

УДК 665.525.74

СРАВНЕНИЕ СОСТАВОВ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ *LAURUS NOBILIS*, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВЧ-ЭКСТРАКЦИИ, СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ПАРОДИСТИЛЛЯЦИИ

© *О.И. Покровский^{1*}, Д.И. Прокопчук¹, С.А. Багателия², С.А. Покрышкин³, М.О. Костенко^{1,4}, О.О. Паренаго¹, А.А. Марколия², В.В. Лунин^{1,4}*

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Ленинский пр., 31, Москва (Россия), e-mail: pokrovskiy@terraint.ru

²Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии, Кодорское шоссе, 665, Синоп, Сухум, 384914 (Республика Абхазия)

³Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета, ул. Северодвинская, 14, Архангельск, 163002 (Россия)

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 (Россия)

Проведено сравнение составов экстрактов листьев лавра благородного, полученных методами СВЧ-экстракции, сверхкритической флюидной экстракции и пародистилляции. Показано, что методы СВЧ-экстракции и пародистилляции дают схожие по составу эфирные масла лавра. СВЧ-экстракт содержит большее число монотерпеновых компонентов, в том числе углеводов. Пародистилляционное масло содержит большее число сесквитерпеновых компонентов, прежде всего кислородсодержащих. Состав СКФ-экстрактов весьма существенно отличается от масел, получаемых двумя другими методами. Согласно данным газохроматографического анализа, они содержат гораздо больше сесквитерпеновых компонентов, прежде всего сесквитерпеновых лактонов. Это делает СКФ-экстракцию перспективным методом выделения ценных биологически активных веществ из листьев лавра. Однако помимо ценных компонентов СКФ-экстракты также содержат значительное количество восков, а кроме того, большое количество нелетучих веществ, не детектируемых в газохроматографическом анализе. Для практического применения метода СФЭ в переработке лавра необходимо разработать способы фракционирования СКФ-экстрактов с выделением фракций, обогащенных по сесквитерпеновым лактонам.

Ключевые слова: лавр благородный, сверхкритическая флюидная экстракция, СВЧ-экстракция, пародистилляция, газовая хроматография, масс-спектрометрия, сесквитерпеновые лактоны.

Опыты по обработке лавра тремя экстракционными методами выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-53-40020-абх-а. Модификация системы сбора экстракта в СФЭ, а также анализ хроматографических данных выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17-73-20377. Газохроматографический анализ выполнен с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

Введение

В последнее время в ряде отраслей промышленности наблюдается тенденция частичного перехода от синтетических субстанций к смесям веществ или индивидуальным веществам, выделенным из природного сырья. Экстракты природного сырья активно применяются в пищевой промышленности в качестве антиоксидантов, консервантов и биологически активных добавок. Вещества природного происхождения находят применение

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

в медицине и фармации в качестве активных компонентов широкого спектра препаратов.

Окончание на С. 374.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Одним из перспективных видов культивируемого растительного сырья для получения ценных компонентов является лавр благородный (*Laurusnobilis* L.) – вечнозеленое дерево или кустарник, дико произрастающий и культивируемый в субтропическом поясе Евразии и Северной Америке. Листья лавра содержат ценное эфирное масло, которое применяется в пищевой промышленности, а также сесквитерпеновые лактоны, которые обладают противовоспалительным, болеутоляющим и антибиотическим эффектом [1].

В промышленности экстракты лавра благородного получают, как правило, пародистилляцией или экстракцией жидким растворителем. Эти методы хорошо зарекомендовали себя, обладают давней историей и прочно вошли как в производственную, так и в научно-исследовательскую практику. Как и любые методы выделения и фракционирования веществ, они не лишены недостатков. В случае пародистилляции возможно разрушение термолабильных компонентов, что иногда приводит к ухудшению вкусоароматических и физиологических свойств получаемых эфирных масел. Исторические альтернативы пародистилляции, лишенные этого недостатка, такие как анфлераж, мацерация и им подобные, слишком трудоемки и обладают слишком низкой производительностью, чтобы представлять практический интерес в современном производстве. В случае жидкостной экстракции возникает труднорешаемая задача очистки экстракта от остаточных количеств растворителя, а также отделения целевых продуктов от ненужных побочных компонентов. Кроме того, возникает задача утилизации накапливаемых отработанных растворителей, как правило, горючих и/или токсичных. Поэтому несмотря на неоспоримое центральное место двух этих методов в первичной переработке растительного сырья, постоянно идет поиск и совершенствование альтернативных сепарационных технологий, которые могли бы представлять им жизнеспособную альтернативу в определенных нишах.

В нашей предыдущей работе [2] мы провели сравнение двух таких альтернативных экстракционных методов – сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) и сверхвысокочастотной экстракции (СВЧ-экстракции) – применительно к переработке лавра. Было продемонстрировано значительное различие в составах экстрактов, полученных этими методами. В частности, содержание в экстрактах легколетучих веществ, прежде всего монотерпенов, в случае СВЧ-экстракции было существенно выше, нежели в случае СФЭ. Было установлено, что традиционная для СФЭ система улавливания экстрактов – циклонный сепаратор большого объема – плохо подходит для улавливания легколетучей фракции CO_2 -экстрактов. Настоящая работа является логическим продолжением работы [2]. Во-первых, с целью более полного улавливания экстрактов в методе СФЭ нами была усовершенствована система улавливания. Произведенные изменения частично описаны в работе [3]; они не обеспечивают стопроцентного улавливания экстракта, практически недостижимого в препаративной СФЭ, но позволяют получать более репрезентативный состав сверхкритических (СКФ) экстрактов. Во-вторых, было проведено сравнение СФЭ- и СВЧ-экстрактов с экстрактом лавра, полученным классическим методом пародистилляции. Целью этого сравнения было определить, какое место могут занимать методы СВЧ и СФЭ в переработке лаврового листа и целесообразно ли их использование для извлечения биоактивных компонентов из этого сырья.

Экспериментальная часть

Прокопчук Денис Игоревич – ведущий технолог,
e-mail: prokopchuk@terraint.ru

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

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

Костенко Михаил Олегович – аспирант,
e-mail: kostenko@supercritical.ru

Паренаго Ольга Олеговна – старший научный
сотрудник, канд. хим. наук, e-mail: oragenago@scf-tp.ru

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

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

Материалы. Пищевая углекислота чистоты 99.5% была приобретена у ОАО «Линде Газ» (г. Балашиха, Россия). Гелий чистоты 99.9999% был приобретен у НИИ КМ (Москва, Россия). Дихлорметан чистоты х.ч. был приобретен у Компонент-Реактив (Москва, Россия). Метанол, изопропанол, хлороформ и формиат аммония чистоты х.ч. были приобретены у ОАО Химмед (Москва, Россия).

Листья лавра собраны в январе 2019 г. на высотах, не превышающих 100 метров над уровнем моря, в пригородах Сухума, Абхазия.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Экстракцию сверхкритическим флюидом вели на приборе SFE-1000 производства (Waters, США). Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1.

