

УДК 543.641+543.054

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО (*SALVIA OFFICINALIS* L.), ВЫДЕЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСТРАКЦИОННЫМИ СПОСОБАМИ

© 2020 г. З. А. Темердашев^{а, *}, В. В. Милевская^а, Л. П. Рябоконе^а, Н. Н. Латин^б,
Н. В. Киселева^а, М. В. Нагалецкий^а

^аКубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

^бООО «Компания Караван»
пос. Белозерный, а/я 2006, Краснодар, 350921 Россия

*e-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Рассмотрен компонентный состав эфирного масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), полученного различными экстракционными способами. Изучены эфирные масла, полученные гидроdistилляцией, докритической, сверхкритической флюидной и субкритической экстракцией с твердофазным и жидкостно-жидкостным способами концентрирования. Компоненты идентифицировали путем сопоставления полученных масс-спектров со спектрами индивидуальных соединений и данными библиотек NIST07, WILEY8. Исследования экстрактов шалфея лекарственного показали, что при всех способах экстракции мажорными эфирномасличными компонентами являются 1,8-цинеол, камфора, α -туйон, β -туйон, борнеол, 4-терпинеол, β -кариофиллен, β -кариофиллен оксид, веридифлорол. Содержание аналитов в экстрактах варьирует в зависимости от способа извлечения. В общей сложности в экстрактах идентифицированы 104 компонента, из которых 30 извлекаются гидроdistилляцией, 32 – докритической CO₂-экстракцией, 14 – сверхкритической флюидной экстракцией, 46 и 62 соединения – субкритической экстракцией с твердофазным и жидкостно-жидкостным извлечением в органическую фазу. Увеличение числа компонентов в случае более жестких способов экстракции по сравнению с гидроdistилляцией показало, что в экстрактах, возможно, протекает более глубокое разложение макрокомпонентов, исключение составляет камфора.

Ключевые слова: экстракция, определение, эфирномасличные компоненты, шалфей лекарственный.

DOI: 10.31857/S0044450220110134

Лекарственные растения семейства *Яснотковые* (*Lamiaceae*) активно используют в фитотерапии. Типичный представитель этого семейства шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.) применяется наиболее широко. Эфирные масла, полученные из шалфея лекарственного, обладают антимикробным, антисептическим, противовоспалительным, противопаразитарным действием, положительно влияют на общий метаболизм, на работу сердечно-сосудистой и центральной нервной систем [1–4]. Биологически активные вещества (БАВ), входящие в состав эфирных масел, обладают антиоксидантными свойствами, благодаря чему находят широкое применение, в частности, в пищевой промышленности для предотвращения окисления и продления срока годности продуктов [1, 2].

Для извлечения эфирномасличных компонентов (ЭМК) из лекарственного растительного сырья Фармакопея России рекомендует способ гидроdistилляции (ГД) [5], основанный на проникновении паров воды в клетки растения, высвобождении эфирномасличной эссенции и отгонке вместе с водяным паром с использованием, как правило, аппарата Клевенджера [6]. С другой стороны, ГД имеет ряд недостатков. Во-первых, низкая степень насыщения паровой фазы эфирным маслом обуславливает малую скорость его извлечения. Во-вторых, имеют место большие потери извлекаемых компонентов, связанные с неполнотой экстрагирования сырья и отделения масла от водной фазы из-за высокого сродства полярных соединений к воде. Состав экстракта, полученного способом ГД, непостоянен, например, из-за дегградации некоторых тер-

пенных спиртов, поэтому метод непригоден для извлечения термолabileльных соединений [7–9]. Ценность эфирных масел определяется наличием в них БАВ, их стабильностью в процессе получения и хранения.

Совершенствование методов идентификации компонентов позволяет разнообразить области практического применения экстрактов и расширить круг определяемых соединений в эфирных маслах, полученных различными способами экстракционного извлечения. Для извлечения эфирных масел наиболее часто применяют экстрагирование растворителем в аппарате Сокслета, жидкостно-жидкостную, субкритическую (СЭ), докритическую (СО₂) и сверхкритическую флюидную (СФЭ) экстракцию, а также извлечение под воздействием микроволновых и ультразвуковых (УЗ) полей [10–14].

Основными способами извлечения эфирных масел из шалфея лекарственного являются ГД в аппаратах Дина-Старка [15], Клевенджера [16–18], СФЭ [19–21] и мацерация в сочетании с твердофазной (ТФЭ) и жидкостно-жидкостной (ЖЖЭ) экстракцией [17]. Идентификацию компонентного состава после извлечения эфирных масел, в основном, проводят газохроматографическим способом после перевода аналитов в органическую фазу.

В табл. 1 приведены данные по идентификации и установлению компонентного состава экстрактов эфирного масла шалфея лекарственного, полученные различными экстракционными способами. Следует отметить, что во многих исследованиях использовали образцы, собранные на различных территориях; в некоторых работах приведены данные специализированных исследований, при этом полноценная идентификация компонентов в них не проводилась.

Авторы работы [19] изучали влияние УЗ-экстракции и СФЭ на выход терпеновых соединений из шалфея лекарственного (собран в сентябре/октябре 2008 г. при поздней стадии цветения в регионе Конавле, южная часть Хорватии), а также сочетание УЗ-экстракции 70%-ным этанолом и последующей СФЭ. На этих же образцах проводили сравнительное исследование ГД и СФЭ при извлечении терпеновых соединений [20]. Показано, что при СФЭ увеличивается количество экстрагируемых компонентов и повышается их выход по сравнению с ГД. В работе [21] проведена оценка антимикробной активности терпеновых соединений по степени их извлечения способами ГД в аппарате Клевенджера и СФЭ из шалфея лекарственного (собран в Эстонии в июле 2002 г., сырье сушили при комнатной температуре без доступа прямого света).

