

УДК 54.02:547.913
DOI: 10.36305/2019-2-151-66-75

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

Ирина Анатольевна Федотова, Анфиса Евгеньевна Палий,
Оксана Михайловна Шевчук, Сергей Александрович Феськов

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт Никита, Никитский спуск, 52
E-mail: iaflab2016@mail.ru

В процессе хранения эфирных масел происходят физические и химические изменения, ведущие к переменам в компонентном составе, в результате которых изменяются органолептические и фармакологические свойства масел. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен компонентный состав эфирных масел *Tagetes minuta* L. и *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson. свежих и после хранения. Установлено, что в эфирном масле *T. minuta* после хранения в течение 6 месяцев снижается массовая доля основного компонента – тагетенона, за счет появления продуктов его олигомеризации. Подобные изменения приводят к улучшению органолептических свойств масла. После хранения масла в течение 24 месяцев в нем образуются полимерные формы тагетонов и значительно увеличивается его вязкость, что делает невозможным его дальнейшее использование. При хранении эфирного масла *C. flexuosus* в течение 6 месяцев не выявлено изменений в его химическом составе. Через 24 месяца хранения снижаются массовые доли *цис*- и *транс*-цитрана и появляются нежелательные компоненты: изомерные формы цитралей, фотоцитраль и кариофиллен оксид. В аромате масла возникают неприятные ноты, а качество его снижается. Проведенные исследования свидетельствуют, что происходящие в эфирных маслах химические превращения летучих компонентов не всегда приводят к ухудшению их свойств и зависят от видовой принадлежности растительного сырья и длительности хранения.

Ключевые слова: *Tagetes minuta* L.; *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson.; эфирное масло; окисление; изомеризация; димеризация; хранение

Введение

Эфирные масла с высоким содержанием продуктов окисления, димеризации и изомеризации часто обладают сильным аллергическим действием и не пригодны для использования. Особый интерес представляют масла растений, содержащие большие количества ненасыщенных кетонов и альдегидов, которые легко окисляются на воздухе. К таким растениям можно отнести бархатцы и лемонграсс.

Представители рода бархатцев (*Tagetes* L.) в диком виде встречаются в странах Центральной и Южной Америки, культивируются в Мексике, Чили, Бразилии, Франции, Бельгии и др. странах в качестве декоративных растений. Эфирное масло бархатцев используется в парфюмерно-косметическом производстве. В промышленных целях для получения эфирного масла чаще всего используются бархатцы мелкие (*Tagetes minuta* L.). Основные компоненты эфирного масла: *транс*-тагетенон (35,4%), *транс*-β-оцимен (23%), *цис*-тагетенон (19,2%), тагетон (10,4%), кроме них содержатся: гераниол, метилэвгенол, лимонен и др (Nesser and oth., 2014; Gkuubi and oth., 2016).

Масло бархатцев, полученное перегонкой с паром, представляет собой жидкость желтого или зеленого оранжевого цвета с ярко выраженным пряным запахом, жгучую на вкус. При длительном хранении темнеет и полимеризуется. Широкое применение эфирного масла *T. minuta* ограничено из-за фототоксичности основных компонентов – тагетенонов (<https://www.sgs.com/en/news/2018/08/safeguards-11818-europe-restricts-the-use-of-tagetes-erecta>), но является перспективным при создании элитных нишевых ароматов (*Tagete* от Profumum Roma) (Войткевич, 1999).

Лемонграсс (*Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson) широко культивируется в тропиках и субтропиках Индии, Индонезии, Мадагаскара, стран Африки и Южной Америки. Эфирное масло растения известно под названием «восточно-индийского» («ост-индского») лемонграссового масла или малабар. Хорошо растворяется в спирте, что очень ценно для парфюмерных изделий. В состав масла входят: цитраль – 65-80%, линалоол, цитронеллаль, лимонен, дециловый альдегид, нерол, метилгептенон, метилгептенол, гераниол, фарнезол (Delespaul and oth., 2000; Sharma and oth., 2009; Ganjewala, 2009; Ganjewala, Gupta, 2013).

Эфирное масло *Cymbopogon flexuosus* один из главных источников натурального цитраля. Масло имеет свежий травянисто-лимонный аромат, более легкий, с обертоном фиалки и лимона. Широко применяется в парфюмерной, пищевой промышленности, а также в производстве алкогольных и безалкогольных напитков и как ароматический компонент для отдушек различного назначения.

