

Нискотемпературна екстракция на етеричномаслени суровини с втечнени газове. 3. Цвят от зюмбюл (*Hyacinthus orientalis* L.)

Теодора Атанасова, Ненко Ненов, Антон Лазаров, Тако Таков, Албена Стоянова

*The chemical composition of extract from the flowers of hyacinth (*Hyacinthus orientalis* L.) by extraction with freon 134a was analyzed using GC and GC/MS. 48 compounds (89,24 %) were identified and the main were benzyl benzoate (23,02 %), cinnamyl alcohol (12,78 %), benzyl acetate (6,36 %), p-cumic aldehyde (5,44 %), p-cymene (5,00 %) and α -terpinene (4,74 %). The chemical composition was comprised with the extract, obtained by extraction with petrolatum ether and from 11 identified compounds the main were benzyl benzoate (34,08 %), cinnamyl alcohol (24,63 %), 1,2,4-trimethoxy benzene (7,28 %) and β -phenylethyl benzoate (5,10 %).*

Key words: *Hyacinthus orientalis*, Freon extraction, Chemical composition.

ВЪВЕДЕНИЕ

Зюмбюлт е едногодишно растение от сем. *Liliaceae*. Произхожда от източното Средиземноморие. В диво състояние се среща в Турция и Сирия, а в много страни по света се култивира.

От цветовете на култивирания зюмбюл се получават ароматичните продукти конкрет и абсолю, с основно приложение в парфюмерията. През 60-те г. на XX век главен производител е Холандия, като количеството им достига до 200 kg на година. Днес, в парфюмерията се използват синтетични заместители, тъй като цената на натуралните продукти е много висока, а парфюмерийните фирми използват количества от около 0,1 % [2, 10, 11, 14].

При екстракция на цветовете с петролев етер (без да се посочват технологични параметри) се получава от 0,13 до 0,22 % конкрет (при култивиран зюмбюл) и от 0,19 до 0,23 % (при див зюмбюл). Конкретът представлява твърда восъко-подобна маса със зелено-кафяв до тъмно-кафяв цвят. В концентрирано състояние мирисът е не-приятен, но при силно разреждане се променя и наподобява този на цветовете. Конкретът съдържа от 10 до 14 % абсолю, получено чрез екстракция с етилов алкохол и от 1,8 до 3,0 % летливи с пара ароматични вещества. В получените ароматични продукти са идентифицирани над 60 компонента с преобладаване на ароматни алкохоли (cinnamyl alcohol, benzyl alcohol, phenylethyl alcohol и др.), ароматни алдехиди, фенолни съединения и др. [2, 10, 11, 14].

Чрез headspace анализ е установено, че основните компоненти на етеричното масло са бензил acetate и (E,E)- α -farnesene [9].

Проведени са опити за получаване на етерично масло от култивиран *in vitro* зюмбюл, като добивът и съставът му са сравнени с тези от растения, израснали на полето. Установено е, че в маслата преобладават ароматните алкохоли – benzyl, cinnamyl и phenylethyl. В маслото, получено от *in vitro* растения количеството на phenylethyl alcohol е 75 %, а от тези, израснали на полето е от 55 до 29 % в зависимост от фазата на цъфтеж [12].

В нашата страна по тревистите, варовити места и храсталаци се среща див зюмбюл (*Hyacinthus leucophaeus* (Stev.) Schur), който има яйцевидна луковича, плоски, линейни листа - широки от 3 до 8 mm, тръбесто-звънчевиден околоцветник, с гълъбовосин цвят, рядко бял, без мирис. В градините като декоративно растение се отглежда вида *Hyacinthus orientalis* L., който е с розови, сини или бели цветове, с приятен мирис, листата са жлебовидни, 4 – 6 броя, широки от 10 до 20 mm [3, 6].

В сравнение с традиционно използваните в етеричномаслената промишленост разтворители втечнените газове (бутан, пропан, CO₂ и фреони) са по-селективни и днес се използват като екстрагенти в много страни по света [4, 13].

Няма данни за получаване на ароматични продукти от култивиран зюмбюл с втечени газове, което е и цел на настоящата работа.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали. Изследвани са цветовете от култивиран розов зюмбюл (*Hyacinthus orientalis* L.), закупени през м. март 2009 г. от района на град Пловдив. Идентификацията на вида на растението е по морфологични белези [3, 6]. Преработената суровина е с влажност 85,35 %, определена чрез ацеотропна дестилация [7].

