

УДК 665.53:66.987+543.641

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ CO₂-ЭКСТРАКТОВ КОНКРЕТА РОЗЫ И РОЗОВОГО МАСЛА (АБСОЛЮ)

© А.Н. Александров¹, А.В. Улесов², В.И. Ткаченко^{3*}, А.В. Москвитин³, С.Ф. Скоромная³,
В.Г. Загинайлов³

¹Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем,
Харьков (Украина)

²Национальный фармацевтический университет, Харьков (Украина)

³Научно-производственный комплекс «Возобновляемые источники энергии и
ресурсосберегающие технологии» Национального научного центра
«Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1, Харьков,
(Украина) E-mail: tkachenko@kipt.kharkov.ua

Сверхкритический диоксид углерода как экологически чистый растворитель использован для реэкстракции летучей части конкрета розы (*Rosa gallica* L.), богатого термолабильными компонентами. Исследован процесс реэкстракции летучих ароматных веществ сверхкритическим флюидом при температуре 25 и 50 °С, давлении 10, 13 и 18 МПа. Приведены результаты хроматографического анализа исходного сырья – конкрета розы эфиромасличной (Крым, Украина), абсолю и CO₂-экстракта конкрета розы.

СК-CO₂-экстракция является эффективным современным методом получения природных веществ в нативном состоянии, обладающим существенными преимуществами перед традиционными способами получения эфирных масел, в частности, более естественным содержанием ряда компонентов (кариофиллен, нерол, гераниол и др.). Показана возможность управления составом экстракта из ароматического сырья с использованием сверхкритической двуокиси углерода при различных параметрах процесса.

Ключевые слова: сверхкритическая CO₂ экстракция, *Rosa gallica* L., конкрет розы, абсолю, ГХ-МС-исследование.

Введение

Роза – *Rosa gallica* L. – многолетний ветвистый кустарник семейства *Розаные*. Род *Роза* включает более 1000 видов. Эфиромасличную розу возделывают в течение многих сотен лет. В качестве сырья для получения эфирного масла используют цветки розы. В цветках крымской розы содержится до 0,20–0,25% эфирного масла, главными компонентами которого являются фенилэтиловый спирт (70–75%), гераниол (до 10–15%), цитронеллол (до 5–6%), нерол (2–3%) и большое количество минорных компонентов (более 200). Качество масла розы определяется содержанием фракции терпеновых спиртов (цитронеллола, гераниола, нерола). Кроме того, в цветках розы содержатся жирное масло, стерины, воска, органические кислоты, углеводы и другие органические и неорганические вещества [1].

Небольшую часть розового эфирного масла получают методами гидродистилляции, мацерации и анфлеража, но основным промышленным методом получения эфирного масла розы на Украине является экстракция. Цветки розы экстрагируют низкипящим органическим растворителем без нагревания. Затем растворитель отгоняют при невысокой температуре (45–70 °С) и получают экстракт, так называемый конкрет. Для получения абсолютного эфирного масла, или абсолю, конкрет обрабатывают этиловым спиртом и при охлаждении осаждают основную часть нелетучих балластных веществ – жиров, восков, смол, пигментов, преимущественно

* Автор, с которым следует вести переписку.

сохраняя летучие ароматные вещества (ЛАВ), характерные для растения-продуцента. Несмотря на то, что технология переработки розы предусматривает минимальное воздействие температуры и других неблагоприятных факторов, некоторые лабильные компоненты ЛАВ в составе эфирного масла претерпевают существенные изменения в результате реакций изомеризации и окисления. Заметная часть наиболее летучих компонентов теряется при перегонке, а часть органических растворителей задерживается в конкрете и абсолю [2].

Сверхкритический флюид CO_2 (СК- CO_2) является хорошим растворителем для неполярных и среднеполярных веществ и может с высокой селективностью экстрагировать вещества с молекулярной массой до 2000 и более дальтон. Варьирование термодинамических условий позволяет существенно изменять физические свойства экстрагента (плотность, диффузионную способность и т.д.) и изменять селективность выделения компонентов из смесей органических веществ. Экстракция с помощью CO_2 в сверхкритических условиях позволяет избежать нежелательного воздействия кислорода воздуха и органических растворителей, удалить балластные вещества и обогатить эфирное масло летучими ароматическими веществами [3–10]. В России СК CO_2 -экстракцией лекарственного растительного сырья занимаются в Ростове (НПЦ «Горо»), Казани (Казанский технический университет), Москве (ИХФ, ИОХ, МГУ и т.д.), Томске (ООО «Сибирский завод экстрактов и биотехнологий») и других городах.

