

УДК 665.525.74

## СРАВНЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ ЛАВРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И СВЧ-ЭКСТРАКЦИИ

© Д.И. Прокопчук<sup>1</sup>, О.И. Покровский<sup>1\*</sup>, О.О. Паренаго<sup>1,2</sup>, С.А. Багателья<sup>3</sup>, А.А. Марколия<sup>3</sup>,  
С.А. Покрышкин<sup>4</sup>, В.В. Лунин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991,  
Ленинский пр-т, 31, Москва (Россия), e-mail: oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 (Россия)

<sup>3</sup>Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии,  
Кодорское шоссе, 665, Синоп, Сухум, 384914 (Республика Абхазия)

<sup>4</sup>Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»  
Северного (Арктического) федерального университета, ул. Северодвинская,  
14, Архангельск, 163002 (Россия)

Наряду с традиционными методами переработки эфиромасличных культур, такими как пародистилляция и экстракция органическими растворителями, в последнее время активно разрабатываются и новые подходы, позволяющие вести извлечение биологически активных веществ из растительных матриц более эффективно и в то же время обладающие экологической привлекательностью. К числу таких подходов могут быть отнесены сверхкритическая флюидная экстракция и извлечение с использованием микроволнового излучения, часто называемое СВЧ-экстракцией. Их внедрению в широкую практику отчасти препятствует нечеткое понимание области применимости данных методов, а также недостаток знания о влиянии параметров процессов на результат. В настоящей работе проведено сравнение применимости сверхкритической флюидной экстракции и СВЧ-экстракции для извлечения биологически активных компонентов из листьев лавра благородного. СВЧ-экстракция позволяет получать масло, состоящее только из летучих терпеновых компонентов. Сверхкритическая флюидная экстракция позволяет извлекать из листьев лавра не только летучие терпены, но гораздо более широкий спектр веществ, включающий эвгенолы, стероиды и токоферолы. Качественный состав сверхкритических экстрактов практически не зависит от параметров процесса, наблюдаются лишь вариации в количественном соотношении компонентов.

*Ключевые слова:* лавр благородный, сверхкритическая флюидная экстракция, СВЧ-экстракция.

*Экстракционные работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-40020-абх-а. ГХ-анализ состава экстрактов выполнен с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова (уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013).*

### Введение

Лавр благородный (*Laurus nobilis* L.) – субтропическое дерево или кустарник, вид рода Лавр (*Laurus*). Изначально произрастающий в Средиземноморье, в настоящее время лавр активно культивируется как в Европе, так и в США. Масло лавра используется в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности из-за обширного спектра своих свойств. Лавр находит применение в кулинарии и пищевой промышлен-

---

Прокопчук Денис Игоревич – старший лаборант,  
e-mail: prokopchuk@supercritical.ru

Покровский Олег Игоревич – старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук,  
e-mail: oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Паренаго Ольга Олеговна – старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук, e-mail: oparena@scf-tp.ru

Окончание на С. 170.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ности в качестве приправы и консерванта. Лавровое масло используется при лечении диабета и профилактике гемикрании, а также входит в состав болеутоляющих и противовоспалительных средств [1–3].

Основные способы получения лаврового масла – пародистилляция и экстракция органическими растворителями. В первом случае существенным недостатком является частичная или полная деструкция термолабильных компонентов при высокой температуре. В случае экстракции органическими растворителями встает вопрос удаления остатков растворителей из конечного продукта, что неизбежно ведет к дополнительным затратам и увеличению трудоемкости технологии. Как следствие, существует интерес к альтернативным методам получения эфирных масел, свободных от нежелательных примесей с одной стороны, и сохраняющих состав, максимально близкий к нативному, с другой.

Одним из таких методов может быть сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ). Управление растворяющей способностью за счет контроля плотности сверхкритического флюида (СКФ) путем изменения в широком диапазоне давления при относительно низких температурах позволяет получать фракции, обогащенные, в частности, термолабильными компонентами. Углекислый газ, используемый в СФЭ в качестве растворителя, дешев, негорюч, нетоксичен и имеет низкие критические параметры. Полученные с помощью  $\text{CO}_2$  экстракты не содержат остаточных количеств растворителя и не требуют очистки.

Другим методом получения экстрактов лавра, не содержащих растворителей, является так называемая СВЧ-экстракция, сочетающая в себе микроволновый нагрев и сухую дистилляцию при атмосферном давлении. Этот относительно простой в реализации метод позволяет получать экстракты без растворителей, подобно пародистилляции, и при этом лишен главного недостатка последней, поскольку время контакта разогретого пара с целевыми компонентами при СВЧ-экстракции мало [3].

