (91)	0.039	0.04	0.77	0.025	0.61	0.030
14.901	1-Нонанол (89)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.06	0.0029
15.160	(2E)-3,5-Диметил-2-гексен (89)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.04	0.002
15.338	2,3-Диметил-1,4-гексалиен (88)	н/о	н/о	0.22	0.007	0.15	0.007
15.660	(+)-)-p-Мент-1-ен-4-ол (92)	н/о	н/о	0.43	0.014	0.39	0.019
15.957	Мириценол (83)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.15	0.007
16.460	2,4,4-Триметилгексан (91)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.06	0.003
21.956	(E)-β-Фарнезен (93)	5.39	4.90	н/о	н/о	н/о	н/о
22.267	Артемизеол (79)	0.081	0.07	н/о	н/о	н/о	н/о
22.736	(-)-Гермакрен Д (84)	0.081	0.07	н/о	н/о	н/о	н/о
22.865	β-Кариофиллен (75)	0.054	0.05	н/о	н/о	н/о	н/о
23.809	(2E,6E)-3,7,11-Триметил-2,6,10-додекатри- ен-1-ол (84)	0.111	0.10	н/о	н/о	н/о	н/о
24.041	Циклопентилметанол (79)	0.047	0.04	н/о	н/о	н/о	н/о
24.299	(-)-Статуленол (85)	1.23	1.12	0.23	0.008	0.22	0.011
24.444	(-)-β-Оксид кариофиллена (77)	0.038	0.03	н/о	н/о	н/о	н/о
24.841	3-Туйянол (80)	0.23	0.21	0.45	0.015	0.38	0.019
24.997	α-Оксид бисаболола В (71)	0.027	0.02	н/о	н/о	н/о	н/о
25.059	2,3,4-Триметилгексан (76)	0.130	0.12	0.21	0.007	0.22	0.011
25.208	(+)-Статуленол (73)	0.060	0.05	н/о	н/о	н/о	н/о
25.240	(-)-Гермакрен Д (73)	0.036	0.03	н/о	н/о	н/о	н/о
25.487	α-Оксид бисаболола В (91)	37.84	34.46	34.29	1.14	35.57	1.74
25.547	α-Диэпоксид лимонена (83)	0.75	0.68	5.45	0.18	3.84	0.19
25.822	3-Туйянол (83)	6.56	5.97	1.12	0.037	1.02	0.050
26.591	Хамазулен (93)	4.35	3.96	н/о	н/о	н/о	н/о
26.807	Оксид бисаболола А (87)	41.33	37.63	53.30	1.77	53.79	2.63
28.097	2-Нонанол (80)	0.050	0.05	н/о	н/о	н/о	н/о
28.352	ен-ин-Дициклоэфир (84)	1.37	1.25	н/о	н/о	0.34	0.017
33.964	(Z)-9-Долецен-1-ол (88)	0.14	0.13	н/о	н/о	н/о	н/о

*Рассчитаны методами нормализации (%) и внутреннего стандарта (мкг/г); **н/о – не обнаружено.

(+)-спатуленол, (-)-гермакренД, хамазулен, 2-нонанон, ен-ин-дициклоэфир, (Z)-9-додецен-1-ол, однако идентифицировали легколетучие компоненты – спирт йомоги, тетрагидропиран-2-карбинол, α -терпинолен, 2,3-диметил-1,4-гексадиен, (+)-р-мент-1-ен-4-ол, отсутствующие в эфирном масле (табл. 2).

Извлечение летучих компонентов из гидролата ромашки аптечной с использованием техники ДЖЖМЭ. Описанные способы реэкстракции ЭМК из гидролатов в органический растворитель не дают полной информации по эффективности извлечения аналитов. Эффективность ДЖЖМЭ-извлечения аналитов достигается за счет повышения массообмена между водной и органической фазами экстракционной системы путем введения полярных диспергаторов – ацетона, ацетонитрила или спиртов. В наших экспериментах в качестве диспергатора применяли этанол. В качестве экстрагента, как правило, используют гексан или хлороформ, но хлороформ хуже отделяется от воды вследствие частичной растворимости. Условия ДЖЖМЭ летучих компонентов из гидролата ромашки аптечной оптимизировали с использованием плана Бокса–Бенкена. Экспериментальная модель показала, что для всех компонентов гидролата время обработки УЗ и объем добавляемого спирта оказались незначимыми ($p > 0.05$). Для извлечения (-)-спатуленола, 3-туйянола и ен-ин-дициклоэфира значимым фактором является объем диспергента. Анализ поверхностей отклика показал, что наибольшая эффективность извлечения аналитов достигается при использовании 130 мкл диспергента и 300 мкл экстрагента (рис. 2а–д). Графики поверхности построены для УЗ-обработки в течение 10 мин.

