

Л.Н. Иванова, Л.В. Русадзе, Л.Г. Харебава

АНАЛИЗ БАЗИЛИКОВЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА СТЕКЛЯННОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ

Высокоэффективные капиллярные колонки позволяют успешно разделять методом газожидкостной хроматографии смеси чрезвычайно сложного состава, не прибегая к их предварительному фракционированию. Однако при использовании наиболее широко распространенных металлических капилляров не исключены случаи каталитической деградации некоторых компонентов эфирных масел [3], что снижает достоверность результатов качественного и количественного анализа.

В связи с этим, газохроматографический анализ четырех образцов базиликового эфирного масла, полученного на Сухумской опытной станции эфиромасличных культур, был выполнен на высоконерной стеклянной капиллярной колонке.

Экспериментальная часть. Эфирные масла были получены микроронкой в середине октября 1983 года из базилика четырех сортов: образец 1 - *Ocimum gratissimum*, сорт "Юбилейный"; образец 2 - *Ocimum gratissimum*, из Палермо; образец 3 - *Ocimum gratissimum*, сорт "Келасури I"; образец 4 - *Ocimum viride* из ГДР.

Анализ образцов эфирных масел проводили на твердослойной стеклянной капиллярной колонке (50 мм x 0,33 мм) при использовании стеклянного испарителя и высокостабильного делителя потока [4]. Газ-носитель - гелий (давление на входе в колонку 0,05 МПа, расход через линию сброса 10 мл/мин). Пробы эфирных масел объемом 0,2 мкл вводили в хроматограф при температуре испарителя 240° и температуре термостата колонки 70°. Температуру анализа повышали до 200° со скоростью 2°/мин, после чего разделение продолжали в изотермическом режиме. В качестве стационарной фазы применяли полиэтиленгликоль мол.вт 17000-20000.

Идентификацию летучих компонентов базиликовых масел осуществляли путем многократного разделения смесей масел с образцами подлинных соединений. В зависимости от размеров идентифицируемого пика, к маслу добавляли от 0,1 до 1% предполагаемого компонента, чистота которого предварительно определялась на той же колонке в тех же условиях анализа. Четкое увеличение идентифицируемого пика, при отсутствии новых пиков или "изломов", позволяло делать предположение об идентичности представленного пиком компонента масла и добавленного к нему подлинного соединения.

Поскольку мы не имели возможности подтвердить результаты идентификации на колонке иной полярности, совместное разделение масел и подлинных соединений повторяли в ином температурном режиме (при линейном повышении температуры в том же диапазоне со скоростью $1^{\circ}/\text{мин}$), что повышает достоверность идентификации.

Количественный анализ проводили методом внутренней нормализации (площади пиков определяли с помощью электронного интегратора мод. И-02).

На рис. I-4 приведены фотокопии оригинальных хроматограмм, записанных при скорости диаграммы 240 мм/час. Пики хроматограмм пронумерованы совместно (одноименные компоненты и неидентифицированные пики с одинаковыми параметрами удерживания на всех четырех хроматограммах имеют одинаковые номера).

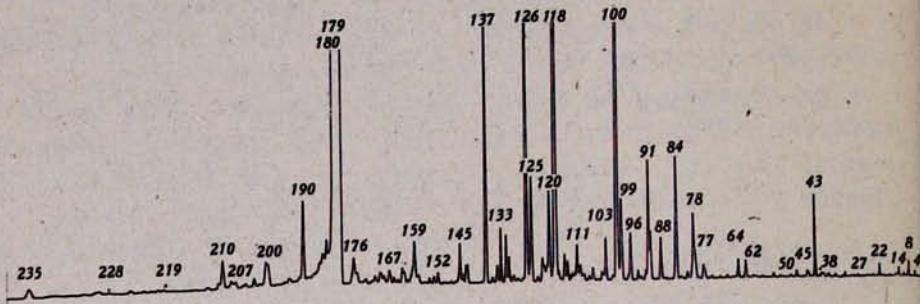


Рис. I. Хроматограмма эфирного масла базилика сорта "Юбилейный" (образец I).

