

УДК 633.819:543.54

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ И СОСТАВА  
ЭФИРНОГО МАСЛА КОТОВНИКА  
ЛИМОННОГО ПЕРЕТА *CATARIA VAR. CITRIODORA WALB.*  
В ТЕЧЕНИЕ ВЕГЕТАЦИИ И ПРИ ХРАНЕНИИ СЫРЬЯ

Л. Б. ДМИТРИЕВ, М. Г. МУМЛАДЗЕ, Г. А. ЭСВАНДЖИЯ,  
И. И. ГРАНДБЕРГ, И. З. ЯКУБАШВИЛИ

(Кафедра органической химии)

Эфирное масло котовника лимонного используется в парфюмерной промышленности. Это растение культивируется на Украине, в Крыму и Средней Азии [1]. На Сухумской опытной станции эфирномасличных культур оно изучается с целью введения в культуру на Черноморском побережье Абхазии.

Нами исследовались маслонакпление, изменения физико-химических показателей и состава эфирного масла котовника лимонного в течение вегетации, а также в процессе хранения сырья до переработки.

Условия, материал и методика исследований

Работа проводилась в 1978—1979 гг. на Сухумской опытной станции эфирномасличных культур и на Келасурском участке Варченского экспериментального хозяйства Абхазской АССР.

Котовник лимонный — многолетнее травянистое растение из семейства *Labiatae*. Имеет хорошо развитую надземную часть с сильным ветвистым стеблем высотой 1 м и более. Листья сердцевидно-яйцевидные, зубчатые, опушенные мелкими волосками. Цветки белые, собранные в мутовки, рас-

положенные на концах стеблей и ветвей. Цветет с середины июня до сентября. Содержание эфирного масла в надземной части — 1,2 % на абсолютно сухую массу.

По литературным данным [1], эфирное масло котовника подвижное, бесцветное, запах травянисто-цитрусовый с цитральными и слабыми гераниальными тонами. Физико-химические показатели его следующие:  $d_{20}^{20} = 0,8930—0,8960$ ;  $n_D^{20} = 1,4750—1,4782$ ;  $\alpha_D =$  от 2 до 0°; к. ч. — 6,37—10,97; э. ч. — 14,8—21,65; растворимость в 90 %-ном этаноле — 1:0,1. В состав масла входят:  $\alpha$ - и  $\beta$ -цитраль, лимонен, гераниол, цитронеллаль, левовращающий сесквитерпен.

Нами изучалась *N. cataria var. citriodora*, семена которой были получены из ГНБС. Семена высевали в парник [5], затем рассаду высаживали в открытый грунт. В первый год жизни растение хорошо развивалось и достигало высоты более 1 м, оно обильно цвело и давало вполне зрелые семена. Урожай зеленой массы в период массового цветения составлял 10 т/га.

Эфирное масло выделялось перегонкой с паром по методу Гинзберга [2]. Физико-химические показатели эфирного масла и

влажность сырья определяли по общепринятым методикам [2].

Полученное нами масло представляло собой бесцветную легкоподвижную жидкость с приятным гармоничным запахом, физико-химическая характеристика его следующая:  $d_{20}^{20}$ —0,8810—0,8910;  $n_D^{20}$ —1,4750—1,4760;  $\alpha_D^{20}$ —1. к. ч.—1—4; э. ч.—10—30; содержание спиртов—40—75 %; растворимость в 90 %-ном этаноле—1:0,1. Данные элементного анализа: Н—11,4 %; С—76,4; О—12,2 %, что соответствует усредненной брутто-формуле  $C_{10}H_{18}O_{1,2}$ . Парфюмерная оценка—4,2 балла.

Содержание эфирного масла, его состав и физико-химические показатели во всей наземной части растений, в соцветиях и листьях определяли в течение всего периода вегетации примерно через 15 дней. Определение содержания и состава эфирного масла в процессе хранения (сушки) сырья проводили через каждые 5 дней. Из свежесрезанной зелени отбирали средние пробы, часть материала перерабатывали в свежем виде, а часть оставляли для высушивания. Сушку проводили в естественных условиях на открытом воздухе, материал расстилали тонким слоем и периодически переворачивали.

