CHEMICAL SCIENCES

UDC 541.127

EFFECT OF *CORIANDRUM SATIVUM L* FRUIT OIL ON THE KINETICS OF CUMENE OXIDATION

Vardanyan Luiza
Dr. Sc. (Chem.), Head of Department of Chemistry and Biology
Goris State University

УДК 541.127

ДЕЙСТВИЕ МАСЛА ПЛОДОВ КОРИАНДРА ПОСЕВНОГО (*CORIANDRUM SATIVUM L.)* НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Варданян Луиза
д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедры биологии и химии
Горисский государственный университет

Abstract

Using the model reaction of initiated cumene oxidation as an example, the antioxidant (AO) effect of coriander fruit oils was studied. The oil has been shown to exhibit antioxidant properties. The effective content of antioxidants ($f \cdot [InH]$) and their antioxidant activities - reaction rate constants - were determined

$$RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\cdot}.$$

It has been shown that 1 mg of pomegranate seed oil contains $0.83 \cdot 10^{-5}$ mol/l of antioxidants, and their activity is $3.84 \cdot 10^4$ l/mol.s.

Аннотация

На примере модельной реакции инициированного окисления кумола исследованы антиоксидантн ое (АО) действие масел плодов кориандра посевного. Показано, что масло проявляет антиоксидантные свойства. Определено эффективное содержание антиоксидантов ($f \cdot [InH]$) и их антиоксидантные активности – константы скорости реакции

$$RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\cdot}.$$

Показано, что в 1 мг масла масла косточек граната содержится $0{,}83 \cdot 10^{-5}$ моль/л антиоксидантов, а их активность состовляет $3{,}84 \cdot 10^4$ л/моль·с.

Keywords: essential oils, antioxidant content, antioxidant activity, coriander fruits.

Ключевые слова: эфирные масла, содержание антиоксидантов, антиоксидантная активность, плоды кориандра.

Использование природных биоантиоксидантов в народной и традиционной медицине, в кулинарии, напитках и парфюмерной промышленности в последнее время значительно возрасло вследствии растущего интереса потребителя к ингредиентам природного происхождения, поскольку синтетические добавки потенциально вредны [1,2]. В связи с этим в работе [3] отмечено, что альтернативным синтетическим антиоксидантом (АО) могут служить эферные масла растительного сырья. В последнее время в результате многочисленных исследований установлена биологическая активность эфирных масел пряно-ароматических растений, в том числе и АО активность (АОА) [4-6].

Нарушение естественного баланса скорости свободно-радикального окисления и активности АО защиты организма, возникающее под воздействием внешних неблагоприятных факторов (загрязнение окружающей среды, ультрафиолетовое излучение, эмоциональный стресс, высокое содержание в рационе легкоусвояемых углеводов и жиров с одновременным снижением содержания биоантиоксидантов) играет важную роль в возникновении многих заболеваний – онкологических, сердечно – сосудистых, желудочно-кишечных и др [7-9]. В связи с этим, поиск и исследование перспективных нетоксичных веществ, обладающих антирадикальной и высокой активностью, является весьма актуальной задачей. Подобными веществами богаты лекарственные растения, которые и являются основными источниками поступления биологически активных веществ для живых организмов, в том числе и человека [10,11]. К числу основных действующих веществ в эфирных маслах растительного сырья относятся флавоноиды, полифенолы, фенолкарбоновые кислоты, дубильные вещества, витамины, селен и др. [12].

В народной медицине с давних времен используется масло плодов кориандра. Лечебные свойства этих масел обьясняется содержанием в их составе биологически активных веществ. Основными компонентами масла кориандра являются: жирное масло (до 28%), состоящей из олеиновой, изоолеиновой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой и миристиновой кислот, белковые вещества (до17%),

витамин С (0,14%), каротин (0,01%), рутин (до 0,145%), полифенолы [13].

