

**АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭТИЛАЦЕТАТНОГО
ЭКСТРАКТА МАКЛЮРЫ ОРАНЖЕВОЙ (*Maclura pomifera*)****Л.Р. Варданян**
С.А. Айрапетянluizavardanyan211@gmail.com
syuhayrapetyan@gmail.com**Горисский государственный университет, Горис, Республика Армения****Аннотация**

Кинетическим методом на примере модельной реакции окисления кумола исследованы антиоксидантные свойства этилацетатных экстрактов плодов, листьев и коры дерева маклюры оранжевой (*Maclura pomifera*). Исследованные экстракты проявляют антиоксидантные свойства. Установлено, что наибольшее количество антиоксидантов содержится в свежих плодах маклюры оранжевой. При температуре 348 К эффективное содержание антиоксидантных веществ составляет $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·мг). Определено эффективное содержание антиоксидантов в каждом экстракте, причем их содержание уменьшается по мере хранения экстракта при комнатной (289 К) температуре. Определены антиоксидантные активности антиоксидантов — константы скорости реакции $InH + RO_2 \rightarrow ROOH + In^*$. По содержанию антиоксидантов исследованные этилацетатные экстракты распределяются в ряд: плоды > > кора > листья, а по антиоксидантной активности — кора > плоды > листья. Исследована зависимость эффективного содержания антиоксидантов от температуры измерения. Установлено, что эффективное содержание антиоксидантов возрастает (особенно в экстрактах высушенных плодов, листьев и коре маклюры оранжевой) с понижением температуры. Это связано с уменьшением дополнительного инициирования первичных радикалов в результате автоокисления легкоокисляющихся веществ, содержащихся в исследованных экстрактах

Ключевые слова

Maclura pomifera, плоды, антиоксиданты, антиоксидантные активности, антагонизм ингибирования

Поступила 23.10.2021

Принята 20.12.2021

© Автор(ы), 2022

Введение. Маклюра оранжевая (*Maclura pomifera*) (МО) относится к семейству тутовых — Moraceae, род Маклюра (*Maclura*). Это дерево высотой до 20 м с густой кроной. Растение интересно плодами, достигающими диа-

метра 10...15 см, массой 200...500 г, с морщинистой оранжево-зеленой кожей, по форме и окраске напоминающей апельсин. Плоды МО называют адамовым яблоком, лжеапельсином, реже китайским или индийским апельсином [1]. При разрезании плода выделяется липкая жидкость — млечный сок, которым пропитано все растение. Запах мякоти МО напоминает по запаху огурец. Химический состав МО схож с составом плодов шелковицы. Однако МО, в отличие от апельсина, огурца и шелковицы, несъедобна. Несмотря на это, МО обладает лекарственными свойствами и используется для излечения различных заболеваний, в частности заболеваний сердца, печени, при полиартрите, подагре, остеохондрозе, артериальной гипертензии, кожных заболеваниях, мышечных болях, межпозвоночных грыжах, геморрое, раке легких и предстательной железы. Маклюра обладает противосклеротическими, противоканцерогенными, болеутоляющими и противовоспалительными, успокаивающими и бактерицидными, ранозаживляющими и регенерирующими свойствами, выводит соли и токсические вещества из организма, предотвращает зарождение злокачественных и доброкачественных опухолей, уничтожает вирусы, укрепляет иммунитет [2–5]. Однако в медицине ее редко используют ввиду отсутствия подробных сведений о структуре соединений, определяющих состав ее органических веществ [6]. В связи с этим анализ химического состава плодов МО является актуальной задачей [7–9].

Для приготовления настоя из МО плоды взвешивают, измельчают и настаивают в 96%-ном этаноле (соотношением 1 : 1) в непрозрачной таре при комнатной температуре. Лечебное свойство плодов МО объясняется богатым содержанием биологически активных веществ (более 135 [8]), из которых важными являются вещества, обладающие антиоксидантными (АО) свойствами. Например, флавоноиды (осайин и помифирин [7, 9]), которые одновременно обеспечивают капилляроукрепляющее, кардиотропное, спазмолитическое, кровеостанавливающее, желчегонное действие; курмарины; низкомолекулярные фенолы и каротиноиды.