В работе [23] приведен компонентный состав эфирного масла шалфея лекарственного (собран

в марте 2013 г. в La Marsa, губернаторство Туниса в Тунисе, растительный материал сушили и хранили на воздухе), полученного в процессе ГД в аппарате Дина-Старка. Химический состав эфирного масла шалфея (регион Шотт Марием, центральный восток Туниса, март 2015 г., сырье сушили на воздухе), полученного в процессе ГД в аппарате Клевенджера, устанавливали для оценки его антиоксидантной, антимикробной, инсектицидной и аллелопатической активности [15]. Определяли в основном мажорные компоненты шалфея: камфору, α -туйон, 1,8-цинеол, виридофлорол, β -туйон и β -кариофиллен.

Сравнительный анализ экстрактов шалфея лекарственного (Ботанический сад Медицинского университета в Люблине, июнь 2008 г., образцы сушили на воздухе и измельчали в порошок), полученных методом ГД в аппарате Деринга и Клевенджера, а также твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ), проводили по выходу компонентов [16]. Отмечено, что ГД не позволяет в полной мере выделить легколетучие компоненты (монотерпены) по сравнению с ТФМЭ.

Компонентный состав шалфея лекарственного, полученного методом ГД и мацерацией с последующей ЖЖЭ или ТФЭ компонентов на сорбенте С18, устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии [17]. Наиболее эффективным способом извлечения легколетучих компонентов из растительной матрицы оказалась мацерация в сочетании с ТФЭ. В работе [24] выполнен сравнительный анализ компонентного состава эфирных масел шалфея лекарственного (восточная Польша, 2008 г., сушили на воздухе и хранили при +4°C), полученных дисперсионной твердофазной микроэкстракцией (ТФДМЭ), паровой дистилляцией и СЭ. Показано, что общее количество и состав эфирного масла оказались приблизительно одинаковым.

Цель настоящей работы – идентификация и сравнение компонентного состава эфирного масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), полученного различными экстракционными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Объектами исследования были образцы шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), собранные с территории биостанции Кубанского госуниверситета “Камышанова поляна” им. проф. В.Я. Нагалева, расположенной в восточной части Лагонакского нагорья (Северо-Западный Кавказ) на высоте 1250 м над уровнем моря. Перед экстрагированием ЭМК исходное сырье предварительно сушили воздушно-теньевым способом при 30–40°C, затем измельча-

Таблица 1. Идентифицированные эфирномасличные компоненты шалфея лекарственного, полученные различными способами экстракции

№	ЭМК*	ГД	Нативное сырье		СО ₂ - экстракция (шрот)	СЭ с ТФЭ	СЭ с ЖЖЭ
			СО ₂ - экстракция	СФЭ**			
1	α-Пинен	+ [18, 22]	+	[18]	—	+	—
2	β-о-Цимен	—	+	—	+	—	—
3	5-Метилфуран-2-карбальдегид	—	—	—	—	+	—
4	6,6-Диметил-2- метиленбицикло[3.1.1]гептан	—	—	—	—	+	+
5	Камфен	+ [18, 22]	+	[18–20]	—	+	+
6	(Е)-2-Октен-1-ол	[18]	—	—	—	+	—
7	β-Пинен	+ [18, 22]	+	[18, 19]	—	—	—
8	β-Мирцен	+ [22]	+	[20]	—	+	+
9	4-Метилдекан	—	—	—	—	—	+
10	3,7-Диметил-1-октен	—	—	—	—	—	+
11	2,6-Диметилнонан	—	—	—	—	—	+
12	γ-Терпинен	+ [18, 22]	+	—	—	—	+
13	1-Пентин-5-ол	—	—	—	—	+	—
14	3-Октин-2-ол	—	—	—	—	+	—
15	α-Толуальдегид	—	—	—	—	+	—
16	Р-Цимен	+	+	[20]	—	+	—
17	1,8-Цинеол	+ [15, 16, 18–22]	+	[18–20]	—	+ [23]	+ [23]
18	3,7-Диметилундекан	—	—	—	—	—	+
19	5-Этил-2-метилоктан	—	—	—	—	—	+
20	7-Метил-1-ундекан	—	—	—	—	—	+
21	Изопинокамфеол	—	—	—	—	—	+
22	4,6,8-Триметил-1-нонен	—	—	—	—	—	+
23	α-Терпинен	+ [18]	+	—	—	+	—
24	4-Туйонол	—	+	—	—	—	—
25	α-Диметилстирен	—	—	—	—	+	—
26	Линалоол оксид	—	+	—	—	—	—
27	α-Терпинолен	[18, 22]	—	—	—	+	—
28	β-Линалоол	+	+	—	—	+	—
29	4-Метилундекан	—	—	—	—	—	+
30	4-Метил-1-ундекен	—	—	—	—	—	+
31	Камфора	+ [15–18, 21, 22]	+	[18–20]	+ [18–20]	+ [23]	+ [23]
32	α-Туйон	+ [15–18, 21, 22]	+	[18–20]	—	+ [23]	+ [23]
33	β-Туйон	+ [15–17, 21, 22]	+	[18–20]	—	+ [23]	+ [23]
34	Изотуйол	—	—	—	—	+	+
35	3-Туйонол	+	+	—	—	+	+
36	Изотуйонол	+	+	—	—	+	—
37	Борнеол	+ [15–18, 21, 22]	+	[18–20]	—	+ [23]	+ [23]
38	Изоборнил формиат	—	—	—	—	+	—
39	Изоборнил трицианоацетат	—	—	—	—	—	+
40	4-Терпинеол	+ [15–18, 21, 22]	+	[18, 19]	—	—	+
41	Бензилдиметилкарбинол ацетат	—	—	—	—	+	—
42	4-Эпидиокси-р-мент-2-ен	—	—	—	—	—	+
43	α-Деценаль	—	—	—	—	—	+
44	α-Терпинеол	+ [18]	+	—	—	+	+
45	Изооктилвинил эфир	—	—	—	—	—	+
46	2,6,11-Триметилдодекан	—	—	—	—	—	+
47	5-Оксо-камфор	—	+	—	—	—	—
48	2,3,6,7-Тетраметилоктан	—	—	—	—	—	+
49	2,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]гептан-3-ол	—	—	—	—	—	+
50	Аскаридол эпоксид	—	—	—	—	+	—
51	3,7-Диметилдекан	—	—	—	—	—	+