Из химического состава указанных масел следует их широкое использование в парфюмерной промышленности (особенно, масла кориандра), косметике и в медицине. Масло кориандра в народной медицине применяется при заболеваниях желудочно-кишечного тракта и как противоглистное, болеутоляющее, противопростудное средство, является исходным сырьем для синтеза альдегида цитраля, применяемого в глазной практике при катарактах [14].

Целью нашей работы было исследование антиоксидантных свойств эфирных масел плодов кориандра (МПК).

Экспериментальная часть

Использованные масла получали методом пароводяной перегонки из косточек зрелых плодов граната и плодов кориандра. Выход МПК составил 8,4%. МПК представляет собой вязкую жидкость бледно-зеленного цвета с d = 0,871г/мл и $n_D^{20} = 1{,}4707$.

АО свойства МПК исследовали кинетическим методом на примере модельной реакции инициированного азо-ди-изо-бутиринитрилом (АИБН) окисления кумола. Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматическим регулированием давления [15]. Объем реакционной смеси во всех опытах составляла 5 мл, концентрация кумола 2,87 моль/л, содержание эфирного масла вирировалась в пределах 0 ÷ 25 мг. Использованные реактивы – кумол, хлорбензол, АИБН, этилацетат очищали по методике, описанной в [16]. Содержание АО в исследованных масел определяли по обнаруженным на кинетических кривых поглощения кислорода периодов индукции (τ) с помощью уравнения (1) [17]

$$\tau = \frac{f \cdot [InH]_0}{V_i} \qquad (1)$$

где $[InH]_0$ - содержание АО в данной навеске эфирного масла, V_i- скорость инициирования, f – стехиометрический коэффициент ингибирования (число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора InH). Поскольку исследованное эфирное масло содержат по химическому составу два и более АО, то параметры f остаются неизменными и по этой причине в наших расчетах приведены не абсолютные, а эффективные содержания АО.

В работе приведены также результаты расчетов АО активности (АОА). АОА ингибиторов в реакциях окисления характеризуется константой скорости реакции линейного обрыва цепи

$$RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\cdot}$$

При расчетах АОА (k_7) пользовались уравнением (2) [18],

$$[O_2] = -\frac{k_2}{k_7}[RH]\ln\left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \qquad (2)$$

где k_2- константа скорости реакции продолжения цепи

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R^{\cdot}$$

[RH] – концентрация окисляющегося углеводорода – кумола, [O_2] – количество поглощенного кислорода за время t< τ - периода индукции, который определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точке пересечения двух прямых, для которых $tg\alpha_1 = 2tg\alpha_2$ или $V_{O_2}^0 = 2V_{O_2}$, где $V_{O_2}^0$- скорость поглощения кислорода после выхода из индукционного периода, V_{O_2}- в присутствии ингибитора (см. рис. 1).

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что при окислении кумола на кинетических кривых поглощения кислорода в присутствии исследованных экстрактов появляются четко выраженные индукционные периоды (рис.1). Появление индукционного периода свидетельствует о наличии АО веществ в маслах. Обнаруженные периоды индукции описываются уравнением (1), что позволило определить эффективные содержание АО ($f \cdot [InH]$) в исследуемом масле. Полученные результаты приведены в таблице.

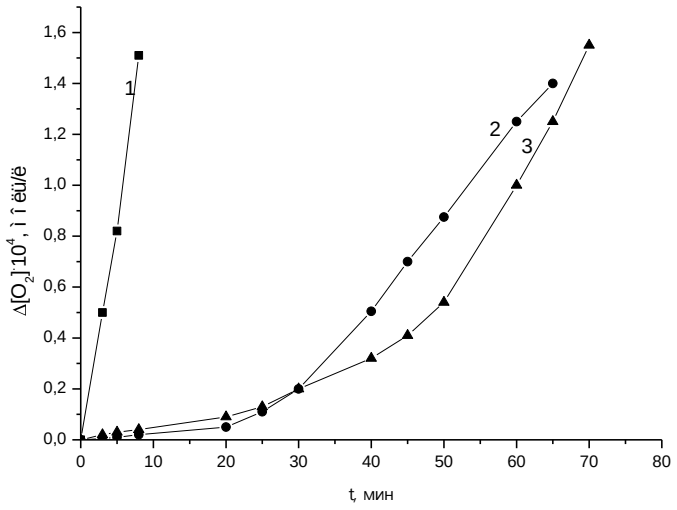


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола в отсутствие (1) и в присутствии 18.9 мг (2) и 22,64 мг МПК (3). $V_i = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ моль/л ·с, T=348K

