

УДК 543.544:547.913

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА ИХ АНТИОКСИДАНТНЫЕ И АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2012 г. Т. А. Мишарина, Е. С. Алинкина, Л. Д. Фаткуллина, А. К. Воробьева, И. Б. Медведева, Е. Б. Бурлакова

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва 119334

e-mail: tmish@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.04.2011 г.

Изучены и сопоставлены антирадикальные и антиоксидантные свойства смесей эфирных масел различного состава в модельных системах автоокисления гексаналя, термического окисления метиллинолеата и  $\beta$ -каротина, а также в реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом. Установлено, что все изученные композиции эфирных масел обладали антирадикальной активностью. Самая высокая антирадикальная активность обнаружена для смеси эфирных масел, основными компонентами которой были монотерпеновые углеводороды, содержание фенолов было незначительным. Антиоксидантная активность всех смесей эфирных масел варьировала от 60 до 98% и зависела от состава модельной системы и метода определения. В системе автоокисления гексаналя самую высокую активность имела смесь с максимальным содержанием фенолов. В модельной системе с  $\beta$ -каротином наиболее эффективными антиоксидантами были смеси масел с высоким содержанием фенолов и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпиненов. Проведенные исследования подтвердили возможность варьирования антиоксидантных и антирадикальных свойств эфирных масел путем составления их композиций определенного состава.

Эфирные масла многих растений обладают интенсивным и приятным ароматом, а также различными видами биологической активности [1–3]. Эти природные продукты активно используются в качестве натуральных эффективных ароматизаторов при производстве пищевых, фармацевтических и парфюмерных изделий [3, 4]. Как правило, эфирные масла являются сложной смесью органических веществ с различными функциональными группами. Состав эфирных масел определяет их органолептические свойства и биологическую активность, в том числе антиоксидантную [5–8]. Изучение индивидуальных компонентов различных эфирных масел показало, что антирадикальной (АРА) и антиоксидантной (АОА) активностью обладают многие терпены, при этом активность циклических монотерпеновых углеводородов с двумя двойными связями сопоставима с АОА фенолов и  $\alpha$ -токоферола [9–11]. Как правило, антиоксидантная активность эфирных масел выше, чем индивидуальных компонентов, содержащихся в маслах, что указывает на наличие синергетических эффектов за счет сложного многокомпонентного состава масел [10, 12–14]. Это позволяет варьировать антиоксидантную активность путем составления композиций эфирных масел различного состава [15]. Важно отметить, что по сравнению с синтетическими антиоксидантами, продуктами окисления которых чаще всего неизвестны и могут быть токсичными, активные компоненты эфирных масел, окисляясь,

образуют нетоксичные соединения, которые в небольших количествах изначально присутствуют в исходных образцах эфирных масел [16].

Для оценки антиоксидантных свойств веществ или их смесей используют различные методы. Было показано, что величина АОА в значительной степени зависит от метода ее оценки, поэтому имеющиеся в литературе данные, полученные разными методами, практически невозможно сопоставить. Кроме того, антиоксидантные свойства эфирных масел зависят от качественного и количественного состава тестируемых систем [6, 10–14].

Цель работы – изучение и сравнение антиоксидантных свойств смесей эфирных масел различного состава в модельных системах автоокисления гексаналя, термического окисления метиллинолеата и  $\beta$ -каротина, а также в реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом.

### МЕТОДИКА

Исследовали образцы 4 смесей эфирных масел: кожура лимона (*Citrus limon* В.), листья орегано (*Origanum vulgare* L.), семена кориандра (*Coriandrum sativum* L.), кардамон (*Elettaria cardamomum* L.) и почки гвоздики (*Caryophyllus aromaticus* L.) (компания “Plant Lipids Ltd.”, Индия).

