

УДК 536.66 +543.86

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБЛЕПИХОВЫХ МАСЕЛ И ЭКСТРАКТОВ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ ПО ВЫХОДУ ЛИПИДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

© *Н.В. Сизова*

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634055 (Россия), e-mail: SizovaNV@mail.ru

В работе рассмотрена альтернативная методика оценки качества облепиховых масел и экстрактов по концентрации биологически активных липидных веществ, проявляющих антиоксидантную активность. Оценку содержания антиоксидантов проводили методом микрокалориметрии по регистрации теплоты модельной реакции окисления кумола в присутствии облепиховых масел и экстрактов, полученных по различным технологиям. Показано, что по сравнению с другими способами получения липидных фракций облепихи экстракция плодов облепихи подсолнечным маслом является неэффективным способом извлечения биологически активных веществ – установлено незначительное увеличение содержания антиоксидантов по сравнению с исходным маслом с $1.56 \cdot 10^{-3}$ до $1.69 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Из исследованных объектов наибольшую биологическую ценность имеют облепиховое масло, полученное прессованием ягод и углекислотный экстракт жмыха облепихи, содержание антиоксидантов $6.12 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $5.92 \cdot 10^{-3}$ моль/кг соответственно. Максимальное количество антиоксидантов ($5.5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) определено в сухом экстракте плодов облепихи, обогащенном тритерпеновыми кислотами урсанового и олеананового ряда. Применяемая в работе методика оценки качества экстрактов позволяет выбрать наиболее эффективный способ переработки плодов облепихи. Концентрация антиоксидантов, состоящих из комплекса токоферолов, каротиноидов, тритерпеноидов, липофильных кислот и других соединений, является хорошим критерием качества и лечебной ценности масел.

Ключевые слова: облепиховое масло, масляные экстракты, природные антиоксиданты, углекислотная экстракция растительного сырья, кинетический метод определения антиоксидантов.

Введение

Плоды облепихи содержат большой комплекс водо- и жирорастворимых витаминов и являются востребованным сырьем для получения функциональных продуктов питания, лекарственных и косметических препаратов [1]. Облепиха является поливитаминной культурой, и ценится больше других ягод как источник каротиноидов, витаминов С, Е, К₁, В₁, В₂, флавоноидов, фолиевой кислоты, микроэлементов. Масла в плодах облепихи содержится до 8%, в семенах до 12%, масло из мякоти плодов имеет более интенсивный оранжево-красный цвет, состав жирных кислот также отличается [2]. Известное лекарственное средство «Облепиховое масло» (ЗАО «Алтайвитамины») стандартизируется согласно фармакопейной статье ФС 42-1730-95 по показателям: содержание каротина и каротиноидов (не менее 180 мг/100 г) и содержание токоферолов (не менее 110 мг/100 г). Отвечающее этим требованиям облепиховое масло относится к медицинским препаратам, рекомендованным для лечения язвы желудка, ожогов, отморожений, ран. Облепиховое масло с меньшим содержанием каротиноидов 50 мг/100 г (ООО «БИОЛИТ», г. Томск), так же как и масло облепиховое «Горноалтайское» (НПФ ООО «Алтайский букет»), производятся в соответствии с техническими условиями производителя, и относятся к биологически активным добавкам (БАД).

Недостатками прямой экстракция плодов облепихи подсолнечным маслом является окисление масляной основы, и недостаточно эффективное извлечение биологически активных веществ (БАВ). Поэтому крупные производители используют максимально эффективный способ экстракции облепихи фреонами с последующим доведением продукта до требуемых показателей.

Сизова Наталья Витальевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования, e-mail: SizovaNV@mail.ru

При этом сырьем для экстракции может служить не только ягода, но и отработанный шрот, су-

хая мякоть сока. Такая технология позволяет извлечь из сырья до 90% каротиноидов, конечным продуктом является масло-концентрат с содержанием каротиноидов до 250–380 мг% [3].

Так как под названием «облепиховое масло» реализуется его смесь с подсолнечным, то актуально развитие методик для оценки массовой доли облепихового масла в подсолнечном. Облепиховое и подсолнечное масла обладают близкими значениями величин показателя преломления, поэтому для этой смеси не наблюдается линейная зависимость от содержания облепихового масла в подсолнечном, для выявления фальсификации масел авторы работы [4] предложили определять температуру плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

В последние годы развивается сверхкритическая флюидная экстракция углекислотой, которая не уступает по эффективности экстракции органическими растворителями, и позволяет получать в едином технологическом процессе как маслянистую, так и водную фракцию ягод. Большой плюс этого вида переработки экстракта – отсутствие термического разложения БАВ, недостатками можно назвать сложное технологическое оборудование и невозможность селективного выделения компонентов. Углекислота экстрагирует восковые фракции, которые при разведении в подсолнечном масле при комнатной температуре выпадают в осадок, ухудшая внешний вид конечного продукта. Воскообразные углекислотные экстракты успешнее всего применяются в эмульсионных косметических средствах, где воск ягод облепихи является дополнительным загустителем.

