

- s mezhdunar. uchastiem (g. Perm', 14–15 nojabrja 2013 g.). – Perm': Izd-vo Perm. nacional. issled. politehn. un-ta, 2014. – S. 233–241.
9. *Kashin V.K.* Jod v ob'ektah okruzhajushhej sredy Zabajkal'ja i jeffektivnost' obogashhenija im rastenij // *Himija v interesah ustojchivogo razvitija.* – 2008. – № 16. – S. 173–182.
 10. *Proskurjakova G.F., Nikitina O.N.* Uskorenyj variant kineticheskogo rodanidno-nitritnogo metoda opredelenija mikrokolicestv joda v biologicheskikh ob'ektah // *Agrohimiya.* – 1976. – № 7. – S. 140–143.
 11. *Kashin V.K.* Biogeohimija, fitofiziologija i agrohimiya joda. – L.: Nauka, 1987. – 260 s.
 12. *Iliev P.* Formy obshhebiologicheskoy stimuljacji u rastenij // *Stimuljacija u rastenij.* – Sofija, 1969. – S. 81–90.
 13. *Sindireva A.V., Kekina E.G., Stepanova O.V.* Jekologicheskaja ocenka vlijanija jodsoderzhashhih udobrenij na urozhajnost' jarovoj mjangkoj pshenicy v uslovijah juzhnoj lesostepi Omskoj oblasti // *Vestnik Burjatskoj gosudarstvennoj sel'skhozjajstvennoj akademii imeni V.R. Filippova.* – 2016. – № 1. – S. 41–47.
 14. *Agronomicheskaja i jekologicheskaja ocenka jeffektivnosti primenenija joda pod jarovuju pshenicu / A.V. Sindireva, O.V. Stepanova, O.D. Shojkin [i dr.] // Jekologicheskie problemy regiona i puti ih reshenija: mat-ly nacional. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem, provodimoj v ramkah Sibirskogo jekologicheskogo foruma «Jeko-BOOM» (13 – 15 oktjabrja 2016 g.).* – 2016. – S. 318–324.



УДК 543.544:547.913

Е.Е. Савельева, А.А. Ефремов

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

Е.Е. Savelieva, A.A. Efremov

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ESSENTIAL OILS OF SOME WILD-GROWING WOOD PLANTS OF SIBERIA

Савельева Е.Е. – канд. фарм. наук, доц. каф. биологии с экологией и курсом фармакогнозии Красноярского государственного медицинского университета им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого, г. Красноярск. E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Ефремов А.А. – д-р хим. наук, проф. каф. химии Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Savelieva E.E. – Cand. Pharm. Sci., Assoc. Prof., Chair of Biology with Ecology and the Course of Pharmacognosy, Krasnoyarsk State Medical University named after V.F. Voyno-Yasenetsky, Krasnoyarsk. E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Efremov A.A. – Dr. Chem. Sci., Prof., Chair of Chemistry, Polytechnic Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Известно, что терпеновые соединения эфирных масел дикорастущих растений могут обладать антиоксидантной активностью. Для оценки антиоксидантных свойств природных соединений используют различные модельные реакции, которые заметно различаются своей чувствительностью. Для опре-

деления антиоксидантной активности эфирных масел предложена модельная реакция процесса ингибирования автоокисления 2-гексенала до соответствующей кислоты кислородом воздуха в неводных средах, обеспечивающих гомогенность 2-гексенала и компонентов эфирных масел. Цель данной рабо-

ты – определить наличие или отсутствие антиоксидантной активности эфирных масел сосны сибирской кедровой, пихты сибирской и можжевельника сибирского, полученных методом исчерпывающей гидропародистилляции. В экспериментах к растворам альдегида в гексане добавляли эфирные масла в количествах 5, 25 и 50 мкл. Каждый образец был приготовлен двукратно, контрольные образцы – трехкратно. Количество исходного альдегида и его изменения в ходе реакции окисления определяли методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии с использованием хромато-масс-спектрометра AgilentTechnologies 7890 Ac масс-спектрометрическим детектором AgilentTechnologies 5975 C. В ходе экспериментов установлено, что при малых концентрациях эфирных масел они обладают прооксидантной активностью – способствуют окислению 2-гексенала до гексеновой кислоты кислородом воздуха. С увеличением количества масел до 25 и 50 мкл к 1 мл раствора 2-гексенала наблюдается заметное ингибирование процесса самоокисления. Установлено, что ОАОА кедрового масла составляет 80,0 %, эфирного масла можжевельника сибирского – 67,9, пихтового масла – 55,5 %.

