

## ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПОФИЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ И МАСЛЯНЫХ ЭКСТРАКТАХ

О. В. Чечета, Е. Ф. Сафонова, А. И. Сливкин

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 07.10.2009 г.

**Аннотация.** Изучена стабильность биологически активных веществ в растительных маслах и масляных экстрактах при хранении в режиме реального времени. Установлено, что уже через 9 мес. хранения их химический состав претерпевает изменения. Снижение содержания таких природных компонентов, как каротиноиды, накопление в маслах биологического антогониста витамина Е и продуктов окисления сквалена, может сопровождаться потерей фармакологической активности.

**Ключевые слова:** растительные масла, масляные экстракты, стабильность, хранение, каротиноиды, витамин Е, сквален.

**Abstract.** Stability of biologically active substances in vegetable oils and oil extracts is studied at storage in a mode of real time. It is established, that in 9 months of storage their chemical compound undergoes changes. Decrease in the maintenance of such natural components as carotenoides, accumulation in oils of the biological opponent of vitamin E and products of oxidation scvalenes, can be accompanied by loss of pharmacological activity.

**Keywords:** vegetable oils, oil extracts, stability, storage, carotenoides, vitamin E, scvalene.

Увеличение ассортимента жирных растительных масел (РМ) и масляных экстрактов (МЭ) на фармацевтическом рынке нашей страны обусловлено наличием в их составе целого комплекса биологически активных веществ (БАВ), которые обладают антиоксидантным, ранозаживляющим, анальгезирующим, противовоспалительным и гепатопротекторным действием [1, 2]. РМ являются сложными, многокомпонентными объектами для анализа, поэтому определение витаминов и других БАВ в РМ всегда актуально [2]. Развитие идей здорового питания заставляет бережно относиться к переработке сырья и производить продукты питания с минимальными потерями ценных компонентов. РМ за последние пять лет стали базовыми в структуре питания населения России [3—5]. Масла, полученные прессованием, содержат сбалансированный антиоксидантный комплекс, который состоит из токоферолов, каротиноидов, фосфолипидов, сквалена и др. [6, 7]. Одним из ценных для организма человека жирорастворимых витаминов является витамин Е — витамин молодости, красоты, продолжения рода [6]. Чем больше в масле витамина Е и полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), тем большую пищевую и фармакологическую ценность имеет

масло [8]. ПНЖК довольно легко окисляются кислородом воздуха [3], и одним из факторов устойчивости масел к автоокислению является наличие комплекса природных антиоксидантов (АО) [7].  $\beta$ -Каротин является одним из наиболее распространенных природных пигментов. Однако по данным авторов [9—12], в настоящее время его поступление в организм не превышает 1,0—1,5 мг в сутки. Лучшим натуральным источником  $\beta$ -каротина служат темно-желтые и оранжевые плоды и полученные на их основе масла [9, 10]. В соответствии с рекомендациями Национального института рака в США суточное потребление  $\beta$ -каротина должно составлять 5—6 мг в сутки. В Скандинавских странах суточная доза дополнительно потребляемого  $\beta$ -каротина составляет 15—25 мг в сутки. Низкий уровень  $\beta$ -каротина в пище, сыворотке и плазме крови стойко ассоциируется с последующим развитием раковых заболеваний [9—12]. Установлено, что каротиноиды уменьшают риск болезни коронарных сосудов сердца, повышают устойчивость организма к воздействию неблагоприятных экологических факторов, увеличивает сопротивляемость иммунной системы к различного рода заболеваниям [13, 14]. Еще одним из важных веществ РМ является сквален — ациклический полиненасыщенный тритерпен общей формулой  $C_{30}H_{50}$ . Большое внимание к

Таблица 1

Содержание токоферолов в растительных маслах и масляных экстрактах

№ п/п	РМ или МЭ	Содержание токоферолов, %
1	Масло виноградной косточки	0,383±0,027
2	МЭ листьев крапивы	менее 0,03
3	МЭ цветков календулы	менее 0,03
4	Облепиховое масло	0,086±0,006
5	МЭ цветков ромашки	0,223±0,016
6	МЭ травы череды	0,255±0,018
7	Масло шиповника	0,450±0,032
8	МЭ травы тысячелистника	0,047±0,003

этому соединению со стороны фармацевтов, медиков, биологов обусловлено способностью сквалена оказывать противоопухолевое действие и устранять интоксикацию, вызванную радионуклидами [15, 16].