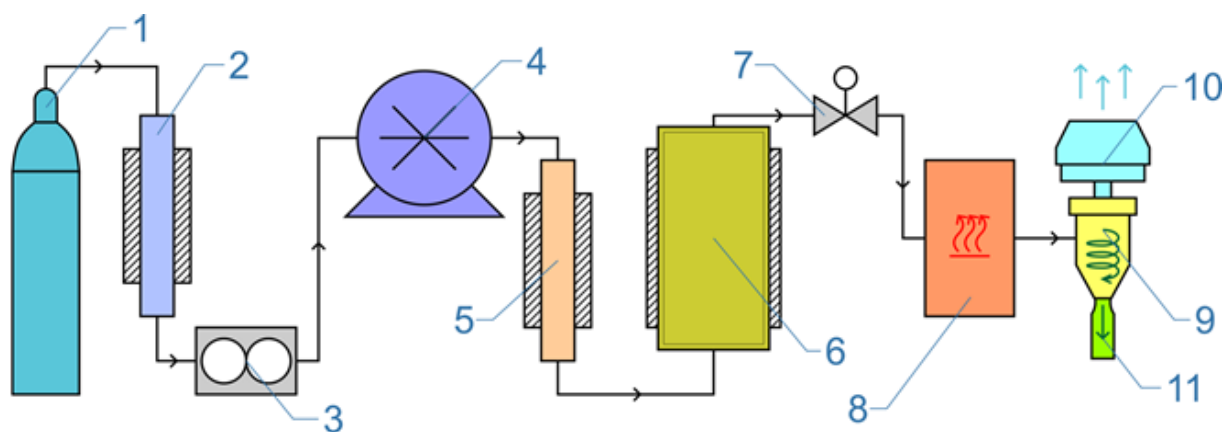


Рис. 1. Принципиальная схема установки SFE-1000: 1 – баллон CO₂; 2 – охлаждающий теплообменник для сжижения CO₂ перед поступлением в насос; 3 – массовый расходомер Кориолиса; 4 – плунжерный насос высокого давления; 5 – электрический нагреватель; 6 – экстракционный сосуд; 7 – автоматический регулятор давления; 8 – нагреватель выходящего потока; 9 – циклонный сепаратор малого объема; 10 – брызгоотделитель; 11 – приемная стеклянная виала

Углекислый газ из баллона (1) подается в систему плунжерным насосом высокого давления (4). Скорость подачи CO₂ в систему контролируется расходомером (3), давление в тракте поддерживается автоматическим регулятором давления (7). Углекислый газ захлаживается и при необходимости сжижается в охлаждающем теплообменнике (2) перед поступлением в насос для предотвращения эффекта кавитации на головках цилиндров насоса и обеспечения равномерной подачи CO₂ в систему. После насоса CO₂ проходит электрический теплообменник (5), нагреваясь в нем, и затем попадает в экстракционный сосуд (6) объемом 1 л. Экстракция идет в проточном режиме, т.е. экстрагент постоянно протекает через сосуд, заполненный сырьем. Выходя из сосуда, поток флюида с растворенными в нем экстрактивными веществами попадает в автоматический регулятор давления (7), после которого флюид переходит в газообразное состояние и теряет свою растворяющую способность. Сбор экстракта в СФЭ осуществлялся с использованием разработанной и сконструированной в ИОНХ РАН системы улавливания, частично описанной в работе [3]. Система состоит из модуля нагрева флюида после расширения (8) и быстроразъемного полимерного циклонного сепаратора малого объема (9), оснащенного брызгоотделителем (10) и портом для съемных стеклянных виал (11).

Экстракция лаврового листа велась по следующей методике. Сырье высушивали на воздухе при комнатной температуре, измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 1 мм. Навеску измельченного сырья массой 200 г помещали в экстракционный сосуд. Сосуд герметизировали, нагревали до 40 °С и выдерживали при данной температуре в течение 5 мин для прогрева сосуда и сырья. Затем при скорости потока 50 г/мин сосуд заполняли CO₂ до значения давления в системе 300 бар, снижали скорость потока до 30 г/мин и вели исчерпывающую экстракцию в данных условиях в течение 200 мин. Сбор экстракта вели в съемные стеклянные виалы объемом 30 мл. По истечении времени эксперимента давление в системе сбрасывали до атмосферного, виалы с уловленным экстрактом отсоединяли от системы улавливания, взвешивали и хранили в морозильной камере при температуре –20 °С до проведения хроматографических исследований.

Сверхвысокочастотная экстракция. СВЧ-экстракция велась на приборе, сконструированном в Сухоумском физико-техническом институте. Принципиальная схема этого прибора приведена на рисунке 2.

Основной частью этого аппарата является резонатор (1), изготовленный из нержавеющей стали и представляющий собой сосуд цилиндрической формы объемом 188.4 л с крышками (2) в торцах. Внутри данного сосуда находится тefлоновый контейнер (3) с сырьем, также имеющий крышки (4) с обоих торцов, выполненные из тefлона. На корпусе резонатора установлены магнетроны, оснащенные системой охлаждения. Питание магнетронов включается после включения системы их охлаждения. Вокруг резонатора установлена металлическая сетка (6), выполняющая роль экрана и предохраняющая операторов от излучения, создаваемого магнетронами.

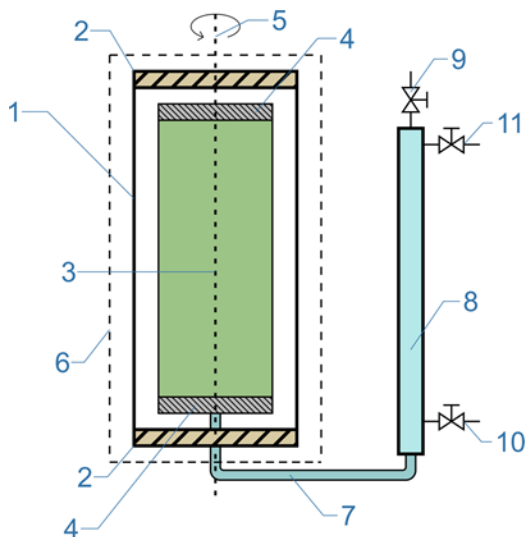


Рис. 2. Принципиальная схема СВЧ-экстрактора:
1 – резонатор; 2 – крышка резонатора; 3 – тефлоновая капсула; 4 – крышка тефлонового контейнера; 5 – вал привода; 6 – сетка-экрaн; 7 – выходная трубка; 8 – конденсор; 9 – выходной вентиль; 10, 11 – вентили водяного охлаждения

После включения магнетронов резонатор начинают вращать в поле СВ-излучения системой привода, установленной на вал (5). В тефлоновый контейнер резонатора предварительно загружают навеску сырья массой 35 кг. Нагрев резонатора ведут в течение 15 мин до достижения последней температуры 95 °С. После того как сосуд нагреется до заданной температуры, начинается процесс выделения экстракта, который через выходную трубку (7) поступает в конденсатор (8), где разделяется на водную и масляную фракции. Охлаждение конденсатора осуществляется за счет тока холодной воды по теплообменному контуру через вентили (10 и 11). Экстракцию ведут в течение 35 мин, по истечении которых поступление масла в конденсатор становится незначительным. Водяные пары удаляют из системы через выходной патрубков (9). Температуру паров в системе измеряют термопарой, встроенной в трубку (7).

Пародистилляция. Пародистилляция осуществлялась с использованием установки, спроектированной и сконструированной в Сухумском физико-техническом институте. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3.