Ключевые слова: антиоксидантные свойства, эфирное масло сосны сибирской кедровой, можжевельника сибирского, пихты сибирской, капиллярная газо-жидкостная хроматография.

It is known that terpene compounds of essential oils of wild-growing plants can possess antioxidant activity. For the assessment of antioxidant properties of natural compounds various model reactions considerably differing in sensitivity were used. For the determination of antioxidant activity of essential oils model reaction of the process of inhibition of autooxidation 2-hexenal to the corresponding acid by air oxygen in the non-aqueous environments providing homogeneity-hexenal and components of essential oils was offered. The purpose of the study was to define the existence or lack of antioxidant activity of essential oils of Siberian cedar pine, Siberian fir and Siberian juniper, received by the method of exhaustive hydro vapour distillation. In the experiments to the solutions in hexane aldehyde essential oils were added in the quantities of

5 mcl, 25 mcl and 50 mcl. Each sample was prepared twice; control samples were prepared three times. The amount of initial aldehyde and its change in the course of reaction of oxidation were determined by the method of capillary gas and liquid chromatography with the use of chromatography-mass spectrometer of AgilentTechnologies 7890 Ac by mass and spectrometer detector Agilent Technologies 5975 C. During the experiments it was established that at small concentration of essential oils they possessed prooxidatic activity, i.e. promoted oxidation 2-hexenal to hexenal acid air oxygen. With the increase in the amount of oils to 25 and 50 mcl to 1 ml of solution of 2-hexenal the noticeable inhibition of process of autoxidation was observed. It was established that AOA of cedar oil made 80.0 %, essential oil of Siberian juniper – 67.9, fir oil – 55.5 %.

Keywords: antioxidant properties, essential oil of Siberian cedar pine, Siberian juniper, Siberian fir, capillary gas liquid chromatography.

Введение. Свободные радикалы играют главную роль в окислении органических веществ в организме человека, однако их избыток наносит ему вред.

На сегодняшний день очевидно, что избыток свободных радикалов является одним из универсальных патогенетических механизмов различных вариантов повреждения клетки.

Свободные радикалы, как известно, участвуют в процессах [1–3]:

- старения;
- канцерогенеза;
- химического и лекарственного повреждения клеток;
- воспаления;
- радиоактивного повреждения;
- атерогенеза;
- кислородной и озоновой токсичности.

К природным антиоксидантам, выделяемым из возобновляемого растительного сырья, относятся различные флавоноиды, дубильные вещества, антоцианы, эфирные масла, некоторые группы витаминов и другие.

Наиболее эффективными антиоксидантами являются различные полифенолы, однако в последнее время появляются работы, показы-

вающие антиоксидантную активность и других природных соединений, в том числе и терпеновых соединений, составляющих основу эфирных масел. В литературе имеются данные по антиоксидантной активности эфирных масел экзотических растений, таких как лимон, грейпфрут, апельсин. Антиоксидантная активность эфирных масел дикорастущих сибирских растений не исследована. В этой связи в Сибирском федеральном университете начаты работы по исследованию антиоксидантной активности эфирных масел дикорастущих растений Сибири.

Цель работы. Определить наличие или отсутствие антиоксидантной активности эфирных масел сосны сибирской кедровой, пихты сибирской и можжевельника сибирского, полученных методом исчерпывающей гидропародистилляции.

В настоящей работе приводятся данные по антиоксидантной активности эфирных масел хвойных древесных растений юга Сибири, таких как сосна сибирская кедровая, пихта сибирская и можжевельник сибирский. Выбор этих растений обусловлен значительным содержанием эфирного масла в древесной зелени, а также доступностью данного вида сырья.