Качественный и количественный состав масла определяли газохроматографическим методом на приборе «Хром-4» (ЧССР), оборудованном стеклянной набивной колонкой длиной 1,5 м диаметром 4 мм. НФ—15 % Карбовакса 6000 на Хроматоне А. с зернением 0,15—0,25 мм. Температура термостата 70—170°; скорость программирования 3° в 1 мин; температура испарителя 240°; скорость газа-носителя ( $N_2$ ) 25 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный. Для количественного определения компонентов смеси использовали метод внутренней нормализации площадей пиков, при этом учитывали коэффициенты чувствительности, рассчитанные по стандартным смесям цитраля, цитронеллола и гераниола. Средняя квадратическая ошибка ( $\delta$ )—4,5 %. Расшифровка строения компонентов эфирного масла проводилась хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе MAT-311A фирмы «Varian» с хроматографом «Varian-3700» в разработанных нами ранее стандартных условиях [3] на капиллярной колонке длиной 20 м с НФ—Карбовакс 6000. Температура термостата 60—190°; скорость программирования 2° в 1 мин; температура испарителя 220°; скорость газа-носителя (He) 2 мл/мин. ИК-спектр снят на приборе UR-20 в хлороформе, УФ-спектр—на приборе EPS-3T фирмы «Hitachi» в изопропиловом спирте.

#### Определение состава эфирного масла

Предварительная оценка группового состава эфирного масла была сделана на основании общих физико-химических характеристик. Усредненная брутто-формула масла, полученная по результатам элементного анализа ( $C_{10}H_{18}O_{1,2}$ ), примерно отве-

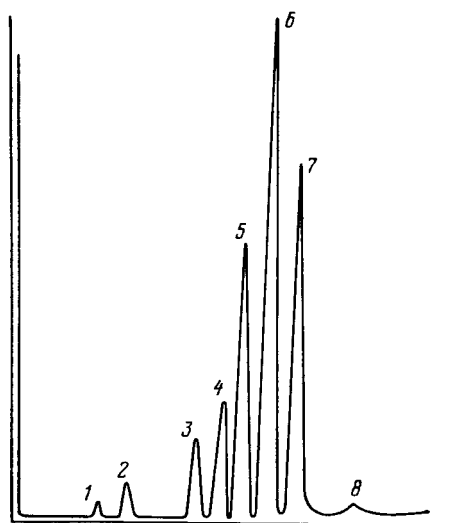


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла котовника лимонного.

1 — цитронеллаль; 2 — карьофиллен; 3 —  $\beta$ -цитраль; 4 —  $\alpha$ -цитраль; 5 — цитронеллол; 6 — нерол; 7 — гераниол; 8 — непеталактон.

чает брутто-формулам гераниола, нерола и цитронеллала ( $C_{10}H_{18}O$ ), а также смеси цитралей ( $C_{10}H_{16}O$ ) и цитронеллоля ( $C_{10}H_{20}O$ ) с небольшой примесью более окисленных продуктов.

Максимум поглощения в УФ-области  $\lambda_{\max}$ —210 нм указывает на наличие кратных связей, а  $\lambda_{\max}$ —238 нм ( $I_g \epsilon$  3,43)—на наличие в смеси карбонильных  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных соединений.

Полоса поглощения в ИК-спектре эфирного масла в области 3400  $cm^{-1}$  свидетельствует о наличии ассоциированных ОН-групп. Полоса 1730  $cm^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $C=O$  насыщенных

Таблица 1  
Состав эфирного масла

Номер на хроматограмме	Соединение	Молекулярная масса, а. е. м.	Время удерживания, мин	Содержание компонента, %
1	Цитронеллаль	154	13,5	1,1—2,3
2	Карьофиллен	204	18,0	0,4—4,3
3	$\beta$ -Цитраль	152	28,5	5,6—11,9
4	$\alpha$ -Цитраль	152	32,5	8,8—16,4
5	Цитронеллол	156	36,0	14,6—21,3
6	Нерол	154	40,5	22,5—35,2
7	Гераниол	154	44,0	21,4—33,2
8	Непеталактон	166	57,5	0,8—1,9

альдегидов, а 1685 см<sup>-1</sup> — валентным колебаниями С=О α, β-непредельных альдегидов. Полоса 1660 см<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub>) указывает на наличие кратных связей.