Цель данной работы – изучение химического состава СК CO_2 -экстрактов конкрета розы эфиромасличной, полученных при давлениях 10,0–18,0 МПа и температурах 35–50 °С (308–323 К) в сравнении с химическим составом розового масла (абсолю), полученного из того же источника.

Экспериментальная часть

Конкрет эфиромасличной розы урожая 2006 г. и образец полученного из него розового масла (абсолю) был любезно предоставлен Л.А. Эйдельманом (Крым, Украина).

СК- CO_2 -экстракция компонентов конкрета розы эфиромасличной проводилась на лабораторной установке сверхкритической флюидной экстракции (УСФЭ-1). Рабочие давления (при использовании компрессора КПВ1А) – 0,1–20 МПа (1–200 атм). Рабочий диапазон температур – 20–50 °С.

Исследование состава конкрета розы, абсолю и СК- CO_2 -экстрактов проведено на хромато-масс-спектрометрической системе производства фирмы «Agilent Technologies», «Agilent-6890» с хромато-масс детектором.

СК- CO_2 -экстракты конкрета розы эфиромасличной получали в шести режимах (при давлениях 10,0; 13,0; 18,0 МПа и температурах 35 °С (308 К) и 50 °С (323 К) соответственно).

Навеску конкрета розы помещали в реактор установки УСФЭ-1, в который подавали CO_2 с необходимыми термодинамическими параметрами. Продукты экстракции улавливались в абсорбирующем модуле, при барботировании продуктов экстракции в ловушку с хроматографически чистым гексаном. Время экстракции во всех вариантах составляло 10 мин.

Аналитическое исследование состава полученных фракций проводилось ГХ-МС методом, с введением внутреннего стандарта – маркера (пентанола), для количественной оценки выхода продуктов экстракции. Пентанол не характерен ни для природного конкрета из розы, ни для натурального розового эфирного масла.

На рисунке 1 и в таблицах 1–3 приведены результаты хроматографического анализа исходного сырья – конкрета розы эфиромасличной (Крым, Украина), абсолю и СК- CO_2 -экстракта конкрета розы, полученного при давлении 13,0 МПа и температуре 50 °С (с).

Таблица 1. Химический состав конкрета розы эфиромасличной

№	Наименование компонента	Время удерживания, мин	% содержания в смеси
1	2	3	4
1	пентанол-1 (внутренний стандарт, 100 мг/л)	3,04	0,141
2	<i>цис</i> -3-гексен-1-ол	4,42	0,103
3	гексанол	4,65	0,203
4	бензальдегид	6,84	0,116
5	гептанол	7,11	0,046
6	бензиловый спирт	9,13	3,935
9	<i>цис</i> -линалоолоксид	10,25	0,187
10	<i>транс</i> -линалоолоксид	10,76	0,109
11	линалоол	11,14	0,472
12	нонаналь	11,24	0,073

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
13	<i>транс</i> -розоксид	11,48	0,070
14	фенилэтиловый спирт	12,48	79,923
15	гексаналь, диэтилацеталь	14,22	0,110
16	α -терпинеол	14,33	0,076
17	нерол + цитронеллол	15,66	5,657
18	Нераль	15,95	0,206
19	гераниол	16,56	6,235
20	гераниаль	16,94	0,413
21	борнилацетат	17,39	0,263
22	не идентифицировано	19,49	0,037
23	геранилацетат	20,55	0,273
24	кариофиллен	21,62	0,089
25	γ -мууролен	23,39	0,039
26	элеол	25,61	0,065
27	кариофилленоксид	26,58	0,078
29	гептадекан	29,75	0,036
31	нонадецен	33,85	0,043
32	нонадекан	34,06	0,250
34	хенейкозан	35,49	0,146
35	трикозан	36,92	0,154
36	пентакозан	39,15	0,180