Навеску листьев лавра массой 50 кг загружали в контейнер (3), заливали водой до заполнения объема и герметизировали систему. Затем контейнер присоединяли к конденсатору (7) и запускали парогенератор (1). По достижении парогенератором рабочего давления в 5.5 атм последний переходил в автоматический режим непрерывной подачи пара при давлении 2–2.5 атм. Далее через вентиль (2) подавали пар в контейнер (3). Давление пара внутри системы и скорость потока конденсата регулировали с помощью вентилей (6). Для уменьшения времени эксперимента в воду, поступающую в парогенератор, добавляли NaCl в количестве 5 мг/л для ускорения процесса парообразования и скорейшего выхода парогенератора на рабочий режим. Время эксперимента во всех случаях составляло 180 мин. Температура пара была равной 120–150 °С. Сбор выделенного из сырья масла осуществляли с помощью сепаратора (10). По истечении заданного времени прекращали подачу пара и сливали полученное масло из приемника-разделителя через сливной клапан (12).

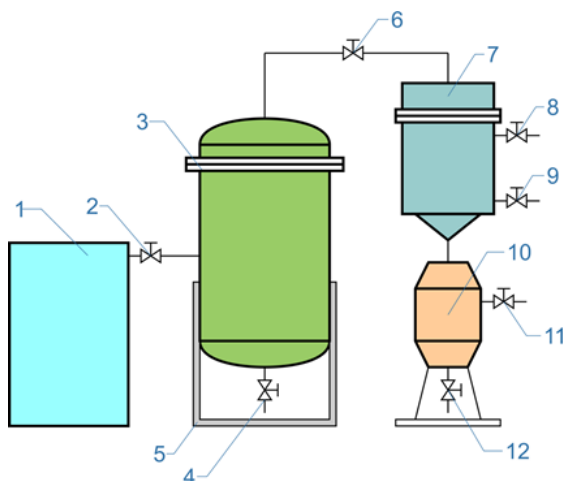


Рис. 3. Принципиальная схема дистиллятора:
1 – парогенератор; 2, 6, 11 – вентили;
3 – контейнер; 4, 12 – сливные вентили;
5 – станина; 6 – сухопарник; 7 – конденсатор;
8, 9 – вентили водяного охлаждения;
10 – приемник-разделитель

Газовая хроматография. Для проведения газохроматографического анализа пробы СКФ-экстрактов лавра растворяли в дихлорметане в соотношении 100 мкл экстракта на 1 мл дихлорметана; пробы СВЧ и пародистилляционных экстрактов разбавляли дихлорметаном в 1000 раз. Анализ пробы проводился на газовом хромато-масс-спектрометре QP-2010Ultra (Shimadzu, Япония), укомплектованном автосамплером Combi-Pal (CTC Analytics, Швейцария). Для разделения аналитов использовалась капиллярная колонка Rxi-5Sil MS (Restek, США) диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм. Ввод проб объемом 1 мкл производился автосамплером при $T = 270$ °С, деление потока 1:20. Давление газа-носителя поддерживалось постоянным и равным 53.5 кПа, поток газа на входе в колонку был равен 1 мл/мин. Газ-носитель – гелий. Термостатирование производилось от 50 °С (изотерма 5 мин) до 310 °С (изотерма 10 мин) при скорости нагрева 10 °С/мин. Детектирование проводилось методом электронной ударной ионизации с энергией 70 эВ в режиме сканирования диапазона масс (от 45 до 800 Да). Температуры ионного источника и устройства сопряжения составляли 230 и 280 °С соответственно.

Для идентификации полученных результатов использовались библиотеки масс-спектров NIST-11 и Wiley-10 с минимальным индексом подобия 80%. В спорных случаях дополнительное уточнение проводили по индексам Ковача, используя данные обзора [4]. Для вычисления экспериментальных значений индексов Ковача был проведен анализ смеси *n*-алканов с длиной углеродной цепи от 7 до 33 атомов углерода в условиях анализа проб. Расчет экспериментальных значений индексов Ковача осуществлялся программой обработки хроматограмм на основе времен удерживания идентифицированных пиков *n*-алканов. Для идентификации использовались значения индексов Ковача из библиотек масс-спектров NIST-11 и Wiley-10 для капиллярных колонок на базе 5%-фенил-95%-метил-полисилоксана.

Содержание компонентов в составе экстракта определяли как отношение площади его хроматографического пика к суммарной площади всех пиков данной хроматограммы.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). Анализ методом СФХ проводился только для СКФ-экстракта лавра. Образец экстракта нацело растворяли в 10 мл смеси хлороформ-изопропанол 1:1. Раствор фильтровали через фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром пор 0.2 мкм. СФХ-разделение осуществляли с использованием хроматографической системы Acquity UPC2 (WatersCorp, Milford, MA, USA). Разделение проводили в следующих условиях: неподвижная фаза – частично-пористый сорбент Kinetex C18 150x4.6 (Phenomenex, Tottance, CA, USA), подвижная фаза (ПФ) – CO₂-метанол, градиентный режим – линейный градиент от 1 до 25% метанола в ПФ от 0 до 15 мин, затем плато на 25% в течение 3 мин, затем возврат к 1% за 0.5 мин, затем плато при 1%. Общее время анализа – 20 мин. Выходное давление – 200 бар, скорость потока ПФ – 1.5 мл/мин, температура колоночного термостата – 35 °С, объем вкола – 1 мкл. Детектирование вели с помощью двух детекторов, оптического диодно-матричного и одноквадрупольного масс-спектрометрического. Диапазон длин волн детектирования диодно-матричным детектором – 190–700 нм. Условия масс-спектрометрического детектирования: диапазон *m/z* 30 – 1250 Да, напряжение на капилляре – 0.8 кВ, температура капилляра – 600 °С, напряжение на конусе – 15 В, домыывающая жидкость – 0.1 мл/мин метанола с 10 мМ формиата аммония.

Обсуждение результатов

Произведенная модернизация оборудования для СФЭ не затрагивала условия самой методики экстракции; использовались условия экстракции, изложенные в работе [2]. Методики СВЧ-экстракции и пародистилляции в первую очередь зависят от конфигурации оборудования, нежели от параметров процесса. Их оптимизация также не проводилась. Для сравнения химического состава экстрактов использовали метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией как наиболее информативный и в то же время экспрессный способ анализа состава экстрактов эфирномасличного сырья.

Газохроматографические профили экстрактов. Качественные составы экстрактов лавра, полученных тремя методами, достаточно существенно различаются между собой. В особенности это касается сравнения СФЭ с двумя остальными методами. В использованных условиях ГХ-МС анализ регистрирует более 40 компонентов в составе СВЧ-экстракта, более 50 – в составе продукта пародистилляции и около 100 – в составе СКФ-экстракта. Список зарегистрированных в выбранных условиях компонентов с указанием их процентного содержания приведен в таблице 1.