Методом ГЖХ в составе эфирного масла *N. cataria* var. *citriodora* было обнаружено 8 основных компонентов (рис. 1), строение которых установлено хромато-масс-спектрометрическим методом по методике [3] путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами, описанными в литературе.

По нашему мнению качество эфирного масла в основном определяется соотношением в нем компонентов, содержание которых составляет не менее 2—3 %, поэтому в дальнейшем мы изучали изменение содержания в эфирном масле только этих компонентов. Эфирное масло изучаемого нами образца *N. cataria* var. *citriodora* по своему составу (табл. 1) оказалось близким к составу масла *N. citriodora* [6, 7]. Основными компонентами масла были α- и β-цитраль, цитронеллол, нерол и гераниол (табл. 1)<sup>1</sup>.

#### Изменение содержания и состава эфирного масла в растениях в период вегетации

Выход эфирного масла во многом зависит от фазы развития растений и от погодных условий (табл. 2). Наибольшее его содержание приходится на период массового цветения растений (I—II декада сентября). У растений 1-го года жизни количество эфирного масла колеблется от 0,3 до 1,2 % на абсолютно сухую массу.

В типичном по погодным условиям для Черноморского побережья Абхазии 1979 г.

<sup>1</sup> Более подробная информация о составе эфирного масла *N. cataria* var. *citriodora* с идентификацией компонентов, количество которых в масле составляет менее 1 %, приведена в работе [4].

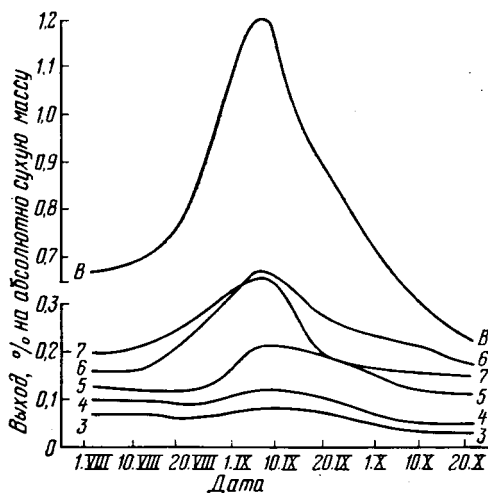


Рис. 2. Динамика накопления эфирного масла и его основных компонентов в 1979 г. В — общий выход эфирного масла. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

содержание эфирного масла достигало максимума — 1,2 % на абсолютно сухую массу (табл. 2), в то время как в более холодном и влажном 1978 г. оно составляло всего 0,9 %.

Качественный состав масла также не остается постоянным (табл. 2). Значительные колебания его объясняются неодинаковым накоплением различных компонентов в течение вегетации (рис. 2), которое определяется как фазой развития растений, так и погодными условиями.

Из рис. 2 видно, что максимум содержания всех компонентов совпадал с общим максимумом маслонакпления, однако для изменения содержания каждого компонента в растении характерны свои особенности. Наиболее плавные изменения были свойственны цитралю, содержание которых несколько снижалось в начале цветения растений и достигало максимума к концу цветения. Количество цитронеллола резко возрастало в начале массового цветения и постепенно уменьшалось в период созревания семян. Содержание нерола повышалось параллельно увеличению общего выхода масла, но снижалось оно более плавно. Напротив, количество гераниола на первых стадиях развития растений возрастало постепенно, а по достижении максимума резко уменьшалось, а затем практически не менялось. Динамика накопления основных компонентов эфирного масла в растениях, прослеженная в 1978 г. (табл. 2), не имела столь выраженного характера, как в 1979 г., однако, следует отметить, что при улучшении погодных условий в начале октября количество нерола и цитронеллола заметно возрастало. Таким образом, можно предположить, что интенсивность их образования в растениях более тесно связана с внешними условиями, чем гераниола, а стабильность этих соединений в растениях выше, чем последнего.