Рациональный метод выделения осайина и помифирина из хлороформного экстракта высушенных плодов МО (ВПМО) предложен в [10, 11], там же приведены результаты исследования их антирадикальных свойств [11]. Показано, что осайин в отдельности не проявляет антирадикальную активность, при этом смесь осайина с помифирином проявляет большую антирадикальную активность, чем помифирин. Это свидетельствует о том, что исследованная смесь проявляет эффект синергизма ингибирования. С учетом этого целесообразно изучение АО-свойств не отдельных компонентов, а экстракта плодов МО в целом, поскольку кроме осай-

ина и помифирина в нем содержатся и другие соединения, которые могут привести к более выраженному эффекту синергизма или антагонизма.

Цель работы — исследовать АО-свойства этилацетатного экстракта плодов, листьев и коры МО.

Экспериментальная часть. Для исследования были отобраны плоды МО (дата сбора 12.10.2020, место сбора: окрестности п. Воротан, Республика Армения). Антиоксидантные свойства этилацетатных экстрактов из вегетативных органов и плодов МО установили на примере модельной реакции инициированного окисления кумола. Экстракт плодов МО получали как из свежего, так и высушенного сырья. Экстракты листьев (ЛМО) и коры МО (КМО) получали из воздушно-сухого сырья. Для получения экстракта высушенное сырье измельчали в керамической ступке (свежие плоды (СПМО) разрезали на части размером 0,5 см) до порошкообразного состояния (≤ 1 мм), пропускали через сито с отверстиями диаметром 1 мм. В полученный порошок при комнатной температуре добавляли перегнанный этилацетат (на 1 г сырья 20 мл), через 24 ч раствор фильтровали с использованием бумажного фильтра. Фильтрат испаряли до постоянного веса в вакуумном шкафу при температуре 313 К. Выбор этилацетата обусловлен тем, что из ранее опробованных экстрагентов [12] (хлороформ, диэтиловый эфир, этанол, бензол, ацетат, этилацетат, ацетон) наибольшее количество АО-свойств из различного растительного сырья экстрагируется им.

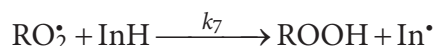
Эксперименты по окислению проводили на манометрической установке с автоматическим регулированием давления [13]. В качестве инициатора первичных радикалов использовали азодиизобутиронитрил (АИБН), в качестве растворителя — хлорбензол. Объем реакционной смеси во всех экспериментах составлял 5 мл, концентрация кумола — 2,87 моль/л. Для определения температурной зависимости антиоксидантной активности (АОА), т. е. константы скорости реакции линейного обрыва цепи на содержащихся в экстрактах ингибиторах (InH), эксперименты проводили в диапазоне значений температуры 328...348 К. Использованные реактивы (кумол, хлорбензол, АИБН и этилацетат) очищали по методике, описанной в [12]. Содержание АО-свойств в исследованных экстрактах определяли по обнаруженным на кинетических кривых поглощения кислорода периодам индукции (τ) с использованием уравнения [13]:

$$\tau = \frac{m}{V_i} = \frac{f [\text{InH}]_0}{V_i}, \quad (1)$$

где V_i — скорость инициирования; $[\text{InH}]_0$ — содержание АО-веществ в навеске массой m экстракта; f — стехиометрический коэффициент

ингибирования (число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора). Поскольку исследованные экстракты содержат два и более АО-вещества, коэффициент f остался неизмеренным, в связи с чем в расчетах приведено не абсолютное, а эффективное содержание АО.

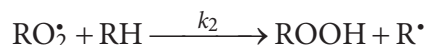
Приведены также результаты расчетов АОО. Антиоксидантная активность ингибиторов в реакциях окисления характеризуется константой скорости реакции линейного обрыва цепи



При расчетах k_7 использовано уравнение [14]

$$[\text{O}_2] = -\frac{k_2}{k_7} [\text{RH}] \ln \left(1 - \frac{t}{\tau} \right), \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости реакции продолжения цепи,



$[\text{RH}]$ — концентрация окисляющегося вещества — кумола; $[\text{O}_2]$ — количество поглощенного кислорода за время периода индукции $t < \tau$. Период индукции определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых, для которых $\text{tg } \alpha_1 = 2 \text{ tg } \alpha_2$ или $V_\infty = 2V$ (V_∞ — скорость поглощения кислорода после выхода из индукционного периода). Зависимость $f[\text{InH}]_0$ в присутствии ингибитора приведена на рис. 1.

