

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ЭФИРНОГО МАСЛА  
ВИСЛОПЛОДНИКОВ БОРЩЕВИКА РАССЕЧЕННОГО И ПАСТЕРНАКА ЛЕСНОГО

I.D. Zyкова, A.A. Efremov,  
L.V. Naimushina

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF VARIOUS FRACTIONS OF CREMOCARP ESSENTIAL OIL OF  
CLEAVED PARSNIP AND DISSECTED WOODLAND PARSNIP

**Зыкова И.Д.** – канд. техн. наук, доц. каф. химии Политехнического института Сибирского федерального университета. E-mail: IZykova@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

**Наймушина Л.В.** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии и организации общественного питания Торгово-экономического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: naimlivi@mail.ru

**Zykova I.D.** – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Chemistry, Polytechnic Institute, Siberian Federal University. E-mail: IZykova@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

**Naimushina L.V.** – Cand. Chem. Sci., Assoc. Prof., Chair of Technology and Organization of Public Catering, Trade and Economic Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: naimlivi@mail.ru

Цель исследования – оценка влияния компонентного состава эфирного масла вислоплодников *H. dissectum* и *P. silvestris*, как цельного, так и отдельных фракций, на их антиоксидантную активность (АОА) в рамках модели исследования процесса аутоокисления адреналина. Задачи исследования – получить отдельные фракции и цельное эфирное масло вислоплодников каждого из растений; определить АОА полученных образцов; оценить влияние компонентного состава эфирного масла вислоплодников *H. dissectum* и *P. silvestris* как цельного, так и отдельных фракций на величину их АОА. В статье представлены результаты исследования антиоксидантных свойств различных фракций эфирного масла вислоплодников борщевика рассеченного и пастернака лесного, растений семейства Зонтичные, произрастающих в Сибирском регионе. Эфирное масло из воздушно-сухого сырья получали методом исчерпывающей гидропародистилляции. В процессе перегонки масло фракционировали в зависимости от времени его выделения, в результате чего

было получено по 5 фракций эфирного масла вислоплодников каждого из растений. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа показали, что основными компонентами эфирного масла вислоплодников борщевика рассеченного являются октилацетат (58,5 %), октилбутаноат (10,18 %), эфирного масла вислоплодников пастернака лесного – октилбутаноат (31,93 %), октилацетат (26,52 %) и Z-азарон (13,13 %). Оценка антиоксидантных свойств исследуемых образцов проведена по способности эфирных масел ингибировать аутоокисление адреналина и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода. Установлено, что антиоксидантная активность эфирных масел возрастает при переходе от первой фракции масла к последней для двух растений одного семейства. Авторы, учитывая влияние компонентного состава различных фракций эфирного масла на величину их антиоксидантной активности, предприняли попытку связать разницу в величинах антиоксидантной активности с количеством основных компонентов

(октилацетата и октилбутаноата), содержание которых в масле плодов *H. dissectum* и *P. silvestris* в 5–10 раз превышает содержание других компонентов.

**Ключевые слова:** *Heracleum dissectum*, *Pastinaca silvestris*, эфирное масло, компонентный состав, хромато-масс-спектрометрия, антиоксидантные свойства.

The research objective was the assessment of influence of component composition of essential oil of cremocarp of *H. dissectum* and *P. silvestris* both integral, and separate fractions on their antioxidant activity (AOA) within the model of research of process of adrenaline autooxidation. The research problems were to receive separate fractions and whole essential oil of cremocarp of each of plant; to define AOA of the received samples; to estimate the influence of component composition of essential oil of cremocarp of *H. dissectum* and *P. silvestris* both integral, and separate fractions in the size of their AOA. The results of research of antioxidant properties of various fractions of essential oil of cremocarp of cow-parsnip are presented in the study of dissected and woodland parsnip, the plants of the family Umbrella, growing in Siberian region. Essential oil from air and dry raw materials was received by the method of exhaustive hydrovapourdistillation. In the course of distillation the oil was fractioned depending on the time of its allocation therefore it was received on 5 fractions of essential oil of cremocarp of studied plants. The results of chromatography-mass and spectrometer analysis showed that the main components of essential oil of cremocarp of dissected cow-parsnip were octylacetate (58.5 %), octilbutanoate (10.18 %), essential oil of cremocarp of woodland parsnip were octilbutanoate (31.93 %), octylacetate (26.52 %) and Z-azaron (13.13 %). The assessment of antioxidant properties of studied samples on the ability of essential oils to inhibit adrenaline autooxidation preventing the formation of active forms of oxygen was carried out. It was established that antioxidant activity of essential oils increased upon transition from the first fraction of oil to the last for two plants of one family. The authors, considering the influence of component structure of various fractions of essential oil on the size of their antioxidant activity, made an attempt to connect the difference in sizes of antioxidant activity with the quantity of the main

components (octylacetate and octilbutanoate) which content in oil of fruits of *H. dissectum* and *P. silvestris* 5–10 times exceeds the content of other components.