К сожалению, дезодорация, рафинация РМ приводят к нарушению баланса природных АО, что ведет к ускоренной окислительной порче липидов. Установлено, что в процессе дезодорации масла содержание витамина Е понижается незначительно вследствие того, что часть токоферолов расходуется как АО на предотвращение окисления жирных кислот масла, а фосфолипиды, которые являются синергистами витамина Е, практически полностью удаляются, как следствие этого естественная стабильность масла значительно снижается [3,7]. В настоящее время содержание действующих БАВ в маслах не нормируется. Однако, именно они обуславливают их терапевтическую эффективность и безопасность. Количество БАВ и их устойчивость в процессе производства и хранения является важным критерием фармакологической активности масел.

Цель работы — изучение стабильности биологически активных веществ липофильной природы в растительных маслах и масляных экстрактах при хранении в режиме реального времени.

Объектами исследования были выбраны жирные РМ и МЭ, наиболее широко представленные на фармацевтическом рынке нашей страны: масло плодов облепихи, масло плодов шиповника, масло виноградной косточки и МЭ: цветков ромашки, цветков календулы, листьев крапивы, травы череды и травы тысячелистника.

Для достижения поставленной цели, изучаемые РМ и МЭ подвергли анализу на содержание БАВ, таких как токоферолы, каротиноиды и сквален, через 3 и 9 мес. хранения в режиме реального времени. Определение суммы каротиноидов в пересчете на β-каротин проводили методом спектрофотометрии в видимой области по ФС [17—18], содержание токоферолов и сквалена — по соответствующим методикам ТСХ [15,16,19] с последующей обработкой сканированных изображений с применением компьютерной программы «Sorbfil Videodensitometer» (РФ).

Токоферолы были обнаружены во всех исследуемых объектах (3 мес. хранения). Результаты представлены в табл. 1. Следует отметить, что содержание БАВ в маслах одного вида может колебаться в зависимости от исходного сырья и способа производства [20].

Сквален обнаружен лишь в облепиховом масле, содержание которого составило 0,1 % (3 мес. хранения).

РМ, наиболее богатые β-каротином (облепиховое и масло шиповника) имеют сходные спектры поглощения (рис. 1) в диапазоне длин волн 400—500 нм с максимальным значением оптической плотности при 450 нм (что характерно для β-каротина). Результаты определения суммы каротиноидов приведены в табл. 2.

Затем РМ и МЭ хранились в течении 6 мес. в условиях указанных производителем на упаковке (плотно укупоренными в защищенном от света месте при температуре 15—25° С).

Через 9 мес. хранения в облепиховом масле идентифицировались только следы сквалена, а через 12 мес. — БАВ обнаружено не было. Этот факт можно, по-видимому, объяснить процессами окисления сквалена до скваленолов, сквалендиола и пероксидов, происходящими в маслах при хранении [15, 16]. Через 9 мес. хранения токоферолы в маслах с помощью использованной методики обнаружены не были. Однако, идентифицирован токоферилхинон — продукт окислительного превращения витамина Е. Длительное употребление масел, содержащих биологический антогонист токоферола — токоферилхинон, может приводить к состояниям, связанным с дефицитом витамина Е в организме. По данным авторов [21], у генетически восприимчивых людей, это, возможно, является причиной подавления роста бактерий толстого кишечника или продукции витамин К зависимых бактериальных метаболитов желчных кислот или холестерина [21].

