

**Н.П.Богатюк,
И.Л.Данилова,
Л.А.Тимашева**

Институт сельского хозяйства Крыма,

Б.А.Виноградов, *вед. инженер лаборатории переработки отходов виноделия*
Национальный институт винограда и вина «Магарач»

ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ХРОМАТОГРАФИРУЕМОЙ ЧАСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ

Исследовано изменение компонентного состава эфирных масел лаванды, укропа и полыни таврической при хранении их в неконтролируемых условиях. Выявлена зависимость изменения величины хроматографируемой части эфирных масел от продолжительности хранения. Уменьшение и стабилизация хроматографируемой части эфирного масла свидетельствует о процессах автоокисления, которые происходят в эфирных маслах на протяжении всего периода хранения.

Ключевые слова: эфирное масло, лаванда, укроп, полынь таврическая, компонентный состав, хроматографируемая часть.

Эфирные масла представляют собой смеси органических веществ различных классов, состав и количество которых различны у каждого вида эфиромасличных растений. Идентификацию и количественное определение компонентов в эфирных маслах проводят методами жидкостной, газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Хроматографирование эфирных масел (метод нормализации) показывает их качественный состав и соотношение компонентов между собой. Массовую долю компонента в данном случае определяют, как отношение его величины ко всей хроматографируемой части. Говорить о количественном присутствии того или иного компонента в масле, в данном случае, не предоставляется возможным. Определить количественное содержание компонентов в эфирном масле возможно только при хроматографировании методом внутреннего стандарта или, определив процент хроматографируемой части [1, 2].

Цель работы. Изучить изменения компонентного состава и величины хроматографируемой части эфирных масел в зависимости от продолжительности их хранения.

Объектами исследований служили эфирные масла лаванды, укропа и полыни таврической, полученные из свежесобранного сырья методом паровой дистилляции в условиях производства.

Методика исследований. Экспериментальные исследования проводили в лаборатории качества сырья и продуктов переработки ИЕЛР НА АНУ в 2006-2010 гг. Образцы эфирных масел помещали в тару из темного стекла и хранили в неконтролируемых условиях, исключив попадания на них прямых солнечных лучей. Определение массовой доли компонентов и хроматографируемой части, проводили через 12 мес для эфирных масел лаванды, укропа и через 24 мес – для полыни таврической. Для изучения динамики изменения компонентного состава и величины хроматографируемой части масел в процессе хранения, анализирование образцов проводили через каждые 3 мес в течении 36 мес методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Хроматографируемую часть эфирных масел определяли методом внутреннего стандарта на капиллярной колонке с полярной неподвижной фа-

зой на газо-жидкостном хроматографе.

Все хромато-масс-спектрометрические исследования проводили на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой.

Результаты исследований. Данные по характеру изменения компонентов эфирных масел лаванды и укропа после 12 мес хранения, а полыни таврической после 24 мес представлены в таблицах 1, 2 и 3.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что массовая доля компонентов (в сумме), которые исчезли и уменьшились, значительно превысила массовую долю компонентов, которые появились в эфирном масле и массовая доля которых увеличилась. Это превышение составляло: $30,7-8,3=22,4$ (%).

Массовая доля хроматографируемой части эфирного масла лаванды, у исходного образца была 88,27%, после 12 мес хранения она уменьшилась

Таблица 1
Результаты сравнительного анализа компонентов лавандового эфирного масла исходного образца и после 12 мес хранения