**Keywords:** *Heracleum dissectum*, *Pastinaca silvestris*, essential oil, component composition, chromatography-mass-spectrometry, antioxidant properties.

**Введение.** Развитие промышленного производства и антропогенное воздействие на биосферу, связанное с другими видами человеческой деятельности, сформировали к началу XXI века агрессивную по отношению к живым организмам окружающую среду. Токсичные ксенобиотики, поступающие с продуктами питания, питьевой водой и вдыхаемым воздухом, ионизирующая радиация и жесткое ультрафиолетовое излучение стимулируют повышенное образование в организме биорадикалов, приводящее к возникновению оксидантного стресса. Вредное воздействие свободных радикалов в организме можно уменьшить за счет регулярного употребления определенных пищевых продуктов и напитков, лекарственных препаратов, биологически активных добавок, обладающих антиоксидантной активностью (АОА). Наиболее перспективными источниками антиоксидантов считаются растения, особенно дикорастущие, имеющие в своем составе флавоноиды, различные фенолы, антоцианы, эфирные масла и т. д. Причем для подобных исследований большой интерес представляют растения – доминанты флоры исследуемого региона, запасы которых позволяют осуществлять их массовую заготовку.

Борщевик рассеченный (*Heracleum dissectum*) и пастернак лесной (*Pastinaca silvestris*) – растения семейства Зонтичные, растения-сорняки, территория произрастания которых в Сибирском регионе увеличивается с каждым годом на десятки квадратных километров. Все части растения содержат эфирное масло, основное количество которого сосредоточено в вислоплодниках [1, 2].

Согласно литературным данным, АОА эфирных масел, содержащих производные фенола – тимол, эвгенол, карвакрол и другие, хорошо изучена. Показано, что некоторые терпеновые углеводороды также проявляют свойства анти-

оксидантов в различных системах [3]. Кроме того, проводятся исследования по выявлению роли отдельных компонентов масла в ингибировании процессов окисления [4].

**Цель исследования:** оценка влияния компонентного состава эфирного масла вислоплодников *H. dissectum* и *P. silvestris* как цельного, так и отдельных фракций на их АОА в рамках модели исследования процесса аутоокисления адреналина.

**Задачи исследования:** получить отдельные фракции и цельное эфирное масло вислоплодников каждого из растений; определить АОА полученных образцов; оценить влияние компонентного состава эфирного масла вислоплодников *H. dissectum* и *P. silvestris*, как цельного, так и отдельных фракций, на величину их АОА.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объекта исследования использовали эфирные масла вислоплодников *H. dissectum* и *P. silvestris*, которые получали методом исчерпывающей гидропародистилляции в течение не менее 40 ч до прекращения выделения масла. Проба воздушно-сухого сырья составляла 1200 г. В процессе перегонки масло фракционировали в зависимости от времени его выделения, в результате чего было получено по 5 фракций эфирного масла плодов каждого из растений. Первая фракция масла получена через 45 мин от начала перегонки, вторая – через 2 ч, третья – через 5 ч, четвертая – через 9 ч, пятая фракция была собрана после окончания гидропародистилляции.

Компонентный состав определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 7890 A (Agilent Technologies, США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 5975 C (Agilent Technologies, США) в качестве детектора. Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений. Для идентификации также использовались данные библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тысяч масс-спектров) [5] и атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [6]. При полном совпадении масс-спектров и

линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Об антиоксидантной активности исследуемых образцов эфирных масел судили по их способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro* и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода [7, 8].

Согласно [7], величина АОА более 10 % свидетельствует о наличии антиоксидантной активности.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Известно, что состав эфирного масла плодов *H. dissectum* и *P. silvestris* представлен в основном кислородсодержащими соединениями – эфирами, спиртами и альдегидами [1, 2]. Единственным представителем ациклических монотерпенов в эфирном масле *P. silvestris* является β-мирцен. Основные компоненты эфирного масла плодов *H. dissectum* – октилацетат (58,5 %), октилбутаноат (10,18 %), эфирного масла плодов *P. silvestris* – октилбутаноат (31,93 %), октилацетат (26,52 %) и Z-азарон (13,13 %) [2].