В ряде работ по изучению эффективности СФЭ и СВЧ для получения эфирных масел лавра [1–6] была продемонстрирована принципиальная применимость этих методов для переработки данного вида растительного сырья. Однако сравнение состава и биологической активности СФЭ и СВЧ-экстрактов лавра, полученных из одного и того же сырья, не производилось.

В настоящей работе проведено сравнение состава масел благородного лавра, произрастающего в Республике Абхазия, полученных методами СФЭ и СВЧ-экстракцией.

### **Экспериментальная часть**

*Материалы.*  $\text{CO}_2$  чистоты 99.8% был приобретен у ОАО «Линде Газ» (Балашиха, Россия). Гелий чистоты 99.9999% был приобретен у «НИИ КМ» (Москва, Россия). Дихлорметан ЧДА был приобретен у ООО «Химия XXI век» (Москва, Россия).

Листья лавра собирали вручную летом 2017 г. в пригородах Сухума на высоте до 100 метров над уровнем моря.

*Сверхкритическая флюидная экстракция.* Опыты по СФЭ проводили с использованием экстракционной системы SFE-1000 производства Waters Corp. Принципиальная схема установки показана на рисунке 1.  $\text{CO}_2$  из баллона (1) насосом высокого давления (4) подается в экстракционный сосуд (6) объемом 200 мл. Давление в системе контролируется автоматическим игольчатым регулятором давления (7). Улавливание экстрактов проводили с помощью полимерного циклонного сепаратора (8), изготовленного методом 3D-печати [7]. В качестве сменных сборников использовали стеклянные виалы объемом 10 мл. Виалы ввинчивали в донный порт сепаратора (8). Перед накачкой в систему углекислоту предварительно захолаживали в теплообменнике (2) для предотвращения кавитации на головках насоса высокого давления, а затем прогревали до заданной температуры в теплообменнике (5) перед непосредственным поступлением в сосуд с сырьем.

Лавровый лист высушивали на воздухе при комнатной температуре, измельчали кухонным блендером и просеивали через сито с размером ячейки 1.0 мм. Навеску подготовленного таким образом сырья

массой 40 г помещали в экстракционный сосуд (6). После герметизации сосуд с сырьем нагревали до температуры 40 °С и выдерживали при заданной температуре 5 мин для равномерного прогрева образца по всему объему сосуда. По окончании процедуры термостатирования в аппарат подавали  $\text{CO}_2$ . Набор давления в системе осуществляли при

*Багателия Саида Амирановна* – начальник отдела методов экстракции растительного сырья, e-mail: bagsaida@mail.ru

*Марколия Алхас Анатольевич* – начальник лаборатории, e-mail: alhasmarkoliya@gmail.com

*Покрышкин Сергей Александрович* – научный сотрудник, e-mail: serge.physchem@yandex.ru

*Лунин Валерий Васильевич* – президент факультета, доктор химических наук, профессор, академик РАН, e-mail: vvlunin@kge.msu.ru

скорости потока 50 г/мин. По достижении заданных параметров экстрактор работал в проточном режиме. Экстракцию проводили при температуре 40 °С, которая, согласно литературным данным [1–6], является оптимальной для работы с листьями лавра. Скорость потока экстрагента во всех опытах была равной 15 г/мин. Разделение экстракта и флюида в сепараторе (8) проводили при атмосферном давлении. Время экстракции в каждом эксперименте составляло 2 ч. По окончании экстракции производили сброс давления в системе, полученный экстракт собирали в 10 мл виалы и хранили в морозильной камере при температуре -20 °С до проведения хроматографических исследований. Массовый выход вычисляли по массе собранного экстракта.

*СВЧ-экстрактор.* Основным элементом СВЧ-экстрактора является резонатор. На рисунке 2 приведена схема СВЧ-экстрактора, на которой обозначены основные узлы конструкции, в том числе СВЧ-резонатор.

Резонатор (9) изготовлен из листовой нержавеющей стали и представляет собой цилиндрическую трубу диаметром 635 мм и длиной 1725 мм. С торцов резонатор плотно закрыт крышками. На резонаторе (9) смонтированы магнетроны. Внутри резонатора (9) находится тefлоновый контейнер (8) диаметром 400 мм и длиной 1500 мм, в который закладывается сырье. Контейнер (8), как и резонатор (9), закрыт с обоих торцов тefлоновыми крышками. После включения системы привода и охлаждения магнетронов включается электропитание магнетронов. Контроль температуры выходного пара производится термопарой (6). Контейнер вращается в поле СВЧ с помощью привода (7). Защитная сетка (10) предохраняет обслуживающий персонал от электромагнитного излучения.