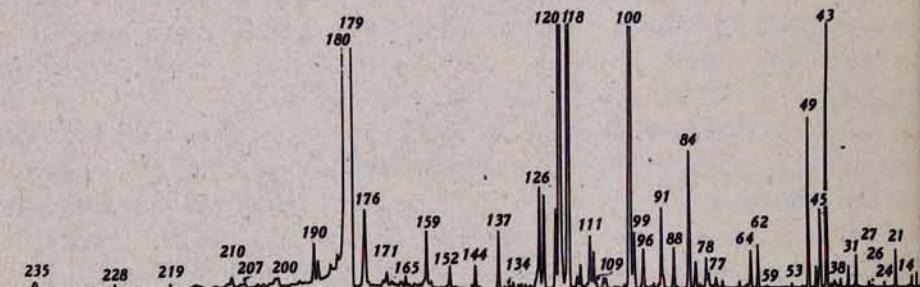


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла базилика, интродуцированного из Палермо (образец 2).

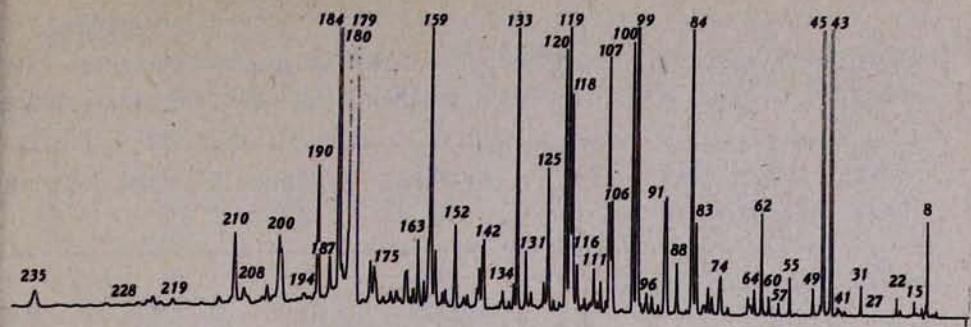


Рис. 3. Хроматограмма эфирного масла базилика сорта "Келасури" (образец 3)

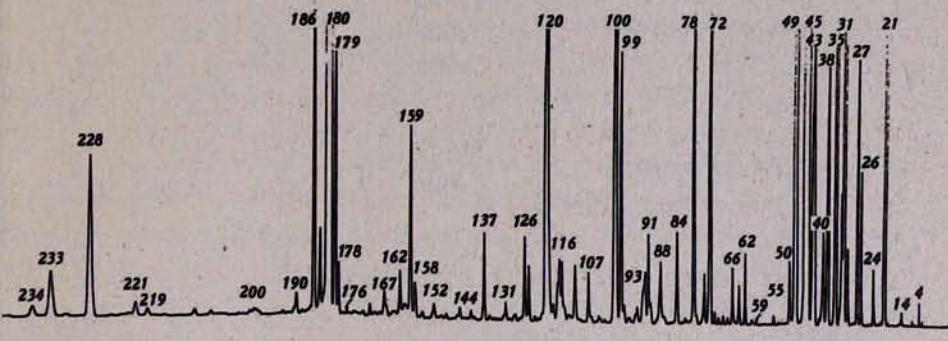


Рис. 4. Хроматограмма эфирного масла базилика, интродуцированного из ГДР (образец 4)

Обсуждение результатов. Судя по результатам газохроматографического анализа, в изученных базиликовых маслах не менее 235 индивидуальных компонентов, включая минорные, пики которых можно наблюдать лишь на капиллярных газовых хроматограммах. Наиболее высокой концентрацией эвгенола отличается масло базилика сорта "Юбилейный" (более 81%), несколько уступает ему сорт, интродуцированный из Палермо (около 78%), минимальна концентрация эвгенола в масле сорта "Келасури I" (около 68%). Эти данные хорошо согласуются с литературными, согласно которым эфирные масла культивируемого у нас в промышленном масштабе эвгенольного базилика содержат от 62,3 до 79,5% эвгенола [2]. Минимальным содержанием тимола отличается масло эвгеноль-

Таблица

Содержание некоторых компонентов в эфирных маслах базилика
(процент площади пика от общей площади всех пиков хроматограммы)