Хромато-масс-спектрометрический анализ компонентного состава отдельных фракций эфирного масла плодов исследуемых растений показал, что состав масла с течением времени в процессе отгонки изменяется, причем один из компонентов максимально накапливается в одной из фракций. На рисунке 1 приведено содержание основных компонентов масла в зависимости от продолжительности выделения (приведены данные для компонентов, встречающихся в маслах плодов обоих растений согласно [2]).

При отгонке эфирного масла плодов *P. silvestris* основное количество октилацетата (50,8 %) сосредоточено в 1-й фракции при общем содержании его в масле 26,5 %. Аналогичным образом идет распределение октилацетата по фракциям в эфирном масле плодов *H. dissectum* – в 1-й фракции его содержание максимально (64,7 %). Октилбутаноат в масле *H. dissectum* содержится только в 1-й и 2-й фракциях, а в масле *P. silvestris* его содержание увеличивается в процессе выделения и в последней фракции составляет 43,7 %. Присутствие октанала установлено только в первых трех фракциях масла. В эфирном масле плодов *H. dissectum* содержится больше бензилового спирта, а в масле *P. silvestris* – октилгексаноата и Z-азарона [2].

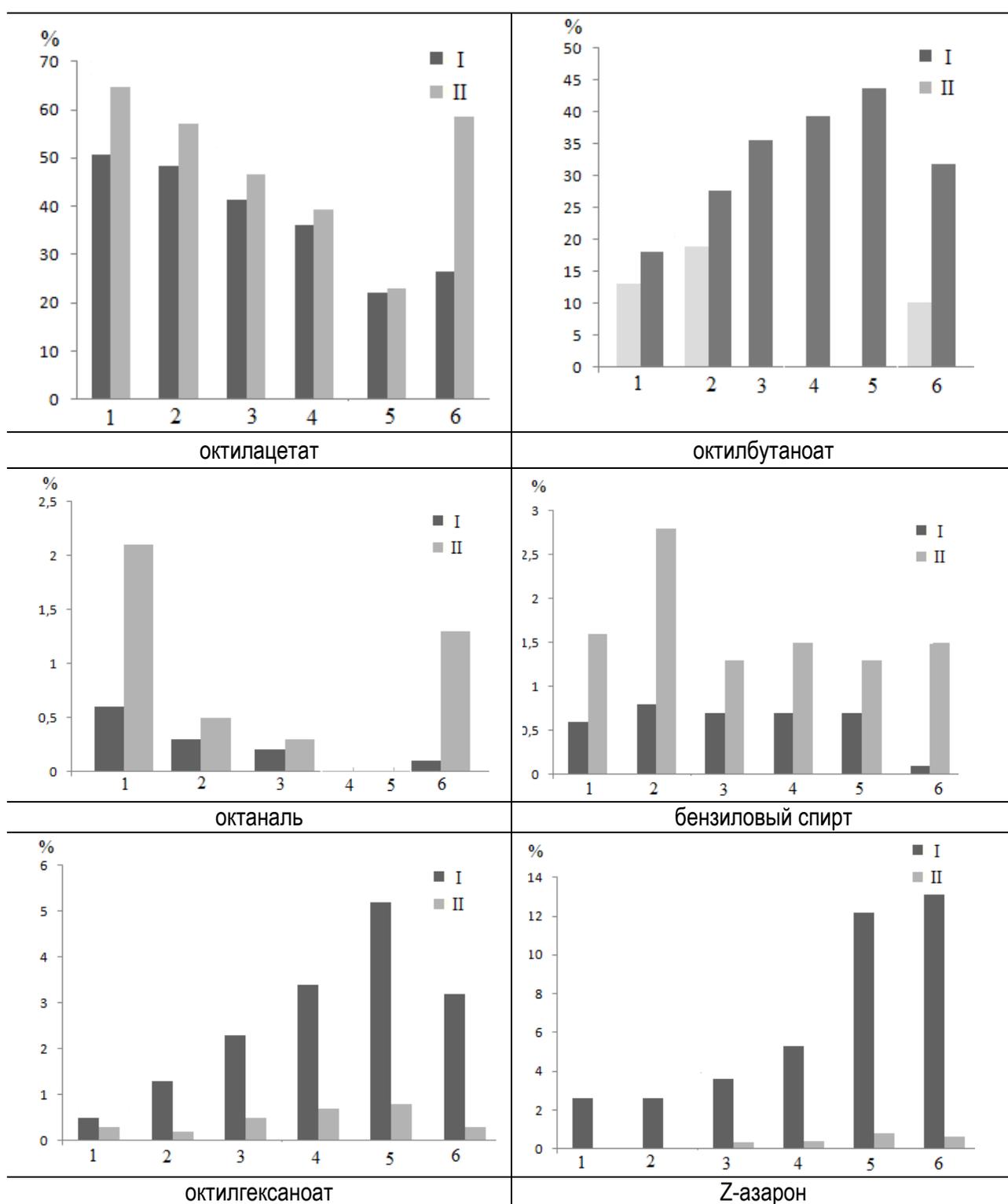


Рис. 1. Изменение содержания основных компонентов эфирного масла в зависимости от продолжительности выделения. Эфирные масла и их фракции: I – *P. silvestris*; II – *H. dissectum*; 1 – 1-я фракция масла; 2 – 2-я фракция; 3 – 3-я фракция; 4 – 4-я фракция; 5 – 5-я фракция; 6 – целое масло

Антиоксидантная активность эфирных масел сложным образом связана с их составом, а также с концентрацией и соотношением наиболее активных компонентов [3]. Учитывая то, что состав отдельных фракций масла различен, можно ожидать, что антиоксидантные свойства этих фракций будут также различаться.

