

УДК 543.0:54543.544.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ ОБРАЗЦОВ РАСТЕНИЙ РОДА *MENTHA* L. ПОСЛЕ ГИДРОДИСТИЛЛЯЦИИ И СУБКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. Д. В. Назарова^а *, З. А. Темердашев^а **, Е. А. Веницкая^б, Н. В. Киселева^а, М. В. Нагалеvский^а

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

^бФедеральный исследовательский центр “Субтропический научный центр
Российской академии наук”
ул. Яна Фабрициуса, 2/28, Сочи, 354002 Россия

*e-mail: nazarovadv1999@gmail.com

**e-mail: TemZA@kubsu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Обсуждаются результаты исследования состава эфирного масла и экстрактов, полученных гидроdistилляцией и субкритической экстракцией из растений рода *Mentha* L. Объекты исследований — мята перечная (*Mentha piperita* L.) и мята длиннолистная (*Mentha longifolia* L.). Идентификацию и сравнение компонентного состава эфирных масел и экстрактов растений рода *Mentha* L. проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Состав эфирного масла мяты длиннолистной отличается от эфирного масла мяты перечной высоким содержанием линалоола и отсутствием пулегона и пиперитона. Изучили компонентный состав экстрактов мяты перечной и мяты длиннолистной, полученных в условиях субкритической экстракции водой и ацетоном. При переходе от эфирного масла к ацетонovому субкритическому экстракту обоих видов мяты повышается содержание моно-терпенов, сесквитерпенов и сложных эфиров. В водном экстракте мяты перечной практически отсутствуют сесквитерпеноиды и сложные эфиры, прослеживается общее снижение выхода всех компонентов по сравнению с эфирным маслом и ацетонovым экстрактом.

Ключевые слова: мята перечная (*Mentha piperita* L.), мята длиннолистная (*Mentha longifolia* L.), эфирно-масличные компоненты, эфирное масло, экстракция, субкритическая экстракция, ГХ-МС.

DOI: 10.31857/S0044450223090098, EDN: ZXCEBN

В фармацевтической и пищевой промышленности широко применяют мяту перечную (*Mentha piperita* L.), являющуюся гибридом и полученную скрещиванием мяты водной (*Mentha aquatica* L.) и мяты колосистой (*Mentha spicata* L.) [1]. Мята перечная (*Mentha piperita* L.) широко применяется в основном из-за высокого содержания в составе эфирного масла ценного для промышленности ментола [2]. Ментол применяется в качестве ароматизатора, противоотечного средства и востребован в пищевой, табачной и фармацевтической промышленности [3]. В частности, он входит в состав многих комплексных препаратов — корвалола, валокордина, валосердина, является основной составляющей рефлекторного сосудорасширяющего средства — валидола. Находят практическое применение и другие виды мяты, например

мята длиннолистная (*Mentha longifolia* L.), обладающая значительной антимикробной, антиоксидантной и спазмолитической активностью за счет оксигенированных монотерпенов, входящих в состав эфирного масла, — ментола, ментона, пулегона, 1,8-цинеола [4]. Разнообразный набор биологически активных веществ в составе того или иного вида мяты определяет целесообразность его применения, что обуславливает важность и необходимость установления признаков видового различия.

Эфирные масла и эфирно-масличные компоненты (ЭМК) из мяты извлекают различными способами [5, 6], наиболее общепринятым и традиционным является гидроdistилляция [6]. Согласно рекомендациям Фармакопеи РФ, эфирное масло получают гидроdistилляцией с помощью приемника Гинзберга или в аппарате Кле-

венджера [7]. Несмотря на возможность получения эфирного масла в чистом виде, данный способ не лишен недостатков. При экстракции масла возможна деструкция термолабильных соединений под воздействием высоких температур, не исключен процесс окисления компонентов кислородом воздуха. Недостатком является также малая скорость извлечения ЭМК. Активно развивающийся альтернативный подход к извлечению эфирного масла — гидродистилляция под действием микроволнового излучения (МВГД) позволяет сократить время экстракции эфирного масла в несколько раз. Воздействие микроволнового излучения вызывает нагрев растительной матрицы, приводящий к повышению внутриклеточного давления и разрыву клеточных стенок растения, обеспечивая таким образом экстракцию содержащихся в них веществ [5, 6, 8]. С другой стороны, данный способ может привести к увеличению содержания кислородсодержащих компонентов по сравнению с обычной гидродистилляцией [5, 8]. Альтернативными способами извлечения ЭМК также являются экстракция различными растворителями под действием ультразвукового и микроволнового излучения [5, 6], субкритическая [9] и сверхкритическая флюидная экстракция [5, 10], а также экстракция в аппарате Сокслета. Эти способы преимущественно используют для извлечения таких соединений, как флавоноиды и фенольные кислоты.

Весьма привлекательной для извлечения соединений различной природы из растительного сырья представляется субкритическая экстракция [11, 12]. Высокая температура способствует интенсификации экстракции, а при повышении давления в системе растворитель остается в жидком состоянии, происходит механическое разрушение клеточных стенок растительного материала, что позволяет растворителю проникать в мелкие поры и повышает эффективность извлечения компонентов [12]. Эффективность экстракции в субкритических условиях объясняется не только увеличением растворимости органических веществ с повышением температуры и высоким градиентом концентраций, но и изменением физико-химических свойств растворителей и исследуемых матриц. С увеличением температуры происходит снижение вязкости, поверхностного натяжения и диэлектрической проницаемости жидкостей. В качестве экстрагента для субкритической экстракции ЭМК из растительного сырья используют воду и этанол [9, 13, 14], данные о применении других экстрагентов для этих целей отсутствуют.

Для анализа полученных различными способами экстрактов ЭМК используют различные методы. Установление структуры компонентов проводят спектрометрическими методами анализа — УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопией [15], но для этого целевое соединение необходимо выделить в

индивидуальном виде. Наиболее предпочтительными являются хроматографические методы анализа с различными вариантами детектирования, так как эфирные масла представляют собой многокомпонентные смеси родственных друг другу соединений, гомологов, а также оптических изомеров, присутствующих в широком диапазоне концентраций. Тонкослойная хроматография является экспрессным и простым в реализации методом, но подразумевает наличие стандартов веществ [16–18]. Наиболее подходящим для этих целей считается газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, позволяющая применять библиотеки масс-спектров для идентификации компонентов [15].