Характер изменений компонентов	Название компонента	Массовая доля, %
Исчезли	Терпеновые углеводороды: β -кариофиллен, цис- α -бергамотен, α -гумулен, цис- β -фарнезен, гермакрен-D, цис-транс-оцимен, γ -кадинол и нерилацетат	5,85
Уменьшилось содержание	1-метоксигексан, трициклен, α -туйен, α -пинен, камфен, сабинен, β -пинен, 1-октен-3-ол, мирцен, Δ^3 -карен, пара-цимен, лимонен, 1,8-цинеол, транс-сабинен гидрат, линалоол, камора, лавандулол, терпинен-4-ол, α -терпинеол, борнилформат, линалилацетат, транс- α -бергамотен, транс- β -фарнезен, α -аморфен	24,89
Появились новые	Ацетон, кротоновый альдегид, 3,7,7-триметил-1,3,5-циклогептатриен, цис-линалоолоксид, транс-линалоолоксид, пара-цимен-8-ол, 2,6-диметил-3,7-октадиен-2,6-диол, 2,6,6-триметил-2,4-циклогептадиенон, цис, транс-3,7-диметил-1,5-октадиен-3,6-диол, 3,7-диметил-1,7-октадиен, 3,6-диол, α -сантален	4,71
Увеличилось содержание	3-метил-1-бутен-3-ол, октанон-3, бутил-бутират, гексилацетат, орто-цимен, транс-линалоолоксид, цис-линолилоксид, гексил-линолилоксид, борнеол, критон, борнилацетат, 1-октен-3-ол-ацетат, лавандулилацетат, геранилацетат, кариофиллен-оксид	3,62

до 65,80%. Таким образом, массовая доля хроматографируемой части уменьшилась на $88,3-65,8=22,5$ (%), что совпадает с величиной массовой доли компонентов, которые исчезли и уменьшились (22,4% и 22,5%).

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что массовая доля компонентов, которые исчезли и уменьшились, значительно превысила массовую долю компонентов, которые появились в масле и массовая доля которых увеличилась. Это превышение составило: $28,37-7,85=20,52$ (%).

Массовая доля хроматографируемой части исходного образца укропного эфирного масла была 90,63%, а после 12 мес хранения она уменьшилась до 69,36%. Таким образом, массовая доля хроматографируемой части исходного масла уменьшилась на $90,63-69,36=21,27$ (%), что приблизительно совпадает с величиной массовой доли компонентов, которые исчезли и уменьшились (20,52% и 21,27%).

Обобщая вышеприведенные данные можно констатировать, что хроматографируемая часть эфирных масел лаванды и укропа после 12 мес хранения уменьшилась. При этом изменился ее качественный и количественный состав: величина некоторых компонентов уменьшилась (на 22,5% и 21,27%), часть компонентов исчезла, одновременно появились новые компоненты. Считаем, что это связано, по-видимому, с окислительными процессами, происходящими в эфирных маслах при их хранении [3-5].

Из данных таблицы 3 следует, что массовая доля компонентов, которые исчезли и уменьшились, превысила массовую долю компонентов, которые появились в масле и массовая доля которых увеличилась. Это превышение составило: $21,93-13,82=8,82$ %, что совпадает с уменьшением массовой доли хроматографируемой части: $94,65-85,77=8,88$ %. Уменьшение хроматографируемой части эфирного масла полыни таврической после 24 мес хранения составило около 9%. По-видимому, это свидетельствует о стабилизации окислительных процессов в эфирном масле, если учесть, что после 12 мес хранения эфирных масел лаванды и укропа уменьшение хроматографируемой части было более 20%.

Исследованиями проведенными ранее [6, 7] установлено, что при длительном хранении эфирные масла подвергаются автоокислению, которое протекает в четыре стадии:

- индукционный период, при котором содержание гидроперекиси в эфирном масле возрастает очень медленно;
- автокаталитическая стадия, когда автоокисление идет с ускорением до 5% гидроперекиси в эфирном масле;
- стационарный период, когда автоокисление идет с постоянной высокой скоростью, вплоть до окисления от 30% до 40% углеводов и их производных;
- стадия уменьшения скорости реакции автоокисления.