Таблица 1. Продолжение

№	ЭМК*	ГД	Нативное сырье		СО ₂ - экстракция (шрот)	СЭ с ТФЭ	СЭ с ЖЖЭ
			СО ₂ - экстракция	СФЭ**			
52	R(+)-Лимонен	[22]	—	—	—	+	—
53	1,3,3-Триметил-2-оксобич- цикло[2.2.2]октан-6-ол	—	—	—	—	+	—
54	L-Карвеол	—	—	—	—	+	—
55	Карватанацетон	—	—	—	—	+	—
56	E-Анетол	—	—	—	—	+	—
57	1,7,7-Триметилбицикло[2.2.1] гепт-2-ил ацетат	+	+	—	—	+	+
58	1,7,7-Триметилбицикло[2.2.1] гептан-2,5-диол	+	+	—	—	+	—
59	P-Винилгваякол	—	—	—	—	+	—
60	3-Метил-2-декен	—	+	—	—	+	+
61	2,3,5,8-Тетраметилдекан	—	—	—	—	—	+
62	2-Аллил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1] гептан-2- ол	—	+	—	+	+	—
63	1,7,7-Триметил-5-оксобичцикло[2.2.1]- гепт-2-ил ацетат	+	—	—	—	+	—
64	5-Кетоборнил ацетат	—	+	—	—	—	+
65	4-Метилдодекан	—	—	—	—	—	+
66	N-Тетрадекан	—	—	—	—	—	+
67	α-Оцимен	—	—	—	—	+	—
68	Гвайоль	—	—	—	—	+	+
69	β-Кариофиллен	+ [18, 21–26]	+	[21, 23]	—	—	+ [23]
70	5-Изопропил-6-метилгепта-3,5-диен-2-ол	—	—	—	—	—	+
71	4,4-Диметил-1-[1,7-октадиенил]-1-цик- лобутен	—	—	—	—	+	—
72	α-Кариофиллен	+ [18, 22]	+	[18]	—	—	—
73	β-Кариофиллен оксид	+ [15, 16, 19, 21, 22]	+	[19, 20]	—	—	—
74	Веридифлорол	+ [15, 16, 19, 21]	+	[18–20]	+ [18–20]	—	—
75	Лимонен оксид	+	+	—	+	—	—
76	эпи-1,3-Манул	—	+	—	—	—	—
77	Фенхол	+	—	—	—	—	—
78	Изомиокорен	+	—	—	—	—	—
79	α-Гумулен	[18, 22]	—	—	—	—	+ [23]
80	4-Метилтридекан	—	—	—	—	—	+
81	11-(3-Пентил)-генийкозан	—	—	—	—	—	+
82	Гексодекан	—	—	—	—	—	+
83	1-Тридеканол	—	—	—	—	—	+
84	Эйкозан	—	—	—	—	—	+
85	2-Гексил-1-деканол	—	—	—	—	—	+
86	2-Гексил-1-октанол	—	—	—	—	—	+
87	транс-Лонгипинокарвеол	—	—	—	—	—	+
88	N-Докозан	—	—	—	—	—	+
89	Нонодекан	—	—	—	—	—	+
90	Изотридециловый спирт	—	—	—	—	—	+
91	4-Метилтетрадекан	—	—	—	—	—	+
92	N-Октадекан	—	—	—	—	—	+
93	Изобутил фталат	—	—	—	—	—	+
94	Кроцетан	—	—	—	—	—	+
95	Склареол	+	—	—	+	—	—
96	Бисаболол	—	—	—	+	—	—
97	Аромандендрен	+ [18, 22]	—	—	—	+	—
98	Биформен	—	—	—	—	+	+
99	9-Фенил-3-акридинол	—	—	—	—	+	—

Таблица 1. Окончание

№	ЭМК*	ГД	Нативное сырье		СО ₂ -экстракция (шрот)	СЭ с ТФЭ	СЭ с ЖЖЭ
			СО ₂ -экстракция	СФЭ**			
100	4,5,6,7-Тетрагидрокси-1,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-3Н-фенолено[1,2-b]-фуран-3-он	—	—	—	—	+	+
101	Сугиол	—	—	—	—	+	+
102	Изокарнозол	—	—	—	—	+	+
103	Антиоксидант ВКФ	—	—	—	—	—	+
104	α-Монопальмитин	—	—	—	—	—	+
	Общее число соединений	30	32	14	7	46	62

* ЭМК идентифицировали сопоставлением полученных масс-спектров с масс-спектрами индивидуальных соединений, данными библиотек NIST07, WILEY8 и литературными источниками.

** Литературные данные.

ли и просеивали, выделяя фракции 0.5–1.0 мм, после чего усредняли путем перемешивания.