Установление видового различия растений является актуальной задачей, поскольку существуют множество факторов, влияющих на их компонентный состав даже в пределах одного вида, например, место произрастания, климатические условия, стадии вегетации и технологии извлечения компонентов для анализа [19, 20]. Тем не менее в литературе представлен достаточно ограниченный список идентифицируемых веществ, используемых для сравнения различных видов растительного сырья.

Целью данной работы является сравнительный анализ методом газовой хромато-масс-спектрометрии компонентного состава экстрактов мяты перечной (*Mentha piperita* L.) и мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* L.), полученных гидродистилляцией и субкритической экстракцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растительный материал. Объекты исследования — образцы растений рода *Mentha* L., а именно: мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* L.) были собраны на территории биологической станции “Камышанова поляна” им. В.Я. Нагалева (Краснодарский край, Апшеронский район), мяты перечной (*Mentha piperita* L.) — приобретены у компании “Травы Кавказа” (Краснодарский край, г. Горячий Ключ). Перед экстракцией ЭМК исходное растительное сырье сушили воздушно-тепловым способом, затем измельчали, и просеивали с учетом рекомендаций Фармакопеи РФ [7].

Реактивы и стандартные образцы. Использовали ацетон (ЭКОС-1, Россия), гексан ос. ч. (Криохром, Россия) и безводный сульфат натрия х. ч. (Вектон, Россия). Деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм · см (25°C) получали на установке Milli-Q-UV (Millipore, Франция).

Соединения идентифицировали с использованием стандартных образцов β-туйона (≥96%), β-линалиола (≥97%) и камфоры (≥95%) (Sigma-Aldrich, США).

Экстракция ЭМК из мяты перечной и мяты длиннолистной. Экстракцию компонентов эфирного масла Фармакопейным способом (ГФ РФ) проводили гидродистилляцией по методике [7]. Навеску измельченного сырья (30 г) помещали в круглодонную колбу емк. 1000 мл, прибавляли 300 мл деионизованной воды. Колбу с содержимым присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане в течение 60 мин. Эфирное масло собирали в приемник Гинзберга. Остатки воды удаляли добавлением безводного сульфата натрия. Перед проведением анализа при необходимости пробу разбавляли гексаном.

Извлечение ЭМК из мяты *субкритической экстракцией* (СЭ) проводили на экспериментальной установке, собранной на базе жидкостного хроматографа и состоящей из насоса для подачи экстрагента LC20AD (Shimadzu, Япония), печи-термостата ЛХМ-80 (НПО "Хроматограф", СССР), ячейки для экстрагирования, в качестве которой использовали пустую стальную хроматографическую колонку, ограничителя противодавления P-455 (Upchurch Scientific, США), капилляров для предварительного нагрева экстрагента и охлаждения экстракта [21]. Навеску измельченного сухого растительного материала (0.2000 г) помещали в экстракционную ячейку и устанавливали ее в печь-термостат. До проведения экстракции экстрагент (ацетон или вода) предварительно продували азотом в течение 5 мин до полного удаления растворенного кислорода и помещали в емкость для растворителя. Затем экстракционную ячейку с помощью насосной системы установки заполняли экстрагентом и нагревали до требуемой температуры. По достижении заданной температуры систему выдерживали в течение нескольких минут при выключенном потоке экстрагента и затем при скорости потока растворителя 1 мл/мин отбирали 5 мл экстракта. Давление в системе по показаниям манометра насоса составляло 40–180 атм. Далее проводили газохромато-масс-спектрометрическое определение ЭМК в экстракте.

Для газохроматографического с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) определения ЭМК в водном экстракте мяты перечной проводили жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) аналитов из водного экстракта в органическую фазу (гексан). Пробирку со смесью водного экстракта и органического растворителя (1 : 1) помещали в УЗ-ванну на 10 мин, а затем центрифугировали при 10000 об./мин в течение 10 мин. Супернатант отбирали, сушили безводным сульфатом натрия и затем идентифицировали аналиты. При использовании ацетона в качестве экстрагента полученный экстракт напрямую вводили в хроматограф для анализа.

ГХ-МС-определение эфирно-масличных компонентов в эфирном масле и экстрактах мяты перечной и

мяты длиннолистной. Газохроматографический анализ экстрактов проводили на хроматографе Shimadzu GC-2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Plus. Аналиты разделяли на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм) (Agilent Technologies, США) в режиме программируемого нагрева колонки: 50°C в течение 3 мин; линейный подъем температуры до 210°C со скоростью 8 град/мин; выдерживание при данной температуре в течение 12 мин; линейный подъем температуры до 290°C со скоростью 8 град/мин и выдерживание при данной температуре в течение 15 мин. Объем вводимой пробы 1 мкл, режим ввода — с делением потока 1 : 10 или 1 : 5. Температура термостата колонки — 50°C, инжектора — 260°C. В качестве газа-носителя использовали гелий марки А (НИИ КМ, Россия), линейная скорость потока — 25.1 см/мин. Параметры работы масс-спектрометра: температура ионного источника — 200°C, температура интерфейса — 280°C, напряжение на детекторе — 1.2 кВ, сканирование в режиме полного ионного тока, время сканирования — 0.5 с, диапазон регистрируемых масс — 34–600 *m/z*.

Эфирно-масличные компоненты идентифицировали сопоставлением полученных масс-спектров компонентов и стандартных веществ — β-линалола, камфоры, β-туйона, а также содержащихся в библиотеках NIST05 и WILEY8 данных (подобие спектров не менее 75%). Содержание ЭМК в полученных экстрактах оценивали по имеющимся стандартным веществам и методом внутренней нормировки по площадям пиков, достаточно распространенным при изучении компонентного состава растительного сырья [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентный состав эфирных масел мяты перечной и мяты длиннолистной, полученных гидродистилляцией по Фармакопейной методике. Образцы эфирных масел мяты перечной и мяты длиннолистной, полученные гидродистилляцией из высушенных и измельченных листьев [7], представляли собой маслянистые, не смешивающиеся с водой жидкости слегка желтоватого цвета с характерным выраженным ароматом.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии в составе эфирного масла мяты перечной (*M. piperita* L.) обнаружили с использованием имеющихся стандартных образцов и данных библиотек масс-спектров WILEY8, NIST05 и предположительно идентифицировали 38 соединений, составляющих 98.5% летучего состава, из которого на долю монотерпеноидов приходилось 91.8%, монотерпенов — 0.46%, сесквитерпенов — 4.65%, сесквитерпеноидов — 0.89% и сложных эфиров — 0.19% (рис. 1). Основными компонентами эфирного масла мяты перечной (*M. piperita* L.) были DL-ментон

