

УДК 547.913:543.51.54

СОСТАВ ЛЕТУЧЕЙ ФРАКЦИИ ЭФИРНОГО МАСЛА БИРЮЧИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*LIGUSTRUM VULGARE L.*)

Д. К. СИЛАГАВА, И. И. ГРАНДБЕРГ, Л. Б. ДМИТРИЕВ

(Кафедра органической химии)

Из абсолютного масла бирючины обыкновенной перегонкой с паром выделена летучая фракция. Методом ГЖХ-МС и компьютерной обработки хроматограмм установлен ее компонентный состав.

Бирючина обыкновенная (*Ligustrum vulgare L.*) относится к семейству маслиновых — *Oleaceae*, широко распространена почти во всех регионах Грузии. Бирючина — вечнозеленое дерево или кустарник, используется в основном для декоративных целей. Помимо культурных насаждений, во многих районах Грузии имеются дикорастущие заросли. Цветет в июле, цветки желтоватые, ароматные, собранные в сжатые

кисти. Плод — черная овальная ягода [2].

Водный настой и отвар цветков и листьев применяют при цинге, поносах, лихорадке и употребляют для полосканий при воспалительных процессах в полости рта [5].

Из цветков бирючины получены спиртовые настои с приятным цветочным ароматом. Эти настои могут быть использованы в качестве аро-

матизаторов при производстве безалкогольных напитков.

Экстракт и абсолютное масло из цветков бирючины отличаются характерным приятным ароматом и представляют значительный интерес для парфюмерной и пищевой промышленности [1]. На основе душистых цветков получены помады с запахом сирени. Абсолютное масло на Тбилисской парфюмерно-косметической фабрике «Иверия» входит в композицию одеколona Мтацминда.

В Грузинском НИИ пищевой промышленности с 1989 г. ведутся работы по разработке технологии получения абсолютного масла бирючины.

Цветки бирючины содержат следующие компоненты (в пересчете на сухую массу): экстрактивные вещества — 9,87 %, дубильные вещества — 4,74, общие сахара — 9,18, пиктиновые вещества — 4,94 %, витамин С — 0,0367 мг%, зольные элементы — 9,87 %, целлюлоза — 7,96, водорастворимые вещества — 14,79 и водонерастворимые вещества — 46,12 %. Влажность цветков в среднем составляет 66,3 %. Содержание конкмата в сырой массе достигает 2 %, а абсолютного масла — 0,3 %.

Наиболее благоприятным периодом для получения конкмата и абсолютного масла является фаза массового цветения.

Оптимальный режим получения конкмата — 3-кратная экстракция сырья петролевым эфиром при температуре 25—30 °С и продолжительности экстракции 30, 30 и 60 мин. Для выделения абсолютного масла из конкмата необходима 3-кратная обработка последнего 96° этиловым спиртом при соотношении конкмата к спирту 1:10, 1:7, 1:6 и температуре вымораживания — 15—17 °С. Продолжительность вымораживания — 10, 8 и 6 ч.

Таблица 1

Выход конкмата бирючины при сушке цветков

Сырье	Количество сырья, кг	Влажность	Выход конкмата (в пересчете на сырую массу), %
Свежие цветки	6,0	64,5	1,20
Высушенные цветки	2,3	7,7	0,85

Изучалось влияние измельчения, ферментации и сушки цветков бирючины на выход и качество конкмата и абсолютного масла. Установлено, что при измельчении цветков (до 2—3 см) выход конкмата возрастает и сохраняется приятный аромат. Ферментация цветков приводит к увеличению выхода конкмата, но качество его ухудшается.

При сушке цветков (в тени при температуре 25—30 °С) выход конкмата уменьшается (табл. 1), но он имеет приятный аромат, который отличается от аромата конкмата, полученного из свежесобранных цветков.

Таблица 2

Физико-химические показатели абсолютного масла бирючины

Показатель	Характеристика
Внешний вид и цвет	Густая масса темно-зеленого цвета с коричневым оттенком
Запах	Приятный, характерный для цветков бирючины
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,9530—0,9882
Показатели преломления при 20 °С	1,4780—1,4916
Кислотное число, мг щелочи	70—110
Массовая доля этилового спирта, %	Не более 8

Физико-химические показатели абсолютного масла, полученного в производственных условиях по разработанной нами технологии, представлены в табл. 2. На основе проведенной работы разработаны и утверждены ТУ.

Состав масла бирючины недостаточно изучен. Установлено, что в нем содержатся значительное количество эфиров жирных кислот, воска, три- и тетротерпеноиды, флавоноиды и другие высокомолекулярные соединения. Имеются данные о составе летучей фракции *L. obtusifolium* Sieb. et Zucc [6, 7], *L. lucidum* Qit. и *L. vulgare* L. [3].