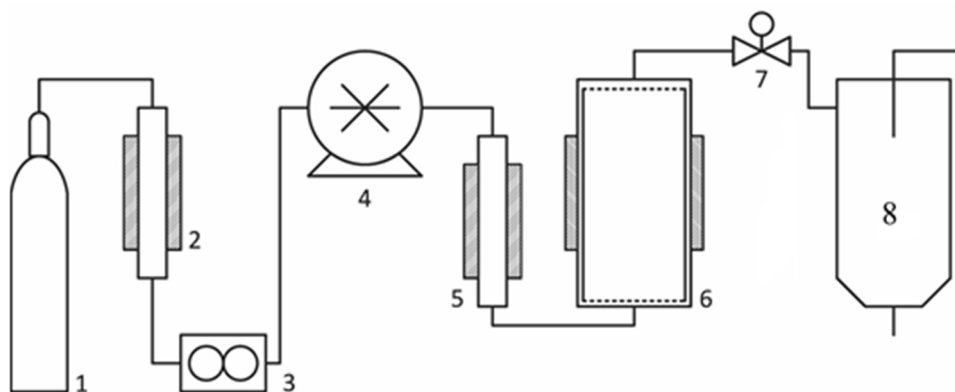


Рис. 1. Принципиальная схема экстракционной установки: 1 – CO<sub>2</sub> баллон, 2 – холодильник, 3 – расходомер, 4 – насос высокого давления, 5 – нагреватель, 6 – экстракционный сосуд в нагревательной рубашке, 7 – автоматический регулятор давления, 8 – полимерный циклонный сепаратор

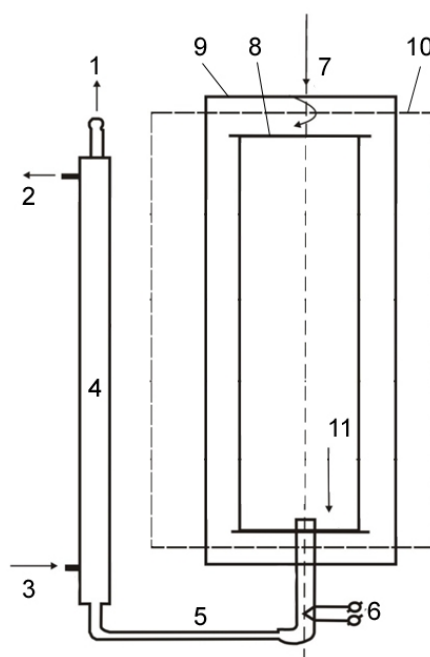


Рис. 2. Принципиальная схема СВЧ-экстрактора: 1 – выходной патрубок, 2, 3 – патрубки водяного охлаждения, 4 – конденсатор, 5 – трубка, 6 – термопара, 7 – вал привода, 8 – тefлоновый контейнер, 9 – СВЧ-резонатор, 10 – сетка-экран, 11 – входной патрубок

Процедура экстракции заключается в следующем. Навеску сырья массой 35 кг загружают в контейнер. Включают СВЧ-генераторы. Сырье нагревается, образующиеся пары летят по патрубку (11) в конденсатор (4). Время от начала нагрева до начала конденсации продукта составляет примерно 15 мин, за это время температура в камере поднимается до 95 °С. Время экстракции после выхода системы на режим во всех опытах составляло 35 мин. По истечении времени экстракции, когда поступление масла в конденсатор становилось незначительным, выключали СВЧ-резонатор.

*Газовая хроматография (ГХ).* Для проведения анализа 10 мкл экстракта лавра растворяли в 1 мл дихлорметана. Анализ пробы проводился на газовом хромато-масс спектрометре QP-2010Ultra (Shimadzu, Япония), укомплектованном автосамплером Combi-Pal (CTC Analytics, Швейцария). Для разделения аналитов использовалась колонка Rtx-5MS (Restek, США) диаметром 0.25 мм, длиной 30 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм. Ввод проб объемом 1 мкл производился автосамплером при  $T = 300$  °С, деление потока 1 : 20. Давление газа-носителя поддерживалось постоянным и равнялось 53.5 кПа, поток газа на входе в колонку был равен 1мл/мин. Газ-носитель – гелий. Использовался следующий температурный градиент: изотерма 5 мин при 50 °С, затем нагрев до 310 °С со скоростью 10 °С/ мин, затем изотерма 10 мин при 310 °С. Обнаружение проводилось методом масс-спектрометрии (МС) с электронной ударной ионизацией с энергией 70 эВ в режиме сканирования диапазона (от 45 до 800 Да). Температуры ионного источника и устройства сопряжения составляли 250 и 300 °С соответственно. Для идентификации полученных результатов использовались библиотеки масс-спектров NIST-11. Отбирались результаты с минимальным индексом подобия 80%.

