

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
РЫЛЬЦЕВ ШАФРАНА**

Л. Р. ВАРДАНЯН, А. Г. ГАЛСТЯН и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисский государственный университет
Армения, 3204, Горис, ул. Авангарда, 4
Факс: (374 284) 23603; E-mail: vrazmik@rambler.ru

Поступило 21 III 2017

Исследовано антиоксидантное свойство этилацетатного экстракта рыльцев шафрана. Установлено, что экстракт шафрана, произрастающего в Горисском регионе Армении, содержит в 5 раз больше антиоксидантных веществ, чем приобретенного в Иране. Для исследованных экстрактов измерены также константы скорости реакции (k_2) $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$, характеризующие их антиоксидантные активности (АОА). Показано, что по АОА экстракт рыльцев шафрана из Горисского региона в 25 раз превышает иранский аналог.

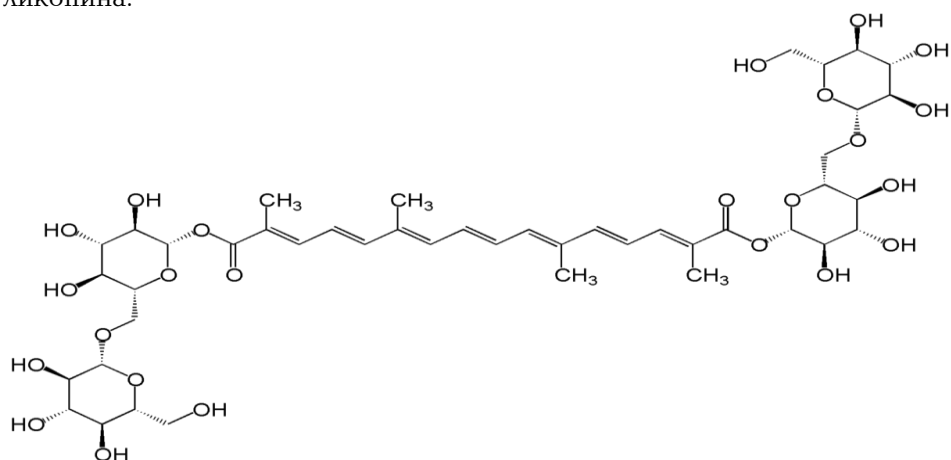
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 9

Применение лечебных трав в традиционной и народной медицине из года в год становится все более актуальным, что обусловлено существенным преимуществом лекарственных растений по сравнению с синтетическими лекарственными препаратами. Это обусловлено практическим отсутствием побочных эффектов и комплексным взаимодействием на организм человека [1]. Лечебные свойства экстрактов и эфирных масел растительного сырья, в основном, обусловлены содержанием в них веществ, обладающих антиоксидантными-антирадикальными свойствами. В связи с этим поиск растений, обладающих высоким потенциалом по содержанию биологически активных веществ, в том числе и высокой антиоксидантной активностью, представляет большой прикладной и научный интерес.

Содержание антиоксидантов в экстрактах растений и их антиоксидантные активности в значительной степени зависят как от вида растений, так и от климатических условий их произрастания [2-4]. Следовательно, исследование антиоксидантного свойства экстракта лекар-

ственного растения, произрастающего в данной географической местности, также является востребованным. В настоящей работе приведены результаты исследования антиоксидантного свойства экстракта высушенных рылец шафрана (*Crocus Sativus L.*).

Шафран является уникальным растительным лекарственным средством и самой дорогой специей в мире [5]. Высокая цена шафрана обусловлена, во-первых, трудоемкостью производства. Один цветок дает три рыльца, а для получения 1 кг пряности требуется 150 × 200 тысяч цветков [6]. Во-вторых, используется в народной медицине для лечения самых различных заболеваний (замедляет развитие опухолей рака, обновляет клетки крови, укрепляет сосуды и сердце, улучшает активность мозга, лечит неврозы, бессонницу и головную боль, восстанавливает зрение и т.д.). Столь уникальное действие рылец шафрана обусловлено его химическим составом. Они содержат 0.34% эфирного масла, витамины А, С и группы В, минералы К, Mg, P, Na, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn и Se, красящие вещества, флавоноиды. Красящие свойства шафрана обусловлены наличием каротиноидов, кроцина, а также α - и β -каротина, ликопина.