Таблица 1. Компоненты экстрактов лавра, зарегистрированные методом ГХ-МС

№	tr	RI	Вещество	СВЧ	ПАР	СФЭ
1	2	3	4	5	6	7
1	7,85	929	3-туйен	0.47	0.49	0.12
2	8,04	937	α -пинен	6.18	6.56	1.53
3	8,31	947	бутилбензол или гомолог	0.06	0.05	–
4	8,46	953	камфен	0.49	0.44	0.1
5	9,03	976	сабинен	9.51	5.54	3.25
6	9,15	980	β -пинен	4.44	4.68	1.35
7	9,43	991	β -мирцен	0.92	0.55	0.25
8	9,82	1008	α -фелландрен	0.25	–	–
9	9,88	1011	3-карен	0.12	–	–
10	10,06	1020	α -терпинен	0.49	0.8	–
11	10,13	1023	1,3,5-ментатриен	0.04	–	–
12	10,23	1028	<i>n</i> -цимол	1.34	1.37	0.74
13	10,34	1033	лимонен	1.98	2.16	0.63
14	10,40	1036	1,8-цинеол	55.41	44.59	23.29
15	10,48	1040	3-изопропренил-5-метил-1-циклогексен	–	0.04	–
16	10,69	1050	β -оцимен	0.05	0.2	–
17	10,95	1062	γ -терпинен	0.95	1.51	0.1
18	11,20	1074	сабинен гидрат	0.11	0.05	0.21
19	11,51	1089	α -терпинолен	0.19	0.41	–
20	11,76	1101	линалоол	0.67	2.02	0.34
21	11,82	1104	сабинен гидрат (4-туйанол)	0.11	0.19	0.25
22	12,27	1130	<i>n</i> -мент-2-ен-1-ол	0.05	–	–
23	12,47	1141	н.и.	0.06	–	–
24	12,60	1147	пинокарвеол	0.08	0.11	–
25	12,98	1169	пинокарвон	0.06	–	–
26	13,10	1176	δ -терпинеол	0.17	0.2	0.19
27	13,30	1186	4-терпинеол	1.91	2.24	1.42
28	13,54	1200	α -терпинеол	1.08	1.24	0.9
29	14,37	1252	линалил ацетат	–	0.09	–
30	14,72	1273	сабинил ацетат	0.08	0.1	0.11
31	15,01	1291	борнеол ацетат	0.5	0.51	0.22
32	15,17	1301	пинокарвил ацетат	0.06	–	–
33	15,43	1319	оцименил ацетат	0.49	0.62	0.44
34	15,55	1327	н.и.	–	0.08	–
35	15,78	1342	эпокси- α -терпенил ацетат	–	–	0.15
36	15,94	1353	α -терпенил ацетат	9.77	13.28	9.83
37	16,01	1358	эвгенол	–	–	1.79
38	16,04	1360	нерил ацетат	0.5	0.53	–
39	16,10	1364	карвеол	0.04	0.09	–
40	16,36	1382	α -иланген	–	0.15	0.32
41	16,62	1399	β -элемен	0.12	–	–
42	16,66	1402	метилэвгенол	0.5	1.58	1.78
43	16,72	1407	2,3-пинанодиол (?)	–	–	0.1
44	17,12	1436	кариофиллен	0.17	0.94	1.32
45	17,37	1454	изоледен	–	–	0.25
46	17,50	1463	аромадендрен	–	–	0.26
47	17,63	1472	изокариофиллен (?)	–	0.31	0.36
48	17,69	1477	аллоаромадендрен (?)	–	0.07	–
49	17,97	1497	гермакрен D	0.21	–	0.78
50	17,99	1499	метилизэвгенол (?)	–	0.1	–
51	18,04	1503	н.и.	–	–	0.1
52	18,08	1505	β -бисаболен	–	0.07	0.23
53	18,17	1512	γ -кадинен	–	–	0.11
54	18,22	1516	изомер (?) аллоаромадендрена	–	–	0.11
55	18,36	1527	δ -кадинен	–	0.17	0.62
56	18,41	1532	н.и.	–	0.08	–
57	18,55	1542	эпокси- α -терпенил ацетат (?)	–	–	0.15
58	18,59	1545	н.и.	–	–	0.29
59	18,63	1548	α -бисаболен (?)	–	0.11	0.54

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
60	18,72	1555	вербенол (?)	–	–	0.1
61	19,19	1592	н.и.	–	0.1	–
62	19,34	1603	кариофиллен оксид	0.2	2.06	0.93
63	19,55	1620	?	–	0.23	–
64	19,62	1626	изоаромадендренэпоксид	–	0.04	–
65	19,68	1631	аллоаромадендрен оксид	–	0.24	0.22
66	19,86	1646	виридифлорол	–	0.18	–
67	19,90	1649	эремофиладиен (?)	–	–	0.2
68	19,95	1653	?	–	–	0.11
69	19,97	1655	изомер аллоаромадендрен оксида	–	0.13	–
70	19,99	1658	изомер кариофиллен оксида	–	0.42	0.15
71	20,05	1662	сиреневый альдегид	–	–	0.15
72	20,09	1665	н.и.	–	–	0.15
73	20,24	1676	β -эудесмол	0.11	0.51	0.88
74	20,36	1687	глобулол или его эпимер	–	0.26	0.2
75	20,56	1703	пачулан (?)	–	0.05	0.52
76	20,60	1707	н.и.	–	–	0.09
77	20,80	1725	ланцеол (?)	–	–	0.11
78	21,04	1745	изомер кариофиллен оксида	–	–	0.13
79	21,58	1792	7-гексадеценаль	–	–	0.1
80	21,68	1801	глобулол или его эпимер	–	–	0.23
81	21,93	1823	9-ундеценаль (?)	–	–	0.16
82	22,04	1833	алантолактон или аллоалантолактон	–	0.13	0.75
83	22,12	1840	фитол или его производное	–	–	0.11
84	22,16	1843	костунолид (?)	–	–	0.12
85	22,22	1850	2,2,4а,7-тетраметил-декагидро-1Н-цикло- бут[е]инден-5-ол (?)	–	–	0.2
86	22,66	1889	платамбин	–	–	0.14
87	22,74	1895	8,9-дегидро-9-формил-циклоизолонгифолен	0.06	0.38	4.69
88	23,38	1958	н.и.	–	0.09	1.98
89	23,76	1994	майюрон	–	0.3	5.87
90	23,99	2016	н.и.	–	–	0.43
91	24,05	2023	глобулол или его эпимер	–	–	0.13
92	24,42	2059	н.и.	–	–	0.55
93	24,90	2107	н.и.	–	–	0.38
94	24,96	2115	производное фитола	–	–	0.34
95	25,35	2155	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.22
96	25,64	2186	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.15
97	25,74	2196	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.17
98	25,86	2209	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.35
99	26,10	2235	н.и.	–	–	0.09
100	26,16	2242	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.74
101	26,25	2252	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.27
102	26,38	2266	газаниолид (?)	–	–	3.21
103	26,89	2322	спирафолид (?)	–	–	2.45
104	27,25	2364	сесквитерпеновый лактон	–	–	0.68
105	27,82	2429	н.и.	–	–	0.09
106	27,88	2437	н.и.	–	–	0.09
107	28,44	2503	н.и.	–	–	0.34
108	28,76	2542	ди- <i>n</i> -октил-фталат или гомолог	–	0.56	–
109	30,04	2704	2-гексил-1-деканол (?)	–	–	0.36
110	30,77	2801	поликозанол	–	–	0.12
111	31,10	2847	жирный альдегид	–	–	0.69
112	31,55	2909	поликозанол	–	–	1.85
113	31,96	2967	жирный кетон	–	–	0.13
114	32,20	3002	поликозанол	–	–	0.15
115	32,56	3050	жирный альдегид	–	–	0.83
116	32,96	3105	алкан	–	–	0.41
117	33,03	3113	поликозанол	–	–	1.12
118	33,15	3128	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	–	–	0.15

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
119	33,35	3153	α -токоферол	–	–	3.03
120	34,20	3254	жирный альдегид	–	–	1.48
121	34,45	3282	кампестерин	–	–	0.08
122	34,56	3295	жирный кетон или сложный эфир	–	–	0.84
123	34,78	3319	поликозанол	–	–	0.38
124	35,31	3379	β -ситостерол	–	–	1.77
125	35,63	3414	непредельный жирный альдегид	–	–	0.21
126	36,29	3489	жирный альдегид	–	–	2.65
127	37,06	3575	поликозанол	–	–	0.25

Примечание. н.и. – не идентифицировано; (?) – соединения со спорной идентификацией.