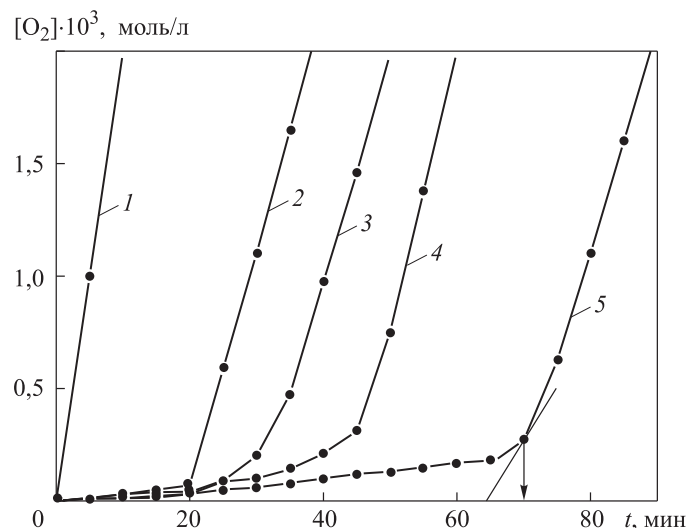


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола при отсутствии (1) и в присутствии экстрактов 0,453 мг КМО (2), 2,25 мг ЛМО (3), 0,62мг ВПМО (4) и 0,503мг СПМО (5) ($V_i = 1, 25 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $T = 348$ К)

Результаты и их обсуждение. При окислении кумола в присутствии исследованных экстрактов на кинетических кривых поглощения кислорода появляются четко выраженные индукционные периоды (см. рис. 1). Это свидетельствует о наличии АО-веществ в исследованных экстрактах. Обнаруженные периоды индукции описываются (рис. 2) уравнением (1), что позволило определить эффективное содержание АО-веществ ($f[\text{InH}]_0$) в исследованных экстрактах. Полученные результаты приведены в табл. 1. Приведенные данные показывают, что из исследованных экстрактов в наибольшем количестве АО-вещества содержатся в СПМО. При температуре 348 К эффективное содержание АО-веществ составляет $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·мг).

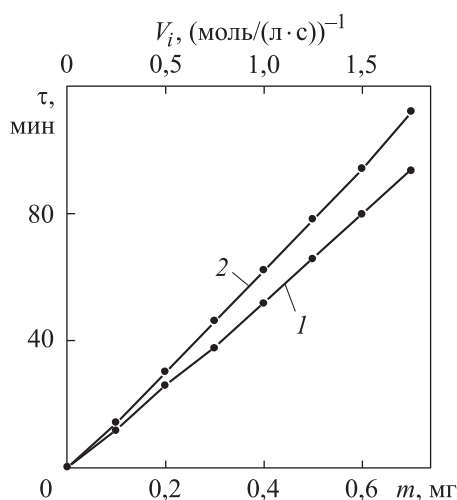


Рис. 2. Зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания экстракта СПМО (1) ($V_i^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)) и скорости инициирования (2) ($T = 348$ К)

Таблица 1

Содержание и кинетические параметры окисления АО экстрактов плодов, листьев и коры МО

T, K	$V_i \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	$m, \text{ мг}$	$\tau, \text{ мин}$	$f[\text{InH}] \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{л}$	$V \cdot 10^6, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	$k_7 \cdot 10^4, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$k_{71} \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{с}$
<i>СПМО</i>							
348	1,25	0			3,00	–	–
		0,755	101	10,03	1,14	4,80	1,95
		0,508	68	10,13	1,57	5,87	1,80
		0,305	45	11,06	1,80	3,85	2,10
		0,153	23	10,80	2,18	4,15	2,61
	2,25	0,305	23	10,18	3,10	4,75	1,80
	0,63	0,305	90	11,15	1,08	4,73	2,03

