



Получение эфирного масла из биомассы *Ribes Nigrum L*

Obtaining essential oil from *Ribes Nigrum L* Biomass

Аспирант П.А. Жданова, доцент Л.Н. Демина, доцент В.К. Меньшикова
(Сибирский федеральный университет) Институт торговли и сферы услуг,
тел. 8 (391) 291-28-48
E-mail: menshikova_sfu@inbox.ru

Postgraduate Student P.A. Zhdanova, Associate Professor L.N. Demina, Associate
Professor V.K. Menshikova
(Siberian Federal University) Institute of trade and services, tel. 8 (391) 291-28-48
E-mail: menshikova_sfu@inbox.ru

Реферат. В последнее время возрастает интерес к использованию для производства лекарственных и косметических средств - биологически активных веществ и консервантов в виде натуральных ингредиентов. Для их получения оправданным решением является использование местных ресурсов, в частности, вегетативных органов смородины, черной, обыкновенной, естественно произрастающей на территории Красноярского края. Натуральные растительные экстракты, эфирные масла *Ribes nigrum L* возможно использовать в пищевой, фармацевтической, парфюмерной и косметической промышленности. Вегетативные органы смородины черной - *Ribes nigrum L*, богаты биологически активными компонентами, в том числе эфирным маслом. Большинство опубликованных работ посвящено изучению химического состава плодов смородины. За рубежом и в России распространено для применения в косметических целях масло семян черной смородины, которое получают из косточек ягод холодным прессованием. Основным поставщиком Бургундия (Франция). Вместе с тем, мало изучено эфирное масло из вегетативных частей смородины, в частности почек, имеющее более интенсивный запах, чем масло из семян. В Сибирском регионе значительны участки фитоценозов дикорастущей смородины черной, которые целесообразно использовать. Практический интерес представляет изучение выхода эфирного масла, его состава и свойств, в том числе воздействия на микроорганизмы, с целью возможности использования его не только как БАД для питательных косметических композиций, но и как бактериостатический консервант и ароматизатор.

Summary. Recently, there has been an increasing interest in the use of medicinal and cosmetic products-biologically active substances and preservatives in the form of natural ingredients. To obtain them, a justified solution is to use local resources, in particular, the vegetative organs of currant, black, ordinary, naturally growing on the territory of the Krasnoyarsk territory. Natural plant extracts and essential oils of *Ribes nigrum L* can be used in the food, pharmaceutical, perfume and cosmetic industries. The vegetative organs of black currant-*Ribes nigrum L*, are rich in biologically active components, including essential oil. Most of the published works are devoted to the study of the chemical composition of currant plants. Abroad and in Russia, black currant seed oil is widely used for cosmetic purposes, which is obtained from the seeds of berries by cold pressing. The main supplier is Burgundy (France). However, little has been studied essential oil from the vegetative parts of currants, in particular the kidneys, which has a more intense smell than oil from seeds. In the Siberian region, there are significant areas of wild black currant phytocenoses that are suitable for use. Of practical interest is the study of the yield of essential oil, its composition and properties, including its effect on microorganisms, in order to be able to use it not only as a dietary SUPPLEMENT for nutritional cosmic compositions, but also as a bacteristatic preservative and flavoring agent.

Ключевые слова: почки, эфирное масло, отгонка, компонентный состав, *Ribes nigrum L*, выход масла, биоцидная активность.

Keywords: kidneys, essential oil, distillation, component composition, *Ribes nigrum L*, oil yield, bio-cidal activity.



Развитие парфюмерно-косметической промышленности, увеличение конкурентной способности производимых ею товаров, зависит от расширения ассортимента продукции и использования высококачественных, экологических и высокоэффективных компонентов сырья.

Производство высококачественных косметических композиций невозможно без соответствующей сырьевой базы и применения натуральных природных добавок. В связи с этим, разработка возможных направлений использования дикорастущих растений Сибири для производства косметических товаров весьма целесообразна.

Объектом исследования взят сибирский представитель семейства камнеломковых - *Ribes nigrum* L, смородина черная, обыкновенная, дикорастущая.