**Газохроматографический анализ (ГЖХ).** Анализ образцов эфирных масел и их смесей осуществля-

Состав основных компонентов 4 смесей эфирных масел

ИУ*	Соединение	СЭМ 1	СЭМ 2	СЭМ 3	СЭМ 4
925	$\alpha$ -туйен	0.48	–	0.12	0.15
933	$\alpha$ -пинен	1.67	1.96	2.76	5.11
946	Камфен	0.62	0.30	0.49	0.80
968	Сабинен	0.56	0.58	0.45	1.08
973	$\beta$ -пинен	1.43	2.84	2.06	0.44
982	$\beta$ -мирцен	0.12	0.88	0.95	1.10
1014	<i>n</i> -цимен	14.52	0.90	5.07	2.15
1023	Лимонен + 1,8-цинеол	0.23	54.69	37.96	12.21
1051	$\gamma$ -терпинен	9.22	8.60	7.80	2.53
1081	$\alpha$ -терпинолен	–	0.53	0.46	0.37
1085	Линалоол	2.53	13.53	21.52	43.00
1126	Камфора	–	0.94	1.45	2.91
1165	Терпинен-4-ол	–	0.09	0.14	0.58
1175	$\alpha$ -терпинеол	0.14	0.76	0.72	0.92
1211	Цитронеллаль	–	0.21	0.31	–
1217	Нераль	–	2.56	2.03	1.26
1235	Гераниаль	0.04	3.26	3.40	0.63
1265	Тимол	4.51	–	0,2	–
1278	Карвакрол	62.48	–	6.50	–
1330	Эвгенол	–	–	–	8.96
1334	Терпинилацетат	–	–	–	11.70
1339	Нерилацетат	–	1.35	1.13	–
1361	Геранилацетат	–	0.76	1.23	2.39
1420	$\beta$ -кариофиллен	1.52	0.70	0.70	0.70
1439	$\gamma$ -селинен	–	1.26	0.91	–
1503	$\beta$ -бисаболен	–	1.64	1.27	–
Моно- и сесквитерпеновые углеводороды		21.15	67.41	52.79	24.75
Фенолы		67.00	–	7.02	8.96
Цитраль		–	5.82	5.43	1.89
Терпинены		9.22	9.13	8.26	2.90
О-терпеноиды		2.67	17.64	26.50	61.50

\* ИУ – величины индексов удерживания на колонке SPB-1.

ли на хроматографе Кристалл 2000 М (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой SPB-1 (50 м × 0.32 мм, слой фазы 0.25 мкм). Температуру колонки программировали от 60 до 250°C со скоростью 8°C/мин, температура инжектора и детектора – 250°C. Идентификацию компонентов осуществляли на основе величин индексов удерживания (ИУ, см. таблицу) путем их сопоставления с литературными или экспериментальными данными, полученными нами. Содержание компонентов в смесях эфирных масел определяли отношением площади пика компонента к сумме площадей всех компонентов (%)

или по отношению к площади добавленного внутреннего стандарта, количество которого было известно. Состав смесей эфирных масел приведен в таблице.

**Антирадикальная активность смесей эфирных масел.** В 0.002%-ный метанольный раствор дифенилпикрилгидразида добавляли растворы смесей эфирных масел до достижения фактической концентрации 250 мкг/мл. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (ЗАО “ОКБ Спектр”, Россия) при 515 нм сразу же после смешивания ( $A_0$ ) и после выдержки при комнатной температуре на свету в течение 60 мин

( $A_{60}$ ). Антирадикальную активность образца рассчитывали по формуле:

$$I = ((A_0 - A_{60})/A_0) \times 100, \% \quad (1)$$

где  $A_0$  – исходная оптическая плотность образца,  $A_{60}$  – оптическая плотность образца через 60 минут.