Эфирные масла представляют собой жидкые, иногда воскообразные, а иногда и твердые смеси веществ. Практически все компоненты эфирного масла химически неустойчивы и через некоторое время претерпевают сложные химические превращения, связанные с воздействием света и кислорода воздуха. Это приводит к изменению свойств масел, что отражается на их внешнем виде и аромате. При неблагоприятных условиях хранения, эфирные масла приобретают вязкую консистенцию, их плотность увеличивается, цвет становится более тёмным, ухудшается запах (Гуринович, Пучкова, 2005).

Основными процессами, приводящими к изменению состава эфирных масел, являются окисление, димеризация (олигомеризация), а также изомеризация под действием ультрафиолета (фотоизомеризация и фотоциклизация). Среди компонентов, обнаруженных в эфирных маслах, большую долю занимают химические соединения с сопряжёнными двойными связями – сопряжённые диены и их производные. Данные вещества легко вступают в различные химические взаимодействия, что приводит к изменению состава эфирного масла в процессе хранения и изменению его качества.

Окисление. Высокая реакционная способность терпеноидов предполагает их лёгкое окисление на воздухе. Окислительные превращения резко ускоряются на свету, что обусловлено процессами фотоокисления. При хранении кислотное число эфирных масел увеличивается в связи с окислением монотерпеноидов, а также разложением эфиров в процессе кислотного гидролиза. Кислоты в свою очередь являются катализаторами дальнейших химических превращений, происходящих при длительном хранении эфирных масел.

Димеризация, олигомеризация. Для сопряжённых диенов характерной реакцией является диеновый синтез с образованием продуктов цикло-присоединения.

Изомеризация под действием ультрафиолета: фотоизомеризация, фотоциклизация. Под действием света возможна фотоизомеризация, приводящая к образованию конфигурационных изомеров по двойным связям. Легче всего такой изомеризации подвергаются сопряжённые двойные связи в диенах и непредельных карбонильных соединениях (Ткачев, 2008; Кочетков, Коновалова, Терех, 1992).

Целью нашей работы было изучение изменений химического состава эфирных масел *Tagetes minuta* и *Cymbopogon flexuosus* в процессе хранения.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались эфирные масла *Tagetes minuta* сорт 'Юбилейный' и *Cymbopogon flexuosus* из коллекции ароматических и лекарственных растений Никитского ботанического сада НБС (Аннотированный каталог, 2018).

Tagetes minuta - однолетнее растение семейства Asteraceae, достигающее в условиях интродукции на Южном берегу Крыма (ЮБК) высоты 210 см. Стебель прямой, ветвистый, хорошо облиственный, листья перисто-раздельные, длиной 16-22 см и шириной 8-14 см. Соцветие - корзинка диаметром 4-6 мм. Массовое цветение наблюдается во второй половине октября, плодоношение - в 2-3 декаде ноября. От появления всходов до созревания семян проходит в среднем 200 дней. В качестве эфиромасличного сырья используется надземная часть растений, срезанная на высоте 30-35 см от поверхности почвы в октябре месяце, в фазу массового цветения. Урожайность сырья 177,4 ц/га.

В коллекции ароматических и лекарственных растений НБС *Cymbopogon flexuosus* представлен с 2015 г. Семена получены по делектусу. Это многолетнее растение семейства Poaceae с жёсткими узкими длинными линейно-ланцетными листьями светло-зелёного цвета высотой до 60 см. В условиях ЮБК выращивается в условиях закрытого грунта.