В состав биомассы вегетативных органов смородины черной наряду с другими биологически активными компонентами входят и эфирные масла, которые в известной мере определяют активность препаратов (экстрактов, настоек). С этой целью нами изучались почки этого кустарника.

Мало изучен компонентный состав и свойства эфирного масла почек смородины (некоторые работы посвящены изучению масла семян [1-11]), что объясняется сложностью их выделения экстрагированием. Надежнее их отгонка с водяным паром. В связи с этим практический интерес представляет изучение выхода эфирного масла, его состава и свойств, в том числе воздействия на микроорганизмы.

Почки смородины черной отбирали в подлесках (П5Е3К2), в березняках разнотравных, на вырубках и в заболоченном распадке с 40 кустов, в большинстве случаев с прикорневых и средних побегов кустарника на юго-западе Красноярского края.

Сырье сушили при комнатной температуре, хранили в пакетах из хлопчатобумажной ткани и в картонных коробках.

Отгонка эфирного масла проводилась методом гидродистилляции преимущественно в аппарате Клевенджера. Его определяли волюмометрически, зная объем выделенного продукта и его плотность и с учетом растворимости масла в воде.

Важное значение при исследовании выхода и состава эфирного масла, имеет динамика его выделения, позволяющая регулировать продолжительность процесса. Динамика отгонки из почек смородины при атмосферном и повышенном давлении рабочего пара представлена на рис. 1.

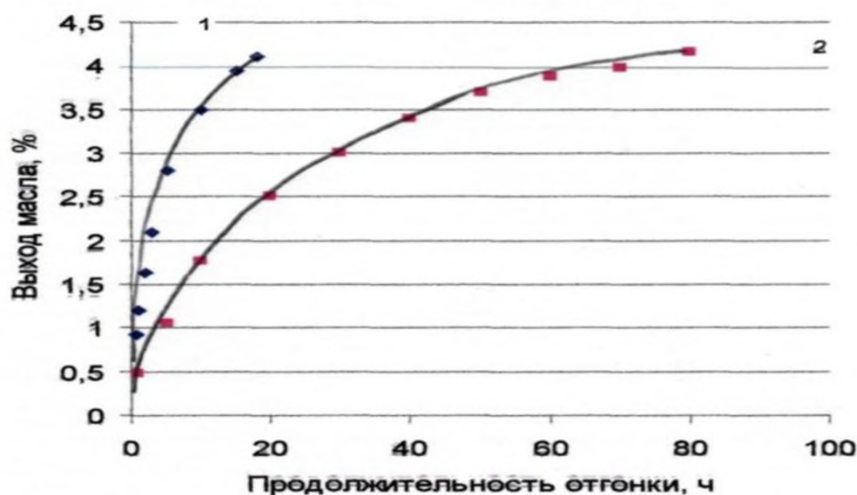


Рис. 1. Динамики выделения эфирного масла из почек смородины при 100 (1) и 120° С (2)



Анализ характера кривых свидетельствует, что выделение эфирного масла при температурах рабочего пара 100 и 120 °С идет практически на одном уровне. В начальном периоде наблюдается сравнительно быстрая отгонка затем, особенно на последних стадиях скорость выделения масла существенно снижается.

Такой ход кривых означает, что в почках компоненты эфирного масла находятся как в свободном, так и связанном виде. В начале процесса преимущественно выделяются находящиеся на поверхности и внутри частиц свободные соединения. По мере его развития они дополняются компонентами, образующимися при деструкции сложных фрагментов. Изучение динамики выделения эфирного масла, скорости его отгонки на разных стадиях позволяет осознанно принимать решения о продолжительности процесса, времени его экономически оправданного завершения [12].

Общепринятым способом сокращения продолжительности процесса является измельчение сырья.

В опытах по влиянию измельчения сырья сравнивали выход эфирного масла, выделяемого из недеформированных почек и почек, пропущенных через решетки шнекового измельчителя. Диаметр отверстий - 4, 2, 1 мм.

