

АРОМАТИЧЕСКИЕ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ

УДК 665.526.4: 547.913: 544.942+543.51

**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ
РОДА *CITRUS* L.**

**Валерия Львовна Дмитриева¹, Жевнеров Алексей Валерьевич¹,
Инна Ивановна Дмитриевская¹, Лев Борисович Дмитриев¹,
Сергей Леонидович Белопухов¹, Надежда Николаевна Бакова²**

¹ Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева»,
127550, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49

E-mail: dmitrievlevb@mail.ru

² Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН,
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт Никита, спуск Никитский, 52

E-mail: tkdizain@yandex.ru

Проведен сравнительный анализ компонентного состава эфирного масла, полученного из растительного сырья плодов трех видов рода цитрусовых (*Citrus* L.). Эфирное масло выделено методом отгонки с водяным паром с использованием модифицированного приемника Гинзберг из кожуры плодов мандарина (*Citrus reticulata* Blanco), красного апельсина (*Citrus sinensis* L.), грейпфрута белого (*Citrus paradisi* Masfad.). Основным компонентом эфирных масел исследуемых видов является лимонен. Отличия наблюдаются в количественном соотношении и содержании минорных компонентов с процентным содержанием в эфирном масле менее 0,1%.

Ключевые слова: цитрусовые; ГЖХ МС; компонентный состав эфирного масла; D-лимонен

Введение

Основным местом происхождения рода цитрусовых считается полуостров Индокитай и южный Китай. Цитрусовые растения распространились довольно широко по миру в тропической и субтропической зоне. Растения мандарина, как самые зимостойкие, единственный вид, культивируемый в России в зоне субтропиков, в южной части Черноморского побережья Краснодарского края. В Европе растения мандарина появились в начале XIX века, упоминание о горьком апельсине относится к XI веку, а сладкие – завезены в XV веке.

Эфирные масла цитрусовых применялись в Китае как лечебные и антидепрессанты более трех тысяч лет назад. В настоящее время масла цитрусовых востребованы в пищевой, парфюмерно-косметической и ликероводочной промышленности, в фито- и ароматерапии. В промышленном масштабе эфирные масла извлекаются, в основном методом холодного отжима, также применяется метод отгонки с паром (Якобашвили и др., 1982), при этом соотношения компонентов в эфирном масле – варьируют.

Все виды плодов рода *Citrus* имеют полезные свойства, благоприятно воздействующие на здоровье и жизнедеятельность человека, так как содержат большое количество витамина С, а также А, В2 и РР. Однако, кожура, составляющая около 50% плода, в странах куда импортируются фрукты – утилизируется, а в странах производителях фруктов и соков из них жом используется как источник ценных вторичных растительных метаболитов – эфирных масел (Berk, 2016).

Эфирные масла цитрусовых оптимизируют кровообращение, вследствие чего нормализуется сердцебиение и кровяное давление, используются в терапии лечения хронических заболеваний дыхательных путей, острых респираторных вирусных

инфекций и гриппа, стимуляция пищеварения препятствует накоплению лишнего веса. Соотношение компонентов эфирных масел улучшает самочувствие, поднимает настроение и укрепляет иммунную систему. Так же исследованиями показана антибактериальная, антиоксидантная активность эфирных масел (Сауменко, 2011), ингибирование роста опухолевых клеток человека, ингибирование роста патогенных грибов растений.

Работа посвящена сравнительному анализу состава эфирных масел некоторых видов рода *Citrus* для определения различия в составе и количестве основных компонентов и минорных соединений с содержанием в масле менее 0,1%.

Объекты и методы исследования

Были исследованы плоды мандарина (*Citrus paradise e Blanco*) происхождением из Марокко, красного апельсина (*Citrus sinensis* L.) происхождением из Сирии, грейпфрута белого (*Citrus paradise Masfad.*) происхождением из Израиля.

Номенклатурная проверка произведена с использованием World Flora Online (WFO, 2022).

Получение эфирного масла для исследования, произведено из кожуры свежих плодов методом отгонки с водяным паром с использованием модифицированного приемника Гинзберг. Выход эфирного масла рассчитывался на 100 грамм кожуры свежих плодов.