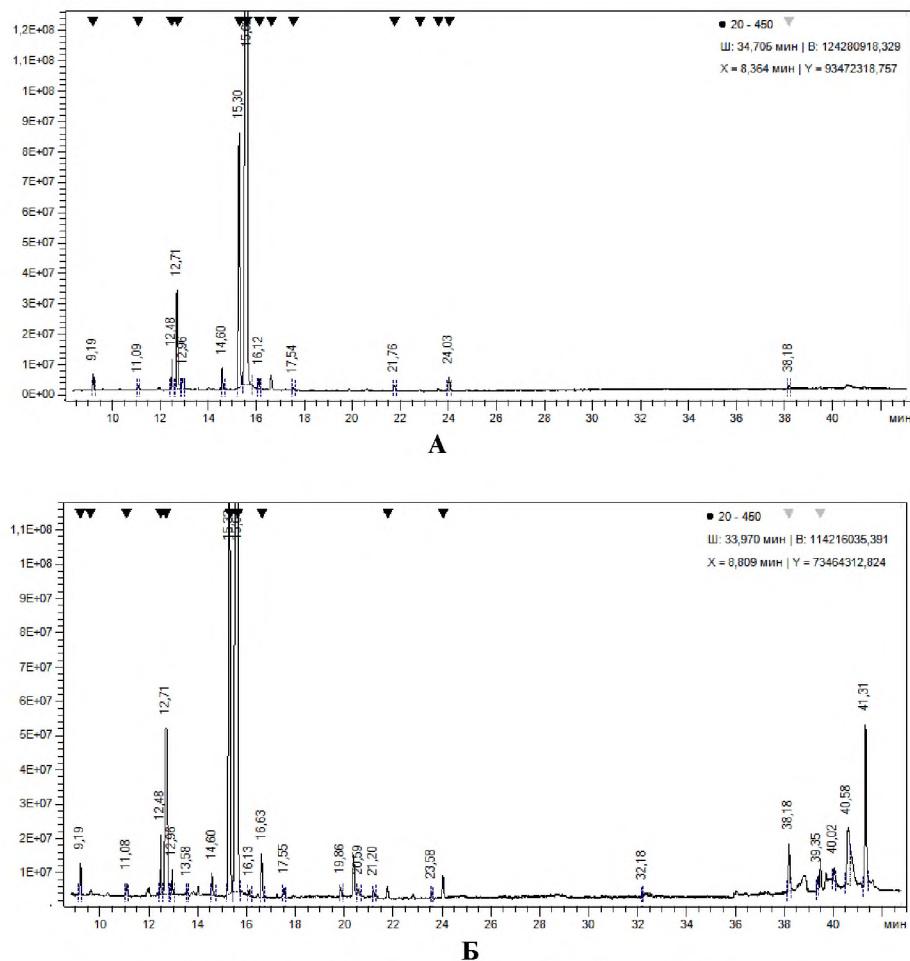
Эфирное масло извлекали из надземной части растений (*Cymbopogon flexuosus* - листья 3-х летних растений, сентябрь; *Tagetes minuta* - фаза массового цветения, октябрь) методом гидродистилляции по Гинзбергу (Государственная фармакопея, 2015). Для исследований использовали свежие масла и после хранения (в темноте при температуре +4...+6°C) в течение 6 и 24 месяцев.

Запах эфирных масел, определяли по ГОСТ 30145-94 (ГОСТ, 1996). Компонентный состав – методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2», оснащённого масс-спектрометрическим детектором. Колонка капиллярная CR –5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25мм. Фаза 5% фенил 95% полисилфениленсилоксан, толщина плёнки 0,25 мкм. Температура термостата программировалась от 75 °C до 240 °C со скоростью 4°C/мин. Температура испарителя 250 °C. Газ носитель – гелий, скорость потока 1 мл /мин. Температура переходной линии 250°C. Температура источника ионов 200°C. Электронная ионизация 70 eV. Диапазон сканирования 20-450. Длительность скана 0.2. Объём пробы эфирного масла для анализа 0,2 мкл. Идентификация компонентов выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными библиотеки NIST'14 (Национальный Институт стандартов и Технологий, США). Программа поиска и идентификации спектров MS Search. Индексы удерживания получены путём логарифмической интерполяции приведённых времён удерживания с использованием аналитического стандарта смеси реперных *n*-алканов (Sigma-Aldrich, Швейцария). Массовая доля компонентов в пробе определена методом процентной нормализации (Ткачев, 2008; Adams, 2007).

Результаты и обсуждение

Выход эфирного масла из надземной части *T. minuta* составил 0,4% на сырой вес (0,6% в пересчете на абсолютно сухой вес).

В свежем эфирном масле *Tagetes minuta* обнаружено 14 соединений, из них 11 идентифицировано. Основными компонентами масла являются (E)-тагетенон (78,4%), (Z)-тагетенон (11,7%), (Z)-тагетон (4,82%) и (E)-тагетон (1,12%). Массовые доли остальных компонентов не превышают 1% (рис. 1, табл. 1). В процессе хранения масла в течение 6 месяцев массовая доля (E)-тагетенона снижалась на 23%, а у (Z)-тагетенона, (Z)-тагетона и (E)-тагетона – возрасала на 30%, 6% и 12% соответственно (табл. 1). Также увеличилось содержание *p*-Мента-1,8-диен-3-она, который является продуктом циклизации ациклических терпеноидов.