Для экстракционного извлечения компонентов использовали гексан ос. ч. (Криохром, Россия) и хлороформ ос. ч. (Экос 1, Россия) в качестве экстрагентов, азот газообразный высокой чистоты для удаления растворенного кислорода из растворителей, безводный сульфат натрия х. ч. (Вектон, Россия) для удаления воды из экстрактов. Деионированную воду получали на установке Milli-Q-UV (Millipore, Франция). Для перевода аналитов из водной фазы в органическую использовали картриджи для ТФЭ: Strata C18-E и Strata X (Phenomenex, США), Oasis HLB (Waters, США) с массой сорбента 100 мг и объемом 3 мл.

Для идентификации аналитов использовали стандартные образцы камфена (≥95%), α-туйона (≥96%), β-линалола (≥97%) и камфоры (≥95%) (Sigma-Aldrich, США).

Извлечение эфирных масел. Зависимости компонентного состава эфирных масел от способа экстракционного извлечения изучали способом ГД в аппарате Гинзберга, докритической СО₂-экстракцией и СЭ в сочетании с техникой ТФЭ и ЖЖЭ извлечения эфирных масел в органическую фазу с последующим хроматографическим определением аналитов. Полученные данные включены в табл. 1.

Экстракцию компонентов эфирного масла способом ГД проводили по методике [5]. Навеску измельченного сырья (30.0 г) помещали в круглодонную колбу емк. 1000 мл, добавляли 300 мл очищенной воды. Колбу с образцом присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане в течение 120 мин. Эфирное масло собирали в приемник Гинзберга. Остатки воды удаляли добавлением безводного сульфата натрия. Перед проведением анализа при необходимости пробу разбавляли гексаном.

Докритическую СО₂-экстракцию эфирномасличных компонентов проводили в ООО “Компания Караван” (Краснодар, Россия) на экспериментальной установке, подробная схема которой описана в работе [25], под давлением 58 атм при 31°C из 200 г лекарственного сырья. По окончании экстракции сбрасывали давление в системе. После улетучивания СО₂ собирали экстракт. Перед ВЭЖХ-анализом 150 мг экстракта растворяли в 1 мл ацетонитрила или метанола, обрабатывали ультразвуком, центрифугировали и фильтровали через полипропиленовый фильтр Whatman с диаметром пор ~0.2 мкм. Из образца шрота после СО₂-экстракции извлекали БАВ путем экстрагирования 70%-ным метанолом с УЗ-воздействием, как описано выше.

Субкритическая экстракция эфирномасличных компонентов, совмещенная с твердофазной и жидкостно-жидкостной экстракцией. Для динамического извлечения БАВ при повышенных температуре и давлении использовали экспериментальную установку, состоящую из термостата с электронагревателем, температуру в которой поддерживали с помощью электронного блока и термоэлектрического преобразователя. Более подробное описание установки дано в работе [26]. Навеску измельченного сырья (0.2000 г) набивали в ячейку-экстрактор. До проведения процедуры экстракции бидистиллированную воду, используемую в качестве экстрагента, предварительно продували азотом в течение 10 мин до полного удаления растворенного кислорода и помещали в емкость для растворителя. С помощью насосной системы заполняли экстракционную ячейку экстрагентом, нагревали систему до заданной температуры, после чего собирали 5 мл экстракта при скорости потока растворителя 1 мл/мин.

Аналиты из экстрактов, полученных при повышенных температуре и давлении, извлекали в органическую фазу с использованием УЗ-ванны

УЗВ – 4.0/1 ТТЦ (Сапфир, Россия), а также картридж для ТФЭ: Strata C18-E, Strata X (Phenomenex, США), Oasis HLB (Waters, США). Выбор картриджей для ТФЭ определяется природой экстрагируемых соединений; наибольшее распространение получили сорбенты на основе силикагеля с привитыми октадецильными группами [27–29].

Для оптимизации условий СЭ компонентов эфирных масел из шалфея лекарственного изучали влияние температуры и состава растворителя. Влияние температуры на СЭ изучали в диапазоне температур от 100 до 250°C. В качестве экстрагентов использовали воду и этанол. Для извлечения аналитов способом СЭ в органическую фазу и очистки водный экстракт пропускали через картриджи для ТФЭ Strata C18-E, Strata X или Oasis HLB, затем их элюировали с картриджа для ТФЭ хлороформом. Процесс ТФЭ состоял из трех стадий: кондиционирования картриджа для ТФЭ с целью его активации, заполнения картриджа для ТФЭ экстрактом и элюирования целевых компонентов хлороформом со скоростью 1 мл/мин. В органическую фазу для осушения добавляли несколько кристаллов безводного сульфата натрия.

Возможность извлечения аналитов из экстракта в органическую фазу изучали способом ЖЖЭ в хлороформе или гексане с использованием 0.5 мл органического растворителя и 1 мл экстракта, полученного субкритическим способом. Пробирку со смесью водного экстракта и органического растворителя (2 : 1) помещали в УЗ-ванну на 30 мин, а затем центрифугировали в течение 2 мин при 10000 об/мин, отбирая супернатант, который затем сушили безводным сульфатом натрия. Эффективность извлечения контролировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Хроматографическое определение ЭМК в экстрактах шалфея проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) на хроматографе Shimadzu GC-2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Plus. Разделение аналитов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм) (Agilent Technologies, США) с использованием программируемого режима нагрева колонки: 50°C (0–3 мин), линейный подъем температуры до 290°C со скоростью 8 град/мин (3–30 мин) и ее стабилизация в течение 10 мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Температура термостата колонки составляла 50°C, температура инжектора – 260°C. В качестве газа-носителя использовали гелий, линейная скорость потока 25.1 см/мин. Коэффициент деления 1 : 5. Оптимизированные параметры работы масс-спектрометра: температура ионного источника 200°C, температура интерфейса 280°C, напряжение на детекторе 1.2 кВ, скорость скани-

рования масс-спектра 1250 а. е. м./с, диапазон сканируемых масс 34–600 *m/z*.