Продолжение табл. 1

T, K	$V_i \cdot 10^7,$ МОЛЬ/(Л·С)	$m, \text{МГ}$	$\tau, \text{МИН}$	$f[\text{InH}] \cdot 10^4,$ МОЛЬ/Л	$V \cdot 10^6,$ МОЛЬ/(Л·С)	$k_7 \cdot 10^4,$ Л/(МОЛЬ·С)	$k_{71} \cdot 10^2,$ МОЛЬ·С
<i>СПМО</i>							
339	0,783	0			2,00	–	–
		0,305	62	9,55	1,22	2,35	1,77
		0,153	31	9,54	1,56	2,12	1,75
		0,155	25	10,21	1,63	2,00	1,79
328	0,344	0			1,00	–	–
		0,204	95	9,61	0,67	0,80	1,73
		0,102	45	9,11	0,82	0,75	1,35
		0,051	23	9,31	0,9	0,70	1,39
<i>ВПМО</i>							
348	1,25	1,240	89	5,38	1,81	2,43	1,06
		0,620	44	5,32	2,30	2,31	1,07
		0,310	22	5,32	2,58	2,43	1,08
		0,150	12	6,00	2,79	2,55	1,05
339	0,783	0,414	69	7,83	1,57	1,75	0,77
		0,207	34	7,75	1,37	1,73	0,80
		0,104	18	8,12	1,89	1,72	0,75
328	0,344	0,207	110	10,00	0,86	1,12	0,47
		0,104	56	11,11	0,92	1,02	0,48
		0,052	28	11,10	0,96	1,25	0,47
<i>ЛМО</i>							
348	1,25	4,500	64	1,07	1,64	3,15	1,78
		2,250	32	1,07	2,21	3,11	1,71
		1,125	16	1,07	2,23	3,10	1,65
339	0,783	3,150	88	1,31	0,81	2,10	2,53
		1,800	50	1,30	1,18	2,15	2,54
		0,900	26	1,35	1,48	2,20	2,54
328	0,344	1,200	50	0,86	0,55	1,25	3,95
		0,600	25	0,86	0,71	1,48	4,30
		0,300	12	0,82	0,85	1,32	4,24
<i>КМО</i>							
348	1,25	1,360	62	3,42	0,85	11,72	4,65
		0,680	31	3,42	1,41	11,97	4,72
		0,453	20	3,31	1,84	12,15	4,80
339	0,783	0,490	38	3,64	1,37	5,71	1,46
		0,980	76	3,64	0,97	6,05	1,42
		0,250	19	3,56	1,62	5,58	1,50

T, K	$V_i \cdot 10^7,$ моль/(л·с)	$m, мг$	$\tau, мин$	$f[InH] \cdot 10^4,$ моль/л	$V \cdot 10^6,$ моль/(л·с)	$k_7 \cdot 10^4,$ л/(моль·с)	$k_{71} \cdot 10^2,$ моль·с
<i>КМО</i>							
328	0,344	0,490	90	3,78	0,78	2,15	0,85
		0,320	59	3,80	0,84	2,18	0,90
		0,160	29	3,73	0,90	2,22	1,10

Результаты измерения содержания АО-веществ в экстрактах более чем 200 видов различного растительного сырья приведены в [12], где показано, что содержание АО-веществ в исследованных экстрактах варьируется в пределах от $0,01 \cdot 10^{-4}$ (цветы чесночницы черешковой) до $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·мг) (кора дуба черешчатого и плоды жостера слабительного). Следовательно, плоды МО можно отнести к растительному сырью, богатому биоантиоксидантами.

Как было отмечено выше, измеренное значение $f[InH]_0 = 1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·мг) (при температуре 348 К) является эффективным, а не абсолютным содержанием АО. Доказательством этого является следующее: если $f[InH]_0$ выразить в процентах, учитывая, что в плодах МО из АО-веществ в основном содержится помифирин ($C_{25}H_{24}O_6$) [10], то получаем

$$\omega_{f[InH]_0} = \frac{VCMr}{m} 100 \% = 220,5 \%,$$

где V — объем реакционной смеси (5 мл); C — измеряемая концентрация АО-вещества в навеске массой m ; Mr — молярная масса помифирин (420), содержащегося в исследованном экстракте. Столь высокое аномальное значение $\omega_{f[InH]_0}$ объясняется тем, что экстракт из плодов МО, кроме помифирин, содержит вещества (например, осайин, витамин Е), которые в актах обрыва цепи приводят к регенерации действующего АО-помифирин, т. е. к синергизму ингибирования.