Рис. 1 Хроматограмма эфирного масла *Tagetes minuta* L.

А – свежее масло, Б – после хранения в течение 6 месяцев

Fig. 1 Chromatogram of *Tagetes minuta* L. essential oil

A - fresh oil, B - after storage for 6 months

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *Tagetes minuta* L.

Table 1

The composition of the essential oil *Tagetes minuta* L.

N	Компонент Component	Индекс удерживания, RI Retention index RI	Массовая доля, % Mass fraction, %	
			свежее эфирное масло fresh essential oil	после хранения в течение 6 месяцев after storage for 6 months
1	2	3	4	5
1	(E)-Оцимен / (E)-Ocimene	1036	0,51	0,61
2	Дигидротагетон / Dihydrotagetone	1051	-	0,14
3	Линалоол / Linalool	1098	0,14	0,25
4	(E)-Тагетон / (E)-Tagetone	1144	1,12	1,28
5	(Z)-Тагетон / (Z)-Tagetone	1151	4,81	5,14
6	Не идентифицирован / Unknown	1158	0,47	0,67
7	Не идентифицирован / Unknown	1206	0,82	0,57
8	(Z)-Тагетенон / (Z)-Tagetenone	1230	11,72	16,82
9	(E)-Тагетенон / (E)-Tagetenone	1241	78,39	60,23

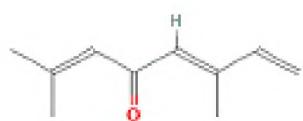
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
10	<i>p</i> -Мента-1,8-диен-3-он / <i>p</i> -Mentha-1,8-dien-3-one	1271	0,63	1,18
11	Карвакрол / Carvacrol	1302	0,12	0,23
12	Не идентифицирован / Unknown	1387	-	1,09
13	β -Кариофиллен / β -Caryophyllene	1433	0,24	0,29
14	Гермакрен D / Germacrene D	1492	tr	0,11
15	Бициклогермакрен / Bicyclogermacren	1507	0,52	0,53
16	Соединение 1 / Compound 1	2057	0,14	1,23
17	Соединение 2 / Compound 1	2114	-	0,62
18	Не идентифицирован / Unknown	2165	-	3,32
19	Не идентифицирован / Unknown	2197	-	3,90

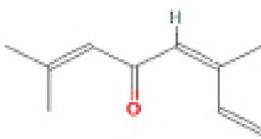
tr- следовые количества

Для состава эфирного масла бархатцев характерно присутствие особой группы веществ: производных *чис-* и *транс*- β -оцимена: тагетона, тагетенона (оцименона), дигидротагетона. Эти ненасыщенные, ациклические кетоны являются весьма реакционноспособными веществами (Gupta, Ganjewala, 2015).

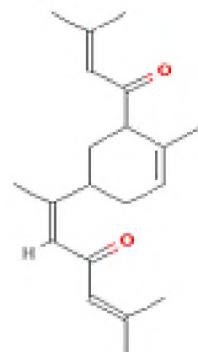
При хранении эфирного масла *T. minuta* в течение полугода в нем постепенно накапливается не имеющее тривиального названия соединение (в таблице Соединение 1), а также его изомер (в таблице Соединение 2), которые являются производными циклогексена. Появление веществ подобной структуры по всей видимости связано с процессом цикло-димеризации двух молекул тагетенона по типу [4+2]-циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру (рис. 2).



(E)-Tagetenone



(Z)-Tagetenone



(Z)-2-Methyl-6-(4-methyl-5-(3-methylbut-2-enoyl)cyclohex-3-en-1-yl)-hepta-2,5-dien-4-one
(Соединения 1 и 2)

Рис. 2 Цикло-димеризация двух молекул тагетенона
Fig. 2. Cyclodimerization of two tagetenone molecules

Авторы (Ткачев, 2008) приводят пример подобной цикло-димеризации двух молекул β -мирцена с образованием *пара*- и *мета*-камфоренов. Особенно легко реакции диенового синтеза идут в том случае, когда одна из реагирующих молекул имеет активированную двойную связь, электрофильность которой повышена благодаря сопряжению с электроотрицательными атомами. Дальнейшие изменения молекул димеров приводят к появлению соединений с ещё более сложной структурой, идентифицировать которые на данном этапе исследований не удалось.