Объекты и методы исследования. Исходное сырье – древесную зелень собирали в июне месяце, когда содержание масла максимально. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции на цельнометаллической установке с использованием насадки Клевенджера. Навеска сырья составляла не менее 1 кг, процесс проводили в течение 15–20 часов до полного выделения всех летучих компонентов масла, как ранее [4–8]. Собранное эфирное масло сушили над Na_2SO_4 , взвешивали и хранили в холодильнике при низких температурах в темных флаконах.

Для оценки антиоксидантных свойств использовали реакцию ингибирования автоокисления 2-гексенала до соответствующей кислоты в присутствии полученных эфирных масел. Этот метод предложен зарубежными учеными для оценки антиоксидантной активности эфирных масел, так как протекает в неводных растворах, что обуславливает гомогенность реакции взаи-

модействия 2-гексенала с компонентами эфирного масла [9–12].

В 30 мл н-гексана растворяли 90 мкл 2-гексенала. Растворы разделяли на аликвоты по 1 мл, которые помещали в стеклянные пробирки объемом 2 мл (контрольный образец). К растворам альдегидов добавляли эфирные масла в количествах 5 мкл, 25 и 50 мкл каждого эфирного масла: сосны сибирской, пихты сибирской, можжевельника сибирского соответственно. Каждый образец был приготовлен двукратно, контрольные образцы – трехкратно. Образцы в закрытых пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 30 суток. Каждые двое суток пробирки открывали и продували 10 мл воздуха с помощью пипетки. Количественное содержание 2-гексенала в образцах определяли методом хромато-масс-спектрометрии через каждые 10 суток хранения. Анализ образцов проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 A (фирмы США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 C в качестве детектора. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 μm . Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. В хроматограф вводили 1 мкл гексановых растворов. Температура испарителя 280°C. Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280°C. Масс-спектры регистрировались при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для регистрации хромато-масс-спектрограмм использовали условия, при которых проводили анализ эфирных масел: температура колонки – 50°C (2 мин) – 50–240°C (4°C/мин) – 240–280°C (20°C/мин) – 280°C (5 минут).

Количественное содержание альдегида в образцах рассчитывали по отношению площадей пиков, соответствующих альдегиду. Степень окисления 2-гексенала (%) определяли по отношению к их содержанию в исходных образцах. Величину относительной антиоксидантной активности рассчитывали как

$$\text{ОАОА} = \text{А-Г/Г} \cdot 100 \%,$$

где А – количество непрореагировавшего 2-гексенала в присутствии антиоксиданта; Г – количество непрореагировавшего 2-гексенала в отсутствие добавок.

Результаты и их обсуждение. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что эфирные масла могут обладать как антиоксидантными, так и прооксидантными свойствами, то есть способствовать процессу накопления свободных перекисных радикалов, в данном случае – самоокисления альдегида. Причем использование малых концентраций масел чаще всего и приводит к увеличению скорости самоокисления. Поэтому в данной работе исследовано влияние концентрации добавок эфирного

масла на ингибирование процесса самоокисления 2-гексенала. На рисунках 1–3 представлены данные по влиянию добавок эфирных масел пихты сибирской, сосны сибирской кедровой и можжевельника сибирского на процесс самоокисления 2-гексенала в течение 20 и 30 суток. Видно, что во всех случаях при добавлении к раствору 2-гексенала 5 мкл эфирных масел наблюдается эффект уменьшения концентрации альдегида, свидетельствующий о прооксидантной активности исследуемых хвойных масел. Этот эффект имеет место при проведении экспериментов во всех трехкратных параллелях. С увеличением содержания добавок эфирных масел наблюдается заметное ингибирование процесса самоокисления 2-гексенала, как при добавках 25 мкл, так и при 50 мкл.