Результаты исследования процесса аутоокисления адреналина показали, что при переходе от 1-й фракции к 5-й происходит уменьшение оптической плотности промежуточного продукта аутоокисления адреналина (адреналинхинона), имеющего характерную полосу поглощения при 347 нм (рис. 2).

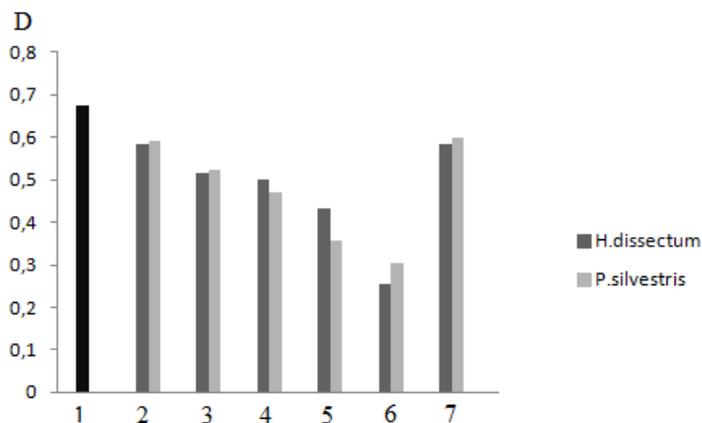


Рис. 2. Изменение оптической плотности (D) адреналинхинона в присутствии эфирных масел. Образцы: 1 – адреналинхинон; 2–6 – фракции масла (с 1-й по 5-ю), 7 – цельное эфирное масло

На основании данных по изменению оптической плотности для исследуемых образцов была рассчитана АОА (табл.), анализ величин которой показывает, что эфирные масла плодов *H. dissectum* и *P. silvestris*, полученные методом

исчерпывающей гидропародистилляции, не обладают АОА (АОА ≤ 10 %), в отличие от их отдельных фракций, АОА которых возрастает при переходе от 1-й фракции к 5-й.

### Оценка антиоксидантной активности образцов эфирных масел

Эфирное масло	Антиоксидантная активность, %					
	Цельное* масло	Фр. 1	Фр. 2	Фр. 3	Фр. 4	Фр. 5
<i>H. dissectum</i>	8,9	13,7	24,0	25,7	36,0	62,3
<i>P. silvestris</i>	10,0	12,4	22,5	30,1	47,0	55,3

\*Цельное масло – масло, полученное методом исчерпывающей гидропародистилляции, без разделения на фракции.

Из данных, представленных в таблице, можно предположить, что разница в величинах АОА связана с количеством основных компонентов (октилацетата и октилбутаноата), содержание которых в масле плодов *H. dissectum* и *P. silvestris* в 5–10 раз превышает содержание других компонентов, причем известно [4], что октилацетат обладает низкой АОА.