При органолептическом анализе свежего образца был отмечен резкий, интенсивный (что является характерной особенностью масел, содержащих большое количество кетонов) характерный для эфирного масла бархатцев запах. Сравнивая характер запаха свежего и хранившихся в течение 6 месяцев образцов, можно отметить, что в процессе хранения эфирное масло *T. minuta* приобрело более тонкий, приятный, сладковатый с фруктовыми нотами оттенок, без резких нот. Возможно, это связано с образованием в процессе хранения производных циклогексена, некоторые из которых, содержащие кетонную группу в боковой цепи, обладают ценнейшим запахами (Братус, 1979).

Полученные результаты позволяют пересмотреть допустимость использования эфирного масла *T. minuta* при производстве косметической продукции после периода так называемого «созревания» (в течении 6 месяцев).

Выход эфирного масла из надземной части *C. flexuosus* в НБС составил 0,23 % в пересчете на сырой вес (0,79% в пересчете на абсолютно сухой вес) имел желто-красный цвет со свежим лимонным ароматом. В свежеотогнанном эфирном масле *C. flexuosus* идентифицировано 13 соединений. Основными компонентами масла являлись: *транс*-цирталь (60,7%) и *цикло*-цирталь (36,2%), Массовые доли остальных компонентов не превышали 1% (рис. 3, табл. 2).

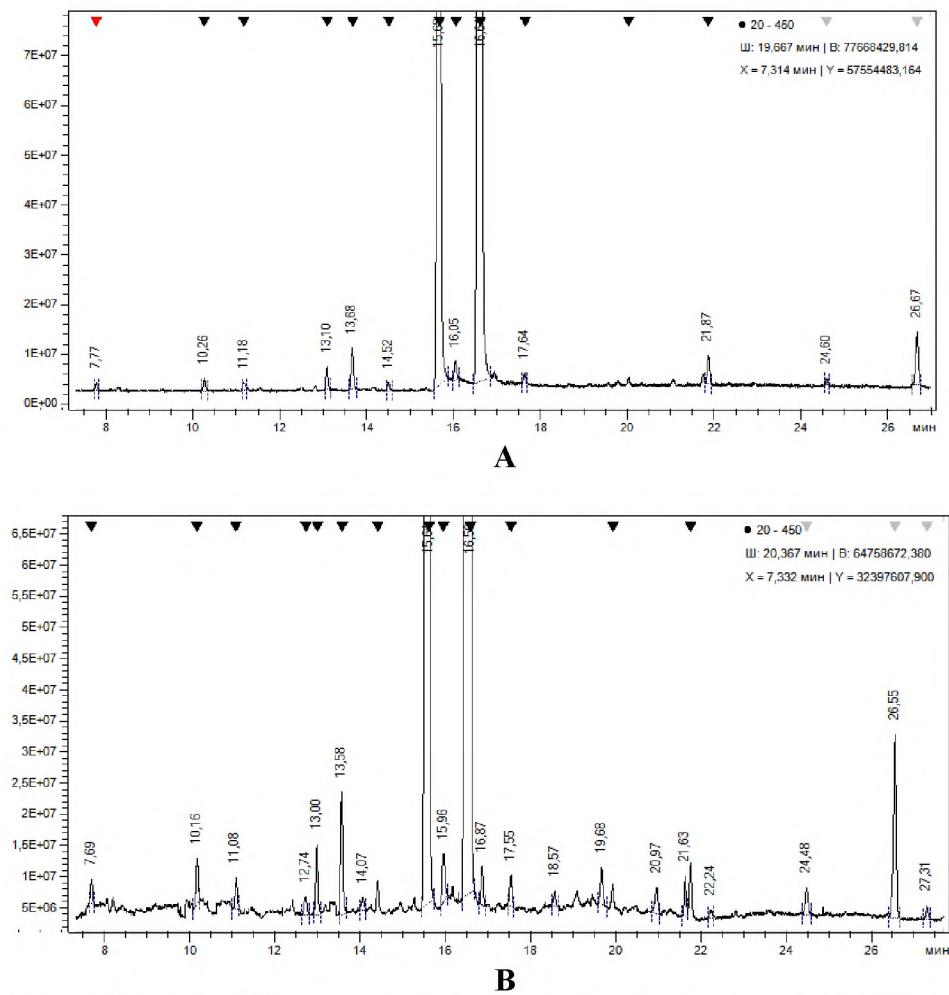


Рис. 3 Хроматограмма эфирного масла *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson. А – свежее масло, Б – после хранения в течение 6 месяцев