Анализ эфирного масла произведен ФГБОУ ВО «РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева» в Учебно-научном центре коллективного пользования – «Сервисной лаборатории комплексного анализа химических соединений» методом хроматомасс-спектрометрии на аналитическом комплексе “Shimadzu – GCMS-QP2020 (2010SE)” (ГХ капиллярная колонка “Elit 5-MS” – 30 м x 0,32 мм x 0,5 мк; газ-носитель – гелий – 1 мл/мин, объем пробы – 0,5 мкл, деление потока 1/50; температурный режим: 60°C – 5 минут, 3 °C в минуту до 195 °C, изотерма 15 минут; детектор МС. Режим МС: Е 70В, t интерфейса – 210°C, температура источника – 180 °C) (Белопухов и др., 2014).

По данным масс-спектрометрического детектора с обработкой масс-спектров всех соединений поисковой системой “NIST/ERA/NIH, ver.2-2020” определяли строение компонентов эфирного масла (рис. 1), а окончательные результаты по библиотеке RI разработанной ранее на кафедре органической химии РГАУ-МСХА им. К.А.Тимирязева на основе метода эллипсоидного распределения *n*-алканов в режиме произвольного программирования температуры анализа (Дмитриева и др., 2022).

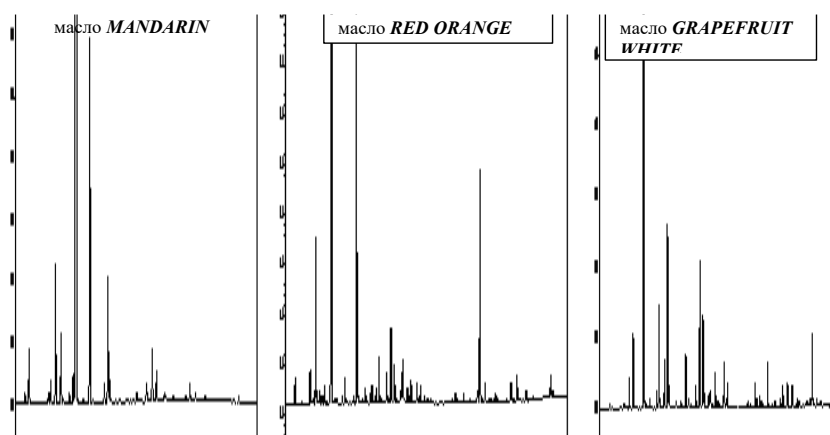


Рис.1 Хромаограммы эфирных масел
Fig.1 Chromatograms of essential oils

Результаты ГЖХ-МС анализа трех видов рода цитрусовых приведены в таблице. Доверительный интервал, рассчитанный для компонентов с высоким содержанием в

масле, находится в пределах от 1 до 1,5%. Для соединений с концентрацией в пределах 1,0-0,1 – от 0,02 до 0,2%, а при концентрациях ниже 0,01% нужно говорить, что они присутствуют в образце в пределах этой концентрации.

Результаты и их обсуждение

Наиболее высокое содержание эфирного масла (0,9%) в кожуре плодов апельсина происхождения из Сирии. В кожуре плодов мандарина из Марокко и белого грейпфрута из Израиля оно оказалось более чем в два раза ниже (0,38 и 0,40% соответственно).

Таблица 1

Компонентный состав эфирных масел из кожуры плодов цитрусовых, %

Table 1

The component composition of essential oils from the peel of citrus fruits, %

	Мандарин (Марокко)/ Mandarin (Morocco)	Красный апельсин (Сирия) / Red Orange (Syria)	Грейфрут белый (Израиль)/ White Graefruit (Israel)
1	2	3	4
D-Лимонен/ D-Limonene	83.57	86.84	60.68
Остальные Монотерпеновые углеводороды/ Other Monoterpene Hydrocarbons			
β-Туйен/β-thujene	0.14	следы	следы
α-Пинен/ α-pinene	0.84	0.24	0.13
4(10)- Туйен/4(10)-thujene	0.17	0.31	0.14
β-Пинен/β-pinene	0.36	следы	следы
β-Мирцен/β-myrcene	2.08	1.47	0.79
α-Фелландрен/α-phellandrene	0.06	0.05	
Δ ³ -Карен/Δ ³ -carene		0.15	
α-Терпинен/ α-terpinene	0.16		
п-Кумен/ p-cumene	0.44		
транс-β-Оцимен/ trans-β-ocimene	следы		0.13
цис-β-Оцимен/cis-β-ocimene	0.07		0.25
γ-Терпинен/γ-terpinene	5.73		следы
Сумма/ Total amount	10.05	2.22	1.44
Сесквитерпеновые углеводороды/ Sesquiterpenic Hydrocarbons			
Кариофиллен/ Caryophyllene		0.09	1.06
α- Кариофиллен/α-caryophyllene			0.17
Гермакрен D/ Germacrene D		0.13	0.34
Валенсен/ Valencene		1.8	0.56