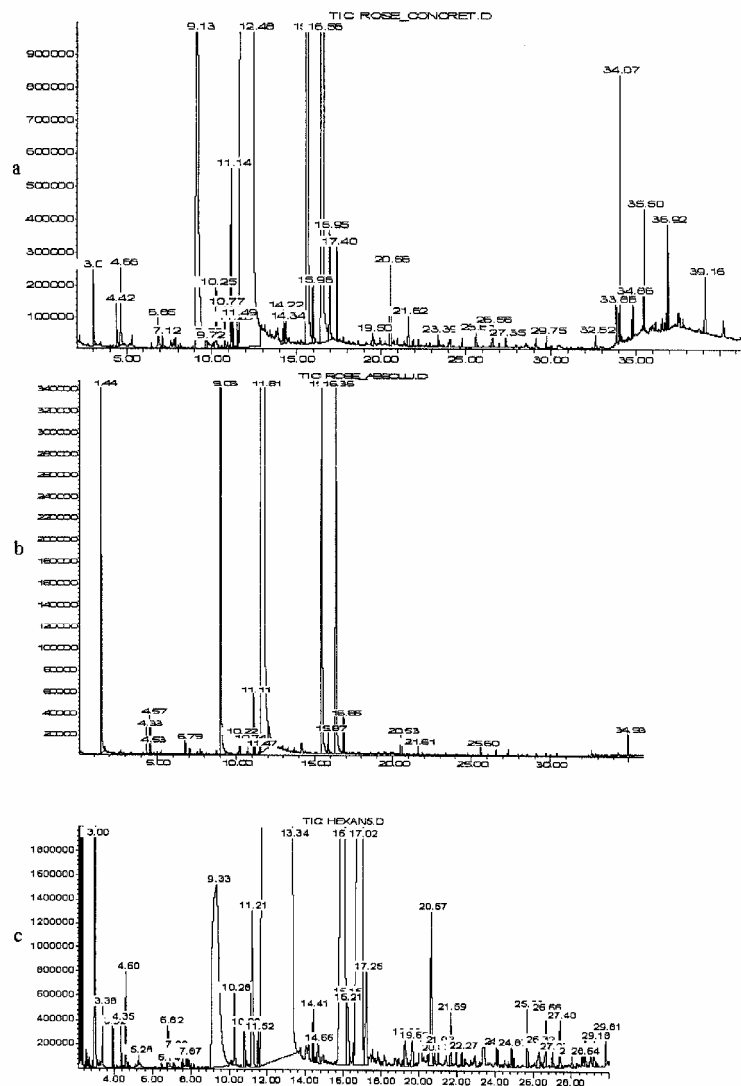


Рис. 1. Хроматограммы конкreta розы (а), розового масла (абсолю) (b) и СК-СО₂-экстракта из конкreta розы при P = 13,0 МПа и T = 50 °C (323 °K) (с)

Таблица 2. Химический состав розового масла (абсолю)

№	Наименование компонента	Время удерживания, мин	% содержания в смеси
1	этанол	1,43	6,391
2	<i>цис</i> -3-гексен-1-ол	4,33	0,097
3	<i>транс</i> -2-гексен-1-ол	4,53	0,029
4	гексанол	4,57	0,151
5	бензальдегид	6,79	0,073
6	бензиловый спирт	9,03	2,572
7	<i>цис</i> -линалоолксид	10,22	0,107
8	<i>транс</i> -линалоолксид	10,74	0,067
9	линалоол	11,11	0,316
10	нонаналь	11,22	0,043
11	<i>транс</i> -розоксид	11,47	0,038
12	фенилэтиловый спирт	11,80	79,835
13	цитронеллол+нерол	15,46	4,421
14	нераль	15,86	0,123
15	гераниол	16,35	5,074
16	гераниаль	16,85	0,206
17	геранилацетат	20,53	0,162
18	кариофиллен	21,60	0,053
19	элеомол	25,59	0,045
20	нонадекан	34,92	0,121
21	хенейкозан	39,65	0,075

Таблица 3. Химический состав СК-CO₂-экстракта из конкрета розы эфиромасличной (13,0 МПа, 50 °С (323 К))