Не все зарегистрированные компоненты удалось надежно идентифицировать. Неидентифицированные компоненты помечены в таблице как н.и., соединения со спорной идентификацией отмечены вопросительным знаком. Для ряда соединений удалось определить химический класс соединения, но не точную формулу, ввиду того, что метод ионизации электроспреем, стандартный для газовой хроматографии, позволяет получить характеристичный профиль распада соединения, но не позволяет зарегистрировать молекулярный ион. Вопросительный знак указан в тех случаях, когда внесенный в статью вариант идентификации имел процент совпадения с данными библиотеки выше 85% и соответствовал критериям здравого смысла: молекулярная масса сравнима с соседними компонентами на хроматограмме, вещество относится к тем классам веществ, которые могут находиться в лавровом листе (не синтетические, не животные стероиды и т.п.) – однако были основания для сомнений, например, отличие индекса Ковача от данных работы [4], наличие альтернативных вариантов идентификации сравнимой правдоподобности.

СВЧ-экстракт состоит преимущественно из монотерпенов и их кислородсодержащих производных. Его мажорными компонентами являются α -пинен (6.2%), сабинен (9.5%), β -пинен (4.4%), *n*-цимол (1.3%), лимонен (2.0%), 1,8-цинеол (55.4%), 4-терпинеол (1.9%), α -терпинеол (1.1%), α -терпенил ацетат (9.8%). Под «мажорными компонентами» здесь и далее мы понимаем весьма условно отобранную группу соединений: вещества, доля которых в составе экстрактов согласно данным ГХ-МС выше 1%. В составе СВЧ-экстрактов детектируется всего несколько сесквитерпенов (β -элемен, гермакрен D, кариофиллен, β -эудесмол, 8,9-дегидро-9-формил-циклоизолонгифолен), а также один фенилпропаноид (метилэвгенол), все в минорных количествах. В части монотерпенов состав СВЧ-экстракта близок к составу продукта пародистилляции, однако в нем детектируется несколько большее количество минорных компонентов, преимущественно монотерпеновых углеводов (3-карен, α -фелландрен, 1,3,5-ментатриени т.п.). Данное наблюдение несколько противоречит выводам работы [5], в которых обнаружили, что СВЧ-экстракт содержит больше кислородсодержащих монотерпеноидов и меньше монотерпеновых углеводов, чем пародистилляционное масло. Есть некоторая вероятность того, что компоненты, регистрируемые только в СВЧ-экстрактах, являются не натуральными компонентами эфирного масла лавра, а продуктами деструкции других компонентов под действием СВЧ-излучения. К их числу можно отнести, например, пинокарвон. Насколько нам известно, это вещество редко присутствует в составе масел, извлекаемых из листьев лавра методами пародистилляции [6–8] и CO₂-экстракции [8–11], и в то же время практически всегда обнаруживается в СВЧ-экстрактах лавра [5, 12–14]. Можно предположить, что пинокарвон образуется под действием условий экстракции путем, например, дегидрирования пинокарвеола. Аналогичные рассуждения уместны в отношении α -фелландрена. Если этот компонент не входит в натуральный состав эфирных масел, то обычно принято приписывать его появление в составе масел перегруппировке структур, содержащих бицикло[3.1.0]гексановую группу, таких как, например, сабинен.

Состав масла, полученного методом пародистилляции, в целом схож с пародистилляционными маслами, описанными в литературе [6, 7, 9, 12]. Его мажорные компоненты α -пинен (6.6%), сабинен (5.5%), β -пинен (4.7%), *n*-цимол (1.4%), лимонен (2.2%), 1,8-цинеол (44.6%), γ -терпинен (1.5%), линалоол (2%), 4-терпинеол (2.2%), α -терпинеол (1.2%), α -терпенил ацетат (13.3%), метилэвгенол (1.4%), кариофиллен оксид (2.1%). Основное его отличие от СВЧ-экстракта заключается в наличии большего числа сесквитерпеновых компонентов. В методе пародистилляции использовалась более высокая температура обработки сырья; вероятно, это и обусловило больший выход данных компонентов. В том числе пародистилляционное масло содержит большее количество кислородсодержащих терпенов, чем СВЧ-экстракт. Обычно принято считать,

что именно кислородсодержащие компоненты отвечают за ароматические свойства эфирных масел, их более высокое содержание следует расценивать как свидетельство более высокого качества масла. В составе пародистилляционного масла лавры обнаружены минорные компоненты, не регистрируемые в экстрактах, полученных другими методами: 3-изопропенил-5-метил-1-циклогексен, линалил ацетат, метилэвгенол, спатуленол, изоаромадендренэпоксид. Причины их отсутствия в ГХ-профилях двух других экстрактов неочевидны.

Газохроматографический профиль экстрактов, полученных методом СФЭ, весьма значительно отличается от таковых для пародистилляции и СВЧ-экстракции, прежде всего наличием большого количества сесквитерпеновых лактонов и т.н. восковых компонентов – поликозанолов, жирных альдегидов и кетонов, некоторых фитостероидов и α -токоферола. Многие из компонентов CO_2 -экстракта лавра не удалось идентифицировать как ввиду ограничений использовавшейся базы данных масс-спектров, так и ввиду практически неразличимого сходства масс-спектров структурно близких соединений. Например, для всех сесквитерпеновых лактонов удалось с определенной степенью достоверности установить факт принадлежности к этому классу соединений, но не удалось гарантированно идентифицировать конкретные вещества, поскольку и их масс-спектры, и их индексы удерживания весьма близки. Схожее положение дел при идентификации сесквитерпеновых лактонов методом ГХ-МС наблюдалось в работе [7]. Аналогично для гомологических рядов некоторых восковых компонентов: поликозанолов, жирных альдегидов и кетонов – удалось определить лишь принадлежность к определенному классу веществ по масс-спектральным профилям, но не точные структуры, так как масс-спектральные профили неразветвленных алкильных хвостов разной длины практически неразличимы.

Мажорными компонентами СКФ-экстракта являются α -пинен (1.5%), сабинен (3.3%), β -пинен (1.5%), 1,8-цинеол (23.3%), 4-терпинеол (1.4%), α -терпенил ацетат (9.8%), эвгенол (1.8%), метилэвгенол (1.8%), карифиллен (1.3%), 8,9-дегидро-9-формил-циклоизолонгифолен (4.7%), майорон (5.9%), газаниолид (?) (3.2%), спирафолид (?) (2.5%), некоторые поликозанолы, жирные альдегиды и кетоны, α -токоферол (3%), β -ситостерол (1.8%).