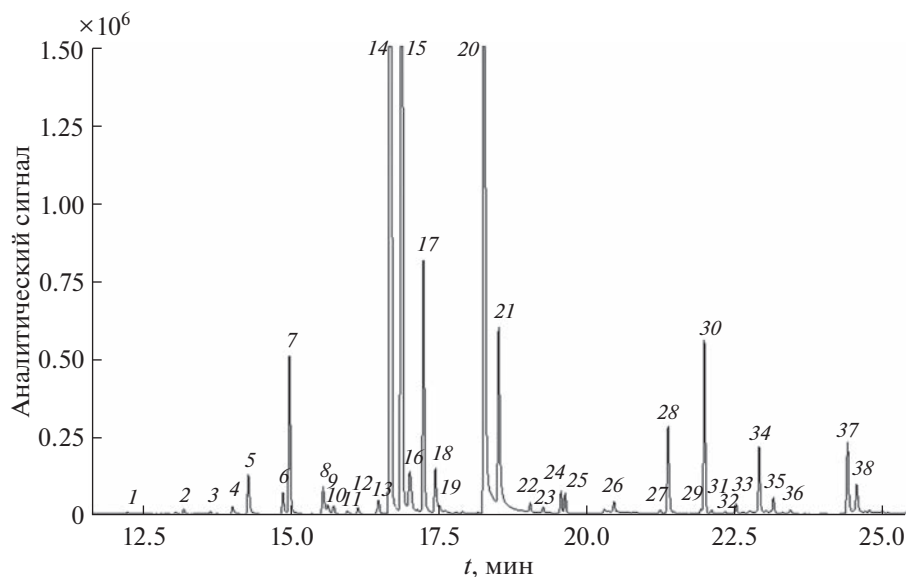


Рис. 1. ГХ-МС-хроматограмма эфирного масла мяты перечной (*M. piperita* L.) (разбавление гексаном 1 : 1000): 1 – α -пинен, 2 – оцимен, 3 – β -пинен, 4 – α -терпинен, 5 – 1,8-цинеол, 6 – γ -терпинен, 7 – *цис*- β -терпинеол, 8 – β -линалоол, 9 – изотуйол, 10 – β -туйон, 11 – 3-октин, 12 – 3-туянол, 13 – камфора, 14 – DL-ментон, 15 – DL-ментон, 16 – (+)-ментол, 17 – 4-карвоментенол, 18 – α -терпинеол, 19 – дигидрокарвеол, 20 – пулегон, 21 – пиперитон, 22 – ментилацетат, 23 – изоборнилацетат, 24 – дигидроэдулан, 25 – дигидроэдулан I, 26 – γ -элемен, 27 – β -элемен, 28 – β -элемен, 29 – гермакрен-D, 30 – β -кариофиллен, 31 – гермакрен-D, 32 – гермакрен-D, 33 – α -кариофиллен, 34 – гермакрен-D, 35 – ароманденрен, 36 – δ -кадинен, 37 – спатуленол, 38 – β -кариофиллен.

(69.6%), пулегон (12.27%), пиперитон (3.01%), 4-карвоментенол (2.52%), β -кариофиллен (1.62%) и *цис*- β -терпинеол (1.61%), а содержание ментола составляло около 0.8%, т.е. оно оказалось крайне низким. Основными компонентами эфирного масла мяты перечной по данным [5, 23, 24] являются ментон и ментол с содержанием 20–40%. В большинстве изученных [25] образцов мяты перечной содержание ментона преобладало над ментолом, а повышенное содержание ментона и пулегона оказалось характерным для российских сортов *M. piperita* L.

В эфирном масле мяты длиннолистной (*M. longifolia* L.) обнаружили с использованием имеющихся стандартных образцов и данных библиотек масс-спектров WILEY8, NIST05 и предположительно идентифицировали 27 компонентов, составляющих 96.3% летучего состава, из которых монотерпеноиды – 81.1%, монотерпены – 1.12%, сесквитерпены – 6.04%, сложные эфиры – 7.78% (рис. 2). Основными компонентами эфирного масла мяты длиннолистной (*M. longifolia* L.) были β -линалоол (54.95%), DL-ментон (8.44%), линалацетат (4.91%), 4-карвоментенол (3.98%), β -кариофиллен (3.84%), 1,8-цинеол (3.67%) и *цис*- β -терпинеол (2.21%). Преобладание β -линалоола в полученном эфирном масле мяты длиннолистной может свидетельствовать о принадлежности данного образца к линалоольному хемотипу [26, 27]. Схожим оказался состав эфирного масла образца

мяты длиннолистной, произрастающей в Никитском ботаническом саду (Крым), описанный авторами работы [26], – линалоол (54.39%), линалацетат (9.32%), 1,8-цинеол (8.85%), ментон (6.88%). Исследователи из Турции [27] выявили три образца мяты длиннолистной, относящихся к линалоольному хемотипу с содержанием линалоола 64–87%. Однако существует большое разнообразие хемотипов мяты длиннолистной, летучий состав которых различается. В мяте длиннолистной [4] основными компонентами эфирного масла определили ментол (19.4–32.5%), ментон (20.7–28.8%), пулегон (7.8–17.8%), 1,8-цинеол (5.6–10.8%). Мажорными компонентами эфирного масла собранной в Иране мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* var. *Mentha longifolia* (Stapf) Briq.) оказались 1,8-цинеол (33.5%), линалоол (15.1%), ментон (12.9%) и *транс*-пиперитонксид (12.6%) [28]. Авторы работы [19] установили, что для состава эфирных масел различных видов мяты характерен высокий полиморфизм и большое разнообразие, а изученные образцы мяты длиннолистной поделили на два хемотипа: первый богат пулегон, второй – ментоном [19]. По данным [29], в различных частях мира на сегодняшний день известны 58 хемотипов *Mentha longifolia* L.