Экстракты шалфея лекарственного, полученные различными способами, анализировали газохроматографически с масс-спектрометрическим детектированием. Эфирномасличные компоненты идентифицировали сопоставлением полученных масс-спектров со спектрами индивидуальных соединений и данными библиотек NIST07, WILEY8. Количественная оценка содержаний ЭМК в экстрактах, полученных различными способами, затруднена из-за отсутствия стандартных образцов или индивидуальных соединений для построения градуировочных графиков. В связи с этим применили широко используемый в области химии растительного сырья метод внутренней нормировки по площадям пиков [22]. Помимо этого для оценки правильности полученных результатов проводили верификацию по данным анализа модельных смесей имеющихся в нашем распоряжении индивидуальных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматографическое исследование экстрактов шалфея лекарственного показало, что при всех способах экстракции мажорными ЭМК являются 1,8-цинеол, камфора, α-туйон, β-туйон, борнеол, 4-терпинеол, β-кариофиллен, β-кариофиллен оксид, веридифлорол. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена хроматограмма водного экстракта шалфея, полученного субкритическим извлечением ЭМК. В табл. 2 приведены содержания ЭМК в экстрактах, полученных способами ГД, СО₂-экстракцией и СЭ. Как видно из табл. 2, содержание аналитов в исследуемых экстрактах варьирует в зависимости от способа извлечения. Концентрация 1,8-цинеола колеблется от 3.72 до 9.76%, камфоры – в диапазоне 29.4–41.3%, α-туйона 10.7–21.9%, β-туйона 2.4–8.2%, борнеола 3.7–3.9%, 4-терпениола 0.1–0.5% и β-кариофиллена 0.3–0.8%. В шроте шалфея лекарственного макрокомпоненты практически отсутствуют, что свидетельствует о полном их извлечении из нативного сырья на стадии СО₂-экстракции.

Анализ данных по ЭМК, выделенным различными способами экстракции (табл. 1), показал, что в состав экстрактов входят 104 компонента, из которых 30 извлекаются ГД, 32 – докритической СО₂-экстракцией, 46 и 62 соединения – СЭ, совмещенной соответственно с твердофазным и жидкостно-жидкостным способами концентрирования. Увеличение количества компонентов в случае применения более жестких способов экстракции по сравнению с ГД свидетельствует о том, что в экстрактах происходит более глубокое разложение макрокомпонентов, исключение составляет камфора. Ниже обсуждаются результаты

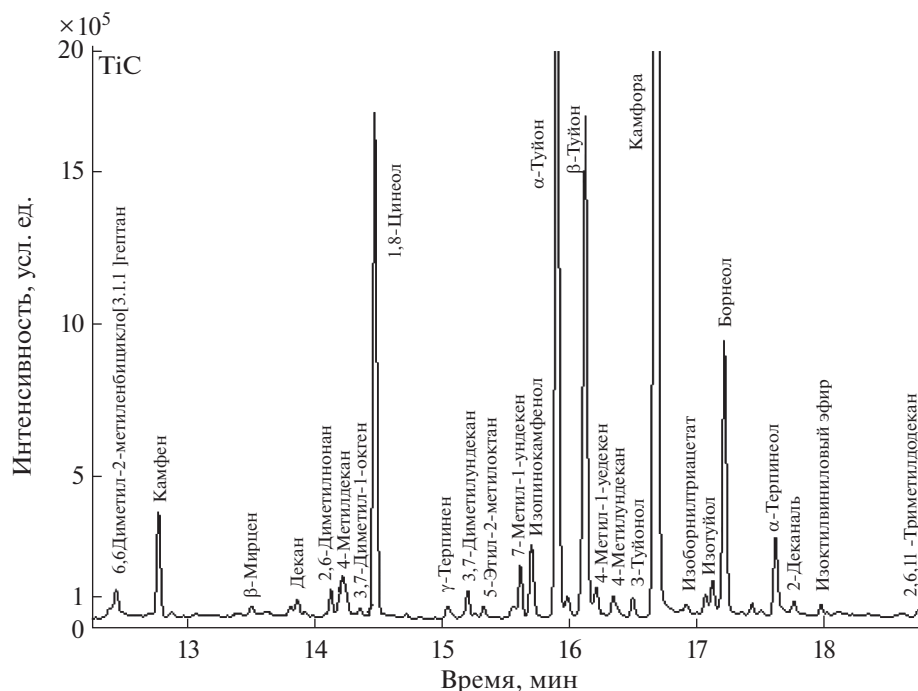


Рис. 1. Хроматограмма экстракта после субкритического извлечения водой и последующей жидкостно-жидкостной экстракции хлороформом.

экстракционного извлечения макрокомпонентов различными способами.

Субкритическая экстракция компонентов эфирных масел из шалфея лекарственного. Строили диаграмму извлечения ЭМК из шалфея лекарственного при различных температурах в условиях СЭ. Оптимальным экстрагентом ЭМК шалфея лекарственного в диапазоне температур от 100 до 250°C при 12.1 МПа при СЭ является вода. Диа-

грамма извлечения ЭМК шалфея лекарственного при различных температурах приведена на рис. 2. Оптимальный выход ЭМК из шалфея лекарственного при СЭ достигается при 200°C с использованием воды в качестве растворителя.