По полученным данным оценили эффективность ДЖЖМЭ ЭМК из 1 мл гидролата с 130 мкл диспергента в 300 мкл гексана без и с УЗ-обработкой в течение 10 мин (табл. 3). Содержания ЭМК оказались сопоставимыми, поэтому ДЖЖМЭ ЭМК с УЗ-обработкой в дальнейшем не применяли.

В выбранных условиях оценили влияние центрифугирования при скоростях вращения 6000, 8000, 10 000 и 12 000 об/мин в течение 2, 5 и 8 мин на извлечение ЭМК из гидролата. Степени извлечения аналитов при 8000 и 10 000 об/мин были близки независимо от времени центрифугирования, при 6000 и 12 000 об/мин эти показатели оказались ниже. По этой причине в качестве оптимальной выбрали скорость вращения 8000 об/мин в течение 2 мин.

Оценили найденные содержания ЭМК в расторе эфирного масла и извлечениях из ароматной воды, полученных в оптимизированных условиях методами ДЖЖМЭ и ЖЖЭ гексаном (табл. 2). Из ароматной воды ЖЖЭ гексаном

извлекли и идентифицировали 14 компонентов, относящихся к различным классам кислотосодержащих соединений. Техника ДЖЖМЭ позволила также идентифицировать кетон артемии, 1-нонанол, (2E)-3,5-диметил-2-гексен, мирценол, 2,4,4-триметилгексан и ен-ин-дициклоэфир (табл. 2). Основными макрокомпонентами экстрактов в обоих случаях были α -оксид бисаболола В и оксид бисаболола А. В оптимизированных условиях ДЖЖМЭ степени извлечения ЭМК в органическую фазу из ароматной воды оказались выше по сравнению с ЖЖЭ. Суммарные содержания извлеченных гексаном эфирно-масличных компонентов из образца гидролата ромашки аптечной составили 4.895 мкг/г по технике ДЖЖМЭ и 3.321 мкг/г ЖЖЭ. Эффективность извлечения α -терпинолена, (+)-р-мент-1-ен-4-ола, (-)-спатуленола, 2,3,4-триметилгексана, α -оксида бисаболола В, 3-туйянола, оксида бисаболола А по технике ДЖЖМЭ повысилась на 30–35 %; камфоры и изомера 3-туйянола – на 20 %. Из полученных данных следует, что число и концентрации ЛОС в ароматной воде ромашки аптечной больше в сравнении с эфирным маслом.

Извлечение летучих компонентов из цветов ромашки аптечной в ацетон в субкритических условиях. В табл. 4 приведены установленные по результатам ГХ-МС-анализа содержания летучих компонентов в ацетоновом экстракте цветов ромашки аптечной, полученном в субкритических условиях, рассчитанные методами нормализации и внутреннего стандарта. Основными макрокомпонентами экстракта в субкритических условиях являлись ен-ин-дициклоэфир (190.2 мкг/г) и оксид бисаболола А (103.5 мкг/г), содержание которых значительно выше, чем в эфирном масле и ароматной воде. При этом концентрация α -оксида бисаболола В в три раза ниже, чем в эфирном масле. Отсутствие хамазулена в экстракте, по-видимому, можно объяснить неполнотой протекания реакции термического окисления матрикарина, продуктом которого он является [24]. Кроме того, субкритический экстракт, в отличие от стандартной ЖЖЭ, содержит предельные и непредельные углеводороды (додекан, тетрадекан, гексадекан и другие) при меньших концентрациях окиснированных соединений, образующихся при длительном температурном воздействии.

Компонентный состав полученных экстрактов отличается от результатов исследования [14] (табл. 4). Данный факт может быть обусловлен, по-видимому, различной природой воздействия использованных экстрагентов. Из данных [14] видно, что 50 %-ный этанол извлекает из растительного сырья более полярные компоненты (фитол, стигмастерол, этилоктадекадиеноат и др.) по сравнению с менее полярным ацетоном.