**Антиоксидантная активность. Модельная система автоокисления гексаналя.** Для оценки антиоксидантных свойств эфирных масел в 100 мл н-гексана растворяли 300 мкл гексаналя (3 мкл/мл) и 200 мкл н-ундекана (2 мкл/мл), который служил внутренним стандартом. Раствор разделяли на аликвоты по 2 мл, которые помещали в стеклянные пробирки объемом 5 мл, и добавляли по 6 мкл (3 мкл/мл) или по 30 мкл (15 мкл/мл) смеси эфирных масел. В контрольный образец масло не добавляли. Каждый образец был приготовлен двукратно, контрольный образец – трехкратно. Образцы в закрытых пробках пробирках хранили на свету при комнатной температуре в течение 40 сут. Каждую неделю пробирки открывали и продували 10 мл воздуха с помощью пипетки. Количественное содержание гексаналя и компонентов эфирных масел в пробирках определяли методом капиллярной газовой хроматографии через каждые 10 сут с начала хранения. АОА эфирных масел оценивали по степени ингибирования ( $I$ ) окисления гексаналя (%) через 40 сут по формуле:

$$I = C_{40}/C_0 \times 100, \% \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация гексаналя,  $C_{40}$  – концентрация гексаналя через 40 сут.

**Модельная система на основе реакции с  $\beta$ -каротином.** К 100 мл воды добавляли 3 мг  $\beta$ -каротина, 30 мг линолевой кислоты и 0.1 мг Твин 40 в качестве эмульгатора. Эмульсию получали на роторном гомогенизаторе Diax 900 (“Heidolph Instruments”, Германия) в течение 10 мин при комнатной температуре и скорости 26000 г. Полученную эмульсию делили на аликвоты по 5 мл, два образца служили в качестве контроля, к остальным (опытные образцы) добавляли смеси эфирных масел до их содержания в образцах 0.02 и 0.1 мг/мл. Окисление проводили в течение 2 ч на водяной бане при 60°C. Показатели оптической плотности образцов определяли на СФ-2000 (ЗАО “ОКБ Спектр”, Россия) при 470 нм. Процент ингибирования ( $I$ ) рассчитывали по формуле:

$$I = ((A_x - A_{Kt})/(A_{K0} - A_{Kt})) \times 100, \% \quad (3)$$

где  $A_{K0}$  – оптическая плотность контрольного образца до нагревания,  $A_{Kt}$  – то же после нагревания,  $A_x$  – оптическая плотность опытного образца.

**Модельная система автоокисления метиллинолеата с образованием диеновых конъюгатов.** К 2 мл гексана добавляли по 200 мг метиллинолеата и по 5.0 мкл смеси эфирных масел, контрольный образец содержал только 200 мг метиллинолеата в 2 мл

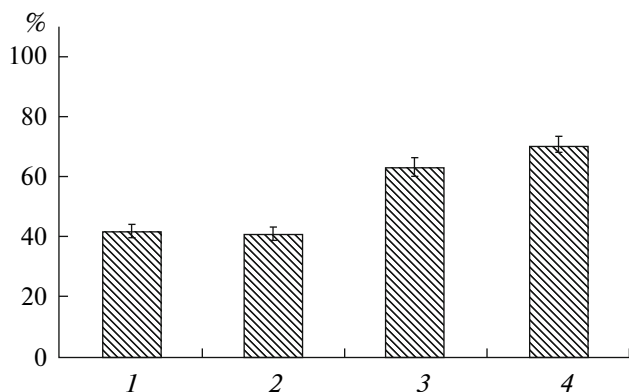
гексана. Затем все образцы помещали на водяную баню и инкубировали в течение 9 ч при 50°C. Образование диеновых конъюгатов фиксировали при 234 нм. Процент ингибирования ( $I$ ) рассчитывали по формуле:

$$I = ((A_K - A_x)/A_K) \times 100, \% \quad (4)$$

где  $A_K$  – оптическая плотность контрольного образца,  $A_x$  – оптическая плотность опытного образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки антиоксидантных свойств были выбраны смеси, составленные из эфирных масел орегано, лимона, кориандра, кардамона и почек гвоздики. В качестве субстратов для окисления использовали гексаналя или метиловый эфир линолевой кислоты. В таблице приведен состав смесей эфирных масел, который был определен методом ГЖХ. Для удобства обсуждения в таблице приведено суммарное содержание отдельных классов веществ: моно- и сесквитерпеновых углеводородов, фенолов, суммарное содержание  $\gamma$ -терпинена и  $\alpha$ -терпинолена, кислородсодержащих компонентов, включая спирты и сложные эфиры, а также отдельно дано содержание двух изомерных альдегидов – нералья и гераниаля, которые называют цитралем. Как видно из таблицы, смеси эфирных масел (**СЭМ**) существенно различались по составу. Основным компонентом **СЭМ 1** являлось эфирное масло орегано, поэтому эта смесь была лидером по содержанию фенолов – тимола и карвакрола (около 70%), также она содержала 21% монотерпенов при полном отсутствии цитраля. В состав **СЭМ 2** входили эфирные масла лимона и кориандра, основными компонентами смеси были монотерпеновые углеводороды и линалоол. В отличие от всех остальных композиций, она не содержала фенолов. **СЭМ 3** была смесью эфирных масел лимона, кориандра и орегано, она была второй по содержанию терпеновых углеводородов, цитраль и фенолы присутствовали в количествах 5.4 и 7.0% соответственно. В состав **СЭМ 4** входили эфирные масла гвоздики, кориандра и кардамона. В этой смеси содержалось 61.5% кислородсодержащих терпеноидов, около 25% терпеновых углеводородов. Ранее в ряде работ было показано, что многие компоненты эфирных масел обладают антиоксидантными свойствами. Так,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены, сесквитерпеновые углеводороды, в том числе карифиллен, ингибировали окисление метиллинолеата [10, 11, 17]. Сабинен,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены и  $\alpha$ -терпинолен являлись активными донорами протонов по отношению к 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу, который используют для оценки антирадикальной активности [10, 12, 18]. Антирадикальной активностью обладали цитронеллаль, нераль и гераниаль, входящие в состав многих

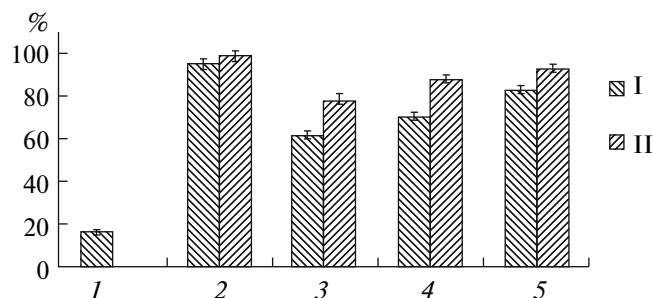


**Рис. 1.** Антирадикальная активность (%) смесей эфирных масел в реакции с радикаломДФПГ. 1 – СЭМ 1, 2 – СЭМ 2, 3 – СЭМ 3, 4 – СЭМ 4.

эфирных масел [10, 18–20]. Высокую антиоксидантную активность во многих модельных системах имели фенольные соединения. Так, тимол, эвгенол и карвакрол по способности ингибировать окисление липидов были близки к  $\alpha$ -токоферолу [21]. Мы сравнили АОА и АРА смесей эфирных масел, существенно различающихся по содержанию компонентов.

**Антирадикальная активность смесей эфирных масел.** Для определения антирадикальной активности чаще всего используют реакцию со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) благодаря простоте и высокой чувствительности методики. Антиоксидант отдает протоны и восстанавливает ДФПГ, при этом происходит изменение окраски от интенсивно фиолетовой до соломенно-желтой. Это фиксируется спектрофотометрическим методом при 515 нм. Реакция является стехиометрической и пропорциональна количеству атомов водорода, вступивших в реакцию с ДФПГ. Это означает, что количество восстановленного радикала пропорционально концентрации компонента (или компонентов в случае эфирных масел) с антирадикальной активностью.