Доли многих компонентов, присутствующих во всех трех экстрактах, существенно зависят от способа экстракции. Так, доля сесквитерпеновых углеводородов (изоледен, аромадендрен, гермакрен D, кадинены и т.д.) в СФЭ гораздо выше, чем в двух других методах. Вероятно, это объясняется существенной разницей самих методов. В СФЭ извлечение веществ из сырья осуществляется за счет их растворения в сверхкритическом CO_2 . Этот неполярный растворитель хорошо извлекает такие соединения, как терпеновые углеводороды или воска. В этом отношении экстракты, получаемые методом СФЭ, уместно сравнивать с т.н. конкретными, получаемыми при экстракции эфиромасличного сырья органическими растворителями. В СВЧ и пародистилляции извлечение происходит не за счет растворения, а за счет испарения веществ под действием микроволнового излучения либо контакта с парами воды. Это способствует попаданию в экстракт преимущественно летучих веществ низкой молекулярной массы. В случае пародистилляции масло, как правило, также обогащено по кислородсодержащим производным терпенов, поскольку они гораздо легче вступают в контакт с молекулами воды. Несколько сложнее объяснить гораздо большую долю некоторых фенилпропаноидов в СФЭ по сравнению с двумя остальными методами. Так, эвгенол, который обычно присутствует в экстрактах лавра в заметных количествах вне зависимости от способа получения [6–8, 13], в наших опытах наблюдался только в СФЭ. Наиболее вероятное на данный момент объяснение имеет не химический, а чисто технологический характер. По некоторым данным, эвгенол обладает существенно большей растворимостью в воде, чем метилэвгенол [15, 16]. Если допустить, что при отстаивании и расслаивании сконденсированной водно-масляной смеси эвгенол может переходить в фазу гидролата, это может объяснить его отсутствие в продуктах СВЧ-экстракции и пародистилляции в случае предоставления ему достаточного времени для перехода в водную фазу. Косвенным подтверждением этой гипотезы могут считаться данные работы [11], в которой использовали метод не паро-, а гидродистилляции и обнаруживали в продукте лишь следовые количества эвгенола, в отличие от метилэвгенола, бывшего одним из мажорных компонентов. Также, согласно данным работы [17], содержание эвгенола в гидролате лавра было на порядок выше его содержания в масле.

Дополнительный анализ СКФ-экстракта лавра. Наиболее интересным наблюдением настоящей работы стал тот факт, что газохроматографический анализ далеко не полностью отражает состав экстрактов лавра, получаемых методом СФЭ. Средний массовый выход экстракции в наших опытах был равен 8.1% для метода СФЭ, 1.8% для СВЧ и 1.3% для пародистилляции. То есть выход в СФЭ превышает выходы в двух

остальных методах более чем в 5 раз. При этом процентное содержание, например, мажорных монотерпеновых компонентов (например, 1,8-цинеола, α -терпенил ацетата, 4-терпинеола), вычисленное по данным ГХ-МС, во всех трех методах сопоставимо (табл. 1). Если бы процентное содержание, вычисленное таким образом, точно отражало бы долю этих компонентов в общей массе экстрактов, то с учетом разницы в массовых выходах пришлось бы прийти к выводу, что метод СФЭ извлекает в несколько раз больше монотерпеновых компонентов из матрицы сырья, чем методы СВЧ и пародистилляции. Это представляется крайне маловероятным. Гораздо более адекватным кажется предположение о том, что при газохроматографическом анализе удастся детектировать не все компоненты СКФ-экстракта. В пользу этого предположения говорит тот факт, что СКФ-экстракты имеют совершенно другую консистенцию, нежели пародистилляционное масло и СВЧ-экстракты. В отличие от последних, они представляют собой не прозрачную светло-желтую жидкость, а густую пасту темно-зеленого цвета. Для качественной проверки этого предположения был проведен дополнительный анализ СКФ-экстрактов лавра методом СФХ. Было получено разделение состава экстракта на октадецилсилильном сорбенте с одновременным детектированием методами оптической спектроскопии и масс-спектрометрии. Результирующие хроматографические профили представлены на рисунке 4.

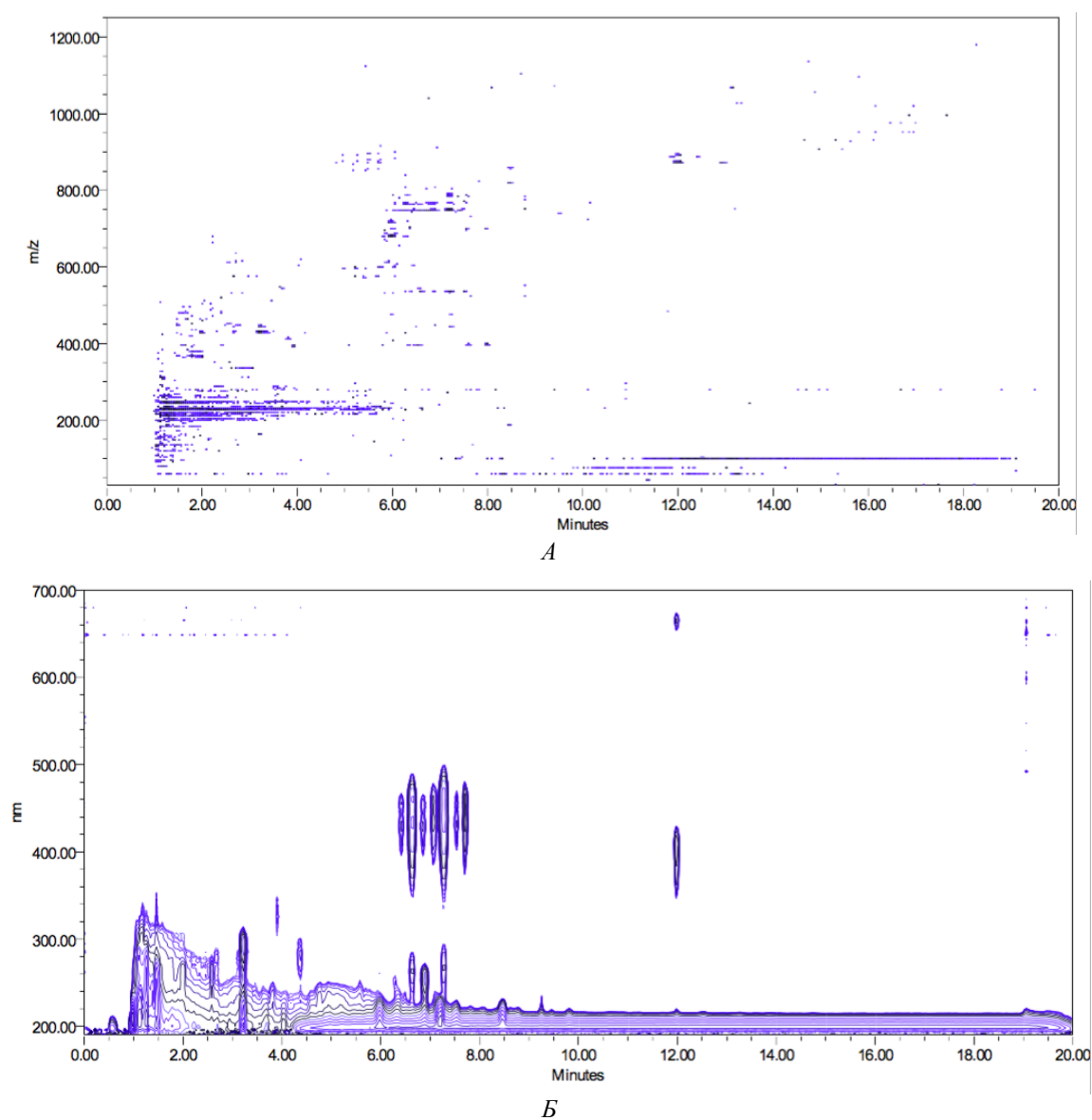


Рис. 4. 2D-хроматограмма СКФ-экстракта лавра, полученная методом СФХ. А – масс-спектрометрическое детектирование, Б – оптическое детектирование. Колонка KinetexC18 150×4.6, подвижная фаза CO_2 -метанол, градиентное элюирование