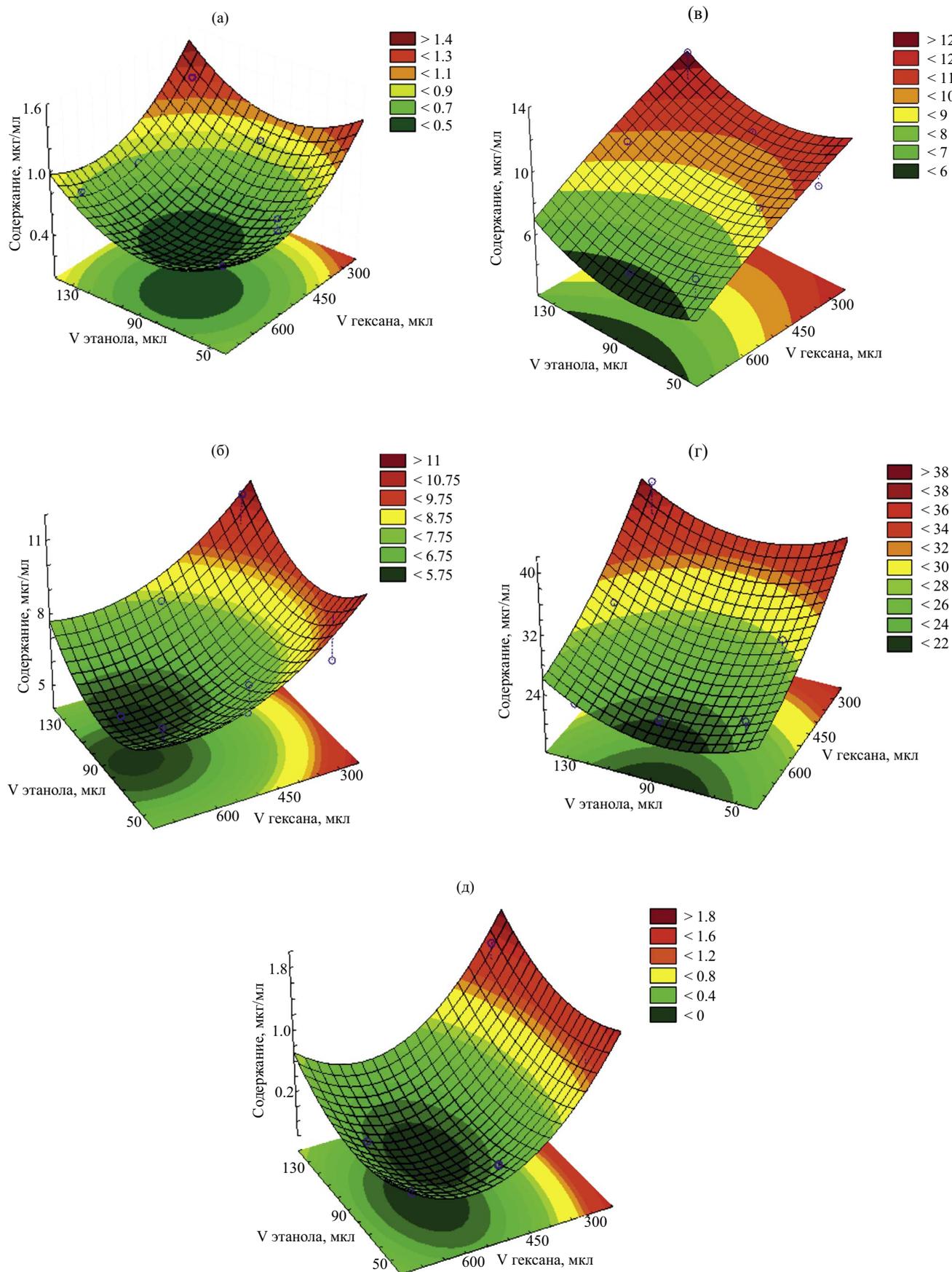


Рис. 2. Эффективность извлечения (а) (–)-спатуленола, (б) α-оксида бисаболола, (в) 3-гуйянола, (г) α-диэпоксида лимонена и (д) ен-ин-дициклоэфира из гидролата ромашки аптечной “Мариславна”.

Таблица 3. Содержания* (мкг/мл) эфирно-масличных компонентов в гидролате ромашки аптечной после концентрирования гексаном по технике ДЖЖМЭ ($n = 3, P = 0.95$)

Соединение	После УЗ-обработки гидролата в течение 10 мин	Без УЗ-обработки гидролата
(–)-Спауленол	1.59	1.56
α -Оксид бисаболола В	10.36	11.39
3-Туйянол	11.05	11.40
α -Диэпоксид лимонена	33.49	35.56
ен-ин-Дициклоэфир	1.72	2.00

*Рассчитаны методом внутреннего стандарта.

Таблица 4. Содержания* летучих компонентов в полученном в субкритических условиях ацетоном экстракте из цветов ромашки аптечной ($n = 3, P = 0.95$)