Анализируя данные о составе эфирного масла (рис. 3), можно судить о наличии генетической связи между гераниолом и цитронеллолом, с одной стороны, и неролом и цитральями — с другой. Изменению содержания гераниола соответствует зеркальное изменение содержания цитронеллола, а содержание нерола находится в обратной связи с содержанием цитралей. Сумма гераниола и цитронеллола, а также сумма нерола и цитралей в эфирном масле в течение всей вегетации практически не меняются, хотя первая в период созревания семян несколько снижается, что объясняется окислением цитронеллола в цитронеллаль (рис. 3). Для первой пары соединений было бы логично предположить взаимное превращение их по схемам окислительно-восстановительного механизма, однако образование только транс-формы (гераниола) при окислении цитронеллола не вполне понятно, хотя возможность такого механизма в биохимическом процессе не исключена. Динамика накопления этих соединений (рис. 2) позволяет с большей вероятностью предположить, что цитронеллол является вторичным продуктом и процесс идет лишь в направлении гидрирования.

## Динамика накопления и состава эфирного масла (%) в период вегетации

Срок определения	Выход, % на абсолютно сухую массу	Цитронеллаль	Карнофиллен	$\beta$ -Цитраль	$\alpha$ -Цитраль	Цитронеллол	Нерол	Гераниол	Непета-лактон
1978 г.									
22/VI (парник)	—	—	—	15,0	21,8	12,8	14,8	35,4	—
7/VIII	0,55	2,0	0,6	11,0	15,0	16,5	25,4	28,0	1,5
21/VIII	0,68	2,2	0,8	11,7	16,4	16,4	24,1	27,2	1,2
7/IX	0,89	2,0	0,9	11,9	16,3	15,8	24,2	27,7	1,2
22/IX	0,60	2,3	1,4	9,7	14,7	15,8	26,3	28,4	1,4
26/IX	0,52	1,7	1,9	9,0	14,0	17,1	28,3	27,0	1,0
11/X	0,61	1,5	1,6	6,5	9,5	19,9	33,5	26,0	1,5
18/X	0,48	1,1	1,2	7,3	11,6	17,8	33,0	26,1	1,9
1/XI	0,40	1,1	1,2	10,0	14,0	14,0	29,2	30,1	0,5
1979 г.									
1/VIII	0,67	1,2	0,4	10,0	15,4	20,0	22,5	28,5	1,7
14/VIII	0,70	1,3	1,4	9,7	14,5	16,7	24,5	31,5	0,8
22/VIII	0,79	1,4	1,4	7,5	12,0	14,6	29,9	33,2	—
7/IX	1,20	1,5	1,4	7,0	10,4	17,8	31,0	30,2	1,0
21/IX	0,90	2,3	4,3	7,7	10,8	21,3	29,8	21,4	2,4
11/X	0,60	1,2	2,7	5,6	8,9	20,4	35,2	25,2	0,9
23/X	0,52	0,9	1,5	5,6	8,8	20,8	32,7	28,4	1,3

Иной характер имеет связь между неролом и  $\alpha$ -,  $\beta$ -цитральями. В данном случае маловероятно, что при окислительном дегидрировании цис-формы (нерола) образуется смесь транс- и цис-форм ( $\alpha$  цитраль и  $\beta$ -цитраль) с преобладанием первой, также трудно предположить наличие обратного механизма гидрирования цитралей с образованием лишь цис-изомера — нерола. Очевидно, связь между ними осуществляется через образование промежуточных малостабильных соединений (например, нерол  $\xrightarrow{-H_2}$   $\beta$ -цитраль  $\xrightarrow{+H_2}$  цитронеллаль  $\xrightarrow{-H_2}$   $\alpha$ - и  $\beta$ -цитрали), либо само их образование из предшественника представляет собой конкурирующие процессы.