Таким образом, эфирные масла обоих видов образцов мяты преимущественно состояли из монотерпеноидов, что согласуется с данными [8, 24]. Тем не менее компоненты эфирного масла мяты

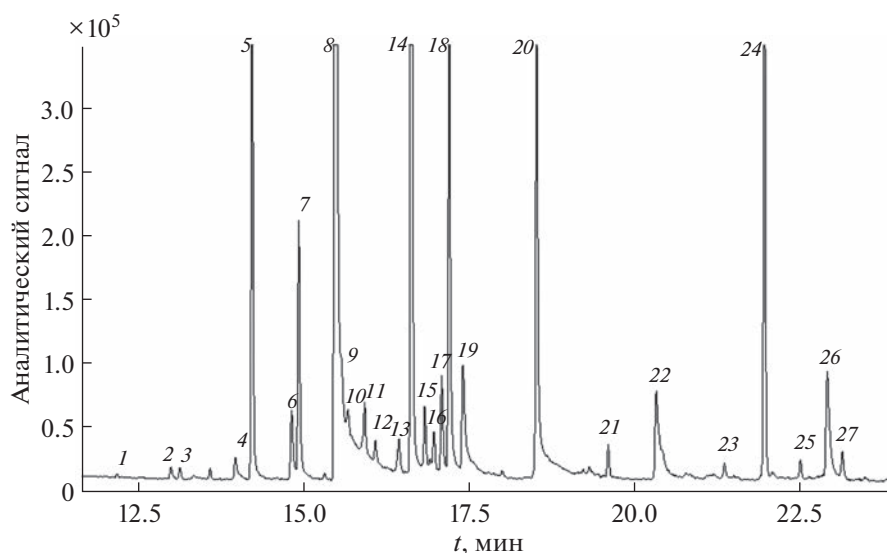


Рис. 2. ГХ-МС-хроматограмма эфирного масла мяты длиннолистной (*M. longifolia* L.) (разбавление гексаном 1 : 1000): 1 — α -пинен, 2 — оцимен, 3 — β -пинен, 4 — α -терпинен, 5 — 1,8-цинеол, 6 — γ -терпинен, 7 — *cis*- β -терпинеол, 8 — β -линалоол, 9 — изотуйол, 10 — β -туйон, 11 — 3-октилацетат, 12 — 3-туянол, 13 — камфора, 14 — DL-ментон, 15 — DL-ментон, 16 — (+)-ментол, 17 — (+)-изоментол, 18 — 4-карвоментенол, 19 — α -терпинеол, 20 — линалилацетат, 21 — ди-гидроэдулан I, 22 — α -терпинилацетат, 23 — β -элемен, 24 — β -кариофиллен, 25 — α -кариофиллен, 26 — гермакрен-D, 27 — аромадендрен.

длиннолистной (*M. longifolia* L.) отличались от входящих в состав эфирного масла мяты перечной (*M. piperita* L.) высоким содержанием линалоола и отсутствием пулегона и пиперитона. Данное компонентное различие может быть следствием генетической variability растений, различных условий произрастания, к которым относятся топографические, климатические и почвенные условия. На компонентное различие также могут влиять период сбора растительного материала (стадия вегетации (цветение/бутонизация)), условия сушки, хранения, а также способ извлечения эфирного масла.

Компонентный состав экстрактов мяты перечной и мяты длиннолистной, полученных в условиях субкритической экстракции. Перспективным способом извлечения ЭМК из растительного сырья является субкритическая экстракция, требующая использования меньшего количества растительного сырья и позволяющая сократить время экстракции по сравнению с условиями ГФ РФ [7]. Для оптимизации условий субкритической экстракции компонентов эфирных масел из мяты перечной и мяты длиннолистной изучили влияние температуры и состава экстрагента на эффективность извлечения компонентов.

На примере мяты перечной изучили возможность проведения субкритической экстракции ЭМК водой в диапазоне 100–200°C (рис. 3). Максимальное извлечение ментола и ментона водой достигается при 180°C. Однако отметим, что такие термолабильные компоненты, как пипери-

тон, линалоол и камфора эффективнее извлекались при более низких температурах. Оптимальной температурой извлечения пулегона оказался диапазон 160–180°C (рис. 3). Выявленные оптимальные температурные условия экстракции ЭМК удовлетворительно согласуются с литературными данными. Например, оптимальная температура субкритической экстракции ЭМК водой из мяты перечной (*M. piperita* L.) составляла 175°C по данным [13], а из мяты японской (*Mentha arvensis* L.) — 180°C [9]. В результате сделали заключение, что более достоверные данные по компонентному составу водного экстракта мяты перечной можно получить анализом полученного при 160°C экстракта.

С учетом физико-химических свойств аналитов предположили, что ацетон будет способствовать лучшему извлечению ЭМК, а также позволит исключить стадию ЖЖЭ, используемую для перевода аналитов из водного экстракта в органическую фазу перед газохроматографическими исследованиями.

Субкритическую экстракцию ЭМК из мяты длиннолистной изучили в диапазоне 90–150°C, а из мяты перечной — 120–180°C. При этом учитывали тот факт, что выше 150°C возможна деградация линалоола [13], которая подтверждается уменьшением площади его пика в экстракте мяты перечной, выделенном при 180°C. С повышением температуры экстракции с 120 до 150°C концентрация линалоола в экстракте мяты длиннолистной снижалась, а в экстракте мяты перечной увеличивалась. По-видимому, это связано с различной

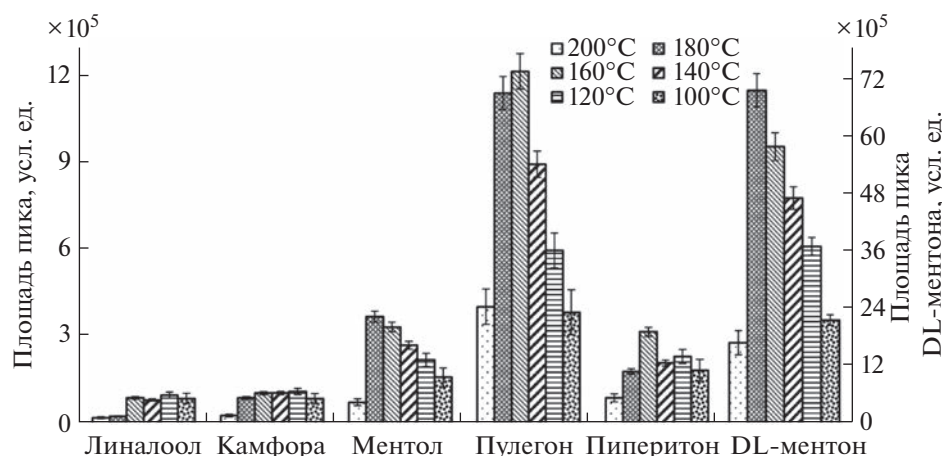


Рис. 3. Оптимизация условий субкритической экстракции эфирно-масличных компонентов водой из мяты перечной (*M. piperita* L.).