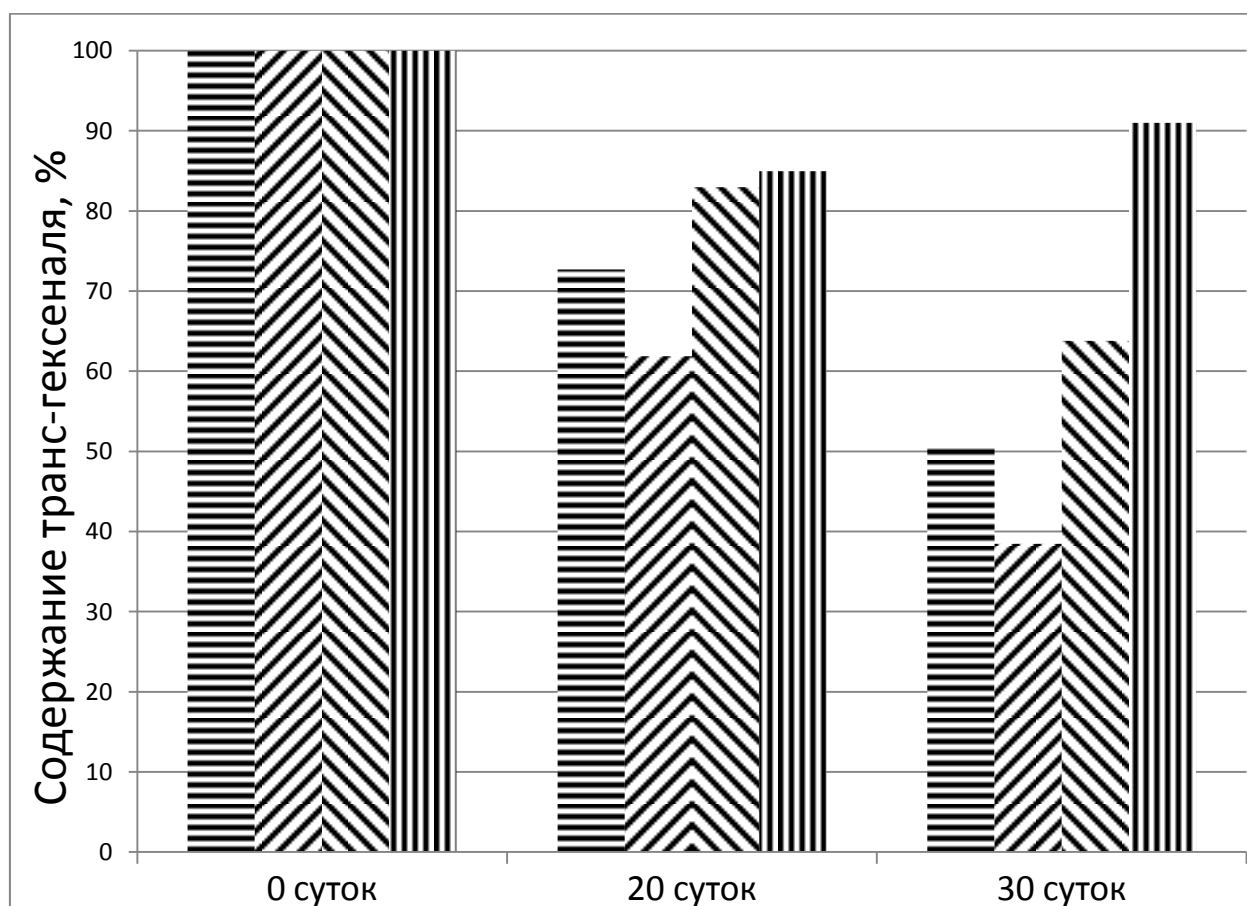


Рис. 1. Содержание транс-гексенала в модельных системах с добавками эфирного масла сосны сибирской кедровой: первый столбец – транс-гексеналь; второй – с добавкой 5 мкл масла; третий – с добавкой 25 мкл масла; четвертый – с добавкой 50 мкл масла