Получаване на екстрактите. Използван е 1,1,1,2-тетрафлуоретан ($C_2H_2F_4$) с търговско наименование фреон 134а, който е разрешен за ХВП [4]. Екстракцията е проведена в лабораторни условия при следните технологични параметри: обем на екстрактора 1 dm³, налягане в апарата 0,5 МПа; температура на процеса 12 °С; продължителност 60 min [5]. За сравнение е получен и конкрет, чрез екстракцията с петролев етер в лабораторни условия при следните технологични параметри: статичен, периодичен процес; двукратна обработката с чист разтворител при продължителност на всяко наkisване 1 h; стайна температура; съотношение суровина:разтворител = 1:10. Получените мисцели са обезводнени с безводен натриев сулфат, след което са филтрувани през нагънат книжен филтър. Изпаряването на разтворителя е под вакуум на ротационен-вакуум апарат [7]. Изборът на технологичните параметри, и при двете екстракции, е по предварителни наши непубликувани данни, като добивите са изчислени спрямо абс. сухо вещество.

Химичен състав на ароматичните продукти. За GC анализа е използван апарат Agilent 7890А с пламъчно-йонизационен детектор; колона HP-INNOWax Polyethylene Glycol (60 m x 0,25 mm; филм 0,25 µm); температурни условия: 70 °С/10 min, 70 - 240 °С при 5 °С/min, 240 °С-5 min; 240 - 250 °С при 10 °С/min, 250 °С/15 min; газ носител хелий, 1 cm³/min постоянна скорост; инжектор: split, 250 °С, split съотношение 50:1. За MS/GC анализа е използван апарат Agilent 5975 С, газ носител хелий, колоната и температурните условия са както при GC анализа; детектори: FID, 280 °С, MSD, 280 °С transfer line.

Резултати и обсъждане. Получените ароматични продукти са с приятен мирис, наподобяващ този на изходната суровина. Екстрактът е жълто-оранжева вискозна течност с добив 0,19 %. Конкретът е тъмнокафява восъкоподобна маса с добив 0,63 %, който е по-висок от данните в литературата [2, 10, 11, 14], обяснимо с технологичните параметри.

Химичният състав на екстракта, получен с фреон 134а е представен на табл. 1, а разпределението на основните групи ароматични вещества – на фиг. 1. От данните се вижда, че са идентифицирани 48 компонента (89,24 % от състава), като 16 са над 1 %, а 32 - под 1 %. В екстракта (фиг. 1) преобладават ароматните съединения (77,35 %), следвани от монотерпеновите (11,32 %) и сескитерпеновите въглеводороди (2,66 %). В малки количества се съдържат монотерпенови кислородни съединения (1,70 %), тритерпени (0,54 %), дитерпени (0,52 %) и други. От монотерпеновите въглеводороди в най-високо количество се съдържат α-terpinene (4,74 %) и β-pinene (3,65 %).

Разпределението на основните групи ароматни съединения е представено на фиг. 2. От данните се вижда, че най-голямо е количеството на естерите (47,56 %) с основни представители benzyl benzoate (23,02 %) и benzyl acetate (6,36 %); алкохолите (26,76 %) с основен представител cinnamyl alcohol (12,78 %); карбонилните съединения (9,21 %) с основен представител p-cumic aldehyde (5,44 %); следват фенолите (2,40 %) и други съединения (7,97 %).

Химичният състав на конкретата е представен на табл. 1. От данните се вижда, че са идентифицирани 11 компонента, което е 82,99 % от общия състав. В конкретата се съдържат само ароматни съединения, като тяхното разпределение е показано на фиг. 3. Най-голямо е количеството на естерите (52,63 %) с основен представител

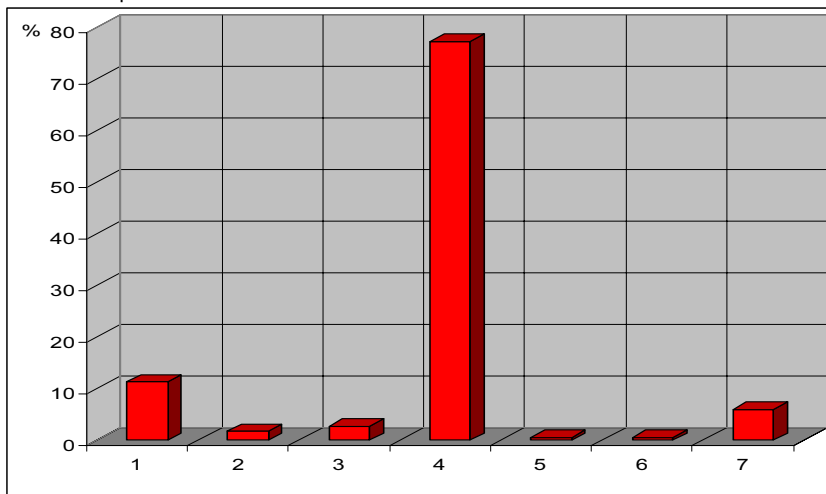
benzyl benzoate (34,08 %); следват алкохолите (33,38 %) с основен представител cinnamyl alcohol (24,63 %); етерите (10,8 %) и фенолите (3,19 %).