Кроцин

Из приведенного химического состава следует, что экстракт шафрана должен обладать антиоксидантным свойством, чему и посвящена настоящая работа. Сбор шафрана осуществляли в первой половине октября 2016 г. в окрестностях г. Гориса (Армения), а также приобретали готовые высушенные рыльца шафрана из Ирана.

Экспериментальная часть

Этилацетатные экстракты получали методом мацерации при комнатной температуре. Высушенные рыльца растирали в керамической ступке (размер частиц ≤ 1 мм). К полученному порошку добавляли экстрагент (этилацетат) соотношением 1:20 (на 1 г порошка 20 мл экстра-

гента), выдерживали при комнатной температуре $[(393 \pm 5) \text{ K}]$ в течение суток и затем отфильтровывали через бумажный фильтр. После испарения экстрагента при комнатной температуре экстракт высушивали до постоянного веса в вакуумном шкафу.

Ингибирующую способность экстракта исследовали на примере модельной реакции инициированного окисления кумола. В качестве инициатора использовали азодиизобутиронитрил (АИБН). За кинетикой окисления кумола следили по поглощению кислорода на манометрической установке с автоматическим регулированием давления в интервале температур 328–348 К. Кумол, АИБН и хлорбензол очищали согласно методикам, приведенным в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что в присутствии исследованных экстрактов на кинетических кривых поглощения кислорода обнаруживаются четко выраженные периоды индукции (рис. 1), что свидетельствует о наличии антиоксидантов в исследованных экстрактах. Обнаруженные периоды индукции (τ) описываются уравнением 1 (рис. 2):

$$\tau = f \cdot [InH]_0 / V_i, \quad (1)$$

где $[InH]_0$ — исходная концентрация антиоксидантов в данной навеске экстракта; f — число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора; V_i — скорость инициирования, соответственно, что позволило определить эффективное содержание антиоксидантов, $(f \cdot [InH]_0)$ в исследованных экстрактах. Результаты приведены в таблице.

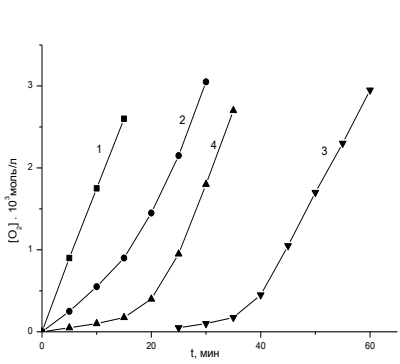


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола в отсутствие (1) и в присутствии 3.3 мг экстракта рыльцев шафрана (2-из Ирана, 4-из Гориса) и 8.67 мг экстракта лепестков из Гориса (3). $V_i = 1.25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348 \text{ K}$.

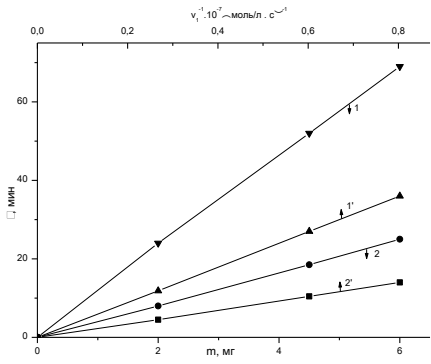


Рис. 2. Зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания экстракта рыльцев шафрана из Гориса (1) и Ирана (2). $V_i = 1.25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, и от скорости инициирования (1'; 2'), $T = 348 \text{ K}$.