Твердофазная экстракция компонентов эфирных масел из шалфея лекарственного. Эффективность ТФЭ аналитов на картриджах для ТФЭ Strata C18-E, Strata X или Oasis HLB контролиро-

Таблица 2. Содержание (%) эфирномасличных компонентов в экстрактах шалфея лекарственного

ЭМК	ГД	СО ₂ -экстракция		СЭ с ТФЭ	СЭ с ЖЖЭ
		(нативное сырье)	(шрот)		
1,8-Цинеол	9.76	3.72	н/о	7.32	6.45
Камфора	37.29	29.35	0.69	41.26	31.82
α-Туйон	21.87	10.68	н/о	12.63	10.15
β-Туйон	8.19	2.37	н/о	7.4	6.93
Борнеол	3.79	3.11	н/о	3.93	3.67
4-Терпениол	0.5	н/о	н/о	н/о	0.14
β-Кариофиллен	0.8	3.46	н/о	н/о	0.29

Примечание: н/о – компонент не обнаружен.

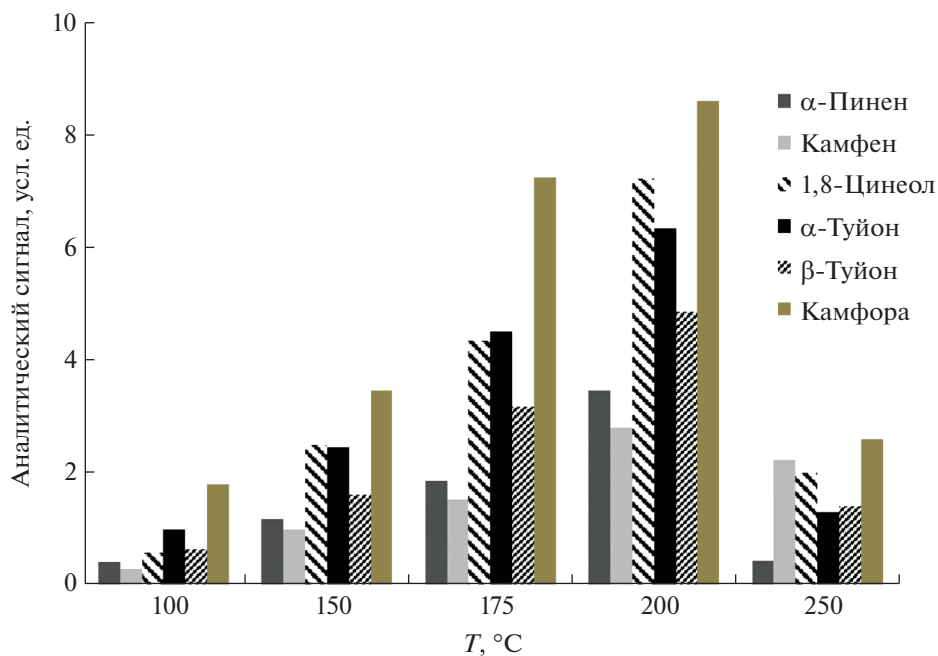


Рис. 2. Значения уровней извлечения эфирномасличных компонентов шалфея лекарственного в условиях субкритической экстракции (экстрагент – вода, давление 12.1 МПа) при различных температурах.

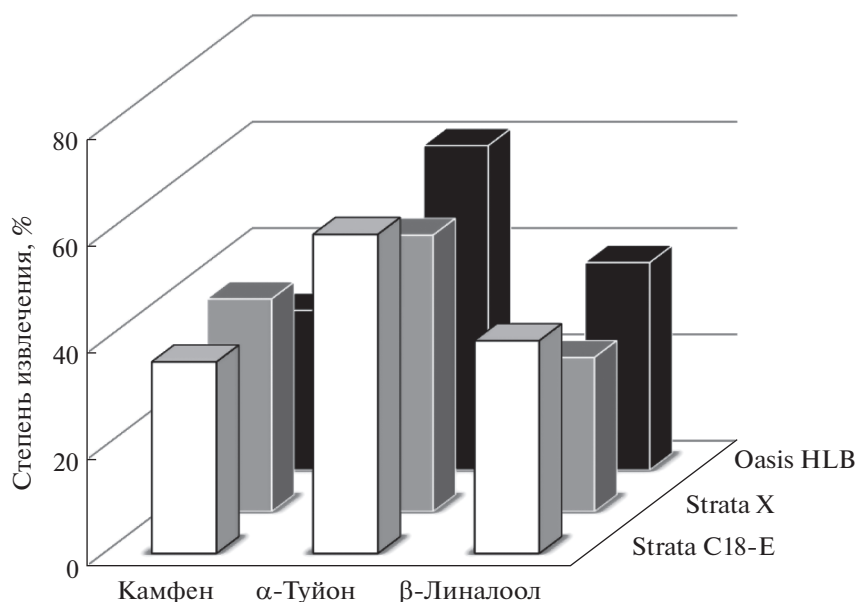


Рис. 3. Степени извлечения эфирномасличных компонентов шалфея разными сорбентами.

вали по степени извлечения ЭМК, при этом в водные экстракты шалфея на стадии заполнения картриджа добавляли индивидуальные вещества (рис. 3). Из рис. 3 видно, что степень извлечения ЭМК практически сопоставима для всех изучаемых сорбентов и в выбранных условиях сорбции и десорбции не превышает 60%.