В выбранных условиях моно- и сесквитерпеновые компоненты будут элюироваться очень близко к мертвому времени, за первые 2 минуты. На приведенной же хроматограмме видно, что после этого времени элюируется большое число различных компонентов. Анализ масс-спектрального профиля (рис. 4А) позволяет говорить о присутствии липидных компонентов в составе экстракта. Компоненты с массами в области 800–900 Да, элюирующие с 5-й по 10-ю минуты, вероятнее всего отвечают нейтральным триглицеридам. В аналогичных условиях ранее мы наблюдали триглицериды при анализе масла черного кофе методом СФХ [18]. Из хроматограммы с оптическим детектированием (рис. 4Б) видно, что экстракт также содержит группу каротиноидов (составные пики с интенсивным поглощением в интервале 400–500 нм, элюирующиеся с 6-ой по 8-ую минуты) и хлорофиллы (компоненты, элюирующиеся в районе 12-й минуты с поглощением в районе 350–400 и 650 нм). Регистрируется также большое число иных, как относительно слабо-, так и сильноудерживаемых компонентов. Детальный анализ состава СКФ-экстракта лавра был невозможен ввиду отсутствия множества стандартов. Однако можно твердо говорить о том, что состав СКФ-экстрактов лавра гораздо богаче, чем следует из газохроматографического анализа.

Данное наблюдение весьма существенно в отношении обсуждения роли и места метода СФЭ в переработке эфиромасличного сырья. Традиционный подход к использованию данного экстракционного метода в этой сфере заключается в том, чтобы сделать СФЭ подходящей заменой пародистилляции, получая продукт, максимально близкий к последнему по составу и свойствам. Технологическим преимуществом при этом обычно считается отсутствие высокотемпературного воздействия на сырье в СФЭ, а недостатком, который необходимо устранить, – неизбежное соизвлечение нелетучих компонентов (восков) вместе с терпенами. Последнего обычно добиваются сочетанием флюида низкой плотности на стадии экстракции (давления не выше 90 бар при температурах порядка 40–60 °С) и фракционной винтеризации восков в первом циклонном сепараторе двухступенчатой системы сбора. Такой подход успешно применялся в том числе и к экстракции листьев лавра [8, 9]. При его использовании, согласно литературным данным, получается масло, не обладающее сколько-нибудь заметными различиями с пародистилляционным, т.е. не содержащее заметных количеств сесквитерпеновых лактонов. В нашей работе ставилась иная цель: во-первых, оценить качественную разницу в составе экстрактов, получаемых из этого сырья тремя разными методами, и во-вторых, определить применимость методов, альтернативных пародистилляции, для извлечения сесквитерпеновых лактонов. Как можно видеть из данных, представленных в таблице 1, метод СФЭ действительно гораздо лучше подходит для извлечения сесквитерпеновых лактонов из листьев лавра. Дополнительный целевой анализ пародистилляционного и СВЧ-экстрактов методом ГХ (данные не приводятся) показывает, что сесквитерпеновые лактоны все-таки содержатся в них, но на следовом уровне, не регистрируемом при нецелевом скрининге. То есть СФЭ можно рекомендовать как метод извлечения этих ценных биологически активных веществ из растительного сырья. Однако полученные новые данные о составе СКФ-экстрактов говорят о том, что для их целевого извлечения одной СКФ-экстракции недостаточно. Тотальная экстракция дает продукт, по-видимому, очень сложного состава, в котором сесквитерпеновые лактоны являются далеко не главными компонентами. На данной стадии не представляется возможным дать количественную оценку вклада недетектируемых в ГХ-МС компонентов в общую массу СКФ-экстрактов лавра. Но если сопоставить массовые выходы трех методов экстракции и принять, что в пародистилляции и СВЧ-экстракции обычно достигается выход летучих компонентов, близкий к количественному, то можно полагать, что это вклад является весьма существенным, если не основным. Ввиду этого было бы нецелесообразно напрямую применять СКФ-экстракты лавра как источник сесквитерпеновых лактонов. Для получения обогащенных по лактонам фракций необходимо разработать какие-то дополнительные сепарационные методы, которые смогут отделять целевые вещества не только от восковых примесей, но и от неидентифицируемых в ГХ веществ.

Выводы

Методы СВЧ-экстракции и пародистилляции дают схожие по составу масла листьев лавра благородного. СВЧ-экстракт содержит преимущественно монотерпеновые компоненты и более богат углеводородами. Масло, полученное методом пародистилляции, содержит больше сесквитерпеновых компонентов, в том числе кислородсодержащих.

Метод СФЭ дает экстракт совсем иного состава, нежели два других метода. Он позволяет гораздо более эффективно извлекать из сырья сесквитерпеновые лактоны, однако помимо них и традиционных эфи-

ромасличных составляющих СКФ-экстракты содержат воска, а также, по-видимому, иные нелетучие компоненты, включая триглицериды, каротиноиды и хлорофиллы. Для того чтобы использовать метод СФЭ как способ получения сесквитерпеновых лактонов из лавра, необходимо разработать подход к фракционированию этих экстрактов.

Список литературы

1. Konovalov D.A., Nasuhova N.M. Sesquiterpene lactones of leaves and fruits of *Laurus nobilis* L. // Pharm. Pharmacol. 2015. Vol. 2, N 2(3). Pp. 23–33. DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-2(3)-23-33
2. 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/jcprm.2018033758.
3. Ustinovich K.B., Prokopchuk D.I., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Lunin V.V. A small volume cyclone separator for supercritical fluid extraction // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12, N 8. Pp. 1306–1309. DOI: 10.1134/S1990793118080134.
4. Babushok V.I., Zenkevich I.G. Retention indices for most frequently reported essential oil compounds in GC // Chromatographia. 2009. Vol. 69, N 3–4. Pp. 257–269. DOI: 10.1365/s10337-008-0872-3.
5. Flamini G., Tebano M., Cioni P.L., Ceccarini L., Ricci A.S., Longo I. Comparison between the conventional method of extraction of essential oil of *Laurus nobilis* L. and a novel method which uses microwaves applied in situ, without resorting to an oven // J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1143, N 1–2. Pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.01.031.
6. Peris I., Blázquez M.A. Comparative GC-MS analysis of bay leaf (*Laurus nobilis* L.) essential oils in commercial samples // Int. J. Food Prop. 2015. Vol. 18, N 4. Pp. 757–762. DOI: 10.1080/10942912.2014.906451.
7. Kilic A., Hafizoglu H., Kollmannsberger H., Nitz S. Volatile constituents and key odorants in leaves, buds, flowers, and fruits of *Laurus nobilis* L. // J. Agric. FoodChem. 2004. Vol. 52, N 6. Pp. 1601–1606. DOI: 10.1021/jf0306237.
8. Caredda A., Marongiu B., Porcedda S., Soro C. Supercritical carbon dioxide extraction and characterization of *Laurus nobilis* essential oil // J. Agric. FoodChem. 2002. Vol. 50, N 6. Pp. 1492–1496. DOI: 10.1021/jf0108563.
9. Marzouki H., Khaldi A., Chamli R., Bouzid S., Piras A., Falconieri D., Marongiu B. Biological activity evaluation of the oils from *Laurus nobilis* of Tunisia and Algeria extracted by supercritical carbon dioxide // Nat. Prod. Res. 2009. Vol. 23, N 3. Pp. 230–237. DOI: 10.1080/14786410801976400.
10. Santoyo S., Lloría 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 // Eur. FoodRes. Technol. 2006. Vol. 222, N 5–6. Pp. 565–571. DOI: 10.1007/s00217-005-0027-9.
11. Marzouki H., Piras A., Marongiu B., Rosa A., Dessi M. Extraction and separation of volatile and fixed oils from berries of *Laurus nobilis* L. by supercritical CO₂ // Molecules. 2008. Vol. 13, N 8. Pp. 1702–1711. DOI: 10.3390/molecules13081702.
12. 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 Nutr. Sci. 2014. Vol. 5, N 2. Pp. 97–106. DOI: 10.4236/fns.2014.52013.
13. Bayramoglu B., Sahin S., Sumnu G. Extraction of essential oil from laurel leaves by using microwaves // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 44, N 3. Pp. 722–733. DOI: 10.1080/01496390802437271.
14. Лаврентьев 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/jcprm.201502401.
15. Methyl eugenol. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB8198972.aspx
16. Eugenol. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7208326.htm
17. Di Leo Lira P., Retta D., Tkacik E., Ringuet J., Coussio J.D., van Baren C., Bandoni A.L. Essential oil and by-products of distillation of bay leaves (*Laurus nobilis* L.) from Argentina // Ind. CropsProd. 2009. Vol. 30, N 2. Pp. 259–264. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.04.005.
18. Pokrovskiy O.I., Prokopchuk D.I., Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Lunin V.V. Effect of pressure on the efficiency of supercritical fluid extraction of black coffee oil // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12, N 7. Pp. 1176–1181. DOI: 10.1134/S1990793118070096.