Все образцы смесей эфирных масел восстанавливали ДФПГ (рис. 1), что говорит о наличии в их составе компонентов с антирадикальными свойствами. Самыми эффективными антирадикальными агентами являлись СЭМ 3 и 4, их активность составила 64 и 71%. Основными компонентами этих смесей были монотерпеновые углеводороды и кислородсодержащие соединения, фенолов было 7–9%. Суммарное содержание сабинена,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпиненов,  $\alpha$ -терпинолена, цитронеллала, нерала и гераниала, которые, как известно, являются активными донорами водорода по отношению к радикалу ДФПГ [10, 12, 18–20] в СЭМ 3 составляло 14.5%, в СЭМ 4 – только 5.9%, то есть не коррелировало с АРА. Воз-



**Рис. 2.** Степень ингибирования автоокисления гексаналя (%) смесью эфирных масел. Содержание эфирных масел: I – 3 и II – 15 мг/мл; 1 – контроль, 2 – СЭМ 1, 3 – СЭМ 2, 4 – СЭМ 3, 5 – СЭМ 4.

можно, что, кроме известных веществ, в смесях присутствовали другие соединения, об активности которых ничего не известно, или мы наблюдали очень сильное синергетическое влияние компонентов эфирных масел в смесях на их антирадикальные свойства. Антирадикальная активность СЭМ 1 и СЭМ 2 были близки, несмотря на существенные различия в составе компонентов. Хотя все композиции обладали достаточно высокой антирадикальной активностью, но при изученной концентрации (250 мкг/мл) они могут быть отнесены к так называемым медленным антирадикальным агентам, так как время, за которое наблюдается 50%-ное восстановление радикала, превышало 30 мин [21, 22]. Наличие антирадикальной активности является важнейшим свойством эфирных масел и их композиций, так как в организме животных и людей за основные разрушения липидов, белков, ДНК и других жизненно важных соединений отвечают свободные радикалы. Возможно, систематический прием эфирных масел или пряно-ароматических растений, богатых такими маслами, будет оказывать профилактическое действие и снижать содержание свободных радикалов в организме.

**Антиоксидантная активность.** В основе одного из простых и информативных методов количественной оценки АОА лежит ингибирование автоокисления низшего альдегида, например гексаналя, в присутствии антиоксиданта [7, 8, 14, 15]. Этот метод был успешно использован для оценки и сравнения антиоксидантных свойств ряда эфирных масел [14, 15, 23–26]. В качестве критерия выбрано количество гексаналя, оставшегося не окисленным через 40 сут по отношению к исходному количеству (%). На рис. 2 приведены полученные величины относительной АОА 4 изученных смесей эфирных масел, содержащихся в модельных системах в двух концентрациях – 3 и 15 мкл/мл. Количество гексаналя составляло 3 мкл/мл. Как видно из рис. 2, для всех смесей, кроме СЭМ 1, существовала зависимость между

их концентрацией и активностью. Следует отметить, что увеличение активности, как правило, не было пропорционально росту концентрации эфирного масла. Увеличение содержания СЭМ 2 и СЭМ 3 в 5 раз сопровождалось увеличением АОА на 16–17%, а СЭМ 4 – только на 10% (рис. 2). АОА, определяемая по этому методу, коррелировала с содержанием фенолов в смеси эфирных масел. Так, самой высокой АОА обладала СЭМ 1, в которой содержание фенолов было максимальным. Самая низкая активность найдена для СЭМ 2, которая не содержала фенолов. Основными компонентами в этой смеси были монотерпеновые углеводороды, содержание  $\gamma$ -терпинена и  $\alpha$ -терпинолена в ней было около 9% (таблица). Последние отвечали за АОА СЭМ 2, так как за 40 сут в 3–4 раза уменьшалось содержание только этих соединений и увеличивалось содержание продукта их окисления п-цимена. Увеличение содержания фенолов в СЭМ 3 и 4 сопровождалось увеличением их АОА (рис. 2). Таким образом, антиоксидантные свойства эфирных масел зависели от их состава. Масла с высоким содержанием замещенных фенолов способны существенно ингибировать процессы окисления лабильных алифатических альдегидов, эфирные масла даже с малым содержанием фенолов были более эффективными антиоксидантами, чем не содержащие таковых. Антиоксидантные свойства эфирных масел, состоящих из терпеновых углеводородов и спиртов, определяются наличием в них  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпиненов. Для таких эфирных масел обнаружена зависимость между антиоксидантными свойствами и их концентрацией в системе.