Наиболее интересны многоступенчатые технологии извлечения БАВ из облепихи, например описанный авторами патента [5] способ включает отжим сока, экстракцию липидной части БАВ углекислотой, после которой твердую фазу подают на водно-спиртовую экстракцию для получения сухого порошка для пищевой промышленности. Другой способ комплексной переработки облепихи предлагают авторы работы [6]. Данная технология предполагает максимальное извлечение биологически активных веществ в облепиховое масло методом диффузии. После первой стадии отходы переработки облепихи используются для получения пектина. Еще один способ получения липидной и водорастворимой фракций описан в патенте [7], способ отличается тем, что в качестве сырья используют жом плодов облепихи, или лист облепихи, или их смесь. В качестве органического растворителя используется этиловый спирт, экстракцию проводят в вакууме при температуре кипения растворителя.

Следует упомянуть работы, в которых облепиха является сырьем для более тонкой переработки, например, для получения концентратов, обогащенных тритерпеновыми кислотами (ТТК) урсанового и олеананового ряда, которые являются эффективными компонентами БАД с гипополипидемическим и противовоспалительным действием, и косметики с противовоспалительной и противовозрастной активностью [8, 9].

Помимо каротиноидов и токоферолов (ТФ) из плодов облепихи извлекается комплекс биологически активных соединений: алифатические кислоты, стерины, тритерпеновые кислоты, серотонин, оксикумарины и другие [1–9]. Поэтому в порядке дискуссии часто рассматривается вопрос о стандартизации масла, учитывающей вклад этих компонентов [10, 11]. Авторы работы [10] показали, что максимальной фармакологической активностью обладает неомыляемая часть и стериновая фракция, экстрагируемая из жома облепихи. Эти два показателя не имеют корреляции с содержанием каротиноидов, поэтому могут быть дополнительными параметрами стандартизации масла облепихи, но для установления содержания стериновой и неомыляемой фракций в экстрактах требуется постановка более сложных методик в производственных лабораториях.

В данной работе предложен альтернативный способ оценки качества облепиховых масел и экстрактов облепихи по содержанию компонентов, проявляющих способность ингибировать модельную реакцию радикального окисления, что позволяет отнести эти компоненты к классу антиоксидантов (АО) [12–16]. Ранее мы показали, что существует прямая зависимость между биологической ценностью жирных масел и экстрактов и их суммарной антиоксидантной активностью (АОА) [12, 14].

Материалы и методы

Измерения проведены на микрокалориметре МКДП-2, произведенном в ИХН СО РАН по оригинальной конструкции, методика тестирования липидных фракций растительного происхождения описана в работах [12–16]. Метод микрокалориметрии (МК) относится к кинетическим методам и основан на регистрации теплоты модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии синтезированных или

природных ингибирующих добавок. Каждый образец тестируется несколько раз до получения экспериментальной кривой, с максимально удобным для расчета периодом индукции. Точность измерения определяется воспроизводимостью периода индукции, отклонение результатов от среднего значения не превышает 10%.

Работы по определению ингибитора-токоферола в жирных маслах кинетическим методом известны, наиболее применим газометрический метод, в котором регистрация процесса окисления проводится по поглощению кислорода [17].

Метод МК позволяет регистрировать период индукции модельной реакции окисления кумола в присутствии исследуемого объекта и затем вычислить количество антиоксиданта-токоферола по формуле

$$[AO]_0 = \frac{w_i \cdot \tau_0}{f}, \quad (1)$$

где f – коэффициент ингибирования; $[AO]_0$ – начальная концентрация антиоксиданта-токоферола; w_i – начальная скорость инициирования; τ_0 – время действия антиоксиданта с учетом распада инициатора.

Как показано нами ранее, для натуральных растительных масел антиоксидантами, для которых возможен расчет константы скорости ингибирования, выступают гомологи токоферола, имеющие в составе структурный фрагмент экранированного фенола. Для них определена константа скорости ингибирования, которая имеет значение $k_7 = (1.4-6.8) \cdot 10^4$ л/моль·с [14, 15], что на уровне значений констант для синтезированных АО. Для разных образцов одного сорта масла количество витамина Е может быть критерием качества и пищевой ценности, его содержание зависит от способа получения, качества сырья, метода очистки, разведения [14]. Например, для подсолнечного масла содержание ТФ изменяется от 64 до 98 мг%, в прессованном при низкой температуре масле витамина Е содержится на 30–40% больше, чем в рафинированном, дезодорированном масле [14]. В отсутствие экзогенных АО, ТФ включается в процесс прерывания окисления жирных кислот, поэтому его концентрация убывает в процессе хранения [16].