t_R , мин	Соединение (вероятность совпадения масс-спектров, %)	Содержание, %	Содержание, мкг/г	Данные [14]**
11.225	3,5-Диметилотан (93)	2.01	10.4	–
13.478	β -Линалоол (82)	0.50	2.6	–
16.589	Додекан (96)	5.76	29.6	–
20.934	1-Ундецен (86)	0.22	1.1	–
21.145	Тетрадекан (98)	8.68	44.7	–
22.110	(Е)- β -Фарнезен (86)	0.60	3.1	+
	Гермакрен Д	н/о	н/о	+
	Гермакрен В	н/о	н/о	+
24.567	1-Ундецен (90)	0.31	1.6	–
24.727	Гексадекан (97)	6.39	32.9	–
25.635	α -Оксид бисаболола В (82)	2.32	11.9	+
25.978	(+)-Оксид лимонена (82)	1.36	7.0	–
	Оксид бисаболола	н/о	н/о	+
26.274	7-Метокси-кумарин (80)	4.36	22.4	+
	Хамазулен	н/о	н/о	+
26.954	Оксид бисаболола А (82)	20.10	103.5	+
27.728	Гексадекан (96)	3.59	18.5	–
28.330	ен-ин-Дициклоэфир (85)	3.91	20.1	+
28.478	ен-ин-Дициклоэфир (86)	36.94	190.2	+
31.085	Гексадекан (95)	1.62	8.3	–
34.995	Додекан (91)	0.63	3.2	–
36.665	Тридекан (89)	0.68	3.5	–
	Гексадекандиеновая кислота	н/о	н/о	+
	Этилгексадеканоат	н/о	н/о	+
	Фитол	н/о	н/о	+
	9,12-Октадекадиеновой кислоты	н/о	н/о	+
	Этилоктадекадиеноат	н/о	н/о	+
	Этилоктадеканоат	н/о	н/о	+
	2(1Н)Октагидро-4а-фенил-нафталин	н/о	н/о	+
	Матрикарин	н/о	н/о	+
	Стигмастерол	н/о	н/о	+
	β -Ситостерол	н/о	н/о	+
	Бетулин	н/о	н/о	+

*Рассчитаны методами нормализации (%) и внутреннего стандарта (мкг/г); **представлены данные качественной идентификации.

Таблица 5. Содержание* летучих компонентов в ацетоновом экстракте цветов ромашки аптечной после УЗ-обработки в течение 10 мин ($n = 3$, $P = 0.95$)

t_R , мин	Соединение (вероятность совпадения масс-спектров, %)	Масса навески 0.040 г				Масса навески 0.100 г			
		размер частиц менее 0.5 мм		размер частиц 0.5–1 мм		размер частиц менее 0.5 мм		размер частиц 0.5–1 мм	
		%	мкг/г	%	мкг/г	%	мкг/г	%	мкг/г
21.990	(Е)- β -Фарнезен (94)	4.59	1.73	1.94	0.37	6.00	3.69	2.65	1.17
22.752	(–)-Гермакрен Д (80)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.07	0.05	н/о	н/о
22.877	β -Мирицен (75)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.03	0.03	н/о	н/о
24.331	(–)-Спагуленол (83)	0.94	0.35	0.84	0.16	0.93	0.98	0.74	0.32
25.512	α -Оксид бисаболола В (83)	2.35	0.89	1.64	0.31	2.23	2.35	1.54	0.68
25.856	3-Гуянол (80)	1.74	0.66	1.29	0.25	1.67	1.76	1.14	0.50
26.831	Оксид бисаболола А (83)	6.05	2.28	4.81	0.92	6.43	6.77	4.23	1.86
28.073	6-Додеканон (82)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.17	0.18	0.10	0.04
28.203	ен-ин-Дициклоэфир (84)	1.77	0.67	0.76	0.15	2.89	3.04	2.18	0.96
28.339	ен-ин-Дициклоэфир (91)	28.11	10.61	24.51	3.84	29.17	30.70	28.48	12.53
29.799	Пальмитиновая кислота (83)	1.15	0.44	0.62	0.12	2.30	2.42	2.65	1.17
32.424	Метил-линолеаидат (83)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.21	0.22	0.09	0.04
33.135	Стеариновая кислота (86)	2.65	1.00	1.32	0.25	3.57	3.76	3.71	1.63
33.221	Линолевая кислота (86)	2.94	1.11	н/о	н/о	7.16	7.54	5.94	2.61
33.753	Этил-линолеат (76)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.63	0.66	0.46	0.20
33.960	(Z)-4-Децен-1-ол (78)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.33	0.35	н/о	н/о
36.469	Трикозан (88)	н/о	н/о	0.86	0.17	0.49	0.52	0.53	0.23
37.443	Матрикарин (78)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.62	0.66	н/о	н/о
37.981	Гептакозан (79)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.31	0.33	0.34	0.15
39.022	2,3-Дигидроксипропил пальмитат (80)	н/о	н/о	7.98	1.53	2.68	2.82	3.33	1.46
39.423	Пентакозан (87)	18.20	6.87	19.88	3.81	13.34	14.04	16.77	7.38
42.254	Гексакозан (83)	н/о	н/о	1.72	0.33	0.90	0.95	1.14	0.50
42.586	Гептакозан (84)	13.17	4.97	13.43	2.58	7.29	7.67	9.83	4.32
46.706	Нонакозан (90)	16.34	6.17	17.84	3.42	8.23	8.66	11.00	4.84
52.452	Гексакозан (85)	н/о	н/о	5.08	0.97	2.35	2.47	3.15	1.39

*Расчитаны методами нормализации (%) и внутреннего стандарта (мкг/г).