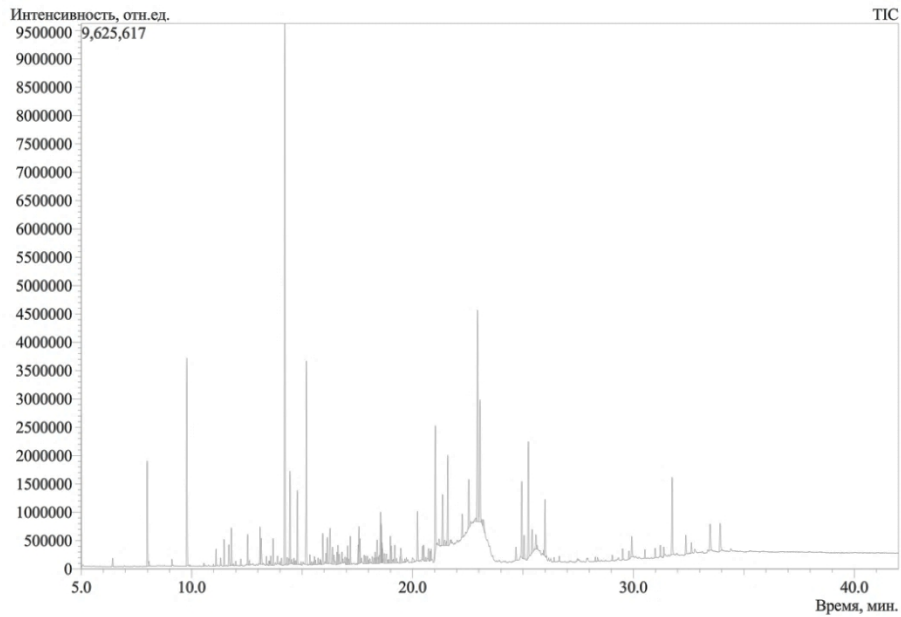
Процентное соотношение восковой и летучей фракций в экстракте определяли как отношение суммы площадей пиков соответствующей фракции к сумме площадей пиков всех регистрируемых в ГХ компонентов экстракта.

### **Результаты и обсуждение**

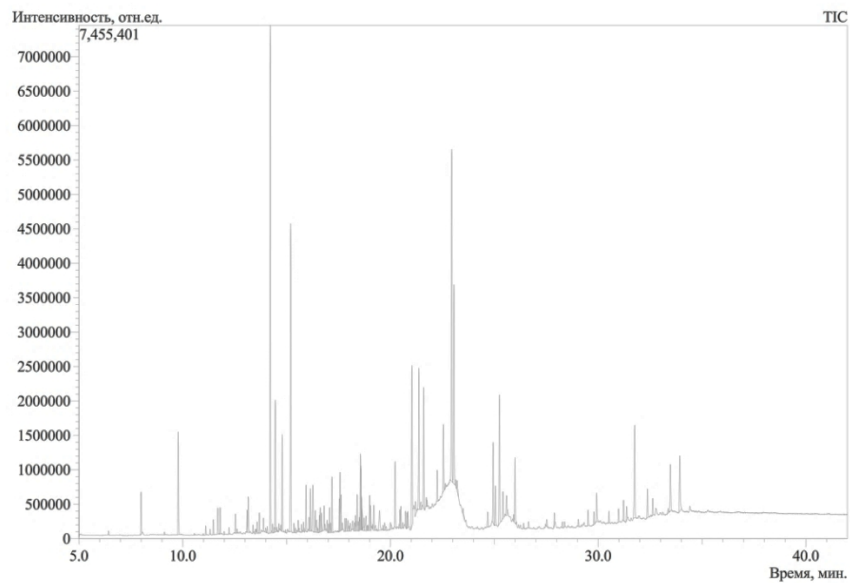
И метод СФЭ, и метод СВЧ-экстракции применяются не только как экологически привлекательные альтернативы традиционным способам получения экстрактов из растительного сырья, но и как способы селективного извлечения целевых компонентов из растительного сырья. Для того чтобы использовать возможности селективной экстракции, необходимо понимать, какие классы химических веществ можно извлекать из выбранного сырья каждым из методов. Главной задачей настоящего исследования было нахождение качественных различий в составе экстрактов, получаемых методами СФЭ и СВЧ-экстракции из листьев лавра. В методе СВЧ процедура экстракции определяется преимущественно конструкцией оборудования, вследствие чего методика экстракции фактически не зависит от вида сырья. В методе же СФЭ из одного и того же сырья можно получать экстракты разного состава в зависимости от параметров процесса. Поэтому прежде чем проводить сравнение составов экстрактов, необходимо было оптимизировать условия СФЭ лавра. При оптимизации стремились достичь максимального массового выхода экстракции, чтобы иметь по возможности полный спектр типов соединений, извлекаемых СФЭ из листьев лавра.