Измеренное при том же значении температуры эффективное содержание АО-вещества в ВПМО в 2 раза меньше ($5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Это объясняется тем, что при высушивании (313 К, 48 ч) СПМО содержащиеся в нем АО-вещества частично расходуются в результате автоокисления. Это подтверждается тем, что содержание АО-веществ уменьшается по мере хранения экстракта при комнатной температуре (289 К). Так, приведенные в табл. 1 данные по содержанию АО-веществ, измеренные при температуре

339 и 328 К (эксперименты проводили через 1 и 2 дня после изготовления раствора экстракта из СПМО), в среднем уменьшаются до $9,77 \cdot 10^{-4}$ и $9,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Эти данные показывают, что в целях увеличения гарантийных сроков хранения и эксплуатации экстрактов и растворов МО необходимо их хранить при сравнительно низких значениях температуры без доступа кислорода или готовить раствор перед употреблением.

В отличие от экстракта СПМО эффективное содержание АО-веществ в ВПМО с понижением температуры на 20 К (от 348 до 328 К) увеличивается в среднем в 2 раза ($5,34 \cdot 10^{-4} \dots 10,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Увеличение эффективного содержания АО-веществ можно объяснить содержанием в экстракте легкоокисляющихся веществ [9], которые, подвергаясь автоокислению, дополнительно инициируют (V_{i0}) цепной процесс расходования антиоксидантов. Поскольку в (1) не учитывалась величина V_{i0} , то чем ниже температура проводимых экспериментов окисления, тем меньше значение V_{i0} и тем больше будет измеряемое эффективное содержание АО-веществ. Чтобы определить эффективное содержание таких веществ в экстракте ВПМО при любой температуре, экстраполировали полученные результаты в координатах $\lg(f[\text{InH}]_0)$ от обратного значения температуры. Получили

$$f[\text{InH}]_0 = 5,63 \cdot 10^{-9} \exp(7917 / (RT)).$$

Следовательно, при комнатной температуре эффективное содержание АО-веществ составляет $f[\text{InH}]_0 = 3,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значения k_7 , характеризующие АОА исследованных экстрактов, также приведены в табл. 1. Значения k_7 определяли аппроксимацией (рис. 3) экспериментальных данных в координатах уравнения (2). При этом для кумола [15]

$$k_2 = 4,677 \cdot 10^{-6} \exp(9800 / (RT)).$$

Согласно данным, приведенным в табл. 1, по АОА исследованные экстракты располагаются в ряд

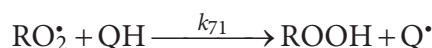
$$\begin{array}{ccccccc} \text{КМО} & > & \text{СПМО} & > & \text{ЛМО} & > & \text{ВПМО} \\ 11,95 \cdot 10^4 & & 4,5 \cdot 10^4 & & 3,1 \cdot 10^4 & & 2,4 \cdot 10^4 \end{array}$$

Результаты экспериментов показали, что в присутствии исследованных экстрактов скорость окисления кумола после выхода из индукционного периода остается существенно заниженной по сравнению с безынгибированным окислением (см. табл. 1). Этот факт объясняется АО-свойствами продуктов окисления (QH) исходных антиоксидантов, находящихся в экстракте [12]. Показано, что между скоростями неингибированного (V_0)

и ингибированного (V) окисления кумола (после выхода из индукционно-го периода) наблюдается зависимость (рис. 4)

$$\phi = \frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = \frac{k_{71}[\text{QH}]}{\sqrt{k_6 V_i}}, \quad (3)$$

где k_{71} — константа скорости обрыва цепи на продуктах окисления исходных АО-веществ, находящихся в исследованных экстрактах,



$k_6 = 4,74 \cdot 10^5 \exp(-1800/(RT))$ — константа скорости квадратичного обрыва пероксильных радикалов кумола,

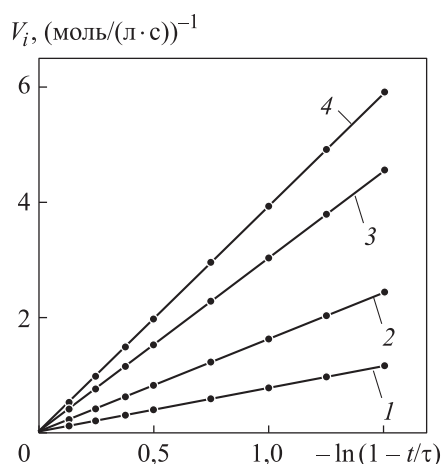


Рис. 3. Зависимость концентрации поглощенного кислорода от параметра $-\ln(1-t/\tau)$ при окислении кумола в присутствии 0,453 мг экстракта КМО (1), 0,508 мг СПМО (2), 2,25 мг ЛМО (3) и 1,24 мг ВПМО (4) ($V_i = 1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $T = 348$ К)