растительной матрицей, несмотря на принадлежность растений к одному роду. С учетом данных рис. 4, динамики выхода компонентов сделали вывод, что оптимальной температурой для их субкритической экстракции из мяты длиннолистной ацетоном является 120°C, а из мяты перечной — 150°C.

Влияние способа экстракции на выход компонентов и состав экстрактов из мяты длиннолистной и мяты перечной изучали сравнением данных гидродистилляции и субкритической экстракции компонентов ацетоном/водой (табл. 1). 3-Туянол из мяты обоих видов в субкритических условиях при экстракции ацетоном не извлекается или деградирует (табл. 1). Выход *цис*- β -терпинеола значительно повысился, а содержания α - и γ -терпинена снизились при субкритической экстракции ацетоном из мяты длиннолистной по сравнению с гидродистилляцией, что может быть связано с деградацией или химическими превращениями компонентов. Например, γ -терпинен может являться продуктом дегидратации α -терпинеола [30]. Анализируя данные табл. 1, можно полагать, что субкритическая экстракция ЭМК мяты длиннолистной ацетоном при 120°C повышает выход ряда компонентов и позволяет надежнее идентифицировать аналиты по сравнению с гидродистилляцией.

В полученном субкритическим способом ацетоновом экстракте мяты перечной отсутствовали α -терпинен, 3-туянол, дигидрокарвеол, изоборнилацетат, дигидроэдуланы и δ -кадинен, но присутствовали отсутствующие в эфирном масле, полученном гидродистилляцией, компоненты — β -мирцен, 1,5-ангидро-6-дезоксигексо-2,3-диулоза, диизоамилен, 3-терпиноленон. 1,5-Ангидро-6-дезоксигексо-2,3-диулоза относится к лактамным сахарам [31, 32]. Роль соединений 2,3-диулозы проявляется в образовании пигментов и продуцировании летучих ароматических соединений. Пред-

положительно, эти соединения являются промежуточными продуктами синтеза первичных и вторичных метаболитов растений.

При переходе от гидродистилляции к субкритической экстракции ацетоном снижается выход мажорных монотерпеноидов: в мяте перечной содержание DL-ментона — первый сигнал с 5.3 до 3.2 мг/г, второй сигнал с 2.1 до 1.1 мг/г; 4-карвоментенола с 0.26 до 0.08; пулегона с 1.3 до 1.0 мг/г; мяте длиннолистной содержание β -линалоола с 12.5 до 11.2 мг/г. Выходы остальных компонентов значительно повысились. В субкритических условиях экстракции ацетоном выходы сесквитерпенов увеличились по сравнению с гидродистилляцией: β -кариофиллена в мяте перечной с 0.17 до 0.31 мг/г; мяте длиннолистной с 0.88 до 1.34 мг/г; β -элемена в мяте перечной с 0.11 до 0.57 мг/г; мяте длиннолистной с 0.05 до 0.07 мг/г; гермакрена-D в мяте перечной с 0.07 до 0.12 мг/г; мяте длиннолистной с 0.35 до 0.63 мг/г.

Эффективность извлечения ЭМК из мяты перечной водой в субкритических условиях снизилась по сравнению с ацетоном и гидродистилляцией. При субкритической экстракции ацетоном извлекаются большие количества ЭМК растительного сырья, однако следует учитывать, что эти экстракты напрямую неприменимы для целей фитотерапии ввиду токсичности экстрагента.

Таким образом, обсуждены результаты исследования компонентного состава эфирного масла и экстрактов, полученных гидродистилляцией и субкритической экстракцией из растений рода *Mentha* L. на примере мяты перечной (*Mentha piperita* L.) и мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* L.). Оптимизированы условия субкритической