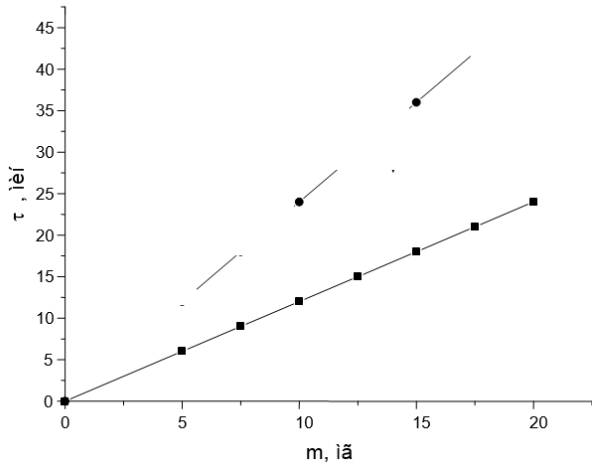


Рис. 2. Зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания МКГ (1) и МПК(2). $V_i = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·с, Т=348К.*

Из результатов приведенных в таблице видно, что с понижением температуры окисления кумола, измеренные эффективные содержания АО увеличивается. При понижении температуры на 30° (от 348К до 328К) в это изменение составляет 3,3 раза. Увеличение эффективной концентрации АО можно объяснить тем, что исследованное масло содержит в достаточном количестве ненасыщенные жирные кислоты, которые подвергаясь автоокислению дополнительно инициируют цепной процесс расходования АО. Чтобы определить содержание АО при комнатной температуре мы экстраполировали полученные результаты в координатах lg(f[InH]) от обратной величины температур (рис.3).

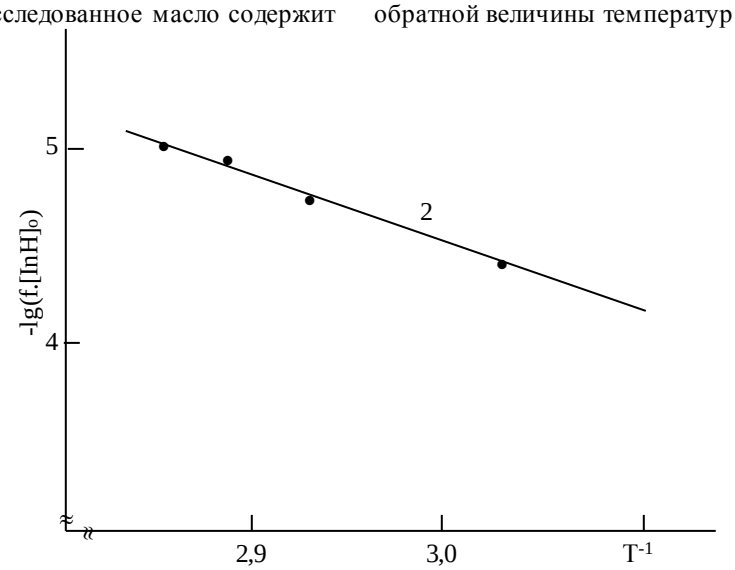


Рис.3. Температурная зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания МПК. $V_i = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·с, Т=348К.*

Из рис.3 следует, что эффективное содержание АО в исследованных эфирных маслах, в пересчете на 1 мг, зависит от температуры их эксплуатации уравнениями

$(f[InH])_{МПК} = 1.99 \cdot 10^{-8} \exp(13721/RT)$, моль/л

В таблице приведены также значения параметров k_7, характеризующие АОА масла. Значения k_7 определяли спрямляя экспериментальные данные поглощения кислорода за время индукционного периода в координатах уравнения (2). При этом учитывали, что для кумола $k_2 = 4{,}677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$ л/моль·с [19].