Таблица 6. Содержание* летучих компонентов в ацетоновых экстрактах цветов ромашки аптечной, полученных после УЗ-обработки в течение 10, 20 и 30 мин ($n = 3$, $P = 0.95$)

t_R , мин	Соединение (вероятность совпадения масс-спектров, %)	10 мин		20 мин		30 мин	
		содержание, %	содержание, мкг/г	содержание, %	содержание, мкг/г	содержание, %	содержание, мкг/г
21.964	(E)- β -Фарнезен (92)	6.00	6.31	5.90	7.08	6.35	6.73
22.745	(-)-Гермакрен Д (80)	0.07	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09
22.877	β -Мирцен (72)	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04
24.310	(-)-Спагуленол (87)	0.93	0.98	0.83	1.00	0.92	0.97
25.492	α -Оксид бисаболола В (83)	2.23	2.35	2.08	2.49	2.26	2.39
25.833	3-Гуйянол (82)	1.67	1.76	1.54	1.85	1.71	1.81
26.170	7-Метокси-4Н-хромен-4-он (79)	н/о	н/о	0.72	0.86	0.39	0.42
26.612	Хамазулен (74)	н/о	н/о	0.10	0.12	0.07	0.07
26.810	Оксид бисаболола А (83)	6.43	6.77	6.09	7.31	6.53	6.92
27.141	10-Ундецин-1-ол (82)	н/о	н/о	0.09	0.11	0.15	0.16
28.073	6-Додеканон (82)	0.17	0.18	0.15	0.18	0.29	0.31
28.170	ен-ин-Дициклоэфир (85)	2.89	3.04	2.91	3.49	3.31	3.51
28.318	ен-ин-Дициклоэфир (92)	29.17	30.70	28.05	33.68	30.82	32.65
28.821	1-Октадецин (76)	н/о	н/о	н/о	н/о	0.13	0.14
29.265	14-Метил-пентадеканол (71)	н/о	н/о	0.12	0.15	0.10	0.10
29.613	7-Изопропил-1,4-метил-2-азуленол (70)	н/о	н/о	0.42	0.51	0.40	0.42
29.788	Пальмитиновая кислота (83)	2.30	2.42	2.63	3.15	2.08	2.21
30.443	Этиловый эфир пальмитиновой кислоты (70)	н/о	н/о	0.21	0.25	0.17	0.18
32.424	Метил-линолеладат (83)	0.21	0.22	0.21	0.25	0.27	0.29
32.517	Метил-линоленат (72)	н/о	н/о	0.14	0.16	0.11	0.11
32.977	3,4-Диметил-циклогексанол (82)	н/о	н/о	0.10	0.12	0.08	0.09
33.128	Стеариновая кислота (86)	3.57	3.76	3.79	4.55	3.17	3.36
33.216	Линолевая кислота (86)	7.16	7.54	7.40	8.89	6.15	6.51
33.741	Этил-линолеат (76)	0.41	0.43	0.42	0.51	0.82	0.87
33.960	(Z)-4-Децен-1-ол (78)	0.33	0.23	н/о	н/о	н/о	н/о
36.469	Трикозан (88)	0.49	0.35	0.45	0.54	0.52	0.55
37.443	Матрикарин (78)	0.62	0.52	0.73	0.88	0.59	0.62
37.981	Гептакозан (79)	0.31	0.33	0.25	0.30	0.30	0.31
39.022	2,3-Дигидроксипропил-пальмитат (80)	2.68	2.82	н/о	н/о	н/о	н/о
39.401	Пентакозан (92)	13.34	14.04	13.80	16.57	14.32	15.16
42.254	Гексакозан (83)	0.90	0.95	0.41	0.49	0.41	0.43
42.586	Гептакозан (84)	7.29	7.67	7.93	9.52	8.19	8.68
46.706	Нонакозан (90)	8.23	8.66	9.56	11.48	9.29	9.85
52.452	Гексакозан (85)	2.35	2.47	2.87	3.44	н/о	н/о

*Рассчитаны методами нормализации (%) и внутреннего стандарта (мкг/г).

Таблица 7. Компонентный состав* ацетоновых экстрактов из цветов ромашки аптечной, полученных в субкритических условиях и при УЗ-обработке