Выход масла определяли общепринятым методом. Его выход пересчитывали на 100 г абс. сухой массы почек (табл. 1).

Таблица 1

Влияние измельчения почек смородины на выход эфирного масла

Почки	Эфирное масло	
	мл	% от максимума
Недеформированные	3,9	81,3
Измельченные диаметром, мм:		
4	4,1	85,4
2	4,6	95,8
1	4,8	100

Из данных табл. 1 видно, что из необработанных почек отгоняется до 15 % меньше эфирного масла, чем из оптимально измельченных. Следовательно, их пропускание через шнековый измельчитель позволяет увеличить выход на 10-17 %.

Согласно полученным данным и с учетом надежности результатов отгонки эфирного масла из почек смородины целесообразно проводить при их пропускании через решетку с диаметром 1 мм.

Выход эфирного масла зависит также от температуры отгонки.

Результаты опытов по термическому инициированию отгонки эфирного масла из измельченных до диаметра 1 мм почек смородины при температуре 100 - 125 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры на выход эфирного масла из почек смородины

Продолжительность отгонки, ч	Почки, измельченные, диаметром 1 мм при температуре, °С	Эфирное масло	
		мл	% от максимума
85	100	4,5	83,3
52	110	5,1	94,4
37	115	5,4	100,0
28	120	5,4	100,0
20	125	4,9	90,7



При температуре 115-120 °С из почек смородины отгоняется на 15-16 % больше эфирного масла, чем при 100 °С. Увеличение его величины объясняется более полным выделением масла из тканей и усилением распада сложных содержащих его компонентных структур. Дальнейшее повышение температуры снижает выход масла, что связано с развитием окислительных и поликонденсационных превращений, то есть с образованием смолистых продуктов.

Для повышения выхода масла используется и этап хранения растительного сырья перед его переработкой.

Предполагается, что это осуществляется благодаря распаду сложных структур, элементами которых являются компоненты масла. Для проверки влияния продолжительности хранения, почки смородины перед отгонкой из них масла хранили различное время (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние продолжительности хранения почек смородины
на выход эфирного масла**

Продолжительность хранения, сут.	Эфирное масло	
	мл	% от максимума
Исходные	4,5	91,8
3	4,6	93,9
5	4,8	98,0
7	4,9	100,0
10	4,9	100,0

Предварительное хранение почек смородины приводит к заметному повышению выхода эфирного масла. Выделение масла из почек смородины после 7-10-сут. хранения увеличивается на 8 %, при этом следует учесть, что такая операция не требует практически дополнительных усилий, ее следует рассматривать как эффективную.

Эфирное масло почек смородины черной имеет светло-желтый цвет, приятный, характерный для исходного сырья, интенсивный запах. Органолептические показатели эфирного масла почек смородины приведены в табл. 4

Таблица 4

**Характеристика органолептических показателей
эфирного масла почек смородины**

Показатели	Характеристика эфирного масла
Внешний вид	Прозрачная однородная легкоподвижная жидкость без примесей воды и осадка
Запах	Приятный, ярко выраженный, характерный для исходного сырья с травяными нотами
Интенсивность запаха	Сильная
Цвет	Светло-желтый

Его физико-химические показатели определяли по общепринятым методикам (табл. 5).

Таблица 5

Физико-химические показатели эфирного масла смородины

Вегетативные части	Показатель преломления, n_{20}^D	Плотность, ρ_{20} , г/см ³	К.Ч., мг КОН/г	Э.Ч., мг КОН/г
Почки	1,4780	0,945	3,6	87,5



Состав основных компонентов эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971). Идентификацию осуществляли с использованием масс-спектрометрических данных Wiley275.

Результаты хромато-графического анализа основных компонентов эфирного масла почек смородины представлены в табл. 6.

