

УДК 547.913:543

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ БАЗИЛИКОВ ЭВГЕНОЛЬНОГО ТИПА

В. А. ЗАМУРЕЕНКО, Н. А. КЛЮЕВ, Л. Б. ДМИТРИЕВ, С. Г. ПОЛЯКОВА,  
И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Эфирные масла (ЭМ) различных видов рода *Ocimum L.* отличаются друг от друга содержанием основных компонентов: метилхавикола, линалоола, камфоры, метилового эфира коричной кислоты, эвгенола и тимола. Наибольшим спросом пользуются ЭМ так называемых европейского, экзотического и коричневого типов. В ЭМ европейского типа содержатся примерно равные количества метилхавикола и линалоола [9, 14]. Основным компонентом ЭМ экзотического типа является метилхавикол [8], а масла коричневого типа — метиловый эфир коричной кислоты [9].

В СССР, Вьетнаме и некоторых странах северной Африки выращивают эвгенольные формы базиликов. ЭМ этих форм содержат до 80 % эвгенола, который после выделения изомеризуется в изовэвгенол. Оба продукта широко используются в парфюмерии.

Помимо указанных выше форм, существует большое количество промежуточных, различающихся по содержанию основных компонентов [6, 9, 12]. Основные формы базиликов, по мнению Лавренца [9], происходят от *O. basilicum L.*, в то время как формы эвгенольного и тимольного направления — от *O. gratissimum L.* Вопрос хемосистематики ЭМ рода *Ocimum L.* изучен еще недостаточно полно, это относится и к базиликам эвгенольного типа [9].

Настоящая работа посвящена исследованию промышленных образцов ЭМ базиликов эвгенольных форм отечественных сортов Юбилейный и Келасури-1, импортных образцов из Вьетнама и образца не-

известного происхождения, полученного из Швеции.

ЭМ базиликов эвгенольных форм в отличие от масел большинства других эфирных масел выделяются перегонкой с паром в виде двух фракций: «легкой» плотностью меньше единицы и «тяжелой» плотностью больше единицы.

У отечественных сортов изучали состав легкой фракции: Юбилейный — образец № 1 урожая 1983 г., № 2 — 1982 г., № 3 — 1982 г.; Келасури-1 — образец № 5 — 1982 г.; тяжелой фракции — образец № 4 сорта Юбилейный урожая 1982 г. и № 6 Келасури-1 — 1982 г. Импортные масла из Вьетнама — образцы № 7 (1981 г.), № 8 и № 9 (1983 г.) и из Швеции № 10, судя по концентрации эвгенола, соответствовали легкой фракции.

Качественный состав ЭМ определяли методом ГЖХ-масс-спектрометрии по разработанной нами методике [3, 13]. Для получения надежных количественных характеристик устанавливали групповые и индивидуальные коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора хроматографа для капиллярной колонки с неподвижной жидкой фазой (НФ) OV-101 относительно n-тридекана (табл. 1). В качестве промежуточных стандартов для повышения точности определения использовали нормальные углеводороды — ундекан, додекан и пентадекан.

Результаты определения качественного и количественного составов ЭМ показали, что основным компонентом всех рассмотренных образцов является эвгенол (табл. 2).

Таблица 1

Групповые и индивидуальные коэффициенты чувствительности ПИД для капиллярной колонки с жидкой пленкой OV-101

Стандартное соединение	К	Стандартное соединение	К	Стандартное соединение	К
н-Ундекан	0,92	п-Цимол	0,9	Тимол	1,12
α-Пинен	0,8	п-Диэтилбензол	0,9	Эвгенол	1,41
β-Пинен	0,8	Ароматические угле-		β-Кариофиллен	2,01
Δ <sup>3</sup> -Карен	0,8	водороды	0,9	α-Кариофиллен	2,01
Монотерпеновые угле-	0,8	н-Тридекан	1,00	Сесквитерпеновые угле-	2,00
водороды				водороды	
н-Додекан	0,97	Линалоол	1,2	п-Пентадекан	2,09
		Спирты терпенового	1,2		
		ряда			

Состав технических образцов ЭМ базиликов эвгенольного типа (масс.%)