Результаты проведенных исследований (табл. 1, 2 и 3), подтверждают мысль, что процессы окисления в первую очередь касаются ненасыщенных углеводов с одной, двумя или тремя связями. Некоторые из них исчезли совсем, скорее всего они окислялись до свободных жирных кислот, альдеги-

Таблица 2

Результаты сравнительного анализа компонентов укропного эфирного масла исходного образца и после 12 мес хранения

Характер изменений компонентов	Название компонента	Массовая доля, %
Исчезли и уменьшилось содержание	α -туйен, терпинолен, линалоол, карвилацетат, геранилацетат, гермакрен-d, миристицин, мирцен, α -фелландрен, Σ (лимонен+ β -фелландрен)	28,37
Появились новые и увеличилось содержание	α -фелландрен-эпоксид, дигидрокарвеол, 4-ацетилциклопентанол, 2-ацетилциклопентанол, линалацетат, α -пинен, сабинен, пара-цимен, цис-дигидрокарвон, транс-дигидрокарвон, карвон	7,85

Таблица 3

Результаты сравнительного анализа компонентов эфирного масла полыни таврической исходного образца и после 24 мес хранения

Характер изменений компонентов	Название компонента	Массовая доля, %
Исчезли и уменьшилось содержание	Цис-сальвен, α -пинен, сабинен, мирцен, α -терпинен, γ -терпинен, дегидротуйон, пинокарвеол, сабинол, пинокарвон, терпинен-4-ол, миртеналь, 4-изопропилфенол, α -терпинилацетат, тимол, сабилацетат, цис-жасмон, гермакрен d, 1-октен-3-ол, 1,8-цинеол, нуминовый альдегид, α -туйон, β -туйон	21,93
Появились новые и увеличилось содержание	Ацетон, этил-изовалериат, камфен, сабинен-кетон, борнеол, карвон, пара-цимен-7-ол, 1-октен-3-ол, 1,8-цинеол, кариофеллен-оксид, пара-цимен, неизвестные компоненты	13,11

дов или кетонов (так, мирцен окисляется до янтарной кислоты, оцимен до ацетона, который принадлежит к классу кетонов), исчезновение единичных спиртов также объясняется их окислением до соответствующей кислоты. Исчезновение некоторых эфиров происходит за счет их разложения на соответствующий спирт и кислоту. Таким образом, значительная часть компонентов эфирных масел при длительном хранении вовлекается в процесс автоокисления. Первичными продуктами автоокисления являются перекиси и гидроперекиси, которые легко образуются по месту двойной связи компонентов эфирного масла.

С увеличением концентрации гидроперекисей начинается процесс их разложения с образованием свободных радикалов и свободных кислот. Свободные радикалы инициируют процессы полимеризации. Монотерпены, которые имеют по 2-3 двойных связей, например, мирцен, оцимен в первую очередь склонны к полимеризации. Процесс протекает таким образом: сначала образуются димеры, а они в свою очередь объединяются в полимерные цепи. Эфирное масло, имеющее легко подвижную консистенцию становится вязким, густым. Процессы окисления и полимеризации, как правило, протекают одновременно. Эфирные масла, которые подверглись подобным изменениям, становятся абсолютно непригодными к применению. Как показали результаты наших исследований, в связи с происходящими процессами автоокисления эфирных масел, происходят изменения в их хроматографируемой части, что соответственно снижает их качество.

Чтобы подтвердить сделанные нами выводы по

Таблица 4

Изменения хроматографируемой части эфирных масел лаванды и укропа в зависимости от продолжительности их хранения

Продолжительность хранения, мес	Хроматографируемая часть эфирных масел, %	
	Лавандовое	Укропное
Исходное	97,35	92,18
3	96,08	91,46
6	90,38	84,05
9	83,15	81,88
12	41,70	69,36
15	50,77	79,77
18	64,74	74,47
21	68,62	74,77
24	69,39	77,00
27	68,68	78,12
30	69,32	79,44
33	69,84	80,32
36	69,40	79,12

изменению массовой доли хроматографируемой части эфирных масел в процессе их хранения, в лаборатории были проведены дополнительные исследования. Образцы эфирных масел лаванды и укропа были заложены на хранение в неконтролируемых условиях сроком на 36 мес. При этом через каждые 3 мес, определяли массовую долю хроматографируемой части каждого эфирного масла.

Динамика изменения хроматографируемой части лавандового и укропного эфирных масел представлена в таблице 4.