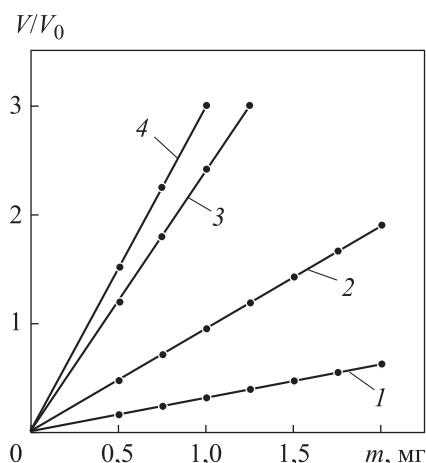


Рис. 4. Зависимость V_0/V от содержания экстрактов в реакции окисления кумола в присутствии ВПМО (1), ЛМО (2), СПМО (3) и КМО (4) ($V_i = 1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $T = 348$ К)

При расчетах значений константы k_{71} экспериментальные данные аппроксимировали (рис. 4) в координатах уравнения (3) и принимали $f[\text{InH}]_0 = f[\text{QH}]$. Полученные данные свидетельствуют, что по АОА продукты окисления в исследованных экстрактах при температуре 348 К располагаются в ряд КМО > СПМО > ЛМО > ВПМО.

Спрямляя экспериментальные данные АОА (k_i) в координатах $\lg k_i$ от T^{-1} для констант скорости реакции k_7 и k_{71} , получаем их температурные зависимости в аррениусовых координатах:

$$\lg k_i = \lg A_i - E_i / (RT), \quad (4)$$

где i — обозначение 7 и 71. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температурная зависимость АОА плодов, листьев и коры МО

Экстракт	$\lg k_7$, л/(моль · с)	E^* , кДж/моль	$\lg k_{71}$, л/(моль · с)	E^* , кДж/моль
СПМО	17,786	87,36	5,517	21,21
ВПМО	9,936	36,98	7,674	37,66
ЛМО	10,566	40,47	-4,339	43,76
КМО	17,182	80,65	14,894	81,31

* Точность измерения ± 5 %.

Используя приведенные результаты и уравнение (4), можно рассчитать АОА исследованных экстрактов и продуктов их окисления для любого значения температуры, особенно при сравнительно низких ее значениях, когда скорость окисления кумола (или любого другого органического вещества) слишком низка и, следовательно, уравнения (2) и (3) неприемлемы для точного определения констант k_7 и k_{71} .

Выводы. Проведенное исследование показало, что этилацетатные экстракты плодов, листьев и коры дерева МО содержат в большом количестве АО и проявляют высокую АОА.

Эффективное содержание АО зависит от температуры измерения и увеличивается (особенно в экстрактах ВПМО, ЛМО и КМО) с понижением температуры, что связано с уменьшением дополнительного инициирования первичных радикалов за счет автоокисления содержащихся в исследованных экстрактах легкоокисляющихся веществ.

Для применения экстракта плодов МО необходимо его хранить при отрицательных значениях температуры или использовать в свежеприготовленном виде.