### **Оптимизация условий СФЭ**

*Части сырья.* Исходное заготавливаемое сырье представляет собой ветки лавра с листьями. Для СВЧ-экстракции сырье используется целиком. В СФЭ эфирномасличных культур традиционно стремятся использовать наиболее богатые эфирномасличными компонентами части растения и избегать тех частей, которые можно отнести к низкопроизводительным. Это связано с тем, что одним из параметров, лимитирующих производительность данного метода, является объем экстракционных сосудов. Для переработки большего количества сырья необходимо использовать сосуды высокого давления большего объема, что ведет к увеличению капитальных затрат при строительстве оборудования, а также энергетических затрат на термостатирование различных блоков оборудования и на рециркуляцию диоксида углерода. Если объем сырья, которое необходимо переработать, можно уменьшить за счет отказа от малопроизводительных частей сырья и сосредоточения только на наиболее насыщенных экстрактивными веществами составляющих, то это позволяет снизить металлоемкость оборудования, энергоемкость процесса и облегчить тем самым внедрение СФЭ-метода в производственную практику. Для определения целесообразности отделения веток от листьев при подготовке сырья к СФЭ были проведены предварительные опыты по сравнению качественного состава СКФ-экстрактов веток и листьев лавра. Типичные ГХ-профили этих экстрактов представлены на рисунке 3.



А



Б

Рис. 3. Хроматограммы СКФ-экстракта листьев (А) и веток (Б) лавра. Р = 300 бар

Как видно, хроматографические профили практически идентичны. При детальном сопоставлении нескольких пар хроматограмм листьев и веток регистрируется фактически идентичный качественный состав экстрактов, разница наблюдается лишь в количественных соотношениях некоторых компонентов. Данное наблюдение хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [2]. Массовые выходы экстракции из веток и листьев очень близки. Как ветки, так и листья могут быть использованы в качестве сырья для получения масла лавра методом СФЭ.

*Влияние степени измельчения сырья и давления на массовый выход.* Значительное влияние на массовый выход экстракции оказывает степень измельчения исходного сырья. Были проведены опыты по определению зависимости выхода экстракции от степени измельчения при различных давлениях. Результаты представлены в таблице 1.

Увеличение степени измельчения сырья ведет к очень существенному увеличению массового выхода экстракции. При работе с нефракционированным по размеру частиц сырьем выход экстракции крайне

мал и сопоставим с погрешностью измерения. При этом не наблюдается никакой корреляции выхода с давлением экстракции. При работе с отобранными фракциями выход увеличивается на порядок, при этом явно обнаруживается существенное влияние давления. При переходе от фракции с размером частиц <2 мм к фракции <1 мм выход в среднем возрастает в два раза. При этом чем меньше давление экстракции, тем больше наблюдаемая разница в массовом выходе: если при 100 барах переход от «двухмиллиметровой» фракции к «миллиметровой» приводит к росту выхода в 2.7 раза, то при 300 барах – только в 1.6 раза.

В последующих СФЭ-опытах использовали фракцию <1мм.

*Влияние давления СФЭ на содержание восков в составе экстрактов.* Давление в СФЭ может оказывать влияние не только на суммарный массовый выход экстракции, но и на состав продуктов. При оптимизации методики мониторинг состава экстрактов производили методом ГХ-МС, обращая преимущественное внимание на соотношение суммарных площадей хроматографических пиков легких компонентов, далее условно обозначаемых как «летучая фракция», и компонентов более тяжелой фракции экстракта, далее обозначаемой как «воска». Названия обеих фракций условны, поскольку в них входят представители различных классов химических веществ. В таблице 2 приведены данные зависимости процентного содержания летучей фракции и восков в экстрактах от давления для листьев лавра, собранных в августе 2017 г.

Увеличение процентного содержания восков с ростом давления является следствием увеличения растворяющей способности сверхкритического флюида. При изотермическом повышении давления плотность сверхкритического флюида растет, следовательно, растет и его растворяющая способность. Так, при 100 барах и 40 °С плотность СК-СО<sub>2</sub> 0.63 г/мл, а при 300 барах и 40 °С – 0.91 г/мл [8]. Составляющие летучей фракции, терпены и производные эвгенола, хорошо растворимы в СК-СО<sub>2</sub> даже при низкой плотности, поэтому степень их извлечения слабо меняется с ростом давления. Компоненты же восковой фракции при низком давлении экстрагируются медленно ввиду их низкой растворимости во флюиде. С повышением плотности экстрагента скорость их извлечения из матрицы сырья увеличивается, чем и обуславливается рост доли восковой фракции с ростом давления. Тем не менее следует заметить, что даже при низком давлении экстракции содержание восков в экстракте нельзя считать пренебрежимо малым.