Таблица 6

Состав компонентов эфирного масла почек смородины

Наименование индивидуальных веществ	Удельный вес, % от массы эфирного масла
3-карен	19,167
лимонен	2,374
неидент.	0,567
ментон	1,974
пулегон	1,175
неидент.	0,817
неидент.	0,790
неидент.	0,294
неидент.	1,079
δ-элемен	35,359
α-копаен	0,815
кариофиллен	16,936
γ-элемен	7,295
гумулен	2,045
γ-муrolен	6,810
неидент.	2,038
δ-кадинен	0,463

В составе масла содержится 17 основных компонентов, из которых идентифицировано 11 веществ. На них приходится 94,4 % от суммарной массы эфирного масла.

Монотерпеновая фракция эфирного масла почек смородины составляет 25,21 %. Она представлена 4 компонентами, среди которых доминирует 3-карен (18,3 %). На долю сесквитерпеноидных веществ приходится 69,09 %. В ее составе 4 компонента, среди которых наибольший вклад принадлежит δ-элемен - 35,4 % и кариофиллену – 16,9%.

Биоцидная активность эфирного масла почек смородины определялась в соответствии с МУК 4.2.801-99 «Методы микробиологического контроля парфюмерно-косметической продукции».

При оценке микробиологических показателей эфирного масла смородины определяли наличие групп микроорганизмов: патогенных бактерий видов *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка), дрожжеподобног, диморфног гриба *Candida albicans*, мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. Данные представлены в таблице 7.

Микробиологические исследования показали антимикробную активность эфирного масла почек смородины по отношению к *B.subtilis* ATCC 6633 и *S.aureus* ATCC 6538-P и отсутствие фунгистатического эффекта в отношении *Candida albicans*.



Таблица 7

Микробиологические характеристики эфирного масла почек смородины

Антимикробная активность по отношению к	Результаты исследований
B.subtilis ATCC 6633	обладает
E.coli	не обладает
C.albicans ATCC 885-653	не обладает
P.aeruginosa ATCC 9027	не обладает
S.aureus ATCC 6538-P	обладает

Полученные данные указывают на возможность использования эфирного масла почек смородины в качестве бактериостатического консерванта косметических композиций, в сочетании с консервантом фунгицидного действия. Благодаря приятному интенсивному запаху данный продукт может применяться и в качестве ароматизирующей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yinrong Lu, L. Yeap Foo and Yan Sun. New pyranoanthocyanins from blackcurrant seed // Tetrahedron Lett. - 2002. - V. 43. - P. 7341-7344.
2. Yinrong Lu, Yan Sun and L. Yeap Foo. Novel pyranoanthocyanins from black currant seed // Tetrahedron Lett. - 2000. - V. 41. - P. 5975 - 5978.
3. Yinrong Lu, L. Yeap Foo, Herbert Wong. Nigrumin-5-p-coumarate and nigrumin-5-ferulate, two unusual nitrile-containing metabolites from black currant (*Ribes nigrum*) seed // Phytochemistry. - 2002. - V. 59. - P. 465 - 468.
4. Latrasse, A., Rigaud, J., Sarris, J. Aroma of blackcurrant berry (*Ribes nigrum* L.). Main odour and secondary notes. // Sci. Aliments. - 1982. - № 2. - P. 145 - 162.
5. Le Quere, J. L., Latrasse, A. Identification of (+)-spathulenol in the essential oil of blackcurrant buds (*Ribes nigrum* L.) // Sci. Aliments. - 1986. - № 6. - P. 47 - 59.
6. Jean-Luc Le Quere and Alain Latrasse. Composition of the Essential Oils of Blackcurrant Buds (*Ribes nigrum* L.) // J. Agric. Food Chem. - 1990.- V. 38. - P. 3 - 10.
7. Kerslake, M. F., Latrasse, A. G., Le Quere, J. L. Hydrocarbon chemotypes of some varieties of blackcurrant (*Ribes* sp.) // J. Sci. Food Agric. - 1989. - V. 47. - P. 43 - 51.
8. Kerslake, M. F., Menary, R. C. Aroma constituents of blackcurrant buds (*Ribes nigrum* L.) // Perfum. Flavor.- 1985. - № 9 - P. 13 - 24.
9. Rigaud, J., Etievant, P., Latrasse, A. 4-methoxy-2-methyl-2-mercaptobutane, a major constituent of the aroma of the blackcurrant bud (*Ribes nigrum* L.) // Sci. Aliments. - 1986. - № 6. - P. 213 - 220.
10. Traitler, H., Winter, H., Richli, U., Ingenbleek, Y. Characterization of γ -linolenic acid in *Ribes* seed. // Lipids. - 1984. - V.19. - P. 923 - 928.
11. Шапошник Е. И. Биологически активные вещества плодов RIBES L / Е. И. Шапошник, А. А. Дейнека, В. Н. Сорокопудов, В. И. Дейнека, Ю. В. Бурменко, В. В. Картушинский, А. В. Трегубов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2011. № 15-2 (104). С. 239-249.
12. Демина А. Н. Технология получения, оборудование и потребительские свойства продуктов экстракции биомассы (березы и смородины): монография / А.Н. Демина, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень. КГТЭИ, Красноярск, 2008. - 116 с.