Методом ГЖХ-МС с применением компьютерной системы обработки хроматограмм и банков данных о компонентах эфирных масел исследовалась летучая фракция масла бирючины, выделенная из абсолютного масла. Образцы получены из масла свежих цветков и цветков после сушки (табл. 3).

В масле обнаружено высокое содержание *n*- и изо-алканов — от C₁₀ до C₁₆. Вполне вероятно, что они попадают в масло при экстракции сырья недостаточно чистым петролейным эфиром.

Из типичных компонентов эфирного масла во фракции содержатся (в %): спирты — линалоол (6—8) [3, 7], октанол-3 (1,5), октенол-3 (0,2), терпинен-4ол (1), ментол (1); кетоны — α - и β -туйоны (до 2), камфора (1—2), пинакамфон (1), ментоны (от 0,1 до 2) и др.; альдегиды — цитронеллаль (1,2—1,4), миртеналь (0,5), куминовый альдегид (2, 3); перекиси — *cis*- и *trans*-розоксиды (1,2 и 2), *cis*- и *trans*-линалоолоксиды (по 0,5), а также заметное количество сесквитерпенов — δ -кадинена (4) и α -кариофиллена (0,2). Ряд компонентов не был достоверно идентифицирован. Однако на основании данных МС установлены их молекулярная мас-

Т а б л и ц а 3
Состав летучей фракции абсолютного масла из цветков бирючины (%)

RI	Компонент	Масло из свежих цветков	Масло из сухих цветков
1000	Декан	0,27	0,12
1011	изо-Декан	0,04	—
1035	α -Пинен	0,01	—
1059		0,29	0,15
1069		0,17	0,06
1088		0,02	—
1100	Ундекан	2,82	2,86
1117	δ -Пинен	0,15	0,03
1125		0,06	—
1137		0,03	—
1147		0,30	—
1150		0,26	0,28
1155		0,34	0,13
1157	δ -3-Карен	0,53	0,75
1167	Мирцен	0,38	0,37
1185	α -Терпинен	0,36	0,24
1200	Додекан	6,55	9,24
1209	Лимонен	0,11	—
1219	1,8-Цинеол	0,09	0,01
1224	α -Фелландрен	0,06	0,06
1236		0,46	—
1244	<i>cis</i> - β -Оцимен	0,40	0,31
1247		0,27	0,10
1250	γ -Терпинен	1,03	1,17
1256	<i>trans</i> - β -оцимен	0,90	0,82
1266		0,25	0,29
1279	<i>n</i> -Цимен	0,48	0,49
1288		0,28	0,25
1294	α -Терпинолен	2,50	1,58
1300	Тридекан	5,01	6,50
1313	изо-Тридекан	2,19	1,08
1323		0,23	0,24
1335		1,43	1,51
1342		0,43	0,61
1346		0,75	0,91
1350		1,23	0,83
1356		0,99	1,18
1364	<i>cis</i> -Розоксид	1,24	1,17
1370		1,05	0,96
1379	<i>trans</i> -Розоксид	1,98	1,96
1385	метилфениловый эфир этиленгликоля	0,37	0,43
1393	Бензиловый эфир этиленгликоля	0,06	0,03
1400	тетрадекан	3,06	3,63
1407	Октанол-3	1,64	4,22
1417		0,57	0,81
1424	<i>trans</i> -Линалоол оксид	0,45	0,40
1433	<i>cis</i> -Линалоол оксид	0,53	0,52
1439	α -Туйон	2,19	2,73
1449	β -Туйон	2,66	3,33
1459	Октенол-3	0,22	0,26
1469	Кетон с ММ-152	—	—