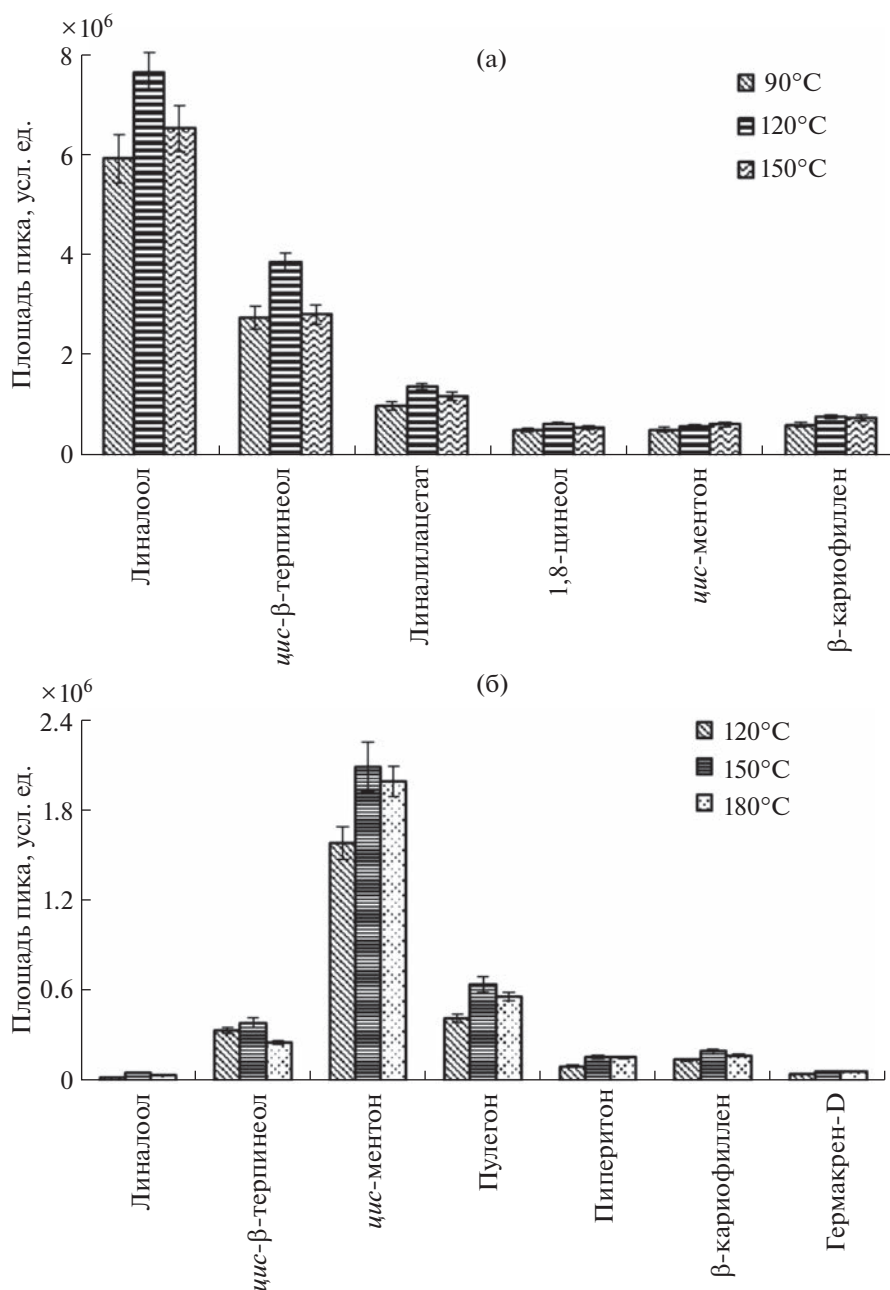


Рис. 4. Оптимизация условий субкритической экстракции эфирно-масличных компонентов ацетоном из мяты длиннолистной (*M. longifolia* L.) (а) и мяты перечной (*M. piperita* L.) (б).

экстракции компонентов для каждого вида изучаемых растений — 150°C ацетоном для мяты перечной (*Mentha piperita* L.) и 120°C ацетоном для мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* L.). При переходе от гидродистилляции к субкритической экстракции ацетоном в экстрактах обоих видов мяты повышалось содержание монотерпенов, сесквитерпенов и сложных эфиров, а выходы некоторых мажорных монотерпеноидов снижались, что, вероятно, связано с более жесткими условиями извлечения, которые могут приводить к их частич-

ной деградации. Повышение выхода сесквитерпеноидов в условиях субкритической экстракции ацетоном по сравнению с гидродистилляцией может быть связано с их более высокой термической устойчивостью. В водном экстракте мяты перечной практически отсутствуют сесквитерпеноиды и сложные эфиры, прослеживается также общее снижение выхода всех компонентов по сравнению с эфирным маслом и ацетоновым экстрактом.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использо-

Таблица 1. Компонентный состав* эфирных масел и экстрактов, полученных гидроdistилляцией и субкритической экстракцией ацетоном и водой из мяты (*Mentha* L.) в оптимизированных условиях ($n = 3$, $P = 0.95$)

t_R , мин	Компонент	Мята перечная (<i>Mentha piperita</i> L.)			Мята длиннолистная (<i>Mentha longifolia</i> L.)	
		ГФ РФ	СЭ		ГФ РФ	СЭ
		эфирное масло	ацетон	вода	эфирное масло	ацетон
12.243	α -Пинен	0.002 (0.02)	0.031	0.002	0.006 (0.03)	0.168
13.053	Оцимен	0.003 (0.03)	0.041	—	0.024 (0.11)	0.243
13.191	β -Пинен	0.006 (0.06)	0.045	—	0.022 (0.10)	0.074
13.336	β -Мирицен	—**	0.040	—	—	0.097
14.016	α -Терпинен	0.011 (0.10)	—	0.001	0.049 (0.22)	0.025
14.266	1,8-Цинеол	0.050 (0.47)	0.125	0.021	0.835 (3.67)	1.130
14.867	γ -Терпинен	0.027 (0.25)	0.019	—	0.150 (0.66)	0.079
14.977	цис- β -Терпинеол	0.167 (1.61)	0.570	—	0.503 (2.21)	6.081
15.379	цис-Линалоол оксид	—	—	—	—	0.020
15.544	β -Линалоол	0.039 (0.37)	0.089	0.011	12.518 (54.95)	11.208
15.627	Изотуйол	0.010 (0.12)	0.017	0.009	0.095 (0.42)	0.107
15.722	β -Туйон	0.011 (0.11)	0.029	—	0.409 (1.80)	0.084
15.954	3-Октин	0.004 (0.05)	0.013	0.005	—	—
15.962	3-Октилацетат	—	—	—	0.372 (1.63)	0.089
16.135	3-Туянол	0.008 (0.08)	—	0.002	0.130 (0.57)	—
16.243	1,5-Ангидро-6-дезоксигексо- 2,3-диулоза	—	0.423	—	—	—
16.485	Камфора	0.020 (0.19)	0.149	0.012	0.229 (1.01)	0.052
16.686	DL-Ментон	5.299 (49.97)	3.205	0.655	1.922 (8.44)	1.193
16.874	DL-Ментон	2.063 (19.61)	1.139	0.422	0.170 (0.75)	0.082
17.010	(+)-Ментол	0.068 (0.79)	0.160	0.022	0.149 (0.66)	0.085
17.125	(+)-Изоментол	—	—	—	0.233 (1.03)	0.144
17.243	4-Карвоментенол	0.256 (2.52)	0.079	0.143	0.907 (3.98)	0.059
17.443	α -Терпинеол	0.062 (0.56)	0.076	0.039	0.366 (1.61)	0.145
17.510	Дигидрокарвеол	0.013 (0.12)	—	0.006	—	—
17.902	Диизоамилен	—	0.051	—	—	—
18.054	цис-Сабинен гидрат ацетат	—	—	—	—	1.336
18.308	1-Карвон	—	—	—	—	0.133
18.495	цис-Карвоноксид	—	—	—	—	0.054
18.272	Пулегон	1.246 (12.27)	1.023	0.108	—	—
18.514	Пиперитон	0.210 (3.01)	0.338	0.101	—	—
18.555	Линалилацетат	—	—	—	1.118 (4.91)	2.307