Компонент ЭМ	№ образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α-Пинен	0,3	0,2	0,1	—	Сл.	—	0,3	0,2	0,4	Сл.
Камфен	0,3	0,2	0,1	—	0,1	—	0,2	0,2	0,3	0,2
β-Пинен	0,3	0,3	0,1	—	0,4	Сл.	0,3	0,2	0,3	0,1
Мирцен	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3
p-Цимол	0,4	0,4	0,1	—	Сл.	—	0,6	0,4	0,3	Сл.
1,8-Цинеол	Сл.	Сл.	Сл.	—	0,2	0,1	—	—	—	—
Лимонен	»	»	»	—	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.	0,4
цис-β-Оцимен	12,4	9,7	5,8	0,6	14,5	0,3	5,3	6,7	10,6	6,5
транс-β-Оцимен	0,9	0,7	0,2	Сл.	12,1	0,1	0,4	0,3	0,5	Сл.
Δ <sup>3</sup> -Карен	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,9
γ-Терпинен	0,1	0,1	Сл.	—	Сл.	—	0,1	0,1	0,3	Сл.
транс-Сабинен гидрат	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	Сл.	Сл.	»
Терпинолен	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	»	»	»
Линалоол	0,6	0,5	0,2	0,1	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,6
Спирты терпенового ряда (2)*	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Камфора	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,7
Спирт терпенового ряда	0,4	0,5	0,3	—	0,3	—	0,7	0,2	0,2	Сл.
Терпинен-4-ол	0,9	0,8	0,4	0,3	Сл.	0,2	0,9	0,4	0,3	0,2
Спирт терпенового ряда	0,1	0,1	0,1	—	—	0,1	Сл.	Сл.	Сл.	—
Ментон	—	—	—	—	0,2	0,1	—	—	—	—
Спирт терпенового ряда	0,2	0,4	0,1	—	—	0,1	Сл.	0,1	0,1	Сл.
Смесь спиртов терпенового ряда	Сл.	Сл.	1,4	0,3	9,6	1,5	—	—	—	—
Эвгенол	61,5	62,9	62,7	90,5	31,5	92,8	68,6	69,2	66,1	65,2
Сесквитерпен	Сл.	Сл.	0,2	—	0,4	Сл.	0,4	0,1	0,2	0,2
α-Кубебен	1,7	2,3	2,9	0,5	3,3	0,3	1,4	1,3	1,2	0,2
α-Копаен	0,4	0,2	0,3	0,1	0,5	0,1	0,7	0,4	0,3	1,3
β-Бурбонен	0,9	0,5	0,8	0,1	1,5	0,1	1,0	0,4	0,3	0,2
β-Кариофиллен	3,5	3,5	5,3	1,2	4,5	0,6	6,5	5,3	4,5	2,0
β-Кубебен	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
α-Кариофиллен	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	Сл.	0,5	0,4	0,2	0,4
Гермакрен-Д	10,8	12,9	15,7	4,3	15,4	1,8	10,5	11,2	11,5	5,9
Сесквитерпеновые углеводороды	0,7	0,7	0,9	0,3	2,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2
	(5)	(5)	(6)	(5)	(3)	(3)	(6)	(6)	(6)	(4)
δ-Кадинен	1,6	1,5	1,3	0,9	2,1	0,7	0,9	1,1	1,1	0,9
Сесквитерпенол	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	—	—	—	—	—
Фенонол	0,8	0,2	0,1	Сл.	»	0,1	0,4	0,4	0,4	—
δ-Кадинол	0,1	0,1	Сл.	»	—	—	Сл.	Сл.	—	—
Кадиненол	0,1	0,1	»	»	Сл.	Сл.	0,1	0,1	0,1	0,1
α-Кадинол	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1

\* В скобках указано количество неразделенных соединений.

Количество его в легких фракциях составляло 60—70 %, в тяжелых — более 90 %. Других соединений фенольного типа не обнаружено или они содержались в следовых количествах (<0,01 %). Для подтверждения этого образцы были прохроматографированы на колонках с тремя типами НФ (OV-101, Карбовакс-20М и Реоплекс-400). Разделительную способность колонок проверяли по стандартным смесям метилхавикола, тимола, хавикола и эвгенола.