Таблица 1. Зависимость массового выхода лаврового экстракта от степени измельчения при различных давлениях

Размер фракции, мм	Давление, бар	Выход, %
без фракционирования по размеру частиц	100	0.1
	200	0.1
	300	0.1
<2	100	0.8
	200	1.2
	300	1.7
<1	100	2.2
	200	2.4
	300	2.7

Таблица 2. Зависимость долей летучей фракции и восков в экстрактах лавра, полученных методом СФЭ, от давления сверхкритического экстрагента

Давление, бар	% площадей пиков летучей фракции	% площадей пиков восков
100	97	3
200	90	10
300	89	11
100	97	3
200	94	6
300	95	5

### Сравнение составов экстрактов, полученных методами СФЭ и СВЧ

Качественный состав экстрактов лавра, полученных методами СФЭ и СВЧ, был проанализирован методом ГХ-МС. Сопоставление данных этого анализа выявило существенные различия в составах получаемых продуктов. В таблице 3 приведены основные компоненты экстрактов, полученных методами СВЧ и СФЭ. Приводятся не все компоненты, регистрируемые ГХ, а лишь те, структуру которых удалось установить по данным МС и содержание которых в экстракте превышает 1,5%.

Основные компоненты СВЧ экстрактов представлены практически исключительно монотерпенами и их производными. Компонентом с наибольшим содержанием является эвкалиптол, что традиционно для эфирных масел лавра. Также в число основных компонентов входят  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен,  $\beta$ -туйон, линалоол. Метилэвгенол регистрируется лишь в минорных количествах, на уровне 0.5–0.6%, остальные производные эвгенола не обнаружены. В работе [9] было показано, что содержание метилэвгенола в СВЧ-экстрактах лавра может составлять несколько процентов, в ряде работ по пародистиляции лавра указывается [1, 3], что содержание производных эвгенола в эфирных маслах лавра может составлять несколько десятков процентов. В настоящий момент причины столь значительных расхождений неясны и требуют более детальных исследований.

Таблица 3. Основные компоненты экстрактов лаврового листа в зависимости от метода его получения

Вещество	СВЧ	СФЭ		
		100	200	300
$\alpha$ -пинен	+			
$\beta$ -туйон	+			
$\beta$ -пинен	+			
эвкалиптол	+	+	+	+
этилацетат	+			
линалоол	+	+	+	+
$\alpha$ -терпенил ацетат		+	+	+
$\beta$ -элеменен		+	+	+
эремантин		+	+	+
метилэвгенол		+	+	+
1,1'-бис(циклоокт-2-ен-4-он)		+	+	+
октагидробензофуран-2-он		+	+	+
$\alpha$ -токоферол		+	+	+
пальмитон		+	+	+
$\gamma$ -ситостерол		+	+	+
октадеканаль		+	+	+

Состав СКФ-экстрактов лавра заметно отличается от состава СВЧ-экстрактов. Единственными сопадающими главными компонентами являются эвкалиптол и линалоол, все остальные различаются. Легколетучие монотерпены, такие как  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен, в составе СКФ-экстрактов отсутствуют. Возможно, это обусловлено техническими особенностями улавливания экстрактов в использовавшемся оборудовании. Летучие компоненты с низкими температурами кипения могут не осаждаться в циклонном сепараторе, а улетучиваться из него вместе с потоком выходящего газообразного  $\text{CO}_2$ . Вместе с тем помимо монотерпеноидов в составе летучей фракции СКФ-экстрактов основными компонентами также являются сесквитерпеновые лактоны, производные эвгенола, а в восковой фракции – парафины, производные жирных кислот, витамин Е и фитостерины. Следует подчеркнуть, что сопоставление велось именно по главным компонентам, а не по полному составу масел.

Как указано выше, давление оказывает заметное влияние на долю восковой фракции в составе СКФ-экстрактов лавра, однако при этом оно практически не влияет на качественный состав. Набор главных компонентов СКФ-экстрактов идентичен для всех трех использованных значений давления.

С практической точки зрения особый интерес представляет наличие в составе СКФ-экстрактов сесквитерпеновых лактонов и эвгенольных производных. Сесквитерпеновые лактоны, выделяемые из листьев лавра, обладают противоопухолевой, гастропротекторной, антибактериальной и противогрибковой активностью и могут быть основой для создания различных лекарственных средств [10]. Вещества группы эвгенолов входят в составы для лечения пульпитов [11] и могут выступать в роли антиоксидантов при лечении раковых заболеваний [12]. Примечательно, что в составе СКФ-экстрактов регистрируется присутствие только метилэвгенола, в то время как масла лавра, полученные методом пародистилляции, содержат значительные количества эвгенола [3]. Для метода СФЭ характерно получение экстрактов, близких по составу к нативному, ввиду использования низких температур и бескислородных условий получения экстрактов. Вследствие этого можно предположить, что эвгенол не присутствует в листьях лавра в значительном количестве, а образуется в результате гидролиза метилэвгенола в ходе обработки паром при высокой температуре.