t_R , мин	Соединение	СКЭ, мкг/г	УЗ, мкг/г
11.225	3,5-Диметилоктан	10.4	н/о
13.478	β -Линалоол	2.6	н/о
16.589	Додекан	29.6	н/о
20.934	1-Ундецен	1.1	н/о
21.145	Тетрадекан	44.7	н/о
22.110	(Е)- β -Фарнезен	3.1	7.08
22.745	Гермакрен Д	н/о	0.09
22.877	β -Мирцен	н/о	0.05
24.310	(-)-Спауленол	1.00	н/о
24.567	1-Ундецен	1.6	н/о
24.727	Гексадекан	32.9	н/о
25.635	α -Оксид бисаболола В	11.9	2.49
25.833	3-Туйянол	н/о	1.85
25.978	(+)-Оксид лимонена	7.0	н/о
26.274	7-Метокси-кумарин	22.4	0.86
26.612	Хамазулен	н/о	0.12
26.954	Оксид бисаболола А	103.5	7.31
27.141	10-Ундецин-1-ол	н/о	0.11
27.728	Гексадекан	18.5	н/о
28.073	6-Додеканон	н/о	0.18
28.330	ен-ин-Дициклоэфир	20.1	3.49
28.478	ен-ин-Дициклоэфир	190.2	33.68
29.265	14-Метил-пентадеканоат	н/о	0.15
29.613	7-Изопропил-1,4-метил-2-азуленол	н/о	0.51
29.788	Пальмитиновая кислота	н/о	3.15
30.443	Этиловый эфир пальмитиновой кислоты	н/о	0.25
31.085	Гексадекан	8.3	н/о
32.424	Метил-линолеаидат	н/о	0.25
32.517	Метил-линоленат	н/о	0.16
32.977	3,4-Диметил-циклогексанол	н/о	0.12
33.128	Стеариновая кислота	н/о	4.55
33.216	Линолевая кислота	н/о	8.89
33.741	Этил-линолеат	н/о	0.51
34.995	Додекан	3.2	н/о
36.469	Трикозан	н/о	0.54
36.665	Тридекан	3.5	н/о
37.443	Матрикарин	н/о	0.88
37.981	Гептакозан	н/о	0.30
39.401	Пентакозан	н/о	16.57
42.254	Гексакозан	н/о	0.49
42.586	Гептакозан	н/о	9.52
46.706	Нонакозан	н/о	11.48
52.452	Гексакозан	н/о	3.44

*Содержания рассчитаны методом внутреннего стандарта (мкг/г).

Влияние УЗ-обработки на извлечение летучих органических соединений из цветов ромашки аптечной. УЗ-обработка в течение 10 мин и фракционный состав цветов ромашки аптечной оказывают влияние на извлечение ЛОС ацетоном [25]. Как видно из табл. 5, с увеличением навески до 100 мг расширяется перечень идентифицированных летучих компонентов в составе ромашки аптечной. Идентифицированы (-)-гермакрен Д, β -мирцен, 6-додеканон, метил-линолеаидат, этил-линолеат, (Z)-4-децен-1-ол, матрикарин и гептакозан. Отметим, что количество извлекаемых компонентов из сырья с меньшим размером частиц оказалось выше в 2–5 раз.

Эффективность УЗ-обработки в зависимости от времени оценивали по извлечению летучих компонентов из цветов ромашки аптечной (табл. 6). Наибольшее количество аналитов извлекалось после УЗ-обработки в течение 20 мин, за исключением 10-ундецин-1-ола, 6-додеканола, 1-октадецина, метил-линолеаидата и этил-линолеата, содержание которых возрастает после 30 мин обработки. (Z)-4-Децен-1-ол, 2,3-дигидроксипропил-пальмитат и гексакозан не идентифицированы в экстрактах после УЗ-обработки в течение более 10 мин. Помимо ен-ин-дициклоэфира, α -оксида бисаболола В и β -фарнезена в ацетоновых экстрактах идентифицировали линолевую, стеариновую и пальмитиновую жирные кислоты и их эфиры.

При использовании ацетона в качестве экстрагента из цветов ромашки аптечной в субкритических условиях в качестве макрокомпонента извлекается ен-ин-дициклоэфир (табл. 7). Разные условия субкритической экстракции и УЗ-обработки оказывают влияние на содержание в экстрактах летучих компонентов. При субкритической экстракции идентифицированы 19 компонентов с суммарным содержанием 515.60 мкг/г, после УЗ-обработки – 30 компонентов (119.07 мкг/г). Температурное воздействие при субкритической экстракции способствует преобладанию в экстракте ЭМК β -линалоола, (-)-спатуленола, α -оксида бисаболола В, оксида бисаболола А и других компонентов. После УЗ-обработки, которая проводится при комнатной температуре, в составе экстракта идентифицированы жирные кислоты и их эфиры, ряд гидрофобных соединений – гептакозан, нонакозан и другие, практически отсутствующие при других способах экстракции.

* * *

Выполнено хромато-масс-спектрометрическое определение ЛОС в экстрактах цветов ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), извлеченных методами ЖЖЭ, ДЖЖМЭ, в субкритических условиях и при УЗ-обработке,