Во всех изученных образцах ЭМ базиликов содержание β-оцименов было относительно высокое, линалоола — небольшое, при этом отсутствовали такие компоненты, как метилхавикол и метилкоричный эфир. Это позволило предположить, что все образцы происходят от вида *O. gratis-*

*simum* L. [5, 6, 9, 12]. Качественный и в основном количественный состав сесквитерпеновых углеводородов во всех образцах идентичен (табл. 2). Он характеризуется повышенным содержанием β-кариофиллена (до 6 %) и гермакрена-Д (до 15 %) [2, 4]. Последнее соединение было зафиксировано в ЭМ базиликов ранее лишь в незначительных количествах [7], однако исследования отечественных сортов, проведенные в последние годы, подтверждают наши данные [2].

В изученных образцах ЭМ в отличие от ЭМ тимольного типа *O. gratis-simum* L. [6, 12] установлено отсутствие тимола, а также низкое содержание Δ<sup>3</sup>-карена (следы), лимонена (следы) и p-цимола (менее 1 %). Однако в шведском образце ЭМ со-

## Содержание оксисоединений в образцах эвгенольного ЭМ (%)

Показатель	№ образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Суммарное количество оксисоединений определенное методом:									
ацетилирования в пиридине	64,8	66,6	64,8	91,2	42,2	94,7	70,1	69,9	67,0
ГЖХ	65,1	65,8	64,4	91,3	42,2	95,2	71,7	70,7	67,5
Содержание спиртов терпенового ряда, % от общего количества оксисоединений (данные ГЖХ)	5,5	4,4	2,8	0,9	25,0	2,5	3,5	6,5	3,4

держится 11 %  $\Delta^3$ -карена и 6,7 % камфоры. По количеству остальных компонентов они мало отличаются от других образцов.

Легкие фракции ЭМ образцов сорта Келасури-1 характеризуются низким содержанием эвгенола (31 %) и позышенным  $\beta$ -оцименов, особенно транс- $\beta$ -оцимена (12 против 1 %), наличием смеси близких по строению (поэтому плохо разделимых на ГЖХ-колонках) спиртов терпенового ряда (10 %). Тяжелые фракции всех образцов различаются только по содержанию минорных примесей. Образцы вьетнамского базиликового масла по составу очень близки отечественным образцам, вероятно, они получены из базилика сорта Юбилейный, интродуцированного во Вьетнаме (из ГНБС).

Суммарное содержание оксисоединений (фенолов и спиртов), являющееся одной из важных характеристик базиликового масла, было рассчитано на основании хроматографических данных как сумма гидроксилсодержащих компонентов ЭМ, а также определено методом ацетилирования в пиридине<sup>1</sup> [1]. Сопоставление результатов, полученных двумя различными методами (табл. 3), показало их вполне удовлетворительное совпадение. Количество оксисоединений в легких фракциях ЭМ, выделенных из базилика сорта Юбилейный и импортных образцов, близкое, и различается в основном содержание в них эвгенола. В легкой фракции ЭМ базилика Келасури-1 содержится лишь 42,2 % данных соединений, причем примерно 25 % приходится на спирты терпенового ряда, в то время как в остальных образцах их доля не превышает 5 %.

## Экспериментальная часть

Идентификация компонентов ЭМ проводилась на масс-спектрометре «Varian-MAT-311A», объединенном с хроматографом «Varian-3700». Условия съемки масс-спектров стандартные [3]: ускоряющее напряжение — 3 кВ, энергия ионизирующих электронов — 70 эВ, ток эмиссии катода — 300 мкА. Разделение ЭМ выполнялось на стеклянной капиллярной колонке (SCOT) длиной 25 м с НФ OV-101, начальная температура колонки 50°, конечная — 225°,

скорость изменения температуры — 5° в 1 мин.

Для количественного анализа использовался хроматограф «Хром-4» (ЧССР) со стеклянной капиллярной колонкой длиной 50 м с НФ OV-101 (0,0156 мг/см<sup>3</sup>), эффективность по н-додекану 3200 теоретических тарелок. Начальная температура колонки — 90°, конечная — 180°, скорость изменения температуры 3° в 1 мин. Температура испарителя — 270°. Раход газа-носителя (He) — 2 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационного типа (115°). Обработка хроматограмм проводилась на измерительно-вычислительном комплексе «Вихрь».