Метод оценки АОА по изменению желтой окраски  $\beta$ -каротина основан на его окислении свободными радикалами, которые образуются из линолевой кислоты при ее автоокислении в эмульсии. Присутствие антиоксидантов в модельной системе ингибирует окисление линолевой кислоты и  $\beta$ -каротина, что приводит к большей устойчивости окраски в модельной системе, содержащей тестируемые антиоксиданты по сравнению с контрольной системой. В тесте с  $\beta$ -каротином мы наблюдали эффективное ингибирование окисления метиллинолеата во всех образцах (рис. 3). Смеси 1 и 3 имели самую высокую антиоксидантную активность, которая увеличивалась на 20% с увеличением концентрации эфирных масел в 5 раз и достигала 78% для СЭМ 1 и 89% для СЭМ 3. В такой же системе антиоксидантная активность бутилгидрокситолуола составляла 90%, а  $\alpha$ -токоферола – 76% [27], то есть некоторые смеси эфирных масел не уступали по свойствам эталонным антиоксидантам. Следует отметить, что более высокую активность имела СЭМ 3, в которой содержание фенолов было меньше, чем в СЭМ 1. Антиоксидантная активность смесей 2 и 4 составляла 65–67%, но концентрационной зави-

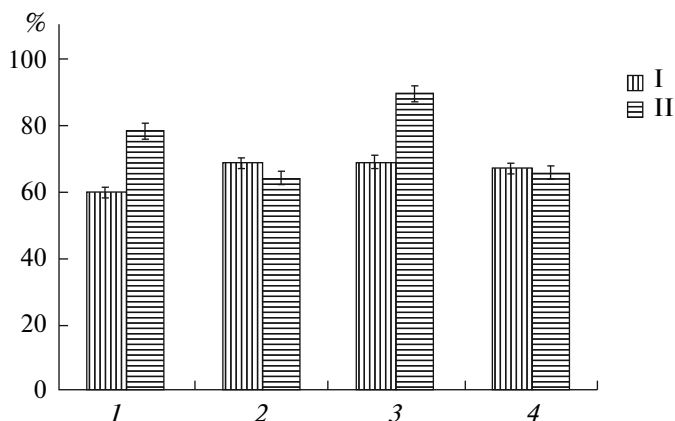
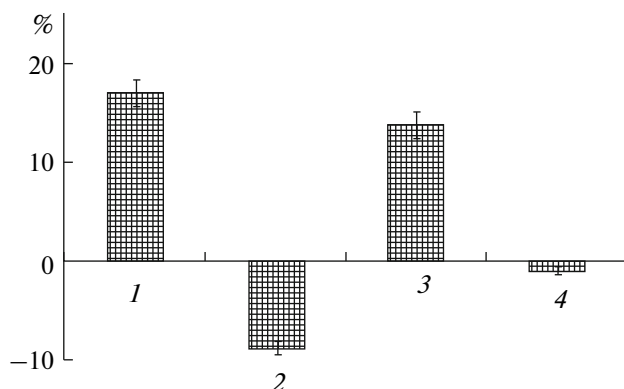


Рис. 3. Степень ингибирования окисления  $\beta$ -каротина (%) смесью эфирных масел. Содержание эфирных масел: I – 20 и II – 100 мкг/мл; 1 – СЭМ 1, 2 – СЭМ 2, 3 – СЭМ 3, 4 – СЭМ 4.