Табл.1 Химичен състав на ароматични продукти от розов зюмбюл (*Hyacinth orientalis* L.)

№	Компонент, %	екстракт	конкрет
1.	Ethyl alcohol	1,64	-*
2.	α -Pinene and α -thujene	0,52	-
3.	β -Pinene	3,65	-
4.	Sabinene	0,31	-
5.	δ -3-Carene	0,14	-
6.	β -Myrcene	0,27	-
7.	α -Phellandrene	0,03	-
8.	Isoterpinolene	0,02	-
9.	Heptanal	0,09	-
10.	d-Limonene	0,29	-
11.	Eucalyptol and β -Phellandrene	0,10	-
12.	Trans- β -ocymene	0,03	-
13.	α -Terpinene	4,74	-
14.	p-Cymene	5,00	-
15.	1-Octen-3-ol	0,16	-
16.	Linalool	0,26	-
17.	Benzaldehyde	0,20	-
18.	β -Caryophyllene	0,60	-
19.	Benzyl acetate	6,36	1,45
20.	α -Farnesene	1,78	-
21.	p-Cumic aldehyde	5,44	-
22.	p-Metha-1,4-dien-7-al	1,26	-
23.	Benzyl alcohol	1,24	-
24.	Phenylethyl alcohol	3,06	1,97
25.	Methyl eugenol	0,94	1,30
26.	Phenylpropyl alcohol	0,60	1,10
27.	Cinnamaldehyde	0,29	-
28.	Dimethyl salicylate	0,67	3,05
29.	1,2,4-trimethoxy benzene	3,61	7,28
30.	Cuminic alcohol	0,43	-
31.	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0,37	-
32.	Cinnamyl acetate	0,33	-
33.	Eugenol	0,72	1,35
34.	Elemicin	0,60	1,68
35.	2-Hexyl-1-decanol	0,18	-
36.	Tricosane	0,44	-
37.	Cinnamyl alcohol	12,78	24,63
38.	Indole	0,05	-
39.	3,4-Dimethoxybezyil acetate	0,43	-
40.	Pentacosane	1,13	-
41.	Trans-phytol	0,46	-
42.	Veratryl alcohol	0,36	-
43.	Benzyl benzoate	23,02	34,08
44.	n-Octacosane	1,26	-
45.	β -Phenylethyl benzoate	2,19	5,10
46.	Benzyl salicylate	0,26	-
47.	Squalene	0,48	-
48.	n-Butyl benzenesulfonamide	0,45	-

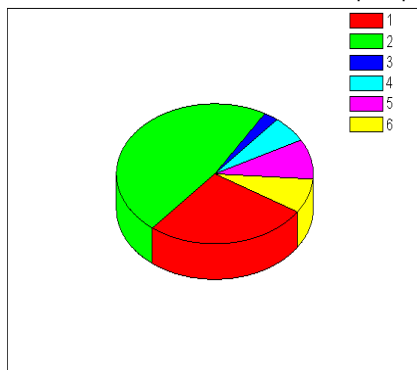
	Общо, %	89,24	82,99
--	---------	-------	-------

*- липсва в конкретна



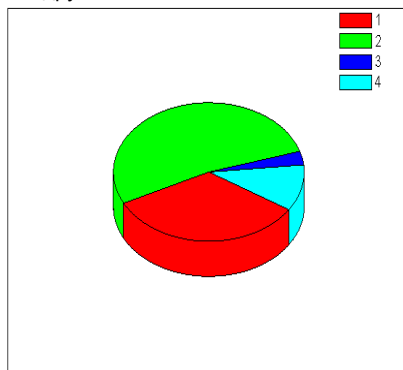
Фиг. 1. Разпределение на основните групи ароматични вещества в екстракта, %.

1 - монотерпенови въглеводороди; 2 – монотерпенови кислородни производни;
3 – сескитерпенови въглеводороди; 4 – ароматни съединения; 5 – дитерпенови;
6 – тритерпенови, 7 – други.



Фиг. 2. Разпределение на ароматните съединения в екстракта, %.