№	Наименование компонента	Время удерживания, мин	% содержания в смеси
1	2	3	4
1	пентанол-1 (внутренний стандарт, 100 мг/л)	3,00	1,958
2	гексанол-2	3,38	0,072
3	2,4-диметилпентанол	3,91	0,061
4	<i>цис</i> -3-гексен-1-ол	4,34	0,084
5	гексанол	4,60	0,202
6	гептаналь	5,27	0,017
7	гексанол-3	6,47	0,012
8	гексанол-2	6,74	0,011
9	бензальдегид	6,81	0,107
10	гептанол	7,09	0,052
11	6-метил-5-гептен-2-он	7,56	0,020
12	6-метил-5-гептен-2-ол	7,76	0,026
13	пентанальдиэтилацеталь	7,86	0,018
14	бензиловый спирт	9,32	4,655
15	<i>цис</i> -линалоолксид	10,28	0,262
16	<i>транс</i> -линалоолксид	10,79	0,168
17	линалоол	11,20	0,876
18	нонаналь	11,51	0,093
19	фенилэтиловый спирт	13,34	69,70
20	гептанальдиэтилацеталь	14,41	0,131
21	α -терпинеол	14,66	0,131
22	нерол	16,09	8,333
23	нераль	16,15	0,165
25	гераниол	17,01	9,488
26	гераниаль	17,25	0,582
28	цитронеллилацетат	19,65	0,149
29	геранилацетат	20,67	0,647
30	β -элемен	20,83	0,035
31	тетрадекан	21,03	0,050
32	кариофиллен	21,69	0,183
33	β -кубебен	21,98	0,038
34	α -гвайен	22,26	0,040
35	пентадекан	24,09	0,049
36	δ -кадинен	24,87	0,060

Окончание таблицы 3

1	2	3	4
37	элеомол	25,69	0,179
38	додекановая кислота	26,32	0,130
39	кариофилленоксид	26,66	0,198
40	гексадекан	27,02	0,043
42	γ -эвдесмол	28,03	0,033
43	β -эвдесмол	28,55	0,037
44	α -эвдесмол	28,64	0,024
45	гептадецен	29,18	0,087
46	гептадекан	29,81	0,082

Обсуждение результатов

В результате экспериментов установлено, что СК-СО₂ является хорошим растворителем для летучих ароматических веществ розового масла. Полученные СК-СО₂-экстракты были насыщены минорными компонентами, обогащающими состав и увеличивающими глубину ароматической гаммы розового масла. Это особенно заметно в сравнении с составом розового масла (абсолю), полученного по традиционной технологии.

На рисунке 2 представлена динамика изменения относительного процентного содержания некоторых компонентов конкрета розы в СК-СО₂-экстрактах при температуре 50 °С (323°К) и давлениях 11,0, 13,0 и 18,0 МПа соответственно. Варьирование термодинамических условий экстракции позволяет менять соотношение извлекаемых компонентов, так с увеличением давления до 13,0 и 18,0 МПа экстракты обогащались более «тяжелыми» компонентами (нерол, гераниол, цитронеллол, элеомол, гексадекан и др.), в то время как относительное содержание более легких компонентов с ростом давления уменьшалось (бензальдегид, линалоол и др.). При этом в экстракте не происходило нежелательных изменений природной гаммы ароматических веществ.

Химический состав розового масла – абсолю – был значительно беднее состава ароматических веществ конкрета розы, из которого он был получен. Это свидетельствует о потерях ароматических веществ, происходящих при переработке конкрета по традиционной технологии. Ароматические вещества розового масла во время технологического процесса подвергаются воздействию кислорода воздуха и вступают в реакции окисления, изомеризации и т.п. Так, например, в составе абсолю обнаруживался пик *транс*-2-гексен-1-ола, вещества, которого не было ни в исходном конкрете, ни в СК-СО₂-экстрактах. По-видимому, это вещество образуется при изомеризации *цис*-3-гексен-1-ола в процессе технологической переработки. Кроме того, розовое масло (абсолю) содержит более 6,3% посторонней примеси – растворителя (этанола), применяемого в его производстве, что также снижает его качество.

Таким образом, показано, что СК-СО₂-экстракция является эффективным современным методом получения природных веществ в нативном состоянии, обладающим существенными преимуществами перед традиционными способами получения эфирных масел. Дальнейшее исследование коэффициентов распределения компонентов в сырье и сверхкритическом флюиде открывает возможности селективного разделения природных ароматических веществ и получения экстрактов, обогащенных определенными группами липофильных компонентов, в том числе эфирных масел со стандартизуемым составом и определенной гаммой летучих ароматических веществ.