симости для этих смесей не наблюдалось. Ранее было найдено, что определенные по этому методу антиоксидантные свойства различных эфирных масел уменьшались в ряду: черный перец > монарда > орегано > герань > гвоздика [21], то есть так же, как и для наших смесей эфирных масел, самым активным было эфирное масло с низким содержанием фенолов (масло перца).

Определение диеновых конъюгатов имеет преимущество для оценки ПОЛ, поскольку отражает раннюю стадию окисления полиненасыщенных соединений с метилен-прерывающимися двойными связями. Обычным субстратом для определения диеновых конъюгатов являются полиненасыщенные жирные кислоты. В ходе перекисного окисления на стадии образования свободных радикалов в молекулах полиненасыщенных жирных кислот возникает система сопряженных двойных связей, что сопровождается появлением нового максимума в спектре поглощения при 234 нм.

В опытах по оценке влияния эфирных масел на образование диеновых конъюгатов мы получили заметные различия в свойствах композиций. СЭМ 1 и 3 ингибировали окисление линолевой кислоты, СЭМ 4 не влияла на ее окисление, а СЭМ 2 ускоряла ее окисление, то есть проявляла прооксидантный эффект (рис. 4). Однако следует иметь в виду, что эфирные масла представляют собой сложные многокомпонентные смеси и при 234 нм поглощают не столько образующиеся диеновые конъюгаты, сколько компоненты эфирных масел, имеющие сопряженные двойные связи, например цитраль, или продукты окисления терпиненов – ароматический углеводород п-цимен. Поэтому этот метод не может применяться для оценки антиоксидантных свойств эфирных масел без проведения дополнительных специальных исследований.



**Рис. 4.** Степень ингибирования (%) образования диеновых конъюгатов в процессе окисления метиллинолеата в присутствии смесей эфирных масел. 1 – СЭМ 1, 2 – СЭМ 2, 3 – СЭМ 3, 4 – СЭМ 4.

Таким образом, установлено, что все изученные композиции эфирных масел обладают антирадикальной активностью. Самая высокая антирадикальная активность обнаружена для смеси эфирных масел, основными компонентами которой были монотерпеновые углеводороды и их производные, содержание фенолов было незначительным (СЭМ 4). Это означает, что не содержащие фенолов эфирные масла способны эффективно ингибировать свободно радикальное окисление липидов.