Восковая фракция СКФ-экстрактов лавра представлена не только парафинами, которые обычно рассматривают как балластные компоненты, присутствие которых в экстрактах нежелательно, но и некоторые ценные соединения, в частности токоферолы и ситостерины. Потенциальное наличие последних может придавать экстрактам дополнительные ценные биологические свойства. Вместе с тем наличие восковой фракции придает экстракту пастообразную консистенцию, что может затруднить его использование в качестве при изготовлении пищевой или косметической продукции.

### **Выводы**

Оба протестированных метода, и СВЧ-экстракция, и СФЭ, применимы для извлечения биологически активных веществ из листьев лавра благородного. Получаемые при этом экстракты отличаются по химиче-

скому составу как от пародистилляционных эфирных масел лавра, так и друг от друга. Ввиду продемонстрированного значительного различия в составе СВЧ и СКФ-экстрактов лавра благородного следует предполагать наличие и существенных различий в биологической активности изготавливаемых этими методами препаратов.

### Список литературы

1. Zeković Z.P., Lepojević Z.D., Mujić I.O. Laurel extracts obtained by steam distillation, su-percritical fluid and solvent extraction // *Journal of Natural Products*. 2009. Vol. 2. Pp. 104–109.
2. Marzouki H., Piras A., Marongiu B., Rosa A., Dessi M.A. Extraction and Separation of Volatile and Fixed Oils from Berries of *Laurus nobilis* L. by Supercritical CO<sub>2</sub> // *Molecules*. 2008. Vol. 13, N8. Pp. 1702–1711. DOI:10.3390/molecules13081702.
3. El S.N., Karagozlu N., Karakaya S., Sahin S. Antioxidant and Antimicrobial Activities of Essential Oils Extracted from *Laurus nobilis* L. Leaves by Using Solvent-Free Microwave and Hydrodistillation // *Food and Nutrition Sciences*. 2014. Vol. 5, N2. Pp. 97–106. DOI: 10.4236/fns.2014.52013.
4. Marzouki H., Khaldi A., Chamli R., Bouzid S., Piras A., Falconieri D., Marongiu B. Isolation of the oils from *Laurus Nobilis* of Tunisia and Algeria by super-critical CO<sub>2</sub> extraction // *Natural Product Research*. 2004. N3. Pp. 113–118. DOI: 10.1080/14786410801976400.
5. Caredda A., Marongiu B., Porcedda S., Soro C. Supercritical carbon dioxide extraction and characterization of *Laurus nobilis* essential oil // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. Vol. 50, N6. Pp. 1492–1496. DOI: 10.1021/jf0108563.
6. Santoyo S., Lloria R., Jaime L., Ibañez E., Señoráns F.J., Reglero G. Supercritical fluid extraction of antioxidant and antimicrobial compounds from *Laurus nobilis* L. Chemical and functional characterization // *European Food Research and Technology*. 2006. Vol. 222, N5–6. Pp. 565–571. DOI: 10.1007/s00217-005-0027-9.
7. Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Костенко М.О., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Лунин В.В. Влияние давления на эффективность процесса сверхкритической флюидной экстракции масла черного кофе // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2017. Т. 12, №4. С. 40–47.
8. Lemmon E., McLinden M., Friend D. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, 1997. DOI: 10.18434/T4D303.
9. Лавреньев В.И., Марколия А.А., Багателья С.А., Тания Р.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование компонентного химического состава эфирного масла *Laurus nobilis* L. из Абхазии // *Химия растительного сырья*. 2015. №2. С. 85–96. DOI: 10.14258/jcprn.201502401.
10. Коновалов Д.А., Насухова Н.М. Сесквитерпеновые лактоны листьев и плодов *Laurus nobilis* L. (лавра благородного) // *Фармация и фармакология*. 2015. Т. 2, №2. С. 23–33. DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-2(3)-23-33.
11. Huang F.-M., Tai K.-W., Chou M.-Y., Chang Y.-C. Cytotoxicity of resin-, zinc oxide-eugenol-, and calcium hydroxide-based root canal sealers on human periodontal ligament cells and permanent V79 cells // *International Endodontic Journal*. 2002. Vol. 35, N2. Pp. 153–158. DOI: 10.1046/j.1365-2591.2002.00459.x.
12. Nam H., Kim M.-M. Eugenol with antioxidant activity inhibits MMP-9 related to metastasis in human fibrosarcoma cells // *Food and Chemical Toxicology*. 2013. Vol. 55. Pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.fct.2012.12.050.

Поступило в редакцию 26 февраля 2018 г.

После переработки 20 марта 2018 г.