Продолжение таблицы 1
Continuation of the Table 1

1	2	3	4
δ-Кадинен/δ-cadinene		0.16	0.51
Сумма/ Total amount		0.96	2.64
Спирты/ Alcohols			
1-Октанол/ 1-octanol		0.24	0.47
Линалоол /Linalool	1.99	4.25	4.95
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол/ <i>trans-p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol	0.09	0.16	0.17
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол/ <i>cis-p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol		0.09	0.17
Терпинен-4-ол/ Terpinene-4-ol	0.36	0.3	0.63
α-Терпинеол /α-terpinenol	0.84	0.71	3.97
Карвеол/ Carveol	0.11	0.16	0.36
α-Цитранеллол/ α-citronellol		0.19	0.44
<i>цис</i> -Гераниол (Нерильовый спирт)/ <i>cis</i> -geraniol (neryl alcohol)		0.35	
<i>p</i> -Мента -1,8- диен-7-ол (Периллол) / <i>p</i> -Mentha- 1,8-dien-7-ol (Perillol)	0.14		
2-Метокси-4-винилфенол/2-Metoxy-4-vinylphenol	0.1		
Елемол/ Elemol			0.63
Эндесм-7(11)-ен-4-ол (Juniper camphor) / Endesm-7(11)-en-4-ol (Juniper camphor)		0.11	1.5
Фарнезол/ Farnesol		0.18	
Сумма/ Total amount	3.63	6.74	13.29
Эфиры/ Ethers			
Октил ацетат/ Octyl acetate			0.35
Линалил ацетат / Linalyl acetate		0.19	0.25
alpha-Terpinyll acetate / alpha-Terpinyll acetate			0.21
Лавандулил ацетат / Lavandulyll acetate			0.6
<i>p</i> -Мента -1,8- диен-7-ил ацетат (Перилл ацетат) / <i>p</i> - Mentha-1,8-dien-7-yl acetate (Perillyl acetate)	0.06		0.1
Неролидил ацетат / Nerolidyl acetate			0.28
Сумма / Total amount	0.06	0.19	1.79
Альдегиды / Aldehydes			
Октаналь / Octanal	1.04	0.1	2.01
Нонаналь / Nonanal	0.32		0.55
Цитронелаль / Citronellal	0.07		1.42
Деканаль / Decanal	0.49	0.36	2.43
Нераль / Neral	0.09	0.14	0.98
Цитраль / Citral	0.11	0.21	1.5
Перилл альдегид / Perillaldehyde	0.29	0.15	0.63
Додеканаль / Dodecanal			0.14
Сумма / Total amount	2.41	0.96	9.66

В составе эфирных масел из кожуры плодов исследуемых цитрусовых были обнаружены и идентифицированы моно- и сесквитерпеновые углеводороды, спирты и их эфиры, кетоны и альдегиды (таблица 1). В эфирном масле содержание основного для всех цитрусовых компонента – лимонена, было наибольшим в масле из кожуры плодов апельсина (87%). Примерно, такое же количество в масле мандарина и более низкое в масле из кожуры плодов грейпфрута (60%) (рис. 1). В эфирном масле из кожуры плодов мандарина, помимо лимонена, содержится примерно 10% других монотерпеновых углеводородов с преобладанием γ -терпинена. Их содержание в эфирном масле из кожуры плодов апельсина и грейпфрута чуть выше двух и одного процентов. Эта группа соединений, в которую входят лимонен, карвон, обладают высокой антимикробной и антигрибковой активностью (Brewer, 2002). В эфирном масле из кожуры плодов мандаринов сесквитерпеновые углеводороды не были идентифицированы, а в остальных двух образцах – примерно по два процента.

Эфирное масло грейпфрута характеризуется большим содержанием спиртов (13,3%) с преобладанием линалоола и α -терпинеола, эфиров (ацетатов) (1,8%) и альдегидов (1,8%) и альдегидов – около 10%.