Анализируя полученные данные (табл. 4), а также результаты по хранению эфирных масел лавандового и укропного мы пришли к заключению, что:

- хроматографируемая часть эфирных масел медленно уменьшается в течение первых 3-х мес хранения и, очевидно, это время соответствует индукционному периоду автоокисления;

- после 3-х мес хранения эфирных масел хроматографируемая часть продолжает уменьшаться с нарастающей скоростью к 12 мес хранения. По-видимому, период после 3-х мес и до 12 мес объединяет две стадии автоокисления: автокаталитическую и стационарную;

- после 12 мес хранения наблюдается медленное увеличение хроматографируемой части эфирных масел, что соответствует стадии уменьшения скорости автоокисления;

- к 18-24 мес хранения наступает период стабилизации, который сохраняется до 36 мес.

Одновременно с изменением величины хроматографируемой части эфирных масел мы проследили за изменением содержания основных компонентов эфирных масел после 12 мес хранения. Данные исследований представлены в таблице 5.

Приведенные данные (табл. 5) свидетельствуют о том, что с уменьшением хроматографируемой части эфирного масла, снижается и массовая доля основных компонентов в масле.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- изменения, происходящие в компонентном составе и хроматографируемой части эфирных масел, по-видимому, обусловлены автоокислительными

Таблица 5

Изменения содержания основных компонентов и хроматографируемой части в эфирных маслах в процессе хранения

Наименование основных компонентов	Массовая доля компонентов эфирного масла, %					
	Исходное			после хранения 12 мес		
	к хроматографируемой части	к эфирному маслу	хроматографируемая часть	к хроматографируемой части	к эфирному маслу	хроматографируемая часть
<i>Лавандовое</i>						
Линалоол	40,88	36,08	88,27	33,68	22,16	65,80
Линалилацетат	33,36	29,44		32,58	21,43	
<i>Укропное</i>						
α-фелландрен	41,64	37,73	90,63	27,50	19,04	69,36
Лимонен + β-карвон	24,35	22,06		21,11	14,64	
<i>Польнь таврическая</i>						
α-туион + β-туион	89,32	88,01	98,54	87,29	83,52	89,53
				после хранения 24 мес		
				79,13	67,86	85,77

ми процессами;

- изменения носят, как количественный, так и качественный характер;

- массовая доля хроматографируемой части свежеработанного эфирного масла (при соблюдении технологии переработки стандартного сырья) как правило составляет 90% и выше;

- снижение хроматографируемой части масла более чем на 10% указывает на ухудшение качества масла, а снижение на 20% и более говорит о полном не соответствии масла требованиям нормативного документа;

- хроматографирование эфирного масла методом нормализации площадей дает сведения только о компонентном составе масла и их содержании в хроматографируемой части, но не позволяет судить о качестве самого масла;

- определение массовой доли хроматографируемой части эфирного масла в процессе хранения может стать экспресс методом его качественной оценки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. - М.: Мир, 1970. - 279 с.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. - М.: Химия, 1990. - 352 с.
3. Людде К.А. Диэлектрическое и рефрактометрическое поведение эфирных масел при старении. Международный конгресс по эфирным маслам. - Тбилиси, 1968. - Т.1. - С.205-210.
4. Георгиев Е., Генов Н. Об изменениях лавандового масла при его хранении // Трета национална конференция «Проблемы на козметично и парфюмер. Производство». - Варна, 1978. - С.17.
5. Харебова Л.Г., Бухбиндер А.А. Влияние длительного хранения на состав эфирного масла герани // Всесоюзное НПО по чаю и субтропическим культурам Госагропрома СССР. - Махарадзе, 1987. - 6 с.
6. Гуринович Л., Пучкова Т. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. - М.: «Школа косметических химиков», 2005. - С.52-81.
7. Коновалова К.Н., Кочетков Е.С., Терех Л.Н. Характер изменений, происходящих в эфирных маслах при их хранении // Тр. ИЭАР. - Симферополь, 1992. - Т. XXIII. - С.105-113.

Поступила 14.01.2013

©Н.П. Богатюк, 2013

©И.Л. Данилова, 2013

©Л.А. Тимашева, 2013

©Б.А. Виноградов, 2013