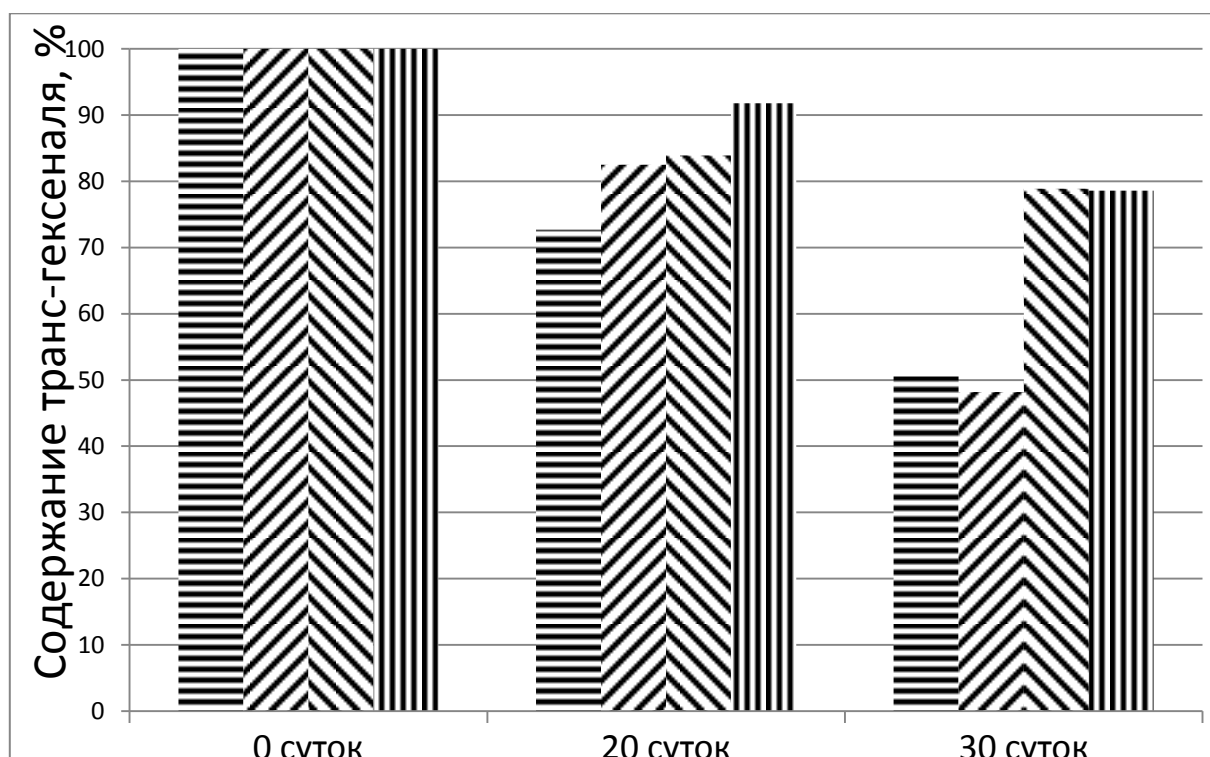


Рис. 2. Содержание транс-гексенала в модельных системах с добавками эфирного масла пихты сибирской: первый столбец – транс-гексеналь; второй – с добавкой 5 мкл масла; третий – с добавкой 25 мкл масла; четвертый – с добавкой 50 мкл масла