Так, в 1-й фракции масла плодов *H. dissectum* при содержании октилацетата 64,7 % величина АОА составила 13,7 %. АОА 5-й фрак-

ции – 62,3 %, а количество октилацетата – 25,8 %, т. е. в 2,5 раза меньше. Эфирное масло плодов *P. silvestris* 1-й фракции обладает слабой АОА (12,4 %) при содержании октилацетата 50,8 %, 5-я фракция масла проявляет более сильные антиоксидантные свойства (23,0 % октилацетата). Важно отметить тот факт, что цельное масло *P. silvestris* не проявляет АОА, хотя содержит почти такое же количество октилацетата, как и 5-я фракция масла (26,5 и 23,0 % соответственно) с АОА 55,3 %. Возможно, здесь сыграло

роль накопление октилбутаноата, именно в 5-й фракции этого масла его количество максимально (43,7 %). Кроме того, в этой фракции масла появляются компоненты, не встречающиеся в первых четырех фракциях: эли-шиобунон, шиобунон, изо-шиобунон,  $\beta$ -сесквифелландрен и  $\alpha$ -калакорен, антиоксидантные свойства которых, также как и подобные свойства октилбутаноата и многих других компонентов эфирных масел, еще не изучены.

Отмечено, что эфирные масла плодов *H. dissectum* и *P. silvestris*, растений одного семейства, проявляют одинаковую тенденцию к возрастанию АОА при переходе от первой фракции масла к последней.

**Выводы.** Таким образом, в рамках известной методики [7], разработанной для водных экстрактов растительного сырья, впервые проведена оценка АОА эфирных масел. Установлено, что отдельные фракции эфирного масла вислоплодников борщевика рассеченного и пастернака лесного, имея разный компонентный состав, проявляют антиоксидантную активность, превышающую в некоторых случаях АОА цельного масла.

### Литература

1. Ткаченко К.Г., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Компонентный состав эфирных масел некоторых видов *Heracleum* L., интродуцированных в Ленинградскую область. Сообщ. 3. Эфирные масла цветков и плодов // Раст. ресурсы. – 2001. – Т. 37, вып. 4. – С. 69–76.
2. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирных масел дикорастущих лекарственных растений флоры Сибири. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2014. – 216 с.
3. Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. Антиоксидантные свойства эфирных масел лимона, грейпфрута, кориандра, гвоздики и их смесей // Прикладная биохимия и микробиология. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 482–486.
4. Самусенко А.Л. Влияние отдельных компонентов эфирных масел на окисление цитраля // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 131–136.
5. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. – London: Interscience, 1989. – 563 p.

6. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. – Новосибирск: Наука, 2008. – 969 с.
7. Хасанова С.Р. Сравнительное изучение антиоксидантной активности растительных сборов // Вестн. ВГУ. Сер. «Химия. Биология. Фармация». – 2007. – № 1. – С. 163–166.
8. Пат. № 2144674 (Россия). Способ определения антиоксидантной активности супероксидсмутазы и химических соединений / Т.В. Сирота / 20.01.2000.

### Literatura

1. Tkachenko K.G., Pokrovskij L.M., Tkachev A.V. Komponentnyj sostav jefirnyh masel nekotoryh vidov *Heracleum* L., introducirovannyh v Leningradskuju oblast'. Soobshh. 3. Jefirnye masla cvetkov i plodov // Rast. resursy. – 2001. – Т. 37, вып. 4. – С. 69–76.
2. Zykova I.D., Efremov A.A. Komponentnyj sostav jefirnyh masel dikorastushhih lekarstvennyh rastenij flory Sibiri. – Krasnojarsk: Izd-vo SFU, 2014. – 216 s.
3. Misharina T.A., Samusenko A.L. Antioksidantnye svojstva jefirnyh masel limona, grejpfruta, koriandra, гвоздики i ih smesej // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 482–486.
4. Samusenko A.L. Vlijanie otдел'nyh komponentov jefirnyh masel na okislenie citralja // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2012. – № 4. – С. 131–136.
5. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. – London: Interscience, 1989. – 563 p.
6. Tkachev A.V. Issledovanie letuchih veshhestv rastenij. – Novosibirsk: Nauka, 2008. – 969 s.
7. Hasanova S.R. Srvnitel'noe izuchenie antioksidantnoj aktivnosti rastitel'nyh sborov // Vestn. VGU. Ser. «Himija. Biologija. Farmacija». – 2007. – № 1. – С. 163–166.
8. Пат. № 2144674 (Rossija). Sposob opredelenija antioksidantnoj aktivnosti superoksidismutazy i himicheskih soedinenij / T.V. Sirota / 20.01.2000.