Эффективное содержание антиоксидантов ($f \cdot [InH]_0$) в экстрактах шафрана, произрастающего в окрестностях Гориса и в Иране, и их антиоксидантные активности (k_7)

Место произрастания шафрана	Содержание экстракта в реакционной смеси, мг	$V_i \cdot 10^7$, моль/л·с	T, K	τ , мин	$f \cdot [InH]_0^*$ · 10^4 , моль/л	$k_7 \cdot 10^{-5}$, л/моль·с 384 K
Горис	1.65	1.25	348	19	0.85	2.41
Горис	3.3	1.25	348	36	0.82	
Горис	5.0	1.25	348	56	0.84	
Горис	3.3	2.50	348	18	0.83	
Горис	3.3	5.00	348	9	0.82	
Иран	5.0	1.25	348	22	0.33	0.095
Иран	3.3	1.25	348	15	0.34	
Иран	1.65	1.25	348	7	0.32	
Иран	3.3	0.625	348	29	0.33	
Иран	3.3	2.50	348	7	0.32	
Горис	1.65	0.78	339	35	0.98	1.79
Горис	3.3	0.78	339	34	0.96	
Иран	1.65	0.78	339	13.5	0.38	0.075
Иран	3.3	0.78	339	26	0.38	
Иран	0.6	0.34	328	13.5	0.46	0.055
Иран	1.2	0.34	328	26	0.44	
Горис	0.8	0.34	328	41	1.05	1.22
Горис	0.4	0.34	328	22	1.12	
Горис**	4.9	1.25	348	10	0.15	0.43
Горис**	9.8	1.25	348	20	0.15	
Горис**	19.6	1.25	348	36	0.14	
Горис**	9.8	0.78	339	36	0.17	0.30
Горис**	4.9	0.34	328	43	0.18	0.19

* — в пересчете на 1 мг; ** — экстракт лепестков шафрана

Исследовано также антиоксидантное свойство лепестков шафрана, произрастающего в окрестностях Гориса. Выяснилось, что экстракт лепестков содержит примерно в 5.5 раз меньше антиоксидантных веществ, чем экстракт из рыльцев шафрана.

Помимо эффективного содержания антиоксидантов в экстрактах, важно также знание их антиоксидантных активностей. С этой целью из кинетических кривых поглощения кислорода, определив τ и концентрацию поглощенного кислорода за время $t < \tau$, с помощью уравнения (2) и данных рис. 3 были определены отношения констант скоростей

реакции k_2/k_7 , где k_2 и k_7 – константы скорости реакции продолжения ($RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$) и обрыва ($RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$) цепи.

$$[O_2]/[RH] = -\frac{k_2}{k_7} \ln(1-t/\tau). \quad (2)$$

Учитывая то, что для кумола $k_2 = 4.677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$ [8], из отношения k_2/k_7 вычислили эффективное значение k_7 , характеризующее антиоксидантные активности исследованных экстрактов. Результаты этих расчетов приведены в таблице, из которой следует, что по антиоксидантной активности экстракт из рыльцев шафрана, приобретенных из Ирана, примерно 25 раз уступает экстракту шафрана, произрастающего в Горисском регионе. Например, при 348K $(k_7)_{\text{Горис}} / (k_7)_{\text{Иран}} = 2.41 \cdot 10^5 / 9.5 \cdot 10^3 = 25.37$.

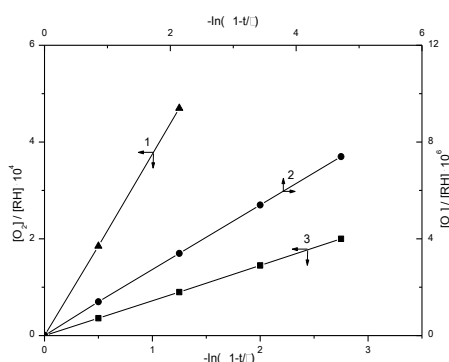


Рис. 3. Зависимость концентрации поглощенного кислорода от параметра $-\ln(1-t/\tau)$ при окислении кумола в присутствии 3.3мг экстракта рыльцев шафрана из Гориса (1) и Ирана (3) и 9.8мг экстракта лепестков шафрана (2). $T=348K$.

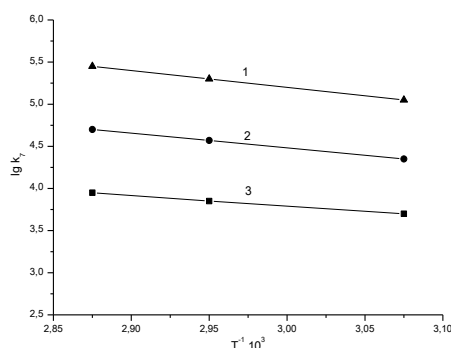


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции k_7 для экстрактов шафрана из Гориса (1) и Ирана (3) и для лепестков шафрана из Горисского региона (2).