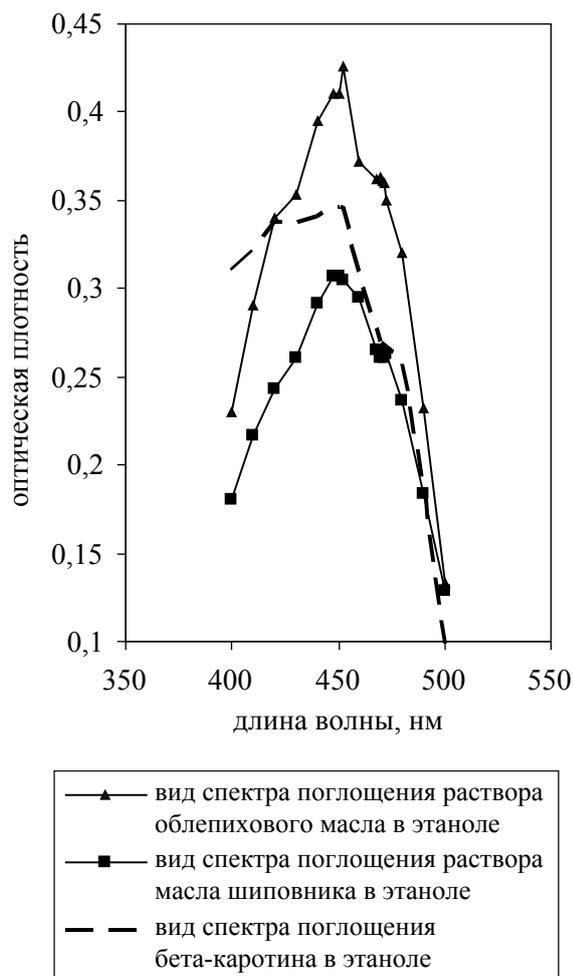


Рис. 1. Спектр поглощения растворов масел облепихи, шиповника и  $\beta$ -каротина в спирте этиловом в диапазоне длин волн 400—500 нм

Установлено, что по прошествии 9 мес. хранения количество  $\beta$ -каротина в маслах облепихи и шиповника уменьшилось (рис. 2), а в остальных изучаемых объектах  $\beta$ -каротин не обнаруживался (табл. 2). Это обусловлено тем, что данное ценное БАВ, как и иные каротиноиды, имеет существенный недостаток — его молекула нестабильна и подвергается разложению под действием многих факторов, в первую очередь кислорода воздуха, с которым постоянно контактирует сырье при его технологической обработке, а также облучения УФ-света [4, 5, 9, 10, 22]. Для предупреждения окисления каротиноидов используют АО, которые

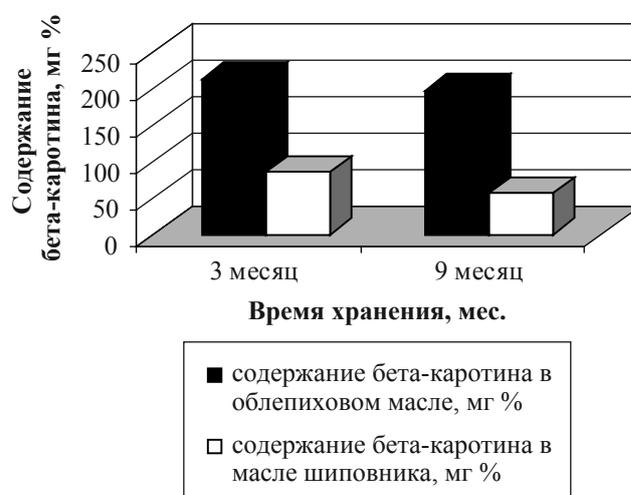


Рис. 2. Диаграмма изменения содержания суммы каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин в маслах облепихи и шиповника с течением времени

Таблица 2

Содержание суммы каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин в маслах и масляных экстрактах ( $P = 95\%$ ,  $n = 4$ )

РМ или МЭ	Содержание суммы каротиноидов в пересчете на $\beta$ -каротин, мг%												Срок годн., мес.
	3 мес. хранения						9 мес. хранения						
	$\bar{\chi}$	$S^2$	$S$	$\Delta\bar{\chi}$	$\bar{\chi} \pm \Delta\bar{\chi}$	$\epsilon, \%$	$\bar{\chi}$	$S^2$	$S$	$\Delta\bar{\chi}$	$\bar{\chi} \pm \Delta\bar{\chi}$	$\epsilon, \%$	
Облепиховое масло	213,7	0,16	0,4	3,57	213,72 $\pm$ 3,57	1,67	197,1	0,48	0,69	1,92	197,1 $\pm$ 1,92	0,97	18
Масло шиповника	85,3	0,05	0,22	0,55	85,3 $\pm$ 0,55	0,64	56,1	0,36	0,6	1,91	56,1 $\pm$ 1,91	3,4	24
МЭ листьев крапивы	5,99	0,19	0,04	0,30	5,99 $\pm$ 0,03	5,0	—	—	—	—	—	—	24
МЭ цветков календулы	8,56	0,87	0,76	1,12	8,56 $\pm$ 1,12	13,08	—	—	—	—	—	—	24
МЭ травы череды	4,20	0,40	0,16	0,64	4,20 $\pm$ 0,64	15,14	—	—	—	—	—	—	12
Масло виноградной косточки	3,93	0,09	0,01	0,22	3,93 $\pm$ 0,02	5,59	—	—	—	—	—	—	12