Номер пика	Компонент эфирного масла	Образец	Образец	Образец	Образец
		I	2	3	4
14	Этанол		0,008	0,01	0,009
21	альфа-Пинен		0,006	0,056	0,006
24	камфор	сл.	*	сл.	0,077
26	бета-Пинен	сл.		0,001	0,25
27	Сабинен		0,001	0,003	0,001
30	дельта ³ -карен	сл.		сл.	0,139
31	Мирцен		0,003	0,055	0,064
35	альфа-терпинен		0,002	0,036	0,001
38	Лимонен		0,002	0,009	0,007
40	1,8-Цинеол	сл.		сл.	0,226
43	цис-бета-Оцилен		0,154	0,725	2,243
45	гамма-терпинен		0,003	0,154	2,328
46	транс-бета-Оцилен				19,27
49	пара-Цимол		0,003	0,34	0,05
50	Терпинолен	сл.		0,001	0,001
59	1-Гексанол	сл.		0,009	0,001
64	цис-3-Гексен-1-ол		0,03	0,099	0,058
84	цис-Ментон		0,357	0,379	1,103
88	Камфора		0,086	0,099	0,088
91	Диналоол		0,257	0,174	0,252
93	1-Октанол	сл.		0,017	0,009
100а	терпинен-4-ол**		0,053	0,085	0,001
109	3,7-Диметилоктанол		0,002	0,011	0,059
113	альфа-Цитраль		0,002	0,001	0,003
115	альфа-терпинол		0,025	0,026	0,003
126	Цитронеллол		1,14	0,258	0,026
141	Анетол		0,011	0,007	0,022
137	Гераниол		0,727	0,154	0,037
146	2-Фенилэтанол	сл.		сл.	0,001
158	Дифенил		0,008	0,015	0,106
161	Метилэвгенол		0,002	0,003	0,026
165	Неролидол		0,007	0,031	0,004
176	Этилциннамат		0,042	0,368	0,04
179	Эвгенол	81,52	77,88	67,87	0,544
180	Тимол***		0,015	0,75	1,259
192	цис-Изоэвгенол	сл.		0,001	0,003

I	2	3	4	5	6
198	Карвакрол	сл.	сл.	сл.	сл.
207	трано-Изоэugenол	0,01	0,016	0,01	сл.
219	Индол	0,002	сл.	0,013	0,023
228	Додекановая кислота	сл.	0,007	сл.	0,68
235	Ванилин	0,088	0,096	0,149	сл.

* Содержание компонента менее 0,001%

** Пик терпинен-4-ола отделяется от пика неидентифицированного соединения (п. 100) при программировании температуры со скоростью 1°/мин.

*** Пик тимола отделяется от пика эвгенола при программировании температуры со скоростью 1°/мин.

ногого базилика "Юбилейный", где его концентрация примерно в 80 раз ниже, чем в масле сорта "Келасури". Масло сорта, интродуцированного из Палермо, по содержанию тимола практически равноценно маслу сорта "Келасури".

Масла всех трех сортов эвгенольного базилика (образцы I-3) характеризуются низким содержанием монотерпеновых углеводородов, которые присутствуют здесь в концентрациях от следовых (менее 0,001%) до 0,064%. Исключение составляют лишь оцимен, гамма-терпинен и пара-цимол (пп. 43, 45, 49). Максимальные концентрации цис-оцимина и гамма-терпинена характерны для эфирного масла сорта "Келасури", тогда как сорт, интродуцированный из Палермо, отличается относительно высоким содержанием пара-цимоля (см. табл.).

Содержание линалоола во всех изученных маслах не превышает 0,26% (см. табл., п. 91), что совпадает с данными Сэйнбри [4], согласно которым концентрация линалоола в масле эвгенольного базилика находится на уровне 0,2%. Как известно, в маслах других представителей рода *Ocimum* содержание линалоола может достигать 25% [5] и даже 50-60% [6].

Максимальной концентрацией гераниола (п. 137) выделяется эфирное масло базилика сорта "Юбилейный" (более 0,7%), минимальной - масло сорта "Келасури" (менее 0,04%). По некоторым данным [6], концентрация гераниола в базиликовых маслах может достигать 4-10%.

Возвращаясь к тимолу и пара-цимолу, следует упомянуть, что некоторые разновидности эвгенольного базилика *Ocimum gratissimum* могут содержать в эфирном масле, как отмечено в литературе [4], более 47% тимола и более 16% пара-цимоля. Результаты наших

анализов свидетельствуют о том, что высокие концентрации тимола и пара-цимоля характерны для вида *Ocimum viride* (в нашем случае, соответственно, более 41 и более 7%).