Fig. 3 Chromatogram of *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson. essential oil
A - fresh oil, B - after storage for 24 months

Таблица 2
Компонентный состав эфирного масла *Cymbopogon flexyosus* (Nees ex Steud.) W. Watson.
Table 2
The composition of the essential oil *Cymbopogon flexyosus* (Nees ex Steud.) W. Watson.

N	Компонент Component	Индекс удерживания, RI Retention index RI	Массовая доля, % Mass fraction, %	
			свежее эфирное масло fresh essential oil	после хранения в течение 24 месяцев after storage for 24 months
1	Салкатон / Sulcatone	980	0,09	0,17
2	4-Нонанон / 4-Nonanone	1069	0,17	0,36
3	Линалоол / Linalool	1098	0,09	0,27
4	Фотоцирталь А / Photocitral A	1152	-	0,19
5	Изонераль / Isoneral	1160	0,31	0,60
6	Изогераниаль / Isogeranial	1177	0,58	1,06
7	Деканаль / Decanal	1200	0,13	0,24
8	<i>цис</i> -Цитраль / <i>cis</i> -Citral	1240	36,17	35,90
9	Гераниол / Geraniol	1251	0,28	0,51
10	<i>транс</i> -Цитраль / <i>trans</i> -Citral	1273	60,69	55,77
11	Карвакрол / Carvacrol	1298	0,13	0,28
12	Геранилацетат / Geranyl acetate	1374	-	0,17
13	β -Кариофиллен / β -Caryophyllene	1433	0,40	0,47
14	γ -Кадинен / γ -Cadinene	1523	0,07	0,29
15	Кариофиллен оксид / Caryophyllene oxide	1593	0,89	2,04

При хранении эфирного масла *C. flexyosus* в течение 6 месяцев не выявлено изменений в его химическом составе. В процессе хранения масла в течение 24 месяцев массовые доли *транс*-цитрала и *цис*-цитрала снижаются на 8,1% и 0,7% соответственно (табл. 2).

Цитраль – монотерпеновый ациклический альдегид, существующий в виде двух изомеров *цис*-форма Z-цитраль (нераль) и *транс*-форма Е-цитраль (гераниаль). в натуральных эфирных маслах содержится смесь изомеров, с преобладанием гераниала. Природный цитраль – ценный компонент эфирных масел. Применяют для составления парфюмерных композиций и пищевых эссенций, в фармацевтическом производстве. Используется также для получения ионона – душистого вещества с запахом фиалки (Войткевич, 1999; Rabbani and oth., 2006; Saddiq, Khayyat, 2010).

После 24 месяцев хранения в масле происходило повышение содержания изоцитрала – смеси изонерала и изогераниала, образующихся при действии кислот на цитраль. Изонераль обладает тонким, мягким и свежим лимонным запахом, однако он менее устойчив к химическим превращениям, чем цитраль, легко циклизуется до *n*-цимола в присутствии уксусной кислоты (Братус, 1979; Войткевич, 1999; <http://viness.narod.ru/>). Это приводит к тому, что эфирные масла, содержащие одновременно ацетаты и цитраль, накапливают изоцитраль, который далее циклизуется до *n*-цимола – вещества с неприятным запахом, что является причиной ухудшения запаха эфирных масел, содержащих цитраль. Фотоцирталь образуется из цитрала под действием ультрафиолета. Данное соединение – циклическая форма цитрала, существующая в двух изомерных формах: *транс*-форма фотоцирталь А, *цис*-форма фотоцирталь В (Ткачев, 2008; <http://viness.narod.ru/>).

Эфирное масло *C. flexyosus* более устойчиво к хранению, чем масло *T. minuta*. Масло лемонграсса, которое хранилось в течение 24 месяцев характеризуется

увеличением доли изомерных и окисленных форм терпенов, наличие которых ухудшает его органолептические свойства.

Выводы

Анализ изменений, происходящих в результате хранения эфирных масел бархатцев и цимбопогона показал, что в них происходят различные химические превращения, которые не всегда приводят к ухудшению свойств масла и зависят от видовой принадлежности растительного сырья и сроков хранения.