Относительная погрешность измерений (E), рассчитанная по формуле

$$E = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} = 2 \frac{\Delta m_i}{m_i} + 2 \frac{\Delta m_{cm}}{m_{cm}} + 2 \frac{\Delta S_i}{S_i} + 2 \frac{\Delta S_{cm}}{S_{cm}}$$

где  $m_i$  и  $m_{cr}$  — массы навесок соответственно калибруемых веществ и нормальных углеводородов (стандартов);  $S_i$  и  $S_{cr}$  — интегральные величины хроматографических сигналов указанных соединений (площади пиков), равные ~0,04 или 4 %.

Выполнение количественных анализов. К навеске образца ЭМ (~0,0300 г с точностью  $\pm 0,000025$  г) прибавляли навеску стандарта  $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$  ( $\approx 0,0100$  г с той же точностью). Смесь растворяли в 2 мл растворителя (спирт и эфир в соотношении 1:1), полученный раствор в объеме 0,2—1,0 мкл вводили в хроматограф. Каждый образец хроматографировали не менее 3 раз. Процентное содержание компонентов в анализируемой смеси (A) рассчитывали по формуле

$$A = K_i \frac{m_{cm} \cdot S_i}{m_{обп} \cdot S_{cm}} \cdot 100,$$

где  $K$  — коэффициент чувствительности соответствующего соединения (табл. 1);  $m_{обп}$  и  $m_{cr}$  — масса соответственно анализируемого образца и стандарта ( $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ );  $S_i$  и  $S_{cr}$  — интегральные значения хроматографических сигналов компонента ЭМ и стандарта.

<sup>1</sup> Авторы благодарят Б. Б. Холецкую (ВНИИ СНДВ) за выполнение анализов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 14618.8-78. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Правила приемки и методы анализа. — Госкомитет СССР по стандартам. М., 1979. — 2. Дембицкий А. Д., Берадзе Л. В., Юрина Р. А. Эфирное масло базилика эвгенольного *Ocimum gratissimum* Lim. — Деп. в КазНИИНТИ 24 окт. 1984 г., № 769 Ка — 84 — 3. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Хромато-масс-спектрометрический метод идентификации компонентов эфирных масел (на примере герани розовой). — Изв. ТСХА, 1979, вып. 1, с. 156. — 4. Замуреенко В. А., Токарева В. Я., Ключев Н. А., Грандберг И. И. Идентификация сесквитерпеновых углеводов эфирного масла эвгенольного базилика. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 4, с. 153. — 5. Кекелидзе Н. А., Берадзе Л. В. Нефенольная часть базиликового эфирного масла. — Субтроп. культ., 1975, т. 3, с. 103. — 6. Dro A. S. Untersuchungen zur Zusam-

mensetzung und Biogenese des atherischen Öls von *Ocimum gratissimum* L. — PhD thesis Albert — Ludwigs — Universität, Freiburg, Germany, 1974. — 7. Lawrence B. M., Hogg J. W., Torhune S. J., Pitchifakue N. — *Flav. Ind.*, 1972, vol. 3, p. 47. — 8. Lawrence B. M., Torhune S. J., Hogg J. W. — *Flav. Ind.*, 1971, vol. 2, p. 173. — 9. Lawrence B. M. — *Perf. Flav.*, 1978, vol. 3(5), p. 36. — 10. Peter H. H., Remy M. — *Parfums cosm. aromes*, 1978, vol. 21, p. 61. — 11. Pogany D. — Ph. D. Thesis University of Illinois, Chicago, 1967. — 12. Sainsbury M., Soforowa E. A. — *Phytochemistry*, 1971, vol. 10(12), p. 3309. — 13. Zamureenko V. A., Kluyev N. A., Dmitriev L. B., Grandberg I. I. — *J. of Chrom.*, 1984, vol. 303, p. 109. — 14. Zola J., — *Parfum. Cosmet. Savon. France*, 1973, vol. 3, p. 15.

*Статья поступила 15 октября 1985 г.*

## SUMMARY

The identification of volatile components of essential oils in various kinds of *Ocimum gratissimum* L. ("Jubilee", "Kelasury-1", samples from Viet Nam and Sweden) has been done. All results were obtained on Gas-Liquid-Chromatography-Mass-Spectrometer MAT-311A of the firm "Varian". Quantitative analysis was made with a flame — ionization detector on the chromatograph "Chrom-4". The concentrations of the components were found with the help of sensitiveness coefficients.