Таблица 1. Окончание

t_R , мин	Компонент	Мята перечная (<i>Mentha piperita</i> L.)			Мята длиннолистная (<i>Mentha longifolia</i> L.)	
		ГФ РФ	СЭ		ГФ РФ	СЭ
		эфирное масло	ацетон	вода	эфирное масло	ацетон
19.047	Ментилацетат	0.009 (0.13)	0.035	—	—	—
19.265	Изоборнилацетат	0.005 (0.06)	—	—	—	—
19.569	Дигидроэдулан	0.023 (0.22)	—	0.006	—	—
19.640	Дигидроэдулан I	0.020 (0.20)	—	—	0.053 (0.23)	0.010
20.087	3-Терпиноленон	—	0.096	—	—	—
20.359	α -Терпинилацетат	—	—	—	0.283 (1.24)	0.086
20.464	γ -Элемен	0.011 (0.16)	0.033	0.001	—	—
20.477	1,5-Гептадиен, 2,5-диметил-3-метил	—	—	—	—	0.100
21.248	β -Элемен	0.005 (0.06)	—	—	—	—
21.377	β -Элемен	0.107 (1.01)	0.567	0.002	0.049 (0.22)	0.066
21.934	Гермакрен-D	0.005 (0.05)	0.065	—	—	0.079
21.993	β -Кариофиллен	0.170 (1.62)	0.306	—	0.875 (3.84)	1.343
22.114	Гермакрен-D	0.005 (0.05)	0.028	—	—	0.049
22.199	β -Гераниол	—	—	—	—	0.027
22.344	Гермакрен-D	0.003 (0.03)	—	—	—	—
22.527	α -Кариофиллен	0.011 (0.13)	0.018	—	0.039 (0.17)	0.072
22.918	Гермакрен-D	0.069 (0.75)	0.117	—	0.351 (1.54)	0.632
23.159	Аромандендрен	0.019 (0.23)	0.037	—	0.062 (0.27)	0.064
23.444	δ -Кадинен	0.005 (0.12)	—	—	—	—
23.634	(S)-(+)-Карвон ацетат	—	—	—	—	0.388
24.414	Спатуленол	0.094 (0.89)	0.158	0.006	—	—
24.569	β -Кариофиллен	0.035 (0.44)	—	—	—	—

* Приведены содержания компонентов, мг/г (мас. %).

** Не обнаружено. *Примечание.* Жирным шрифтом обозначены мажорные компоненты полученного экстракта.

ванием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anwar F., Abbas A., Mehmood T., Gilani A., Rehman N. *Mentha*: A genus rich in vital nutra-pharmaceuticals – A review // *Phytother. Res.* 2019. V. 33. № 10. P. 2548. <https://doi.org/10.1002/ptr.6423>
2. Wu Z., Tan B., Liu Y., Dunn J., Martorell Guerola P., Tortajada M., Cao Z., Ji P. Chemical composition and antioxidant properties of essential oils from peppermint, native spearmint and Scotch spearmint // *Molecules*. 2019. V. 24. № 15. P. 2825. <https://doi.org/10.3390/molecules24152825>
3. Taylan O., Cebi N., Sagdic O. Rapid screening of *Mentha spicata* essential oil and L-menthol in *Mentha piperita* essential oil by ATR-FTIR spectroscopy coupled with multivariate analyses // *Foods*. 2021. V. 10. № 2. P. 202. <https://doi.org/10.3390/foods10020202>
4. Moloudizargari M., Aghajanshakeri S., Mikaili P., Mojaverrostami S. Pharmacological and therapeutic effects of *Mentha longifolia* L. and its main constituent, menthol // *Anc. Sci. Life*. 2013. V. 33. № 2. P. 129. <https://doi.org/10.4103/0257-7941.139059>
5. Pavlić B., Teslić N., Zengin G., Đurović S., Rakić D., Cvetanović A., Gunes A.K., Zeković Z. Antioxidant and enzyme-inhibitory activity of peppermint extracts and essential oils obtained by conventional and emerging extraction techniques // *Food Chemistry*. 2021. V. 338. P. 127724. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127724>
6. Radivojac A., Bera O., Zeković Z., Teslić N., Mrkonjić Ž., Bursać Kovačević D., Putnik P., Pavlić B. Extraction of peppermint essential oils and lipophilic compounds: Assessment of process kinetics and environmental impacts with multiple techniques // *Molecules*. 2021.