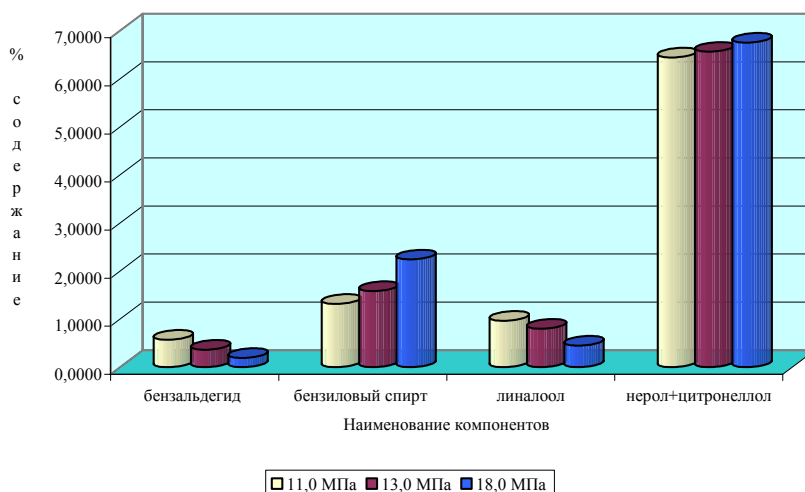


Рис. 2. Относительное содержание (%) некоторых компонентов в СК-СО₂-экстрактах

Выводы

1. На лабораторной установке для СК-СО₂-экстракции получены экстракты из конкрета розы при давлениях 10,0–18,0 МПа и температурах 35 °С (308 К) и 50 °С (323 К), обогащенные минорными ароматическими компонентами. Показана возможность управления составом экстракта из ароматического сырья с использованием сверхкритической двуокиси углерода при различных параметрах процесса.

2. В результате сравнительного хроматографического изучения состава СК-СО₂-экстрактов из конкрета розы и их сравнения с составом розового масла (абсолю), полученного из того же сырья по традиционной технологии, установлено, что СК-СО₂-экстракция позволяет сохранить природную гамму ароматических веществ. Этого невозможно достичь при традиционных технологиях переработки, в той или иной мере искажающих состав и соотношение компонентов природных летучих ароматных веществ растения-продуцента.

Список литературы

1. Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. М., 2005. 192 с.
2. Чипига А.П. и др. Справочник технолога эфирномасличного производства. М., 1981. 184 с.
3. Moyler D.A. Extraction of Flavours and Fragrances // Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Eds. M.B. King and T.R. Bott, 1993, Blackie A&P, London, Chapter 6. P. 140–183.
4. Mark A. McHugh, Val J. Krukons. Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice, 2nd edition. Buterworth-Heinemann, Boston. 1994. 512 p.
5. Vagi E., Simandi B., Suhajda A., Hethelyi E. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide // Food Research International. 2005. V. 38. P. 51–57.
6. Ghasemi E., Yamini Y., Bahramifar N., Sefidkon F. Comparative analysis of the oil and supercritical CO₂ extract of *Artemisia sieberi* // Journal of Food Engineering. 2007. V. 79. P. 306–311.
7. Hui Cao, Jian Bo Xiao, Ming Xu. Comparison of volatile components of *Marchantia convoluta* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and petrol ether extraction // Journal of Food Composition and Analysis. 2007. V. 20. P. 45–51.
8. Hadolin M., Hras A.R., Bauman D., Knez Z. Isolation and concentration of natural antioxidants with high-pressure extraction // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2004. №5. P. 245–248
9. Tam C.U., Yang F.Q., Zhang Q.W., Guan J., Li S.P. Optimization and comparison of three methods for extraction of volatile compounds from *Cyperus rotundus* evaluated by gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2007. V. 44. P. 444–449.
10. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Сизова Н.В., Петренко Т.В. Сравнительный анализ состава пихтового масла, полученного водно-паровой дистилляцией и эфиромасличной фракции СО₂-экстракта лапки пихты сибирской // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 79–85.

Поступило в редакцию 7 ноября 2007 г.

После переработки 13 февраля 2008 г.