Благодарности

Статья посвящена светлой памяти д-ра хим. наук, профессора Р.Л. Варданяна.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вульф Е.В., Малеева О.Ф. Мировые ресурсы полезных растений. Л., Наука, 1969.
- [2] Ахмедходжаева Н.М. Фитохимическое изучение маклюры оранжевой, культивируемой в Узбекистане. Автореф. дис. ... канд. фарм. наук. М., 1-й ММИ, 1972.
- [3] Беккер Н.П. Липиды *Maclura aurantiaca*. *Химия природных соединений*, 1999, № 1, с. 19–21.
- [4] Вітенко Д.В., Шлапак В.П., Вітенко В.А. и др. Екологічна пластичність *Maclura pomifera* (Rafin.) Schneid в умовах України. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2002, т. 30, № 1, с. 74–78.
- [5] Tsao R., Yang R., Young J.C. Antioxidant isoflavones in Osage orange, *Maclura pomifera* (Raf.) Schneid. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 22, pp. 6445–6451. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf0342369>
- [6] Никонов Г.К., Мануйлов Б.М. Основы современной фитотерапии. М., Медицина, 2005.
- [7] Коротков В.А. Анализ элементного состава плодов и экстрактов маклюры оранжевой. *Вестник КазНМУ*, 2013, № 5-3, с. 51–53.
- [8] Коротков В.А., Кухтенко А.С., Ордабаева С.К. Фитохимическое исследование плодов и экстрактов маклюры. *Химия растительного сырья*, 2014, № 4, с. 209–214.
- [9] Платонов В.В., Хадарцев А.А., Белозерова Л.И. Хромато-масс-спектрометрия спиртового экстракта маклюры. *Вестник новых медицинских технологий*, 2017, № 2, с. 26–66. DOI: https://doi.org/10.12737/article_5909a300d1fcc8.29871271
- [10] Ананикян Г.С., Ананикян В.В., Ерибекян М.И. и др. Осайин и помифирин — биологически активные вещества настойки плодов маклюры оранжевой. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2015, № 9, с. 673–675.
- [11] Ананикян Г.С. Сравнительный анализ антирадикальной активности флавоноидных компонентов соцветий бессмертника красного, плодов расторопши пятнистой и маклюры оранжевой. *Химический журнал Армении*, 2016, т. 69, № 1-2, с. 143–150.
- [12] Варданян Л.Р. Антиоксидантные свойства биоантиоксидантов лекарственных растений. Кинетика и механизм. Дис. ... д-ра хим. наук. Ереван, ГорГУ, 2017.
- [13] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
- [14] Цепалов В.Ф., Харитоновна А.А., Гладышев Г.П. и др. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования фенолов-антиоксидантов с помощью модельной цепной реакции. *Кинетика и катализ*, 1977, т. 18, № 5, с. 1261–1267.
- [15] Денисов Е.Т. Константы скоростей гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.

Варданян Луиза Размиковна — д-р хим. наук, доцент, заведующая кафедрой биологии и химии (Республика Армения, 3205, Горис, ул. Авангарда, д. 2).

Айрапетян Сюзанна Арсеновна — канд. хим. наук, доцент кафедры биологии и химии (Республика Армения, 3205, Горис, ул. Авангарда, д. 2).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Варданян Л.Р., Айрапетян С.А. Антиоксидантные свойства этилацетатного экстракта маклюры оранжевой (*Maclura pomifera*). *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 3 (102), с. 96–109.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-3-96-109>

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF ETHYL ACETATE OSAGE ORANGE EXTRACT (*Maclura pomifera*)

L.R. Vardanyan

luizavardanyan211@gmail.com

S.A. Hayrapetyan

syuhayrapetyan@gmail.com

Goris State University, Goris, Republic of Armenia

Abstract

The antioxidant properties of ethyl acetate extracts of fruits, leaves and bark of the Osage orange (*Maclura pomifera*) tree were studied by a kinetic method using the example of a model reaction of cymene oxidation. The extracts exhibit antioxidant properties. Findings of the research show that fresh orange maclura fruits contain the greatest amount of antioxidants. At a temperature of 348 K, the effective content of antioxidant substances is $1.05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(1 \cdot \text{mg})$. The analysis of the effective content of antioxidants in each extract revealed that it decreases when the extract is stored at room (289 K) temperature. Antioxidant activities of antioxidants were determined — rate constants of $\text{InH} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^{\cdot}$. According to the content of antioxidants, the ethyl acetate extracts are distributed in the following order: fruits > bark > leaves, and according to antioxidant activity — bark > fruits > leaves. The dependence of the effective content of antioxidants on the measurement temperature was examined. The study shows that the effective content of antioxidants increases, especially in the extracts of dried fruits, leaves and bark of Osage orange, with decreasing temperature. This is due to a decrease in the additional initiation of primary radicals as a result of the autoxidation of easily oxidizing substances contained in the extracts

Keywords

Osage orange (Maclura pomifera), fruits, antioxidants, anti-oxidation activities, antagonism of inhibition