Спрямляя расчетные данные k_7 в координатах $(\lg k_7 - T^{-1})$ (рис. 4), получены температурные зависимости антиоксидантной активности в аррениусовых координатах, которые выражаются уравнениями (3-5). В частности, для экстракта рыльцев шафрана

$$\text{из Горисского региона } k_7 = 1.77 \cdot 10^{10} \exp[-(7739 \pm 55)/RT] \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad (3)$$

$$\text{из Ирана } k_7 = 6.41 \cdot 10^7 \exp[-(6090 \pm 50)/RT] \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad (4)$$

$$\text{для лепестков } k_7 = 2.34 \cdot 10^{10} \exp[-(9130 \pm 60)/RT] \text{ л/моль} \cdot \text{с}. \quad (5)$$

Таким образом, шафран обладает высокой антиоксидантной активностью. Полученные результаты подтверждают тот факт, что антиоксидантные свойства экстрактов растений, как показано в работах [4,9], зависят от климатических условий их произрастания.

ՔՐՔՈՒՄԻ ԱՌԷՋՆԵՐԻ ՆԱԿԱՕՔՍԻԴԻԶ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է քրքումի առեջների էթիլացետատային էքստրակտի հակաօքսիդիչ հատկությունը: Հաստատված է, որ Հայաստանի Հանրապետության Գորիսի տարածաշրջանում աճող քրքումի էքստրակտը պարունակում է 5 անգամ ավելի շատ հակաօքսիդիչ նյութեր, քան Իրանից ձեռքբերված բույսի էքստրակտը: Հետազոտվող էքստրակտների համար որոշվել են նաև հակաօքսիդիչ ակտիվությունը բնութագրող (k_7) $RO\cdot_2 + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$ ռեակցիայի արագության հաստատունները: Ցույց է տրվել, որ Գորիսի տարածաշրջանի քրքումի առեջների էքստրակտը հակաօքսիդիչ ակտիվությամբ 25 անգամ գերազանցում է Իրանից բերված անալոգին:

STUDY OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SAFFRON STIGMAS

L. R. VARDANYAN, A. G. GALSTYAN and R. L. VARDANYAN

Goris State University

4, Avantgarde Str., Goris, 3205, Armenia

Fax: (374 284) 23603, E-mail: vrazmik@rambler.ru

The antioxidant property of the ethyl acetate extract of saffron stigmas has been studied. It was established that the saffron extract growing in the Goris region of Armenia contained five times more antioxidant substances than those purchased from Iran.

For the studied extracts the reaction rate constant (k_7) $RO\cdot_2 + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$, characterizing their antioxidant activity (AOA), was also measured. It was shown that the AOA of the saffron stigmas extract from the Goris region was 25 times greater than that of the Iranian analogue.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Грек О.Р. Растительные биофлавоноиды и их биологические и фармакологические свойства. Новосибирск, Медицина, 1999, 239 с.
- [2] Дмитриева Г.Ю. Автореф. дисс. «Влияние экологических факторов на содержание в растениях некоторых антиоксидантов» канд. биол. наук, Калининград, 2009, 25 с.
- [3] Варданян Л.Р., Шутова А.Г., Айрапетян С.А. // Докл. НАН Беларуси, 2013, т.57, №5, с.72.
- [4] Adinee J., Pizi K., Karami O. // American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2008, v.4, p.277.
- [5] <http://stanislav-milevich.ru/shafran>.
- [6] Jose-Antonio Fernandez. // Recent Res. Devel Plant Sci., 2004, v.2, p.127.
- [7] Варданян Л.Р. Автореф. дисс. «Антиокислительные свойства биоантиоксидантов лекарственных растений. Кинетика и механизм» доктора хим. наук, Ереван, 2017.
- [8] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с.711.
- [9] Sharapov F.S., Mink M., Khalifaev D.R., Zhang H., Dosoky N.S., Setzer W.N. // International journal of Traditional and Natural Medicines, 2013, v.2, p. 86.