Антиоксидантная активность смесей эфирных масел варьировала от 60 до 98% и зависела от состава модельной системы и метода определения. В системе автоокисления гексаналя самую высокую активность показала смесь 1 с максимальным содержанием фенолов. В модельной системе с  $\beta$ -каротином наиболее эффективными антиоксидантами были смеси масел 1 и 3, содержащие карвакрол. Смесь масел 2 с таким же содержанием терпиненов, но не содержащая фенолов, обладала самой низкой антиоксидантной и антирадикальной активностью. Очевидно, что для проявления антиоксидантных и антирадикальных свойств важно наличие в составе эфирных масел отдельных компонентов с высокой активностью и их сочетание. Проведенные исследования подтвердили возможность варьирования антиоксидантных и антирадикальных свойств эфирных масел путем составления их композиций определенного состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Madsen L.H., Nielsen B.R., Bertelsen G., Skibsted L.H. // Food Chem. 1996. V. 57. P. 331–337.
- Войткевич С.А. // Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М.: Пищевая промышленность, 1999. 282 с.
- Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability / Ed. R.G. Berger. New York: Springer Verlag, 2007. P. 43–116.
- Bauer K., Garbe D., Surburg H. // Common Fragrance and Flavor Materials. Weinheim: VCH Verlag, 1990. 218 p.
- Cervato G., Carabelli M., Gervasio S., Cittera A., Cazzola R., Cestaro B. // J. Food Biochem. 2000. V. 24. № 3. P. 453–465.
- Dorman H.J.D., Figueiredo A.C., Barroso J.G., Deans S.G. // Flavour Fragrance J. 2000. V. 15. № 1. P. 12–15.
- Lee K.G., Shibamoto T. // Food Chem. 2001. V. 74. P. 443–448.
- Lee K.W., Kim Y.J., Kim D.-O., Lee H.J., Lee C.Y. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 22. P. 6516–6520.
- Huang D., Ou B., Prior R.L. // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. № 6. P. 1841–1856.
- Ruberto G., Baratta M. // Food Chem. 2000. V. 69. P. 167–174.
- Foti M.C., Ingold K.U. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 9. P. 2758–2765.
- Singh G., Marimuthu R., De Heluani C.S., Catalan C. // J. Food Sci. 2005. V. 70. № 3. P. 141–144.
- Agnaniant H., Makani T., Akagah A., Menut C., Bessiere J.M. // Flavour Fragrance J. 2002. V. 20. № 1. P. 34–37.
- Lee K.G., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 15. P. 4947–4952.
- Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И., Медведева И.Б. // Прикл. биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 5. С. 599–604.
- Мишарина Т.А. // Прикл. биохимия и микробиология. 2001. Т. 37. № 6. С. 726–732.
- Ruberto G., Baratta M.T., Deans S.G., Dorman H.J.D. // Planta Med. 2000. V. 66. № 3. P. 687–690.
- Kim H.J., Chen F., Wu C.Q., Wang X., Chung H.Y., Jin Z.Y. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. № 7. P. 2485–2488.
- Menut C., Bessiere J.M., Samate D., Djibo A.K., Buchbauer G., Schopper B. // J. Essent. Oil Res. 2000. V. 12. № 1. P. 207–211.
- Minica-Dukic N., Bozin B., Sokovic M., Simin N. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. № 7. P. 2485–2489.
- Baratta M.T., Dorman H.J.D., Deans S.G., Figueiredo A.C., Barosso J.G., Ruberto G. // Flavour Fragrance J. 1998. V. 13. № 4. P. 235–244.
- Foti M.C., Ruberto G. // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. № 1. P. 342–348.
- Yanagimoto K., Ochi H., Lee K.G., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 25. P. 7396–7401.
- Lee S.J., Shibamoto T., Lee K.G. // Food Chem. 2005. V. 91. P. 131–137.
- Bozin B., Milica-Dukic N., Simin N., Anachov G. // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. № 5. P. 1822–1828.
- Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. // Прикл. биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. № 4. С. 482–486.
- Kulisc T., Radonic A., Katalinic V., Milos M. // Food Chem. 2004. V. 85. P. 633–640.

# Influence of the Composition of Essential Oils on Their Antioxidant and Antiradical Properties

T. A. Misharina, E. S. Alinkina, L. D. Fatkullina, A. K. Vorob'eva,  
I. B. Medvedeva, and E. B. Burlakova

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119334 Russia*  
*e-mail: tmish@rambler.ru*

Received April 28, 2011

**Abstract**—The antiradical and antioxidant properties of essential oil mixtures (EOMs) with various compositions were studied and compared in model systems of hexanal autooxidation, thermal oxidation of methyl linoleate and  $\beta$ -carotene, and in a reaction with the stable diphenylpicrylhydrazyl radical. It was found that all EOMs under investigation exhibited antiradical activity. The highest antiradical activity was observed for an EOM containing monoterpene hydrocarbons as the main components (the phenol content was low). The antioxidant activity of all EOMs was from 60 to 98% and depended on the model system composition and the method of assay. The mixture with the highest phenol content exhibits the highest antioxidant activity level in the hexanal autooxidation system. EOMs with a high content of phenols and  $\alpha$ - and  $\gamma$ -terpinenes were the most efficient antioxidants in the  $\beta$ -carotene model system. The study confirmed the possibility to vary the antioxidant and antiradical properties of essential oils by preparing their mixtures with a specific composition.