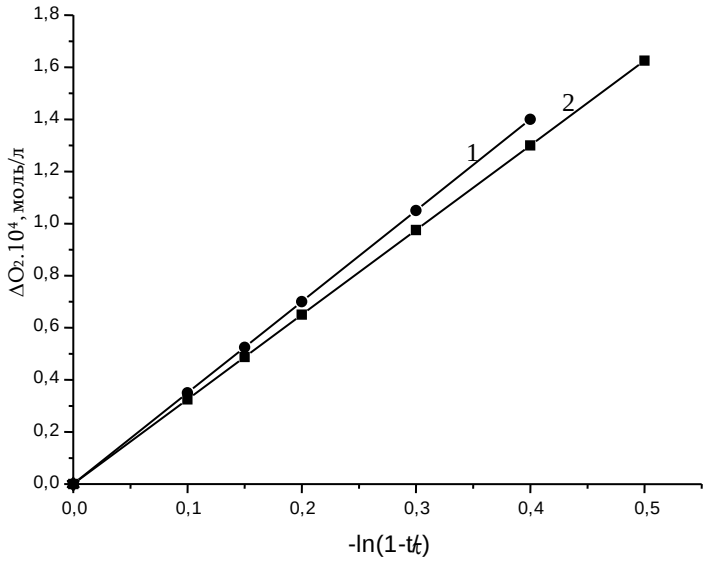


Рис.4. Зависимость концентрации поглощенного кислорода от параметра –ln(1-t/τ) при окислении кумола в присутствии 3,06 мг (1) и 22,64 мг (2) МПК. T=328K (1) и 348K (2).

Таблица

Содержание АО и АОА эфирных масел косточек граната и плодов кориандра

Эфирное масло	T°K	$V_i \cdot 10^7$, моль/л·с	Содержание масла, мг	τ, мин	$f \cdot [InH]^a \cdot 10^4$ моль/л	$V^б \cdot 10^6$ моль/л·с	$k_7 \cdot 10^{-4}$ л/моль.с
Плодов кориандра	348	1,25	8,25	10	0,084	1,39	3,83
	348	1,25	16,50	18	0,082	0,83	3,81
	348	1,25	22,64	25	0,083	0,62	3,85
	348	2,50	22,64	13	0,083	1,23	3,8
	348	0,625	22,64	50	0,082	0,33	3,75
	348	0,35	22,64	90	0,084	0,18	3,90
	339	0,733	12,25	38	0,137	0,55	2,55
	339	0,733	24,50	76	0,137	0,33	2,60
	339	0,733	30,75	100	0,143	0,23	2,45
	339	1,250	48,00	82	0,129	0,25	2,55
	328	0,344	6,12	82	0,276	0,28	1,52
	328	0,344	3,06	41	0,280	0,46	1,48
	328	0,344	1,53	21	0,275	0,67	1,56
	328	0,344	4,80	64	0,274	0,34	1,53

Спрямляя экспериментальные данные в координатах lgk_i от T^{-1} для исследованных масел получили температурную зависимость АОА (k_7) в аррениусовых координатах и продуктов их окисления. Соответственно, получено, что

для масла косточек кориандра

$$k_7 = 1{,}88 \cdot 10^9 \exp(-10647/RT),\ моль/л \cdot с$$

Таким образом проведенное исследование показало, что эфирное МПК обладает АОА. Причем, эффективное содержание АО зависит от температуры измерения и увеличивается с понижением температуры, что связано с дополнительным инициированием за счет автоокисления ненасыщенных жирных кислот, содержащихся в исследуемом эфирном масле. следовательно с целью увеличения его гарантийного срока как АО необходимо их хранить при сравнительно низких температутах.