Жидкостно-жидкостная экстракция компонентов эфирных масел из шалфея лекарственного. Сравнение эффективности гексана и хлороформа при ЖЖЭ анализов проводили на примере модельных смесей, состоящих из камфена, α -туйона и β -линалоола (рис. 4). Данные газохроматографического анализа экстрактов показали, что

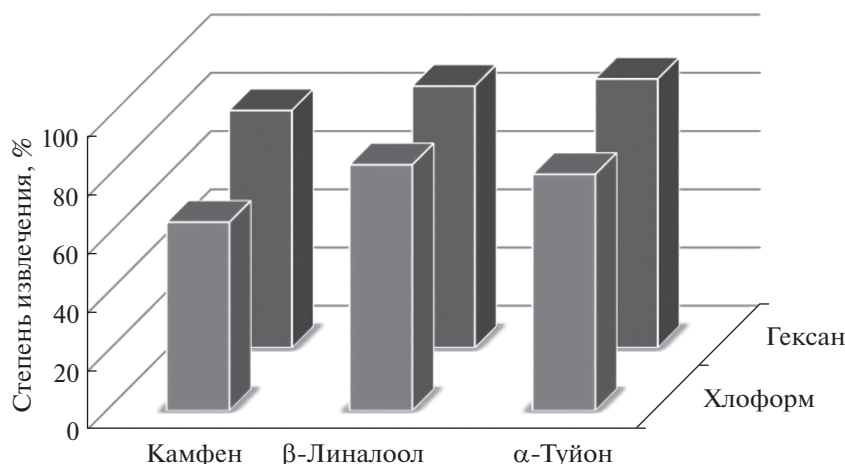


Рис. 4. Степени извлечения эфирномасличных компонентов после жидкостно-жидкостной экстракции смесями различных экстрагентов.

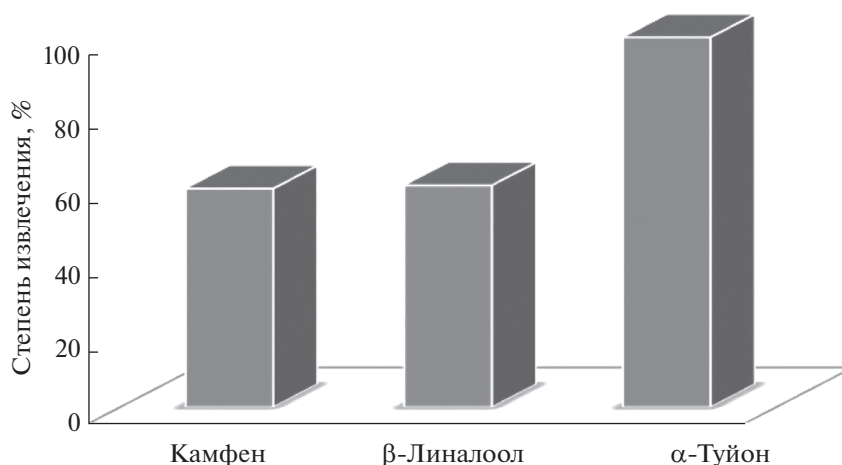


Рис. 5. Степени извлечения эфирномасличных компонентов из экстракта при субкритическом извлечении водой и последующей жидкостно-жидкостной экстракции гексаном.

использование гексана в качестве экстрагента значительно повышает выход ЭМК по сравнению с хлороформом. Кроме того, применение ЖЖЭ гексаном эфиромасличных компонентов из субкритического водного извлечения повысило степень извлечения аналитов по сравнению с ТФЭ до 60% (рис. 5).

Изменение в широком диапазоне содержаний исследуемых соединений в экстрактах, полученных ГД, CO_2 -экстракцией и СЭ, свидетельствует о разной степени воздействия этих способов на исходное сырье.

Исследования проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20009-мол_a_вед) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amorati R., Foti M.C., Valgimigli L.* Antioxidant activity of essential oils // *J. Agric. Food Chem.* 2013. V. 61. № 46. P. 10835.
2. *Hüsnü K., Başer K., Demirci F.* Chemistry of essential oils / *Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. Ch. 4* / Ed. Berger R.B. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2007. P. 43.
3. *Dzjurzynski T., Ludwiczuk A., Glowniak K.* Biological activities of *Salvia L.* species // *Curr. Iss. Pharm. Med. Sci.* 2013. V. 26. № 3. P. 326.
4. *Bahadori M.B., Salehi P., Sonboli A.* Comparative study of the essential oil composition of *Salvia urmiensis* and its enzyme inhibitory activities linked to diabetes mellitus and Alzheimer's disease // *Int. J. Food Prop.* 2017. V. 20. № 12. P. 2974.
5. ОФС.1.5.3.0010.15. Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном