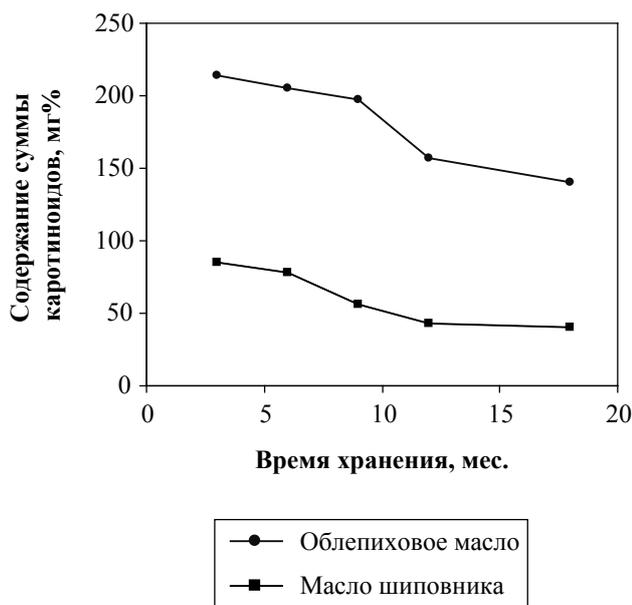


Рис. 3. График снижения содержания суммы каротиноидов в пересчете на β-каротин в маслах облепихи и шиповника с течением времени

блокируют свободные радикалы, образующиеся при реакции кислорода с лабильными двойными связями молекул каротиноидов [3, 7, 23].

В виду того, что через 9 мес. хранения качество облепихового масла по содержанию каротиноидов удовлетворяет требованиям нормативной документации (НД) на данный вид масла [17], мы продолжили его хранение (с соблюдением требований к хранению) до конца срока годности, указанного на упаковке (18 мес.). Установлено, что содержание каротиноидов в изучаемом облепиховом масле становится ниже допустимого НД предела только через 12 мес. хранения (рис. 3). Характерно, что более резкое падение содержания суммы каротиноидов в пересчете на β-каротин начинается после 9 мес. хранения, что может быть связано с отсутствием защитного действия токоферолов масла на данном этапе хранения. Таким образом, показано уменьшение содержания суммы каротиноидов в пересчете на β-каротин в РМ при хранении в режиме реального времени. Для масла облепихи данный показатель снизился с 213,72 мг% (3 мес. хранения) до 197,1 мг% (9 мес. хранения), 157,27 мг% (12 мес. хранения) и 140,38 мг% (18 мес. хранения). В то же время, для масла шиповника — с 85,3 мг% (3 мес. хранения) до 78,43 мг% (6 мес. хранения), 56,1 мг% (9 мес. хранения) и 39,98 мг% (18 мес. хранения).

В качестве натуральных АО в маслах содержатся токоферолы. Токоферолы, в частности

α-токоферол, характеризуется большей способностью блокировать свободные радикалы, накапливающиеся в маслах при хранении, чем каротиноиды [23]. В виду этого, токоферолы полностью окисляются, сохраняя β-каротин. Содержание последнего в маслах также начинает снижаться, что обусловлено его окислением в результате отсутствия защитного действия природных АО.

Таким образом, несмотря на то, что заявленные сроки хранения исследуемых жирных масел и масляных экстрактов составляют от 12 до 24 мес., уже через 9 мес. хранения их химический состав претерпевает изменения. Снижение содержания таких БАВ, как каротиноиды, накопление в маслах биологического антагониста витамина Е — токоферилхинона и продуктов окисления сквалена, может сопровождаться потерей фармакологической активности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонова Е.Ф. Выделение и изучение фосфолипидов масла семян амаранта // Автореф. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Москва. — 2004.
2. Кислухина О. В. Витаминные комплексы из растительного сырья // М.: ДеЛи принт, 2004. — 308 с.
3. Луговой А. В., Чертков Н. И., Сергеев А. Г. и др. Хранение растительных масел и жиров // Агропромиздат, Москва (1989), С. 19—23.
4. Грошев А.Ю. Изменение содержания β-каротина в макаронных изделиях в процессе хранения // «Хранение и переработка сельхозсырья». № 2. 2006. С. 31—32.
5. Дубинина А.А., Пархаева Н.В., Щербакова Т.В. и др. Изучение ингибирования окисления β-каротина биоантиоксидантами. // «Хранение и переработка сельхозсырья», № 8, 2000. С. 60—62.
6. Надиров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. // М.: Наука, 1991. — 336 с.
7. Нестерова О. В. Автореф. на соиск. уч. ст. докт. фарм. наук, Москва. — 1997.
8. Шмулович В.Г. О взаимосвязи содержания ненасыщенных жирных кислот и витамина Е в липидах пищевых продуктов // Прикладная химия и микробиология, Т. 30, 1994, С. 672—676.
9. Миронова О.П., Тамова М.Ю., Кудинова С.П. и др. Влияние некоторых факторов на стабильность ликопина, извлеченного из растительного сырья. // Известия ВУЗов. Пищевая технология. № 4. 2004. С. 26—27.
10. Полянский К.К., Голубева Л.В., Долматова О.И. Динамика процесса хранения β-каротина в комбинированных молочных продуктах. // «Хранение и переработка сельхозсырья», № 5, 2001. С. 36—37.
11. Кулянская В.Н. Получение и исследование соединения облепихового масла с β-циклодекстрином. // Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация, №2, С. 222—224 (2004).