1 – естери, 2 – алкохоли, 3 – етери,
4 – феноли, 5 – карбонилни, 6 – други.



Фиг. 3. Разпределение на ароматните съединения в конкрет, %.

1 – естери, 2 – алкохоли, 3 – етери,
4 – феноли.

При съпоставка на данните за химичния състав се вижда, че в ароматичните продукти от цвят на розов зюмбюл преобладават ароматните съединения, което не се различава от данните в литературата [2, 10, 11, 14]. Разликите в количествата на отделните съединения се дължи на селективността на разтворителя, установено от нас [1, 8] и от други автори [13] за други цветни етеричномаслени суровини.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ароматичния продукт от цвят на розов зюмбюл (*Hyacinth orientalis* L.), получен чрез екстракция с фреон 134а, преобладават ароматните съединения (77,35 %) с

основни представители benzyl benzoate (23,02 %), cinnamyl alcohol (12,78 %), benzyl acetate (6,36 %), p-cumic aldehyde (5,44 %), p-cumene (5,00 %) и α -terpinene (4,74 %).

Екстрактът е с близък състав до традиционните ароматични продукти и може да намери приложение като тях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Атанасова, Т., Н. Ненов, Т. Гирова, А. Лазаров, Т. Таков, А. Стоянова. Ниско-температурна екстракция на етеричномаслени суровини с втечнени газове. 2. Цвят от липа (*Tilia tomentosa* Moench.), Сборник от научна конференция с международно участие, СУ – Стара Загора. 2009 (под печат).
- [2] Войткевич, С. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии, Москва, Изд. "Пищевая промышленность", 1999, 71–72.
- [3] Делипавлов, Д., М. Попова, И. Ковачев, Д. Терзийски, И. Чешмеджиев, Д. Граматиков. Определител на растенията в България, София, "Земиздат". 1983, 266, 270.
- [4] Наредба № 9 от 18. 04. 2002 г. за изискванията към използването на екстракционни разтворители при производството на храни и съставки хранителни, чл. 6 - ДВ бр. 44 от 29. 04. 2002 г.
- [5] Ненов, Н. Екстракция на растителни суровини с втечнени газове, Научни трудове. УХТ. 53, 2006, 2, 195–200.
- [6] Стоянов, Н., Б. Стефанов, Б. Китанов. Флора на България, Наука и изкуство, част I, София. 1967, 228.
- [7] Стоянова, А., Е. Георгиев, Т. Атанасова. Ръководство за лабораторни упражнения по етерични масла, Пловдив, Акад. Изд. УХТ. 2007.
- [8] Atanasova, T., V. Gochev, A. Stoyanova, T. Girova, I. Djurdjev. Chemical composition and antimicrobial activity of linden (*Tilia tomentosa* Moench) CO₂ extract, Научни трудове ПУ "Х. Хилендарски". 36, 2008, 5, 85-90.
- [9] Brunke, E.-J., F.-J. Hammerschmidt, G. Schmaus. Headspace analysis of hyacinth flowers. Flavour and Fragrance Journal. 9, 2006, 2, 59-69.
- [10] Gildemeister, E., Fr. Hoffmann. Die ätherischen Öie, Berlin, Akademie, Verlag GmbH. 1956, 450-452.
- [11] Guenther, E. The Essential Oils, New York, Robert E. Krieger publishing Co., Inc. Huntington. VI, 1976, 71-72.
- [12] Hosokawa, K., Y. Fukunaga. Production of essential oils by flowers of *Hyacinthus orientalis* L. regenerated *in vitro*, Plant Cell Reports. 1995, 14, 575-579.
- [13] Lawrence, B. Progress in essential oils. Perfumer&Flavorist. 19, 1994, 1, 33.
- [14] Naves, Y-R. Technologie et chimie des parfums naturels, Paris, Masson & Cie, Editeurs. 1974, 157–158.

За контакти:

Гл. ас. д-р инж. Теодора Атанасова, Катедра "Технология на тютюна, захарта, растителните и етерични масла", УХТ-Пловдив, тел.: 032/603725, e-mail: tea_at@abv.bg

Доц. д-р инж. Ненко Ненов, Катедра "Промислена топлотехника", УХТ-Пловдив. Инж. Антон Лазаров, Катедра "Технология на тютюна, захарта, растителните и етерични масла", УХТ-Пловдив.

Студент Тако Таков, Катедра "Технология на тютюна, захарта, растителните и етерични масла", УХТ-Пловдив.

Проф. д-р инж. Албена Стоянова, Катедра "Технология на тютюна, захарта, растителните и етерични масла", УХТ-Пловдив.

Докладът е рецензиран.