

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]. β -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 β -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 β -каротина должно составлять 5—6 мг в сутки. В Скандинавских странах суточная доза дополнительно потребляемого β -каротина составляет 15—25 мг в сутки. Низкий уровень β -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].

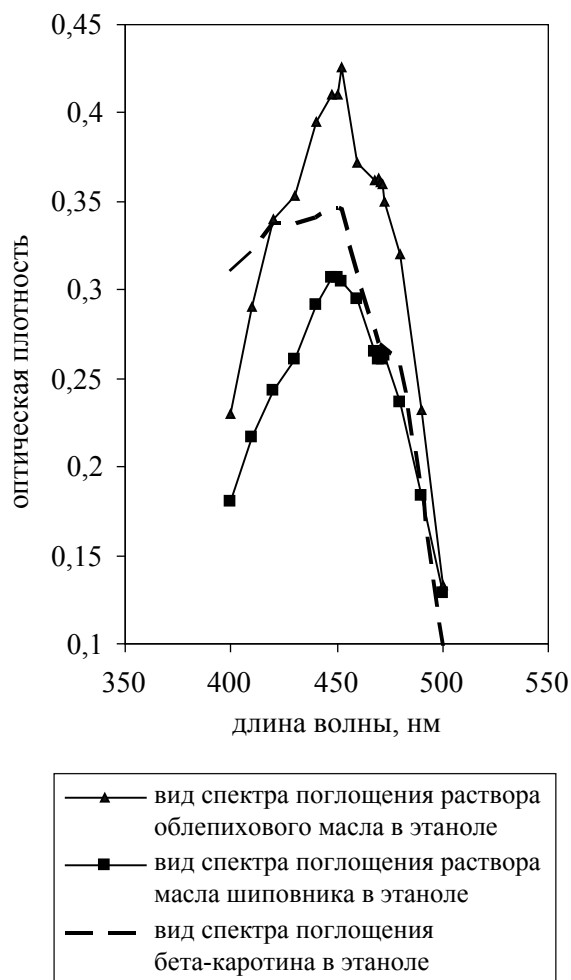


Рис. 1. Спектр поглощения растворов масел облепихи, шиповника и β -каротина в спирте этиловом в диапазоне длин волн 400—500 нм

Установлено, что по прошествии 9 мес. хранения количество β -каротина в маслах облепихи и шиповника уменьшилось (рис. 2), а в остальных изучаемых объектах β -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

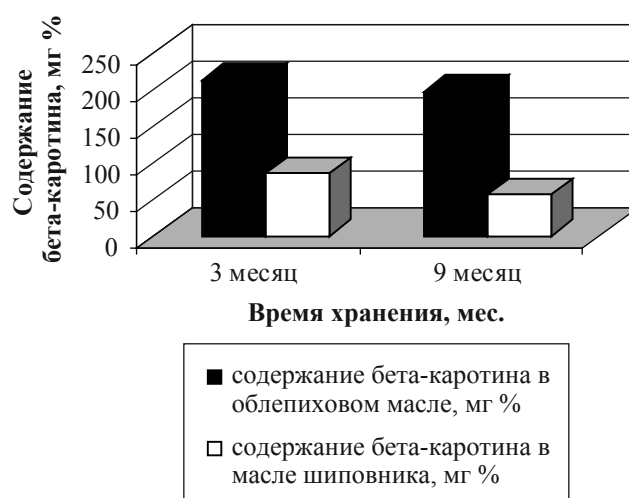


Рис. 2. Диаграмма изменения содержания суммы каротиноидов в пересчете на β -каротин в маслах облепихи и шиповника с течением времени

Таблица 2

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

РМ или МЭ	Содержание суммы каротиноидов в пересчете на β -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

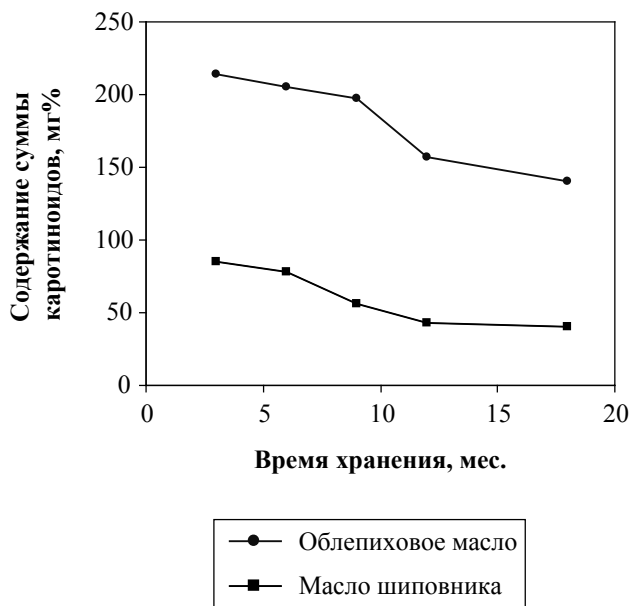


Рис. 3. График снижения содержания суммы каротиноидов в пересчете на β-каротин в маслах облепихи и шиповника с течением времени

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 β -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. «Фармообразование — 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. «Фармообразование-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