В эфирном масле *Tagetes minuta* в процессе хранения в течение 6 месяцев происходят процессы димеризации и олигомеризации, которые в дальнейшем приводят к образованию полимеров: происходит снижение массовой доли (E)-тагетенона, в масле появляются продукты олигомеризации тагетенонов, в результате происходит улучшение органолептических свойств масла. Однако, при более продолжительном хранении (24 месяца) происходит процесс полимеризации: олигомерные формы тагетенонов конденсируются с образованием полимеров, что приводит к значительному увеличению вязкости эфирного масла бархатцев и невозможности его дальнейшего использования.

При хранении эфирного масла *Cymbopogon flexuosus* в течение 6 месяцев его химический состав остается неизменным. Хранение эфирного масла *C. flexuosus* в течение 24 месяцев характеризуется снижением массовых долей наиболее ценных компонентов *цис*- и *транс*-цитралей. При этом образуются нежелательные для данного масла соединения: изомерные формы цитралей, фотоцитраль и карифиллен оксид. Подобные изменения приводят к появлению неприятных нот в запахе масла и, в целом, к снижению его качества.

Проведение дальнейших исследований позволит выявить оптимальные условия и сроки хранения, возможные варианты стабилизации и разработать рекомендации по хранению эфирных масел конкретных видов растений.

Работа выполнена в рамках темы Госзадания № 0829-2019-0039

Список литературы

Анnotated каталог ароматических и лекарственных растений коллекции Никитского ботанического сада / под общ. ред., чл.-корр. РАН Плугатаря Ю.В. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2018. – 176 с.

[Anotated catalog of aromatic and medicinal plants of the Nikitsky Botanical Gardens collection / Corr. RAS Yu.V. Plugatar (Ed.). Simferopol: IT "ARIAL", 2018. 176 p.]

Братус И.Н. Химия душистых веществ. Москва: Пищевая промышленность, 1979, с.304.

[Bratus I.N. Chemistry of aromatic substances / Moscow: Food Industry, 1979. 304 p.]

Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. Москва: Пищевая промышленность, 1999, с. 282.

[Voitkevich S.A. Essential oils for perfumery and aromatherapy / Moscow: Food Industry, 1999. 282 p.]

ГОСТ 30145-94 Масла эфирные и продукты эфиромасличного производства. Правила приемки, отбор проб и методы органолептических испытаний. ИПК Издательство стандартов, 1996. – 10 с.

[GOST 30145-94 Essential oils and products of essential oil production. Acceptance rules, sampling and organoleptic testing methods. IPK Standards Publishing House, 1996. 10 p.]

Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIII изд. – Т.3. – Москва, 2015. – 1294 с.

[*State Pharmacopoeia of the Russian Federation / Ministry of Health of the Russian Federation. Ed. XIII (3). Moscow, 2015. 1294 p.*]

Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение/ Москва: Школа Косметических Химиков, 2005, с.192.

[*Gurinovich L.K., Puchkova T.V. Essential oils: chemistry, technology, analysis and application / Moscow: School of Cosmetic Chemists, 2005. 192 p.*]

Кочетков Е., Коновалова К., Терех Л. Характер изменений, происходящих в эфирных маслах при их хранении // Тр. НИИ эфиромасличных и лекарственных растений. Симферополь, - 1992. – Т. XXIII. - С. 105-112.

[*Kochetkov E., Konovalova K., Terekh L. The nature of changes in essential oils during their storage // Tr. Research Institute of Essential and Medicinal Plants. Simferopol. 1992. Vol. XXIII: 105-112.*]

Монотерпеновые альдегиды и кислоты / Эфирные масла растений. URL: http://viness.narod.ru/3_1_2_3_monoterp_ald.htm (дата обращения: 20.10.2019).

[*Monoterpene Aldehydes and Acids / Plant Essential Oils. URL: http://viness.narod.ru/3_1_2_3_monoterp_ald.htm (accessed 20.10.2019).*

Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений / Новосибирск: «Офсет», 2008. – 969 с.

[*Tkachev A.V. The study of volatile substances of plants / Novosibirsk: Offset, 2008. 969 p.*]

Adams R.P. Identification of essential oil compounds by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy / Allured Pub. Corp., USA, 2007. 804 p.