Поступила в редакцию 9 апреля 2019 г.

После переработки 24 мая 2019 г.

Принята к публикации 21 августа 2019 г.

Для цитирования: Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Багателья С.А., Покрышкин С.А., Костенко М.О., Паренаго О.О., Марколия А.А., Лунин В.В. Сравнение составов экстрактов листьев *laurusnobilis*, полученных методами СВЧ-экстракции, сверхкритической флюидной экстракции и пародистилляции // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 373–385. DOI: 10.14258/jcprm.2019045431.

Pokrovskiy O.I.^{1*}, Prokopchuk D.I.¹, Bagatelia S.A.², Pokryshkin S.A.³, Kostenko M.O.^{1,4}, Parenago O.O.¹, Markoliya A.A.², Lunin V.V.^{1,4} COMPARISON OF LAURUS NOBILIS EXTRACTS COMPOSITION OBTAINED BY MICROWAVE EXTRACTION, SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION AND STEAM DISTILLATION

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Leninskyprospekt, 31, Moscow, 119991 (Russia), e-mail: pokrovskiy@terraint.ru

²Sukhum Institute of Physics and Technology of Abkhazian Regional Academy of Sciences Kodor interstate, 665, Sukhum, Sinop, 384914 (Republic of Abkhazia)

³Nothorn (Arctic) Federal University, Core facility center «Arktika», Severodvinskaya, 14, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

⁴Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie gory, 1 building 3, Moscow, 119991 (Russia)

A comparison of chemical composition of bay laurel extracts obtained by microwave extraction, supercritical fluid extraction and steam distillation was performed. Microwave extraction and steam distillation were shown to give similar essential oils. Microwave extract contains more monoterpenoid components, especially hydrocarbons. Steam distillation oil contains more sesquiterpenoid compounds, mostly oxygenated. SFE extract composition differs substantially from the ones obtained by two other methods. According to GC-MS data they contain much more sesquiterpenoid components, namely sesquiterpene lactones. This makes SFE a perspective candidate for isolation of biologically active compounds from laurel leaves. However, apart from valuable compound SFE extracts also contain substantial amounts of waxes as well as large quantities of some non-volatile component undetectable via GC-MS. In order to implement SFE into the practice of laurel processing one has to develop an approach for the fractionation of SFE extracts allowing isolating sesquiterpene lactone enriched fraction.

Keywords: bay laurel, supercritical fluid extraction, microwave extraction, steam distillation, gas chromatography, mass-spectrometry, sesquiterpene lactones.

References

1. Kononov D.A., Nasuhova N.M., *Pharm. Pharmacol.*, 2015, vol. 2, no. 2(3), pp. 23–33. DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-2(3)-23-33.
2. Prokopchuk D.I., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Bagateliya S.A., Markoliya 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.
3. Ustinovich K.B., Prokopchuk D.I., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Lunin V.V. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 12, no. 8, pp. 1306–1309. DOI: 10.1134/S1990793118080134.
4. Babushok V.I., Zenkevich I.G., *Chromatographia*, 2009, vol. 69, no. 3–4, pp. 257–269. DOI: 10.1365/s10337-008-0872-3.
5. Flamini G., Tebano M., Cioni P.L., Ceccarini L., Ricci A.S., Longo I., *J. Chromatogr. A*, 2007, vol. 1143, no. 1–2, pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.01.031.
6. Peris I., Blázquez M.A., *Int. J. Food Prop.*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 757–762. DOI: 10.1080/10942912.2014.906451.
7. Kilic A., Hafzoglul H., Kollmannsberger H., Nitz S., *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, no. 6, pp. 1601–1606. DOI: 10.1021/jf0306237.
8. Caredda A., Marongiu B., Porcedda S., Soro C., *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1492–1496. DOI: 10.1021/jf0108563.
9. Marzouki H., Khaldi A., Chamli R., Bouzid S., Piras A., Falconieri D., Marongiu B., *Nat. Prod. Res.*, 2009, vol. 23, no. 3, pp. 230–237. DOI: 10.1080/14786410801976400.
10. Santoyo S., Lloría R., Jaime L., Ibañez E., Señoráns F.J., Reglero G., *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, vol. 222, no. 5–6, pp. 565–571. DOI: 10.1007/s00217-005-0027-9.
11. Marzouki H., Piras A., Marongiu B., Rosa A., Dessi M., *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 8, pp. 1702–1711. DOI: 10.3390/molecules13081702.
12. El S.N., Karagozlu N., Karakaya S., Sahin S., *Food Nutr. Sci.*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 97–106. DOI: 10.4236/fns.2014.52013.
13. Bayramoglu B., Sahin S., Sumnu G., *Sep. Sci. Technol.*, 2009, vol. 44, no. 3, pp. 722–733. DOI: 10.1080/01496390802437271.
14. Lavrent'ev V.I., Markoliya A.A., Bagateliya S.A., Taniya R.G., *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 85–96. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.201502401.
15. Methyl eugenol. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB8198972.aspx
16. Eugenol. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7208326.htm
17. Di Leo Lira P., Retta D., Tkacik E., Ringuet J., Coussio J.D., van Baren C., Bandoni A.L., *Ind. Crops Prod.*, 2009, vol. 30, no. 2, pp. 259–264. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.04.005.
18. Pokrovskiy O.I., Prokopchuk D.I., Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Lunin V.V., *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 12, no 7, pp. 1176–1181. DOI: 10.1134/S1990793118070096.

Received April 9, 2019

Revised May 24, 2019

Accepted August 21, 2019

Forciting: Pokrovskiy O.I., Prokopchuk D.I., Bagatelia S.A., Pokryshkin S.A., Kostenko M.O., Parenago O.O., Markoliya A.A., Lunin V.V., *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp.373–385. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045431.

*Corresponding author.