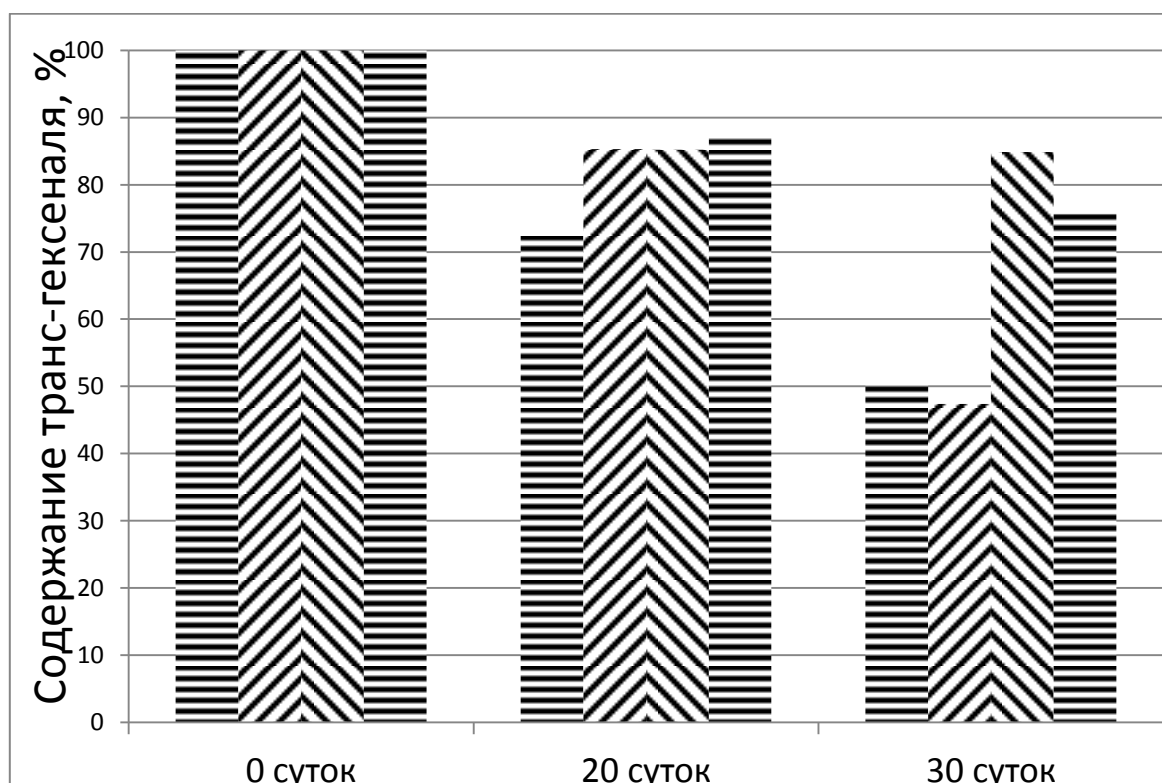


Рис. 3. Содержание транс-гексенала в модельных системах с добавками эфирного масла можжевельника сибирского: транс-гексеналь; с добавкой 5 мкл масла; с добавкой 25 мкл масла; четвертый – с добавкой 50 мкл масла

Из представленных данных видно, что наибольшая величина антиоксидантной активности характерна для эфирного масла кедровой сосны сибирской, а наименьшая – для эфирного масла пихты сибирской:

ОАОА кедровой сосны сиб. = 80,0%;

ОАОА можжевельника сиб. = 67,9%;

ОАОА пихты сиб. = 55,5 %.

Таким образом, с использованием модельной реакции самоокисления 2-гексенала установлено, что эфирное масло исследованных хвойных древесных растений Сибири обладает антиоксидантными свойствами и, по-видимому, способно ингибировать образование реакционноспособных кислородсодержащих радикалов в организме человека, как это было предположено в [9–12].

Выводы

1. С использованием модельной реакции ингибирования процесса самоокисления 2-гексенала в гексане исследована антиоксидантная активность эфирного масла сосны сибирской кедровой, пихты сибирской и можжевельника сибирского.

2. Установлено, что при малых концентрациях эфирного масла все исследованные масла обладают прооксидантными свойствами – способствуют окислению 2-гексенала до гексеновой кислоты кислородом воздуха.

3. При больших концентрациях эфирного масла они обладают антиоксидантными свойствами, причем величина ОАОА максимальна для эфирного масла сосны сибирской кедровой и минимальна для пихты сибирской.

Литература

1. Свободные радикалы в биологии. Ч.1 / под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Мир, 1979. – 308 с.
2. Дюмаев К.М., Воронина Т.А., Сутковой Д.А. Антиоксиданты в профилактике и терапии патологий ЦНС. – М., 1995. – 271 с.
3. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я. [и др.]. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. – М.: ТрансЛит, 2009. – 193 с.
4. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки

- ки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 135–138.
5. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 121–124.
6. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. – № 4. – С. 335–350.
7. Нарчуганов А.Н., Струкова Е.Г., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла сосны сибирской (*Pinus Sibirica*) // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 103–108.
8. Ефремов А.А. Метод исчерпывающей гидропародистилляции при получении эфирных масел дикорастущих растений // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 7. – С. 88–94.
9. Wayner D.D., Burton G.W., Ingold K.U. [et al.]. Quantitative measurement of the total, peroxy radical-trapping antioxidant capability of human blood plasma by controlled peroxidation. The important contribution made by plasmaproteins // FEBS Letters. – 1985. – V. 187. – P. 33–37.
10. Tubaro F., Ghiselli A., Rapuzzi P. [et al.]. Analysis of plasma antioxidant capacity by competitionkinetics // Free Radicals in Biology and Medicine. – 1998. – V. 24. – P. 1228–1234.
11. Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. Антиоксидантные свойства эфирных масел лимона, розового грейпфрута, кориандра, гвоздики и их смесей // Прикладная биохимия и микробиология. – 2008. – № 3. – С. 353–358.
12. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. Антиоксидантные свойства эфирных масел. Автоокисление эфирных масел лавра, фенхеля и их смеси с эфирным маслом кориандра // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – Т.41. – № 6. – С. 693–702.
13. Шутова А.В. Оценка антиоксидантной активности экстрактов и эфирных масел пряно-ароматических лекарственных растений

// Растительные ресурсы. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 112–125.

Литература

1. Svobodnye radikaly v biologii. Ch.1 / pod red. N.M. Jemanujelja. – M.: Mir, 1979. – 308 s.
2. Djumaev K.M., Voronina T.A., Sutkovej D.A. Antioksidanty v profilaktike i terapii patalogij CNS. – M., 1995. – 271 s.
3. Jashin Ja.I., Ryzhnev V.Ju., Jashin A.Ja. [i dr.]. Prirodnye antioksidanty. Soderzhanie v pishhevych produktah i ih vlijanie na zdorov'e i starenie cheloveka. – M.: TransLit, 2009. – 193 s.
4. Efremov E.A., Efremov A.A. Komponentnyj sostav jefirnogo masla ijul'skoj lapki pihty sibirskoj Krasnojarskogo kraja // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2010. – № 2. – S. 135–138.
5. Efremov E.A., Efremov A.A. Komponentnyj sostav jefirnogo masla oktjabr'skoj lapki pihty sibirskoj Krasnojarskogo kraja // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2010. – № 3. – S. 121–124.
6. Efremov A.A., Strukova E.G., Narchuganov A.N. Komponentnyj sostav jefirnogo masla lapki hvojnyh Sibirskogo regiona po dannym hromato-mass-spektrometrii // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himija. – 2009. – № 4. – S. 335–350.
7. Narchuganov A.N., Strukova E.G., Efremov A.A. Komponentnyj sostav jefirnogo masla sosny sibirskoj (Pinus Sibirica) // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2011. – № 4. – S. 103–108.
8. Efremov A.A. Metod ischerpyvajushhej gidroparodistilljacii pri poluchenii jefirnyh masel dikorastushhijh rastenij // Uspehi sovremennogo estestvoznanija. – 2013. – № 7. – S. 88–94.
9. Wayner D.D., Burton G.W., Ingold K.U. [et al.]. Quantitative measurement of the total, peroxy radical-trapping antioxidant capability of human blood plasma by controlled peroxidation. The important contribution made by plasmaproteins // FEBS Letters. – 1985. – V. 187. – P. 33–37.
10. Tubaro F., Ghiselli A., Rapuzzi P. [et al.]. Analysis of plasma antioxidant capacity by competitionkinetics // Free Radicals in Biology and Medicine. – 1998. – V. 24. – P. 1228–1234.
11. Misharina T.A., Samusenko A.L. Antioksidantnye svojstva jefirnyh masel limona, rozovogo grejpfruta, koriandra, gvozdiki i ih smesej // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2008. – № 3. – S. 353–358.
12. Misharina T.A., Polshkov A.N. Antioksidantnye svojstva jefirnyh masel. Avtookislenie jefirnyh masel lavra, fenhelja i ih smesi s jefirnym maslom koriandra // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2005. – T.41. – № 6. – S. 693–702.
13. Shutova A.V. Ocenka antioksidantnoj aktivnosti jekstraktov i jefirnyh masel prjano-aromaticeskijh lekarstvennyh rastenij // Rastitel'nye resursy. – 2007. – Т. 43. – № 1. – S. 112–125.