*Ali Nasser & Ab, Ali & Sharopov, Farukh & Al-kaf, Ali & Hill, Gabrielle & Arnold, Norbert & Al-Sokari, Saeed & Setzer, William & D, Ludger. Composition of Essential Oil from *Tagetes minuta* and its Cytotoxic, Antioxidant and Antimicrobial Activities // Natural Product Communications. 2014. Vol. 9. P. 1-4.*

Board N. Herbs cultivation and their utilization / India Dehli: Asia Pacific Business Press, 2003. P. 86-96.

Delespaul Q., Billerbeck V.G., Roques C.G., Michel G., Marquier V.C., Bessiere, J.M.. The antifungal activity essential oil as determined by different screening methods // J. Essent. Oil Res. 2000. № 12. P. 256–266.

Europe restricts the use of *Tagetes erecta*, *Tagetes minuta* and *Tagetes patula* extracts and oils, August 13, 2018. URL: <https://www.sgs.com/en/news/2018/08/safeguards-11818-europe-restricts-the-use-of-tagetes-erecta> (дата обращения: 20.10.2019).

*Gakuubi M.M., Wagacha J.M., Dossaji S.F., Wanzala W. Chemical Composition and Antibacterial Activity of Essential Oils of *Tagetes minuta* (Asteraceae) against Selected Plant Pathogenic Bacteria // International Journal of Microbiology. 2016. P. 1-9. DOI: DOI.org/10.1155/2016/7352509*

*Ganjewala D., Gupta A.K. Lemongrass (*Cymbopogon flexuosus* Steud.) Wats Essential Oil: Overview and Biological Activities // Recent Progresses in Medicinal Plants. 2013. Vol. 37. P. 233-274. DOI.org/10.1080/10412905.2000.9699510*

*Ganjewala D. *Cymbopogon* Essential oils: Compositions and Bioactivities // The Int. J. Eessent. Oil Therapt. 2009. № 3. P. 1–10.*

*Gupta Ashish, Ganjewala Deepak. A study on developmental changes in essential oil content and composition in *Cymbopogon flexuosus* cultivar Suvarna // Acta Biologica Szegediensis. 2015. 59: 119-125.*

Rabbani, S.I., Devi, K., Khanam, S. and Xahra, N. Citral, a component of lemongrass oil inhibits the clastogenic effect of nickel chloride in mouse micronucleus test system // Pak. J. Pharm. Sci. 2006. 9: 108–113.

Saddiq A.A. and Khayyat S.A. Chemical and antimicrobial studies of monoterpene: citral // Pesticide Biochem. Physiol. 2010. 98: 89–93.

Sharma P.R., Mondhe D.M., Muthiah S., Pal H.C., Shahi A.K., Saxena A.K. Anticancer activity of an essential oil from *Cymbopogon flexuosus* // Chem. Biol. Interact. 2009. 179 (2-3). P. 160-168. DOI: 10.1016/j.cbi.2008.12.004

Статья поступила в редакцию 08.11.2019 г.

Fedotova I.A., Paliy A.E., Shevchuk O.M., Feskov S.A. Changes in the chemical composition of essential oils during storage // Plant Biology and Horticulture: theory, innovation. 2019. № 2(151). P. 66-75.

During the storage of essential oils, physical and chemical changes occur, leading to changes in the component composition, as a result of which the organoleptic and pharmacological properties of the oils change. The composition of the essential oils of *Tagetes minuta* L. and *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson was studied by chromatography-mass spectrometry fresh and after storage. It was found that in *T. minuta* essential oil after storage for 6 months, the mass fraction of the main component, tagetone, decreases due to the appearance of products of its oligomerization. Such changes lead to an improvement in the organoleptic properties of the oil. After storing the oil for 24 months, polymer forms of tagetones are formed in it and its viscosity is significantly increased, which makes its further use impossible. When storing *C. flexuosus* essential oil for 6 months, no changes were found in its chemical composition. After 24 months of storage, the mass fractions of cis and trans citral are reduced and undesirable components appear: isomeric forms of citrals, photocitral and caryophyllene oxide. Unpleasant notes appear in the aroma of the oil, and its quality decreases. Studies show that the chemical transformations of volatile components in essential oils do not always lead to a deterioration in their properties and depend on the species of the plant material and the duration of storage.

Key words: *Tagetes minuta* L.; *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson.; Essential oil; oxidation; isomerization; dimerization; storage