Таким образом, изменение состава эфирного масла определяется окислительно-вос-

становительными процессами. Общее направление этих процессов в растениях обуславливает образование в течение всего периода вегетации непредельных спиртов (гераниола и нерола). Во время цветения в растениях создаются восстановительные условия, приводящие к резкому снижению содержания в эфирном масле непредельных спиртов и увеличению количества более насыщенных соединений. При этом восстанавливается преимущественно транс-форма (гераниол), в то время как цис-форма (нерол) более склонна к процессам окисления.

Состав эфирного масла и особенно содержание гераниола на различных стадиях вегетации растений в листьях и соцветиях изменяются практически параллельно (табл. 3). Однако на первых фазах развития в листьях несколько интенсивнее накапливается нерол и цитронеллол, а в соцветиях — цитрали.

Общепринятые физико-химические характеристики эфирного масла котовника лимонного в течение вегетации растений мало меняются (табл. 4), и практически не отражают качественных изменений в его составе и, следовательно, не могут служить надежными показателями для определения сроков переработки сырья и оценки качества эфирного масла.

## Изменение содержания и состава эфирного масла в процессе хранения сырья

В процессе хранения сырья до переработки в условиях естественной сушки содержание эфирного масла снижалось, причем его потери уже на 5-й день хранения составили 16%, а к 15-му дню возросли до

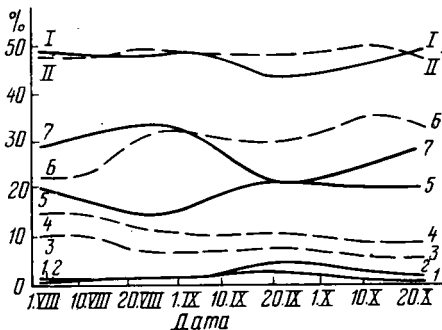


Рис. 3. Изменение состава эфирного масла в течение вегетации в 1979 г.

I — суммарное количество гераниола и цитронеллола; II — суммарное количество нерола и  $\alpha$ -,  $\beta$ -цитралей. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

Изменение состава эфирного масла (%) в соцветиях и листьях в зависимости от фазы развития растений в 1978 г. (в числителе) и 1979 г. (в знаменателе)

Органы растения	$\beta$ -Цитраль	$\alpha$ -Цитраль	Цитронеллол	Нерол	Гераниол
Начало вегетации					
Листья	$\frac{8,7}{3,1}$	$\frac{14,5}{6,5}$	$\frac{15,5}{17,3}$	$\frac{26,7}{25,5}$	$\frac{31,5}{37,4}$
Начало цветения					
Соцветия	$\frac{12,6}{7,0}$	$\frac{18,0}{10,0}$	$\frac{16,0}{15,5}$	$\frac{22,5}{25,4}$	$\frac{27,0}{26,3}$
Листья	$\frac{10,8}{9,0}$	$\frac{15,4}{13,2}$	$\frac{17,4}{22,3}$	$\frac{25,2}{27,5}$	$\frac{27,4}{23,2}$
Полное цветение					
Соцветия	$\frac{11,2}{9,2}$	$\frac{16,6}{14,2}$	$\frac{14,9}{21,1}$	$\frac{24,2}{26,1}$	$\frac{28,2}{23,4}$
Листья	$\frac{10,0}{7,4}$	$\frac{14,7}{10,8}$	$\frac{16,7}{22,7}$	$\frac{26,2}{30,4}$	$\frac{28,1}{23,8}$
Созревание					
Соцветия	$\frac{3,5}{—}$	$\frac{6,8}{—}$	$\frac{18,1}{—}$	$\frac{40,3}{—}$	$\frac{26,8}{—}$
Листья	$\frac{8,1}{3,7}$	$\frac{12,0}{2,5}$	$\frac{16,1}{24,5}$	$\frac{32,1}{39,6}$	$\frac{27,7}{27,9}$
Увядание					
Листья	$\frac{9,5}{8,7}$	$\frac{14,7}{14,6}$	$\frac{14,0}{17,7}$	$\frac{28,9}{22,6}$	$\frac{30,0}{34,7}$