**Для цитирования:** Прокопчук Д.И., Покровский О.И., Паренаго О.О., Багателья С.А., Марколия А.А., Покрышкин С.А., Лунин В.В. Сравнение качественного состава экстрактов листьев лавра, полученных методами сверхкритической флюидной экстракции и СВЧ-экстракции // *Химия растительного сырья*. 2018. №3. С. 169–177. DOI: 10.14258/jcprn.2018033758.



Prokopchuk D.I.<sup>1\*</sup>, Pokrovskiy O.I.<sup>1</sup>, Parenago O.O.<sup>1,2</sup>, Bagatelia S.A.<sup>3</sup>, Markolia A.A.<sup>3</sup>, Pokryshkin S.A.<sup>4</sup>, Lunin V.V.<sup>1,2</sup>  
COMPARISON OF THE QUALITATIVE COMPOSITION OF LAURUS NOBILIS LEAVES EXTRACTS OBTAINED BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION AND MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION

<sup>1</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Leninskiy prospekt, 31, Moscow, 119991 (Russia), e-mail: oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

<sup>2</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskiye gory, 1 building 3, Moscow, 119991 (Russia)

<sup>3</sup>Sukhum Physical-Technical Institute of Abkhasian Academy of Sciences, Kodor highway, 665, Sukhum, Sinop, 384914 (Abkhazia)

<sup>4</sup>Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center «Arktika», Severodvinskaya st. 14, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

Along with traditional methods for processing aroma plants, such as steam distillation or extraction with organic solvents, novel alternative approaches are developed which provide the means for a more effective isolation of biologically active compounds from plant matrices and simultaneously possess ecological attractiveness. Supercritical fluid extraction and microwave-assisted extraction can be attributed to such approaches. Their implementation into routine practice is partially hampered by somewhat vague understanding of applicability areas of these methods as well as by the lack of knowledge on the influence of process parameters on the result. In this work, we performed a comparison of the applicability of supercritical fluid and microwave-assisted extraction techniques for the isolation of biologically active compounds from leaves of *Laurus nobilis* L. It was shown that microwave-assisted extraction allows obtaining oil containing only volatile terpene components. Supercritical fluid extraction allows isolation of not only volatile terpenes from laurel leaves, but a broader spectrum of compounds including eugenol derivatives, phytosteroids and tocopherols. Qualitative composition of supercritical fluid extracts is virtually independent on process parameters, only quantitative differences in component proportions are registered.

**Keywords:** *Laurus nobilis* L., supercritical fluid extraction, microwave-assisted extraction.

### References

1. Zeković Z.P., Lepojević Z.D., Mujić I.O. *Journal of Natural Products*, 2009, vol. 2, pp. 104–109.
2. Marzouki H., Piras A., Marongiu B., Rosa A., Dessì M.A. *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 8, pp. 1702–1711. DOI: 10.3390/molecules13081702.
3. El S.N., Karagozlu N., Karakaya S., Sahin S. *Food and Nutrition Sciences*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 97–106. DOI: 10.4236/fns.2014.52013.
4. Marzouki H., Khaldi A., Chamli R., Bouzid S., Piras A., Falconieri D., Marongiu B. *Natural Product Research*, 2004, no. 3, pp. 113–118. DOI: 10.1080/14786410801976400.
5. Caredda A., Marongiu B., Porcedda S., Soro C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1492–1496. DOI: 10.1021/jf0108563.
6. Santoyo S., Lloría R., Jaime L., Ibañez E., Señoráns F.J., Reglero G. *European Food Research and Technology*, 2006, vol. 222, no. 5–6, pp. 565–571. DOI: 10.1007/s00217-005-0027-9.
7. Pokrovskiy O.I., Prokopchuk D.I., Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Lunin V.V. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2017, vol. 12, no. 4, pp. 40–47. (in Russ.).
8. Lemmon E., McLinden M., Friend D. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, 1997. DOI: 10.18434/T4D303.
9. Lavren'tyev V.I., Markoliya A.A., Bagateliya S.A., Taniya R.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 85–96. DOI: 10.14258/jcprm.201502401. (in Russ.).
10. Kononov D.A., Nasukhova N.M. *Farmatsiya i farmakologiya*, 2015, vol. 2, no. 2, pp. 23–33. DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-2(3)-23-33.
11. Huang F.-M., Tai K.-W., Chou M.-Y., Chang Y.-C. *International Endodontic Journal*, 2002, vol. 35, no. 2, pp. 153–158. DOI: 10.1046/j.1365-2591.2002.00459.x.
12. Nam H., Kim M.-M. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, vol. 55, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.fct.2012.12.050.

Received February 26, 2018

Revised March 20, 2018

**For citing:** Prokopchuk D.I., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Bagatelia S.A., Markolia A.A., Pokryshkin S.A., Lunin V.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 169–177. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018033758.

\* Corresponding author.