REFERENCES

1. Yinrong Lu, L. Yeap Foo and Yan Sun. New pyranoanthocyanins from blackcurrant seed // *Tetrahedron Lett.* - 2002. - V. 43. - P. 7341-7344.
2. Yinrong Lu, Yan Sun and L. Yeap Foo. Novel pyranoanthocyanins from blackcurrant seed // *Tetrahedron Lett.* - 2000. - V. 41. - R. 5975 - 5978.
3. Yinrong Lu, L. Yeap Foo And Herbert Wong. Nigrumin-5-p-coumarate and nigrumin-5-ferulate, two unusual nitrile-containing metabolites from black current (*Ribes nigrum*) seed // *Phytochemistry.* - 2002. - V. 59. - P. 465-468.
4. Latrasse A., Rigaud, J., Sarris, J. Aroma of blackcurrant berry (*Ribes nigrum* L.). Main odour and secondary notes. // *Sci. Aliments.* - 1982. - No.2. - P. 145 - 162.
5. Le Quere J. L., Latrasse, A. Identification of (+) - spathulenol in the essential oil of blackcurrant buds (*Ribes nigrum* L.) // *Sci. Aliments.* - 1986. - No. 6. - P. 47 - 59.
6. Jean-Luc Le Quere and Alain Latrasse. Composition of the Essential Oils of Blackcurrant Buds (*Ribes nigrum* L.) // *J. Agric. Food Chem.* - 1990. - V. 38. - P. 3-10.
7. Kerslake, F. M., Latrasse, A. G., Le Quere, J. L. Hydrocarbon chemotypes of some varieties of blackcurrant (*Ribes* sp.) // *J. Sci. Food Agric.* - 1989. - V. 47. - P. 43 - 51.
8. Kerslake F. M., Menary, R. C., Aroma constituents of blackcurrant buds (*Ribes nigrum* L.) // *Perfum. Flavor.* - 1985. - № 9-P. 13-24.
9. Rigaud J., Etievant, P., Latrasse, A. 4-methoxy-2-methyl-2-mercaptobutane, a major constituent of the aroma of the blackcurrant bud (*Ribes nigrum* L.) // *Sci. Aliments.* - 1986. - No. 6. - P. 213 - 220.
10. Traitler H., Winter, H., Richli, U., Ingenbleek, Y. Characterization of γ -linolenic acid in *Ribes* seed. // *Lipids.* - 1984. - V. 19. - P. 923-928.
11. Shaposhnik E. I. Biologically active substances of *Ribes* l fruit / E. I. Shaposhnik, L. A. Deineka, V. N. Sorokopudov, V. I. Deineka, Yu. V. Burmenko, V. V. Kartushinsky, A.V. Tregubov // *Scientific Bulletin of the Belgorod state University. Series: Natural Sciences.* 2011. no. 15-2 (104). Pp. 239-249.
12. Demina L. N. production Technology, equipment and consumer properties of biomass extraction products (birch and currant): monograph /L. N. Demina, V. N. Parshikova, R. A. Degree. Kgtel, Krasnoyarsk, 2008. - 116 p.