В изученных нами образцах базиликовых масел практически отсутствует метилхавикол, концентрация которого в базиликовых маслах европейского происхождения может достигать 32-34% [6-7], а индийского - 68-87% [8]. Не удалось нам обнаружить и сколько-нибудь ощутимого количества борнилацетата, содержание которого, например, в болгарских базиликовых маслах [6] достигает 6-9%. Практически отсутствуют в изученных образцах и некоторые другие соединения, о которых сообщалось как о компонентах базиликового эфирного масла.

Интересно отметить, что один из пиков хроматограмм эфирных масел первых трех образцов на всех режимах совпадает с пиком ванилина (п. 235). Максимальным содержанием представленного этим пиком компонента отличается масло сорта "Келасури", минимальным - "Юбилейный". В тимольном эфирном масле этот компонент практически отсутствует.

В заключение следует отметить, что химсостав эфирного масла *Ocimum viride* существенно отличается от состава масел эвгенольных базиликов (см. табл.). Кроме уже упомянутых тимола и пара-цимоля, здесь гораздо выше концентрации всех представленных в таблице монотерпеновых углеводородов (за исключением цис-оцимена, которого больше всего в масле сорта "Келасури"), а также - терпинен-4-ола и некоторых других соединений, в том числе, предположительно идентифицированных индола (п. 219) и додекановой кислоты (п. 228).

С другой стороны, в масле *Ocimum viride* из ГДР содержится очень мало эвгенола (всего 0,54%), меньше здесь также линало-ола (п. 91), неролидола (п. 165) и многих неидентифицированных компонентов.

Լ. Ն. Իվանովա, Լ. Վ. Ռուսածե, Լ. Գ. Խարեբակի
ՈԵ ՀԱՆԻ ԵԹԵՐՎԱԾՈՒՅԹԻ ԱՆԱԼԻՏԻ ԱՊԱԿԵ ՄԱԳԱՆԹՍԵՒՆ ՍԵՊԻՆԱՐԻ
ՕԳՆՈՒԹՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Մ

Հոդվածում քերված են Սուլիումի եթերայուղատու մշակույթների փորձակայանում ստացված ուժանի եթերայուղերի 4 նմուշների զազոգրումատոքրաֆիական անալիզի արդյունքները: Պարզվել է, որ ուժանի հետազոտվող եթերայուղերը պարունակում են մոտ 235 տարրեր միացություններ, որոնք լավ երևակվում են մազանոթային զազային քրոմատոգրամի վրա: Աշխատանքը կատարված է բարձրիներտ ապակե մազանոթային սյուների օգնությամբ:

L.N. Ivanova, L.V. Rusadze, L.G. Kharebava

ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS OF BASIL PLANTS BY MEANS OF
GLASS CAPILLARY COLUMNS

Summary

Results of chromatographic analysis of four samples of essential oils obtained from basil plants grown at the Sukhumi experimental station for essential oil-bearing cultures have shown that these essential oils contain some 235 various compounds which are clearly seen on the capillary gas chromatography. The work was carried out by means of highly inert glass capillary columns.

Л и т е р а т у р а

1. Харебава Л.Г. Исследования летучих соединений чая и субтропических культур во ВНИИЧСК. "Субтропические культуры", 1980, № 5/169, с. 115-119.
2. Харебава Л.Г. О технике работы в газохроматографическом анализе. "Заводская лаборатория", 1982, т. 48, № 7, с. 27.
3. Накарадзе А.Н., Багатурия Н.Ш. Содержание эвгенола в маслах эвгенольного базилика. "Масло-жировая промышленность", 1980, № 4, с. 33.
4. Saintsbury M., Sofowora E.A. Essential oil from the leaves and inflorescence of Ocimum gratissimum. "Phytochemistry", 1971, v.10, n.12, p.3309-3310.
5. Hodisan V., Tibori G., Tamas M. Cercetari asupra uleiului volatil din Ocimum basilicum L. "Farmacia (RSR)", 1983, v.31,n.1, p. 45-50.
6. Георгиев Е.Б., Генов Н.С. Газ-хроматографско изследване на макрокомпонентите в босилковото масло. "Научн. тр. висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст - Пловдив", 1973/1975, т. 20, № 3, с. 209-217.
7. Zola A., Garner J. Contribution a l'etude de quelques essences de basilic de type europeen. "Parfums, cosmétiques, savons de France", 1973, v.3, n.1, p. 15-19.
8. Gulati B.C. Ocimum basilicum Linn. Methyl chavicol type."VII Int. Congress on Essential Oils, Kyoto, 1977", S.I, 1979, p. 148-152.