оценена их эффективность. Установлены содержания ЛОС в эфирном масле и ароматной воде, полученных гидроdistилляцией по Гинзбергу, в субкритических условиях и при УЗ-обработке ацетоновых экстрактов из цветов ромашки аптечной. Макрокомпонентами эфирного масла идентифицированы β -фарнезен (4.90 мкг/г), α -оксид бисаболола В (34.46 мкг/г) и оксид бисаболола А (37.63 мкг/г), в гексановом экстракте из ароматной воды – α -оксид бисаболола В (1.74 мкг/г), α -диэпоксид лимонена (0.19 мкг/г) и оксид бисаболола А (2.63 мкг/г). Основным компонентом ацетоновых экстрактов из цветов ромашки аптечной, полученных в субкритических условиях и при УЗ-обработке, является ен-ин-дициклоэфир. Показано, что в ароматной воде ромашки аптечной в сравнении с эфирным маслом выше содержание и перечень ЛОС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводили в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Acimovic M., Tesevic V., Smiljanic K.T., Cveticovic M., Stankovic J., Kiproviski B., Sikora V.* Hydrolates: by-products of essential oil distillation: Chemical composition, biological activity and potential uses // *Adv. Technol.* 2020. V. 9. № 2. P. 54. <https://doi.org/10.5937/savteh2002054A>
2. *Silha D., Svarcova K., Bajer T., Kralovec K., Tesarova E., Mouckova K. et al.* Chemical composition of natural hydrolates and their antimicrobial activity on arcobacter-like cells in comparison with other microorganisms: 23 // *Molecules.* 2020. V. 25. № 23. P. 5654. <https://doi.org/10.3390/molecules25235654>
3. *Smiljanic K., Prodic I., Trifunovic S., Krstic Ristivojevic M., Acimovic M., Stankovic Jeremic J. et al.* Multistep approach points to compounds responsible for the biological activity and safety of hydrolates from nine Lamiaceae medicinal plants on human skin fibroblasts: 11 // *Antioxidants.* 2023. V. 12. № 11. P. 1988. <https://doi.org/10.3390/antiox12111988>
4. *Acimovic M.G.* Production and use of hydrolates from the distillation process of aromatic plants / *Agricultural Waste: Environmental Impact, Useful Metabolites*

- and Energy Production / Eds. Ramawat K.G., Merillon J.-M., Arora J. Singapore: Springer Nature, 2023. P. 453.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-8774-8_17
5. *Tavares C.S., Gameiro J.A., Roseiro L.B., Figueiredo A.C.* Hydrolates: A review on their Vátiles composition, biological properties and potential uses // *Phytochem. Rev.* 2022. V. 21. № 5. P. 1661.
<https://doi.org/10.1007/s11101-022-09803-6>
 6. *D'Amato S., Serio A., Lopez C., Paparella A.* Hydrosols: Biological activity and potential as antimicrobials for food applications // *Food Control.* 2017. V. 86. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.10.030>
 7. *Jakubczyk K., Tuchowska A., Janda-Milczarek K.* Plant hydrolates – antioxidant properties, chemical composition and potential applications // *Biomed. Pharmacother.* 2021. V. 142. Article 112033.
<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.112033>
 8. *Tran T.A., Ho M.T., Song Y.W., Cho M., Cho S.K.* Camphor induces proliferative and anti-senescence activities in human primary dermal fibroblasts and inhibits UV-induced wrinkle formation in mouse skin // *Phytother. Res.* 2015. V. 29. № 12. P. 1917.
<https://doi.org/10.1002/ptr.5484>
 9. *Chauhan E., Aishwarya J.* Chamomile an ancient aromatic plant – A review // *J. Ayurveda Med. Sci.* 2018. V. 2. P. 251.
<https://doi.org/10.5530/jams.2017.2.26>
 10. *Popa C.L., Lupitu A., Mot M.D., Copolovici L., Moisa C., Copolovici D.M.* Chemical and biochemical characterization of essential oils and their corresponding hydrolats from six species of the Lamiaceae family: 11 // *Plants.* 2021. V. 10. № 11. P. 2489.
<https://doi.org/10.3390/plants10112489>
 11. *Paolini J., Leandri C., Desjobert J.-M., Barboni T., Costa J.* Comparison of liquid–liquid extraction with headspace methods for the characterization of Vatile fractions of commercial hydrolats from typically Mediterranean species // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.021>
 12. *Inouye S., Takahashi M., Abe S., Inouye S., Takahashi M., Abe S.* A comparative study on the composition of forty four hydrosols and their essential oils // *IJEOT.* 2008. V. 3. P. 89.
 13. *Hamed A., Afifi M., Etemadfar H., Etemadfar H.* Investigating chemical composition and indications of hydrosol soft drinks (aromatic waters) used in Persian folk medicine for women's hormonal and reproductive health conditions // *J. Evid.-Based Complementary Altern. Med.* 2017. V. 22. № 4. P. 824.
<https://doi.org/10.1177/2156587217717413>
 14. *Павлова Л.В., Платонов И.А., Куркин В.А., Афанасьева П.В., Новикова Е.А., Муханова И.М.* Оценка эффективности извлечения биологически активных соединений экстрагентами в субкритическом состоянии из цветков ромашки аптечной (Chamomilla recutita R.), произрастающей в Самарской области // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2018. Т. 13. № 1. С. 16. (*Pavlova L.V., Platonov I.A., Kurkin V.A., Afanasyeva P.V., Novikova E.A., Mukhanova I.M.* Evaluation of the extraction efficiency of biologically active compounds from Chamomile flowers (Chamomilla recutita R.) grown in the Samara region by extractants in the subcritical state // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 12. № 8. P. 1212.)
<https://doi.org/10.1134/S1990793118080109>
 15. *Mousavi L., Tamiji Z., Khoshayand M. R.* Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review // *Talanta.* 2018. V. 190. P. 335.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.002>
 16. *Sereshthi H., Karimi M., Samadi S.* Application of response surface method for optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of water-soluble components of Rosa damascena Mill. essential oil // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 2. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.081>
 17. *Sereshthi H., Izadmanesh Y., Samadi S.* Optimized ultrasonic assisted extraction–dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography for determination of essential oil of *Oliveria decumbens* Vent // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 29. P. 4593.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.037>
 18. *Khajeh M., Moghaddam Z.S., Bohlooli M., Khajeh A.* Modeling of dispersive liquid–liquid microextraction for determination of essential oil from *Borago officinalis* L. by using combination of Artificial Neural Network and Genetic Algorithm Method // *J. Chromatogr. Sci.* 2015. V. 53. № 10. P. 1801.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmv065>
 19. *Huie C. W.* A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 373. № 1–2. P. 23.
<https://doi.org/10.1007/s00216-002-1265-3>
 20. Государственная Фармакопея Российской Федерации. Изд. 14. Москва, 2018. Т. 4. С. 6394.
 21. *Милевская В.В., Статкус М.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Бутьльская Т.С., Шилько Е.А.* Экстракция и определение биологически активных компонентов зверобоя и препаратов на его основе // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 7. С. 768.
<https://doi.org/10.7868/S004445021607013> (*Milevskaya V.V., Temerdashev Z.A., Kiseleva N.V., Butyl'skaya T.S., Shil'ko E.A., Statkus M.A.* Extraction and determination of biologically active components of St. John's wort and its pharmaceutical preparations // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. № 7. P. 741.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934816070133>
 22. *Singh O., Khanam Z., Misra N., Srivastava M.* Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.): An overview //