Received 23.10.2021

Accepted 20.12.2021

© Author(s), 2022

REFERENCES

- [1] Vul'f E.V., Maleeva O.F. *Mirovye resursy poleznykh rasteniy* [World resources of usable plants]. Leningrad, Nauka Publ., 1969.
- [2] Akhmedkhodzhaeva N.M. *Fitokhimicheskoe izuchenie maklyury oranzhevoy, kul'tiviruemoy v Uzbekistane. Avtoref. dis. kand. farm. nauk* [Phytochemical study on Osage orange grown in Uzbekistan. Abs. Cand. Sc. (Pharm.) Diss.]. Moscow, 1-y MMI Publ., 1972.
- [3] Bekker N.P. Lipids of *Maclura aurantiaca*. *Khimiya prirodnikh soedineniy*, 1999, no. 1, pp. 19–21 (in Russ.).
- [4] Vitenko D.V., Shlapak V.P., Vitenko V.A., et al. Ecological plasticity of *Maclura pomifera* (Rafin.) Schneid in the conditions of Ukraine. *Naukoviy visnik NLTU Ukraïni* [Scientific Bulletin of UNFU], 2002, vol. 30, no. 1, pp. 74–78 (in Russ.).
- [5] Tsao R., Yang R., Young J.C. Antioxidant isoflavones in Osage orange, *Maclura pomifera* (Raf.) Schneid. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 22, pp. 6445–6451. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf0342369>
- [6] Nikonov G.K., Manuylov B.M. *Osnovy sovremennoy fitoterapii* [Basics of modern phytotherapy]. Moscow, Meditsina Publ., 2005.
- [7] Korotkov V.A. An analysis of Osage orange extracts and fruits' composition of elements. *Vestnik KazNMU*, 2013, no. 5-3, pp. 51–53 (in Russ.).
- [8] Korotkov V.A., Kukhtenko A.S., Ordabaeva S.K. Phytochemical research of *Maclura pomifera* fruits and extracts. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2014, no. 4, pp. 209–214 (in Russ.).
- [9] Platonov V.V., Khadartsev A.A., Belozerova L.I. Chromato-mass-spectrometry of alcohol extraction of *Maclura*. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy* [Journal of New Medical Technologies], 2017, no. 2, pp. 26–66 (in Russ.). DOI: https://doi.org/10.12737/article_5909a300d1fcc8.29871271
- [10] Ananikyan G.S., Ananikyan V.V., Eribekyan M.I., et al. Osajin and pomiferin — biologically active compounds of *Maclura pomifera* fruits tincture. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2015, no. 9, pp. 673–675 (in Russ.).
- [11] Ananikyan G.S. Comparative antiradical activity analysis of flavonoidal compounds of *Maclura pomifera*, *Silybum marianum* fruits and *Helichrysum rubicundum* flowers. *Khimicheskij zhurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2016, vol. 69, no. 12, pp. 143–150 (in Russ.).
- [12] Vardanyan L.R. *Antioksidantnye svoystva bioantioksidantov lekarstvennykh rasteniy. Kinetika i mekhanizm. Dis. d-ra khim. nauk* [Antioxidant properties of medical herbs bioantioxidants. Dr. Sc. (Chem.) Diss.]. Yerevan, Goris State Univ., 2017 (in Russ.).
- [13] Emanuel N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.K. *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze* [Chain oxidation reactions of hydrocarbons in fluid phase]. Moscow, Nauka Publ., 1965.

[14] Tsepalov V.F., Kharitonova A.A., Gladyshev G.P., et al. Determination of rate constants and inhibition coefficient of phenol antioxidants using model chain reaction. *Kinetika i kataliz*, 1977, vol. 18, no. 5, pp. 1261–1267 (in Russ.).

[15] Denisov E.T. Konstanty skorostey gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsii [Rate constants of hemolytic liquid-phase reactions]. Moscow, Nauka Publ., 1971.

Vardanyan L.R. — Dr. Sc. (Chem.), Head of the Department of Chemistry and Biology (Avangarda ul. 2, Goris, 3205 Republic of Armenia).

Hayrapetyan S.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry and Biology (Avangarda ul. 2, Goris, 3205 Republic of Armenia).

Please cite this article in English as:

Vardanyan L.R., Hayrapetyan S.A. Antioxidant properties of ethyl acetate Osage orange extract (*Maclura pomifera*). *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 3 (102), pp. 96–109 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-3-96-109>