Выводы

Накопление эфирного масла в кожуре плодов апельсина значительно больше, чем в других видах рода *Citrus*. Эфирное масло исследуемых видов, как показали результаты, варьирует по содержанию некоторых компонентов, которые относятся к спиртам и их эфирам, терпеновым углеводородам. Сумма монотерпеновых углеводородов, обладающих высокой антимикробной активностью, от общего содержания соединений, больше в эфирном масле мандарина – 93,62%, против – 89,06% в масле апельсина и 62,12% в масле грейпфрута. Содержание минорных компонентов с концентрацией менее 0,1%, также отличается, что является признаком того или иного вида рода *Citrus* и формирует отличительный аромат плода. Основным компонентом эфирного масла, характеризующим отношение исследуемых образцов к роду *Citrus*, является лимонен, присутствующий во всех пробах. Методом перегонки с паром можно получать качественное эфирное масло для пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности из сырья рода мандарин, произрастающего в субтропической зоне Российской Федерации.

Литература / References

Якобашвили Н.З., Бакурадзе Н.Ш., Ламидзе Н.Г. Способ извлечения цитрусовых эфирных масел // Масло-жир. пром-ть. 1982. №1. С. 23.

[Yakobashvili N.Z., Bakuradze N.Sh., Lamidze N.G. Method of extraction of citrus essential oils // Oil and fat production. 1982. 1:23.]

Berk Z. Morphology and Chemical Composition in Citrus Fruit Processing. New York: Elsevier, 2016. P. 13-29.

Сауменко А.Л. Исследование антиоксидантной активности эфирных масел лимона, розового грейпфрута, кориандра, гвоздики и их смесей методом капиллярной газовой хроматографии // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 107-112.

[Saumenko A.L. Study of the antioxidant activity of essential oils of lemon, pink grapefruit, coriander, cloves and their mixtures by capillary gas chromatography // *Chemistry of vegetable raw materials*. 2011. 3:107-112.]

WFO (2022): World Flora Online. Published on the Internet / URL: <https://wfpplantlist.org/plant-list> (дата обращения 15.05.2022)

Белопухов С.Л., Дмитриев Л.Б., Пржевальский Н.М., Лайпанов З.К., Рожкова Е.Н., Токмаков Г.П., Углинский П.Ю., Дмитриева В.Л., Сушкова Л.О. Изучение структуры и

свойств синтетических и природных соединений физико-химическими методами // Сборник тезисов 1-й междисциплинарной конференции "Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов" Санкт-Петербург, Россия, 2014. С. 28-29. ISBN 978-5-904681-12-8

[Belopukhov S.L., Dmitriev L.B., Przhivalsky N.M., Laipanov Z.K., Rozhkova E.N., Tokmakov G.P., Uglinsky P.Yu., Dmitrieva V.L., Sushkova L.O. Studying the structure and properties of synthetic and natural compounds by physicochemical methods // *Collection of abstracts of the 1st interdisciplinary conference "Modern solutions for the study of natural, synthetic and biological materials"* St. Petersburg, Russia. 2014:28-29. ISBN 978-5-904681-12-8]

Дмитриева В.Л., Дмитриев Л.Б., Цицилин А.Н. Сравнительный анализ компонентного состава эфирных масел некоторых таксонов рода *Citrus* // Сборник международной научной конференции «От биохимии растений к биохимии человека». 2022. С. 156-160.

[Dmitrieva V.L., Dmitriev L.B., Tsitsilin A.N. Comparative analysis of the component composition of essential oils of some taxa of the genus *Citrus* // *Collection of the international scientific conference "From plant biochemistry to human biochemistry"*. 2022:156-160.]

Brewer M. Consumer Attitudes Toward Food Safety Issues // *Journal of Food Safety*. 2002. 22(2). P. 67-83.

Статья поступила в редакцию 15.04.2024 г.

Dmitrieva V.L., Zhevnerov A.V., Dmitrievskaya I.I., Dmitriev L.B., Belopukhov S.L., Bakova N.N. Component composition of the essential oil of some species of the genus *Citrus* // Plant Biology and Horticulture: theory, innovation. 2024. № 3(172). P. 60-65

A comparative analysis of the component composition of the essential oil obtained from vegetable raw materials of the fruits of three species of the citrus genus (*Citrus* L.) was carried out. The essential oil is isolated by water vapor distillation using a modified Ginsberg receiver from the skin of tangerine fruits (*Citrus reticulata* Blanco), red orange (*Cithrus sinensis* L.), white grapefruit (*Citrus paradisi* Masfad.). The main component of the essential oils of the studied species is limonene. Differences are observed in the quantitative ratio and content of minor components with a percentage in the essential oil of less than 0.1%.

Key words: *Citrus* L.; GLC MS; essential oil composition; D-Limonene