Литература

1. Schilderman P.A., ten Vaarwerk F.J., Lutgerink J.T., Van der Wurff A., ten Hoor F., Kleinjans J.C. Induction of oxidative DNA damage and early lesions in rat gastro-intestinal epithelium in relation to prostaglandin H synthase-mediated metabolism of butylated hydroxyanisole// Food Chem Toxicol., 1995, v.33(2), p. 99-109.

2. Witschi H., Morse C. Enhanced lung tumor formation in mice by dietary BHT // J. Natl. Cancer Inst. 1983, v. 71, p.859-866.

3. Durling N.E., CatchpoleO.J. Girey J.B., Webby R.F., Mitchell K.A., Foo L.Y., Perry N.B. Extraction of Phenolics and essential oils from dried sage (Salva officinalis L.) using methanol-water mixture// Food Chemistry, 2007, v.101, №14, p.1417-1424.

4. Murcia M.A.(1), Egea I., Romojaro F., Parras P., Jiménez A.M., Martínez-Tomé M. Antioxidant evaluation in dessert spices compared with common

food additives. Influence of irradiation procedure// J Agric Food Chem., 2004, v.52, № 7, p.1872-1881.

5. Wei A., Shibamoto T. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils// J. Agric Food Chem., 2007, v.91, №4, p.621-632.

6. Самсуенко А.Л. Исследование антиоксидантной активности эфирных масел лимона, розового греипфрукта, кориандра, гвоздики и их смесей методом капиллярной газовой хроматографии.

7. Miliauskas, G., Venskutonis, P.R., Beek, T.A. Screening of Radical Scavenging Activity of Some Medicinal and Aromatic Plant Extracts// Food Chemistry, 2004, v. 85, №2, p.231-237.

8. Samuelsen AB. The traditional uses, chemical constituents and biological activities of Plantago major L. A review.// J Ethnopharmacol. 2000, v.1, p.1-21.

9. Silva B.A., Ferreres, F., Malva J.O., Dias, A.C.P. Phytochemical and antioxidant characterization of Hypericum perforatum alcoholic extracts. Food Chem., 2005, v.90, №1, p.157–167.

10. Kemper K.J., Gardiner P., Woods Ch. Changes in use of herbs and dietary supplements (HDS) among clinicians enrolled in an online curriculum // BMC Complementary and Alternative Medicine, 2007, v. 7. p. 6882–6870.

11. Ключникова Н.Ф., Голубкина Н.А., Сенькевич О.А., Ключникова П.Ф. Селен в лекарственных растениях Хабаровского края// Бюлетень Ботанического сада – института ДВП РАн, 2009, вып.4, с.37-40.

12. Ключникова Н.Ф., Голубкина Н.А., Сенькевич О.А., Ключникова П.Ф. Селен в лекарственных растениях Хабаровского края// Бюлетень Ботанического сада – института ДВП РАн, 2009, вып.4, с.37-40.

13. Anwar F, Sulman M, Hussain AI, Saari N, Iqbal S, Rashid // Physicochemical composition of hydro distilled essential oil from coriander (Coriandrum sativum L.) seeds cultivated in Pakistan. J Med Plant Res 5: U. 2011. 3537–3544.

14. Al Suhaimi EA. Effect of Coriandrum sativum, a common herbal medicine on endocrine and reproductive organ structure and function. The Internet Journal of Alternative Medicine **7**(2). 2009. DOI: 10.5580/3b1

15. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе // М., Наука, 1965, 375с.

16. Гордон., Форд Р. Спутник химика. Мир. 1976. 541с.

17. Цепалов В.Ф., Харитонова А.А., Гладышев Г.П., Эмануэль Н.М. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования фенолов-антиоксидантов с помощью модельной цепной реакции // Кинетика и катализ, 1977, т.18, № 5, с.1261-1267.

18. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, 712с.

19. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В., Григорян Т.С. Изучение антиоксидантных свойств лекарственных растений Горисского региона Армении//Химия растительного сырья, 2013, №1, с.151-156.