- сырье и лекарственных растительных препаратах / Государственная Фармакопея РФ. XIV издание. Т. II. М., 2018.
6. *Ефремов А.А.* Метод исчерпывающей гидропародистиляции при получении эфирных масел дикорастущих растений // Успехи современного естествознания. 2013. № 7. С. 88.
 7. *Wei Z.F., Zhao R.N., Dong L.J., Zhao X.Y., Su J.X., Zhao M., Li L., Bian Y.J., Zhang L.J.* Dual-cooled solvent-free microwave extraction of *Salvia officinalis* L. essential oil and evaluation of its antimicrobial activity // Ind. Crops Prod. 2018. V. 120. P. 71.
 8. *Manouchehri R., Saharkhiz M.J., Karami A., Niakousari M.* Extraction of essential oils from damask rose using green and conventional techniques: Microwave and ohmic assisted hydrodistillation versus hydrodistillation // Sustain. Chem. Pharm. 2018. V. 8. P. 76.
 9. *Hashemi S.M.B., Nikmaram N., Esteghlal S., Mousavi Khaneghah A., Niakousari M., Barba F.J., Roohinejad S., Koubaa M.* Efficiency of Ohmic assisted hydrodistillation for the extraction of essential oil from oregano (*Origanum vulgare* subsp. *viride*) spices // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2017. V. 41. P. 172.
 10. *Veličković D.T., Milenović D.M., Ristić M.S., Veljković V.B.* Ultrasonic extraction of waste solid residues from the *Salvia* sp. essential oil hydrodistillation // Biochem. Eng. J. 2008. V. 42. P. 97.
 11. *Okoh O.O., Sadimenko A.P., Afolayan A.J.* Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods // Food Chem. 2010. V. 120. P. 308.
 12. *Dawidowicz A.L., Rado E., Wianowska D., Mardarowicz M., Gawdzik J.* Application of PLE for the determination of essential oil components from *Thymus vulgaris* L. // Talanta. 2008. V. 76. № 4. P. 878.
 13. *Deng C., Yao N., Wang A., Zhang X.* Determination of essential oil in a traditional Chinese medicine, *Fructus amomi* by pressurized hot water extraction followed by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 536. P. 237.
 14. *Bendif H., Adouni K., Miara M.D., Baranauskienė R., Kraujalis P., Venskutonis P.R., Nabavi S.M., Maggi F.* Essential oils (EOs), pressurized liquid extracts (PLE) and carbon dioxide supercritical fluid extracts (SFE-CO₂) from Algerian *Thymus munbyanus* as valuable sources of antioxidants to be used on an industrial level // Food Chem. 2018. V. 260. P. 289.
 15. *Ben Khedher M.R., Ben Khedher S., Chaieb I., Tounsi S., Hammami M.* Chemical composition and biological activities of *salvia officinalis* essential oil from Tunisia // EXCLI J. 2017. V. 16. P. 160.
 16. *Baj T., Ludwiczuk A., Sienawska E., Skalicka-Woźniak K., Widelski J., Zieba K., Główniak K.* GC-MS analysis of essential oils from *Salvia officinalis* L.: Comparison of extraction methods of the volatile components // Acta Pol. Pharm. 2013. V. 70. № 1. P. 35.
 17. *Radulescu V., Chiliment S., Oprea E.* Capillary gas chromatography-mass spectrometry of volatile and semi-volatile compounds of *Salvia officinalis* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1027. № 1–2. P. 121.
 18. *Asamenew G., Asres K., Bisrat D., Mazumder A., Lindemann P.* Studies on Chemical Compositions, Antimicrobial and Antioxidant Activities of Essential Oils of *Salvia officinalis* Linn. Grown in Two Locations of Ethiopia // J. Essent. Oil Bear. Pl. 2017. V. 20. № 2. P. 426.
 19. *Glisic S.B., Ristic M., Skala D.U.* The combined extraction of sage (*Salvia officinalis* L.): Ultrasound followed by supercritical CO₂ // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. № 1. P. 318.
 20. *Glisic S., Ivanovic J., Ristic M., Skala D.* Extraction of sage (*Salvia officinalis* L.) by supercritical CO₂: Kinetic data, chemical composition and selectivity of diterpenes // J. Supercrit. Fluids. 2010. V. 52. № 1. P. 62.
 21. *Menaker A., Kravets M., Koel M., Orav A.* Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs // C. R. Chim. 2004. V. 7. № 6–7. P. 629.
 22. *Ozel M.Z., Gogus F., Lewis A.C.* Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata* // Food Chem. 2003. V. 82. № 3. P. 381.
 23. *El Euch S.K., Hassine D.B., Cazaux S., Bouzouita N., Bouajila J.* *Salvia officinalis* essential oil: Chemical analysis and evaluation of anti-enzymatic and antioxidant bioactivities // S. Afr. J. Bot. 2019. V. 120. P. 253.
 24. *Dawidowicz A.L., Rado E.* Matrix solid-phase dispersion (MSPD) in chromatographic analysis of essential oils in herbs // J. Pharm. Biomed. Anal. 2010. V. 52. № 1. P. 79.
 25. *Стасьева О.Н., Латин Н.Н., Касьянов Г.И.* СО₂-экстракты Компании Караван – новый класс натуральных пищевых добавок. Краснодар: КНИИХП, 2008. 324 с. <https://drive.google.com/file/d/0B5zeZO90J3tySGhJVDFfSE84aUU/view> (05.05.2020).
 26. *Милевская В.В., Статкус М.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Бутыльская Т.С., Шилько Е.А.* Экстракция и определение биологически активных компонентов зверобоя и препаратов на его основе // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 768. (*Milevskaya V.V., Temerdashev Z.A., Kiseleva N.V., Butyl'skaya T.S., Shil'ko E.A., Statkus M.A.* Extraction and determination of biologically active components of st. John's wort and its pharmaceutical preparations // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. № 7. P. 741.)
 27. *Kuttular O., Ozel M.Z.* Analysis of essential oils of *origanum onites* by superheated water extraction using GCxGC-TOF/MS // J. Essent. Oil Bear. Pl. 2009. V. 12. № 4. P. 462.
 28. *Ozel M.Z., Kaymaz H.* Superheated water extraction, steam distillation and Soxhlet extraction of essential oils of *Origanum onites* // Anal. Bioanal. Chem. 2004. V. 379. № 7–8. P. 1127.
 29. *Байкова Е.В., Королюк Е.А., Ткачев А.В.* Компонентный состав эфирных масел некоторых видов рода *SALVIA* L., выращенных в условиях Новосибирска (Россия) // Химия растительного сырья. 2002. № 1. С. 37.