25%. Состав эфирного масла при этом также претерпевал значительные изменения (рис. 4). Хотя суммы сопряженных компонентов эфирного масла (гераниол — цитронеллол и нерол —  $\alpha$ -,  $\beta$ -цитрали)

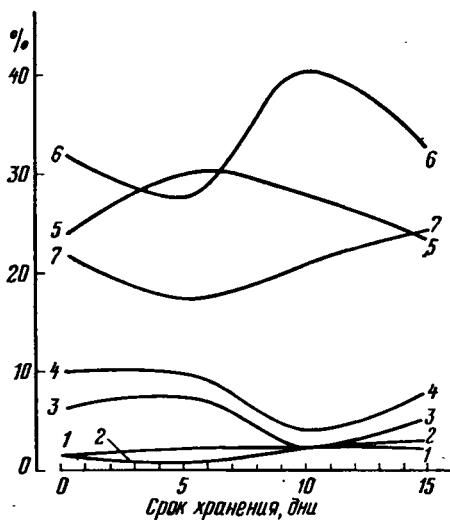


Рис. 4. Изменение состава эфирного масла в процессе хранения сырья. Обозначения те же, что на рис. 1.

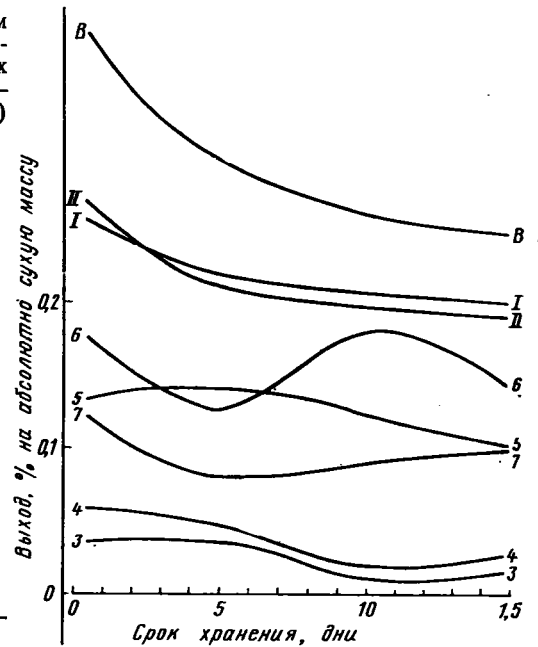


Рис. 5. Изменение содержания эфирного масла и его компонентов при хранении сырья. Обозначения те же, что на рис. 1—3.

Физико-химические показатели эфирного масла

Период вегетации	Содержание ЭМ, %		$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Кислотное число	Эфирное число	Содержание спиртов, %	Растворимость в 90% спирте
	на сырую массу	на абсолютную сухую массу						
1978 г.								
Начало вегетации:								
7/VIII	0,19	0,55	—	—	—	—	—	—
21/VIII	0,15	0,68	—	1,477	1,1	12,6	—	—
Начало цветения —								
7/IX	0,22	0,88	—	—	—	—	—	—
Цветение — 22/IX	0,13	0,60	0,887	1,476	1,4	—	39,2	1:0,1
Полное цветение —								
26/IX	0,13	0,52	0,881	—	—	15,8	—	—
Отцветание:								
18/X	0,16	0,48	—	1,475	2,7	—	68,8	—
14/XI	0,15	0,32	0,881	—	3,1	16,8	76,6	—
Созревание семян —								
23/IX	0,22	0,28	0,891	—	—	—	—	—
1979 г.								
Начало вегетации:								
2/VIII	0,17	0,70	—	—	—	—	—	—
22/VIII	0,22	0,79	—	1,478	1,8	12,7	—	—
Начало цветения —								
7/IX	0,44	1,2	0,888	1,477	2,1	—	—	—
Цветение — 14/IX	0,39	1,0	0,888	1,476	2,8	16,8	—	—
Полное цветение —								
23/IX	0,35	0,88	—	—	3,8	—	49,5	—
Отцветание — 11/X	0,22	0,60	0,891	1,476	—	20,5	51,6	—
Созревание семян —								
23/X	0,18	0,52	0,892	—	—	—	58,5	—

снижались параллельно уменьшению общего содержания масла в сырье (рис. 5), внутри этих групп наблюдались более сложные зависимости. В первой группе уже в течение двух дней резко падало содержание гераниола и одновременно повышался уровень цитронеллола. В дальнейшем количество гераниола в сырье практически не менялось, а цитронеллола постепенно уменьшалось. Такая зависимость между данными компонентами в какой-то степени подтверждает наше предположение об образовании цитронеллола из гераниола при восстановлении последнего.