- V. 26. № 10. P. 2879.
<https://doi.org/10.3390/molecules26102879>
7. Государственная Фармакопея Российской Федерации. Изд. 14. М., 2018. Т. 2. С. 2383.
 8. Hassanein H.D., El-Gendy A.E.G., Saleh I.A., Hendawy S.F., Elmissiry M.M., Omer E.A. Profiling of essential oil chemical composition of some Lamiaceae species extracted using conventional and microwave-assisted hydrodistillation extraction methods via chemometrics tools // *Flavour Fragr. J.* 2020. V. 35 № 3. P. 329.
<https://doi.org/10.1002/ffj.3566>
 9. Chiou T.-Y., Konishi M., Nomura S., Shimotori Y., Murata M., Ohtsu N., Kohari Y., Nagata Y., Saitoh T. Recovery of mint essential oil through pressure-releasing distillation during subcritical water treatment // *Food Sci. Technol. Res.* 2019. V. 25. № 6. P. 793.
<https://doi.org/10.3136/fstr.25.793>
 10. Bai X., Aimila A., Aidarhan N., Duan X., Maiwulanjiang M. Chemical constituents and biological activities of essential oil from *Mentha longifolia*: effects of different extraction methods // *Int. J. Food Prop.* 2020. V. 23. № 1. P. 1951.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1833035>
 11. Платонов И.А., Павлова Л.В., Новикова Е.А., Никитченко Н.В., Рошупкина И.Ю. Извлечение биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья экстрагентами в субкритическом состоянии // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т. 50. № 6. С. 633.
<https://doi.org/10.7868/S0044185614060175> (Platonov I.A., Pavlova L.V., Novikova E.A., Nikitchenko N.V., Roschupkina I.Y. Extraction of biologically active compounds from medicinal plant raw material by extractants in subcritical state // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. № 6. P. 762.)
<https://doi.org/10.7868/S0044185614060175>
 12. 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.
<https://doi.org/10.7868/S0044450216070136> (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. Anal. Chem.* 2016. V. 71. № 7. P. 741.)
<https://doi.org/10.7868/S0044450216070136>
 13. Kubatova A., Lagadec A.J.M., Miller D.J., Hawthorne S.B. Selective extraction of oxygenates from savory and peppermint using subcritical water // *Flavour Fragr. J.* 2001. V. 16. № 1. P. 64.
[https://doi.org/10.1002/1099-1026\(200101/02\)16:1<64::AID-FFJ949>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-1026(200101/02)16:1<64::AID-FFJ949>3.0.CO;2-D)
 14. Темердашев З.А., Милевская В.В., Рябоконь Л.П., Латин Н.Н., Киселева Н.В., Нагалеvский М.В. Идентификация и определение компонентов эфирных масел шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), выделенных различными экстракционными способами // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 11. С. 1030.
<https://doi.org/10.31857/S0044450220110134> (Temerdashev Z.A., Milevskaya V.V., Ryabokon L.P., Latin N.N., Kiseleva N.V., Nagalevsky M.V. Identification and determination of components of essential oils of medicinal sage (*Salvia officinalis* L.) isolated by various extraction methods // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 11. P. 1451.)
<https://doi.org/10.31857/S0044450220110134>
 15. Писарев Д.И., Новиков О.О. Методы выделения и анализа эфирных масел // *Научные ведомости БелГУ. Сер. Медицина. Фармация.* 2012. № 10(129). С. 25.
 16. Сахратов В.А., Малкова Т.Л., Карпова Л.Н., Поспелова А.А. Оценка качества листьев мяты перечной методом тонкослойной хроматографии в ряде объектов растительного происхождения // *Аспирантский вестник Поволжья.* 2019. Т. 19. № 5–6. С. 148.
<https://doi.org/10.17816/2072-2354.2019.19.3.148-154>
 17. Karaca N., Demirci B., Demirci F. Evaluation of *Lavandula stoechas* L. subsp. *stoechas* L., *Mentha spicata* L. subsp. *spicata* L. essential oils and their main components against sinusitis pathogens // *Z. Naturforsch. C.* 2018. V. 73. № 9–10. P. 353.
<https://doi.org/10.1515/znc-2017-0150>
 18. Hawrył M., Świeboda R., Hawrył A., Niemiec M., Sępak K., Waksmundzka-Hajnos M., Szymczak G. Micro two-dimensional thin-layer chromatography and chemometric analysis of essential oils from selected *Mentha* species and its application in herbal fingerprinting // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2015. V. 38. № 20. P. 1794.
<https://doi.org/10.1080/10826076.2015.1107580>
 19. Soilhi Z., Rhimi A., Heuskin S., Fauconnier M.L., Mekki M. Essential oil chemical diversity of Tunisian *Mentha* spp. collection // *Ind. Crops Prod.* 2019. V. 131. P. 330.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.041>
 20. Zhang J., Li M., Zhang H., Pang X. Comparative investigation on aroma profiles of five different mint (*Mentha*) species using a combined sensory, spectroscopic and chemometric study // *Food Chemistry.* 2022. V. 371. P. 131104.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131104>
 21. Милевская В.В., Статкус М.А., Темердашев З.А. Способ экстракции биологически активных веществ из зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.). Патент РФ № 2568912. Заявка 2014150590/15А от 12.12.2014, опубл. 20.11.2015.
 22. Can Başer K.H., Özek T. Gas chromatographic analysis of essential oils // *Gas Chromatogr.* 2012. P. 675.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00040-X>
 23. Taherpour A.A., Khaef S., Yari A., Nikeafshar S., Fathi M., Ghambari S. Chemical composition analysis of the essential oil of *Mentha piperita* L. from Kermanshah, Iran by hydrodistillation and HS/SPME methods // *J. Anal. Sci. Technol.* 2017. V. 8. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1186/s40543-017-0122-0>
 24. Hsouna A.B., Touj N., Hammami I., Dridi K., Al-Ayed A.S., Hamdi N. Chemical composition and *in vivo* efficacy of the essential oil of *Mentha piperita* L. in the suppression of crown gall disease on tomato plants // *J. Oleo Sci.* 2019. V. 68. № 5. P. 419.
<https://doi.org/10.5650/jos.ess18261>
 25. Оленников Д.Н., Дударева Л.В. Химический состав и антирадикальная активность эфирного масла

- русских образцов *Mentha piperita* L. // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 109.
26. Хлыпенко Л.А., Феськов С.А. Хемотипическое разнообразие видов рода *Mentha* L. в коллекции ароматических и лекарственных растений Никитского ботанического сада // Биология растений и садоводство: теория, инновации. 2018. № 146. С. 121. <https://doi.org/10.25684/NBG.scbook.146.2018.18>
27. Baser K.H.C., Kürkçüoğlu M., Tarımcılar G., Kaynak G. Essential oils of *Mentha* species from Northern Turkey // J. Essent. Oil Res. 1999. V. 11. № 5. P. 579. <https://doi.org/10.1080/10412905.1999.9701218>
28. Asghari B., Zengin G., Bahadori M.B., Abbas-Mohammadi M., Dinparast L. Amylase, glucosidase, tyrosinase, and cholinesterases inhibitory, antioxidant effects, and GC-MS analysis of wild mint (*Mentha longifolia* var. *calliantha*) essential oil: A natural remedy // Eur. J. Integr. Med. 2018. V. 22. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.eujim.2018.08.004>
29. Шевчук О.М., Феськов С.А., Багрикова Н.А., Танина И.В. Хемотипическое разнообразие эфирного масла *Mentha longifolia* (L.) L. // Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. 2021. № 140. С. 130. <https://doi.org/10.36305/0513-1634-2021-140-130-139>
30. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Курс органической химии: учебное пособие. М.: Госхимиздат, 1965. 686 с.
31. Qadir A., Aqil Mohd., Ali A., Ahmad Farhan J., Ahmad S., Arif M., Khan N. GC-MS analysis of the methanolic extracts of *Smilax china* and *Salix alba* and their antioxidant activity // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. № 2. P. 352. <https://doi.org/10.3906/kim-1907-5>
32. Nagaraja S.K., Nayaka S., Kumar, R.S. Phytochemical analysis, GC-MS profiling, and in vitro evaluation of biological applications of different solvent extracts of *Leonotis nepetifolia* (L.) R.Br. flower buds // Appl. Biochem. Biotechnol. 2023. V. 195(2). P. 1197. <https://doi.org/10.1007/s12010-022-04201-2>