12. *Купянская В.Н., Талдыкина А.А.* Получение и исследование соединения включения облепихового масла с  $\beta$ -циклодекстрином. // Сборник научных трудов: «Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции», Пятигорск, С. 236—237 (2006).
13. *Shaish A., Daugherty A., O'Sullivan F. et set.* Beta-carotene inhibits atherosclerosis in hypercholesterolemic rabbits. // *J Clin Invest.* 1995 Octob., 96(4), pp. 2075—2082.
14. *John W. Hilton, Ph. D.* Antioxidants: function, types and necessity of inclusion in pet foods. // *Nutrition.* August, 1989, V. 30, P. 682—684.
15. *Назарова А.А., Сафонова Е.Ф., Селеменев В.Ф. и др.* Определение сквалена методом тонкослойной хроматографии. // Тез. докл. 2-ой Всеросс. Научно-методической конф. «Фармобразование — 2005». — Воронеж, 2005. — С. 369—370.
16. *Сафонова Е.Ф., Постнова Н. С., Рыбакова О. В.* Хроматографическое определение сквалена в растительных маслах и масляных экстрактах. // Тез. Докл. 3-ей Всерос. Научно-метод. Конф. «Фармобразование-2007». — Часть I. — Воронеж, 2007. — С. 326—327.
17. ФС 42-3873-99. Масло облепиховое в ректокапсулах по 0,55 для детей.
18. *Саушкина А.С., Карпенко В.А.* Совершенствование количественного анализа препарата «Олазол». // *Хим.-фарм. журн., М.: Медицина,* — 2005г., Том 39, №11. С. 54—56.
19. *Рыбакова О. В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А. И.* Изучение стабильности токоферолов в растительных маслах и масляных экстрактах при хранении. // Материалы VII Междунар. Научно-прак. Конф. «Здоровье и образование в XXI веке». — Москва, 2006. — С. 598—600.
20. *Гаврилин М. В.* Оптимизация методик определения действующих веществ в масле из плодов калины / Гаврилин М. В., Маркова О. М., Лихота Т. Т., Измайлова Е. А. // *Хим.-фарм. Журн.* — 2007. — Том 41. — №2. — С. 42—44.
21. *Bennet, J. D.* Use of alpha-tocopherylquinone in the treatment of ulcerative colitis. // *Gut.* — Jun 1986. — V. 27 (6). — P. 695—687.
22. *Тимофеева В.Н., Черепанова А.В., Полякова Т.А. и др.* Зависимость химического состава плодов шиповника от степени их зрелости и сортовых особенностей. // «Хранение и переработка сельхозсырья», № 12, 2004. С. 49—50.
23. *Сизова Н. В., Андреева Н. Ю.* Определение витамина Е в растительных маслах методом микрокалориметрии, // *Хим.-фарм. журн., Т. 41, №6, 2007, С. 49—52.*

---

*Чечета Ольга Валерьевна* — ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета ВГУ; e-mail: lelik83@list.ru

*Сафонова Елена Федоровна* — доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета ВГУ

*Сливкин Алексей Иванович* — профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, декан фармацевтического факультета ВГУ

*Checheta Olga V.* — assistant to faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty VSU; e-mail: lelik83@list.ru

*Safonova Elena F.* — senior lecturer of faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty VSU

*Slivkin Alexey I.* — professor, manager of faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, the dean of pharmaceutical faculty VSU