Еще более резко колебалось соотношение в сырье компонентов второй группы. В первые дни хранения содержание нерола уменьшалось, а количество  $\beta$ -цитраля несколько увеличивалось, что вполне удовлетворительно объясняется окислительными процессами, протекающими в сырой массе растений. Однако в течение следующих пяти дней хранения сырья количество нерола значительно возрастало, одновременно снижалось содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -цитралей, что, вероятно, можно объяснить их восстановлением до цитронеллала, а затем перегруппировкой последнего в нерол.

### Выводы

1. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено строение основных компонентов эфирного масла *N. Cataria* var. *citriodora* (цитронеллал, кариофиллен,  $\alpha$ - и  $\beta$ -цитраль, цитронеллол, нерол, гераниол).

2. Соотношение этих компонентов существенно изменялось в зависимости от периода вегетации растений и погодных условий.

3. Наибольшее количество эфирного масла накапливалось в растениях в период полного цветения.

4. Состав эфирного масла в различных органах растений практически не различался.

5. В составе эфирного масла обнаружены две группы соединений (гераниол-цитронеллол и нерол —  $\alpha$ - и  $\beta$ -цитрали), внутри которых наблюдались взаимосвязанные изменения, предположительно определяемые окислительно-восстановительными процессами.

6. При хранении сырья в условиях естественной сушки количество эфирного масла в нем быстро снижалось, на 15-й день хранения его потери составили 25%. Парал-

лельно с уменьшением количества эфирного масла менялся и его состав, что определяется интенсивным окислением в первые дни нерола в  $\beta$ -цитраль и восстановлением

гераниола до цитронеллола. В дальнейшем содержание нерола возрастало, одновременно снижалось количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -цитралей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горяев М. И. Эфирные масла флоры СССР. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1952. — 2. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К. Методы биохим. исслед. растений. М.—Л.: Изд-во с.-х. лит-ры, 1952. — 3. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Хроматомасспектрометрический метод идентификации компонентов эфирных масел.—Изв. ТСХА, 1979, вып. 2, с. 156—162. — 4. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Мумладзе М. Г., Дмитриев Л. Б., Гранд-

берг И. И. Идентификация компонентов эфирного масла непеты лимонной. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 167—169. — 5. Капелев И. Г., Кирманова Н. Ф. Культура котовника лимонного для эфирномасличной промышленности. — Науч.-Техн. реф. сб. парфюмерно-космет. и эфирномаслич. пром.: М.: ЦНИИТЭИ пищевпроиздат, 1978, № 10, с. 5—9. — 6. Regnier F. E., Eisenbrawn E. I., Waller G. R. — Phytochem., 1967, vol. 6(9), p. 1271-1280. — 8. Regnier F. E., Waller G. R., Eisenbrawn E. I. — Phytochem., 1967, vol. 6(9), p. 1281—1289.

*Статья поступила 22 апреля 1980 г.*

## SUMMARY

The dynamics of accumulation of essential oil in *Nepeta Cataria* var. *citriodora* and variations in its composition during the period of plant growing and during keeping raw material before processing were studied. The amount of citronellal ranged from 0.9 to 2.3 %, cariofillene—0.6—4.3,  $\alpha$ -citral—5.6—11.9,  $\beta$ -citral—8.8—16.4, citronellool—14.6—21.3, nerol—22.5—33.5, geraniol—21.4—33.2, nepetalactone—0.8—2.4 %.

The highest amount of essential oil is accumulated in plants in the period of full blossom.

With keeping the raw material under natural drying the amount of essential oil decreases rapidly, the losses making up 25 % on the 15-th day of storage.