- Pharmacogn. Rev. 2011. V. 5. № 9. P. 82.
<https://doi.org/10.4103/0973-7847.79103>
23. Raal A., Orav A., Pussa T., Valner C., Malmiste B., Arak E. Content of essential oil, terpenoids and polyphenols in commercial chamomile (*Chamomilla recutita* L. Rauschert) teas from different countries // Food Chem. 2012. V. 131. № 2. P. 632.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.042>
24. McKay D. L., Blumberg J. B. A Review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.) // Phytother. Res. 2006. V. 20. № 7. P. 519.
<https://doi.org/10.1002/ptr.1900>
25. Wen Y., Nie J., Li Z.-G., Xu X.-Y., Wei D., Lee M.-R. The development of ultrasound-assisted extraction/dispersive liquid-liquid microextraction coupled with DSI-GC-IT/MS for analysis of essential oil from fresh flowers of *Edgeworthia chrysantha* Lindl // Anal. Methods. 2014. V. 6. № 10. P. 3345.
<https://doi.org/10.1039/C4AY00115J>

DETERMINATION OF VOLATILE COMPONENTS IN VARIOUS EXTRACTS FROM WILD CHAMOMILE (*Matricaria chamomilla* L.) FLOWERS BY GAS CHROMATOGRAPHIC-MASS SPECTROMETRY

Z. A. Temerdashev^{a, *}, T. K. Chubukina^a, N. V. Kiseleva^a

^aKuban State University, Krasnodar, Russia

*E-mail: TemZA@kubsu.ru

The work is devoted to the evaluation of the efficiency of the extraction of volatile organic compounds from flowers of wild chamomile (*Matricaria chamomilla* L.). The chromatographic-mass spectrometric determination of volatile organic compounds (VOCs) in extracts of wild chamomile flowers extracted by Ginsberg hydrodistillation, liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid microextraction, as well as extraction under subcritical conditions and ultrasonic (US) treatment was carried out. Volatile compounds were identified by comparing the obtained mass spectra of the components with data from the NIST07 and WILEY8 databases. The contents of analytes in the extracts were estimated by internal normalization of peak areas and by the method of internal standard, as which thujone in acetone was used. VOC contents in essential oil and aromatic water obtained by Ginsberg hydrodistillation, under subcritical conditions and by ultrasonic treatment of acetone extracts from wild chamomile flowers were determined. As macrocomponents of the essential oil, β -Farnesene, α -bisabolol oxide B and bisabolol oxide A were identified. As macrocomponents of the hexane extract from aromatic water, α -Bisabolol oxide B, α -Limonene diepoxide, and bisabolol oxide A were identified. The main component of acetone extracts from wild chamomile flowers obtained under subcritical conditions and ultrasonic treatment was en-in-dicycloether. It was shown that the aromatic water of wild chamomile has higher content and wider list of VOCs in comparison with the essential oil.

Keywords: wild chamomile (*Matricaria chamomilla* L.), volatile compounds, extraction, GC-MS.