Продолжение табл. 3

1477	Ментон	0,10	0,12
1490	Цитронеллаль	1,30	1,44
1500	Пентадекан	2,63	2,87
1506	изо-Ментон	1,44	1,60
1511	изо-Ментон	1,81	2,42
1516		3,21	3,58
1531	Камфора	1,12	2,40
1537	Пинакамфон-1	1,31	0,75
1543	β -Иланген	0,28	0,19
1550		0,19	0,09
1557	Линалоол	8,70	5,72
1580	Каренол-2	0,66	0,26
1588	изо-Карвон	0,10	0,06
1593	Борнилацетат	0,22	0,12
1600	Гексадекан	0,66	0,54
1610	транс-Сабинен гидрат	—	0,02
1622	Терпинен-4-ол	0,92	0,92
1632	Метицитронеллол	—	0,28
1648	Миртеналь	0,37	0,88
1653	Ментол	0,96	1,58
1665	Пулегон	0,18	0,23
1670	Этилцитронеллол	0,12	—
1680	α -Кариофиллен	0,14	0,12
1700	Гептадекан	0,35	0,76
1713	Борниол	0,02	0,08
1721	Терпинеол	0,01	0,08
1738	Вербенон	0,15	—
1748	Гераниаль	0,57	0,12
1756	Терпеновый спирт	0,02	—
1770	δ -Кадинен	4,56	5,22
1778	Цитронеллол	0,35	—
1800	Октадекан	0,05	0,06
1807	Куминовый альдегид	2,31	1,46
1815	Нерол	0,35	0,27
1837		0,72	0,34
1854	Анетол	0,23	0,22
1862	изо-Пиперитон	0,44	0,13
1885		3,40	3,20
1893	ММ-164 (ароматика)	0,11	—
1900	Нонадекан	—	—
1919		—	1,52
1924		2,15	1,38
1940		0,74	0,40
1980		0,19	0,02
2000	ММ-204 (Сесквитерпен)	0,47	0,19
2020		0,25	0,03
2031	Метилевгенол	0,16	0,01
2037		0,50	0,13
2077	М-204 (Сесквитерпен)	0,39	0,20
2100	Генэйкозан	0,01	0,01
2112		0,59	—
2125	М-150 (Фенол)	0,15	—
2140	тип Цедрамена	0,04	0,07
2182	ММ-150 (Фенол)	1,20	0,20
2191	ММ-204 (тип Кадинена)	0,42	0,99
2194	ММ-150	—	1,33

са и принадлежность к тому или иному классу.

Для образцов, полученных из свежего и высушенного сырья, существенных различий по составу компонентов не обнаружено. Наибольшие различия отмечены по содержанию разных компонентов. Как и следовало ожидать, при сушке происходят окислительные процессы. В масле снижается содержание спиртов — линалоола (с 8,7 до 5,7 %) и цитранедлола (0,35—0) и увеличивается содержание кетонов и альдегидов (табл. 3).

Экспериментальная часть

Подробная методика получения конкрета и абсолютного масла изложена в утвержденных ТУ производства масла бирючины.

Летучую фракцию извлекали из абсолютного масла путем перегонки с паром. Выход фракции для образца абсолютного масла, полученного из свежесобранных цветков, составил 0,17 %, а для образца из высушенного сырья — 0,12 %.

ГЖХ-МС анализ проводили по ранее разработанной методике [4]. Условия хроматографирования образцов: капиллярная кварцевая колонка длиной 50 м и диаметром 0,24 мм; НФ — «Карбовакс-20 М», скорость газа-носителя (Не) — 1 мл/мин; температура инжектора и детектора — 220 °С; начальная температура термостата колонок — 60 °С (4 мин), далее линейное программирование температуры до 200 °С со скоростью 3°/мин. Хроматографические данные обрабатывали компьютерной программой «Essential oil» (разработчик — кафедра органической химии Тимирязевской академии). Компоненты идентифицированы на основании сравнения их индексов удерживания с данными банка RJ программы, а в затруднительных случаях — на основании данных МС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алешина Л. И., Устименко З. У.* Цветочное сырье для эфирно-масличной промышленности.— *Масложировая промышленность*, 1961, № 2, с. 27.— 2. *Гасанова З. Г.* Бирючина — эфиромасличное растение.— *Масложировая промышленность*, 1987, № 1, с. 24—25.— 3. *Гасанова З. Г.* Изучение эфирного масла бирючины обыкновенной.— Тез. докл. на симп.: Актуальные вопросы изуч. и использ. масел. Симферополь, 1980,

с. 224—225.— 4. *Замуреенко В. А., Дмитриев Л. Б., Клюев Н. А., Грандберг И. И.* Методы анализа эфирных масел.— *Изв. ТСХА*, 1985, вып. 6, с. 136—142.— 5. *Махлаюк В. Г.* Лекарственные растения в народной медицине.— Саратов: Приволж. кн. изд-во, 1967.— 6. *Harborne J. D., Mabry P. J.*— *J. Agric. Chem. Soc. Jap.*, 1983, vol. 57 (1), p. 41—44.— 7. *Kikuchi M., Yamauchi Y.*— *J. Agric. Chem. Soc. Jap.*, 1982, vol. 56 (10), p. 939—941.

Статья поступила 5 октября 1992 г.

SUMMARY

From absolute oil of common privet a volatile fraction has been isolated by steam distillation.

Using the method of gas and liquid chromatography and mass spectroscopy and handling chromatograms by a computer, her component composition has been established.