Надо отметить, что данные, полученные методом МК, могут быть завышенными, вследствие синергизма ТФ с минорными компонентами масел (фосфолипидами, витаминами, каротиноидами, фитостеринами, органическими кислотами). Активность синергистов природного происхождения основана на механизме восстановления токофероксильных радикалов до активной формы ТФ-антиоксиданта, это явление при сочетании разных компонентов многократно описано [18, 19]. Регенерация активной формы токоферола является положительным явлением, именно синергизмом компонентов масел можно объяснить более высокую пищевую ценность нерафинированных масел.

Промышленные процессы переработки плодов облепихи организованы по разным технологиям, поэтому разработка дополнительного критерия оценки качества получаемых продуктов актуальна. Надо отметить, что применяемая методика позволяет работать только с липидорастворимыми фракциями, водорастворимые антиоксиданты (полифенолы, аскорбиновая кислота, производные кверцетина) оцениваются другими методами.

Объекты исследования. Образцы облепиховых масел и экстрактов приобретены у производителей или в аптечных сетях и получены в процессе работы. Исследованы масляный экстракт плодов облепихи на подсолнечном масле (ООО «БИОЛИТ», Томск); концентрированное облепиховое масло из мякоти ягоды (ООО «Алтай-Занддорн», Барнаул); масло облепиховое (ЗАО «Алтайвитамины», Бийск); масло облепиховое «Горноалтайское» (НПФ ООО «Алтайский букет», Барнаул). Экстракт облепихи, обогащенный тритерпеновыми кислотами, получен в лабораторных условиях (НИОХ СО РАН, Новосибирск) [8, 9]. Исследованы два концентрата от разных производителей, полученные фреоном (ООО ТПК «САВА» и лабораторный образец). Углекислотный экстракт жмыха облепихи получен в процессе настоящей работы на лабораторной установке углекислотной экстракции с экстрактором 23 л. Рабочее давление составляло в установке 6.2–6.6 МПа, температура углекислоты – 26–32 °С. (ИП Колесниченко Е.А., Томск).

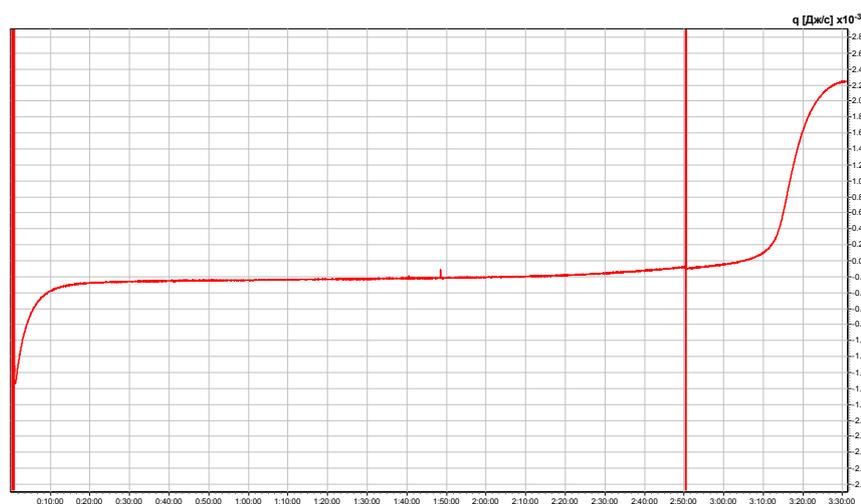
Результаты и их обсуждение

Результаты измерений суммарного количества АО в образцах масел и экстрактов облепихи приведены в таблице. Для всех объектов, кроме восковой части CO_2 экстракта, на экспериментальных кривых зарегистрирован период индукции (рис.), позволяющий рассчитать концентрацию антиоксидантов и сделать

пересчет на содержание ТФ. Как правило, в присутствии объектов природного происхождения регистрируется экспериментальная кривая, имеющая и период индукции, и понижение скорости окисления модельной реакции. В случае отсутствия периода индукции расчет по формуле (1) невозможен, тогда оценить АОА объектов можно по понижению скорости окисления модельной реакции. Условно такие объекты называют слабыми ингибиторами окисления, к ним относятся эфирные масла [20]. В таблице минимальная скорость окисления после выхода из периода индукции установлена для двух концентратов, полученных фреоном, по причине активного экстрагирования неомыляемой фракции этим растворителем.

Содержание антиоксидантов в маслах и экстрактах ягод облепихи, полученных различным технологиям. Модельная реакция окисления кумола в присутствии кислорода. $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$. $w_i=6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с

Объект исследования, производитель, методика приготовления	[АО]·10 ³ моль/кг	ТФ, мг%,	Скорость окисления $w_{ок} \cdot 10^6$, моль/л·с
Модельная реакция окисления кумола без добавок	–	–	8.3
Облепиховое масло (ООО «БИОЛИТ»)			
Масляный экстракт плодов облепихи на подсолнечном масле	1.67	72	3.6
Масло подсолнечное, рафинированное, дезодорированное, исходное для экстракции	1.56	67	5.0
Масло облепиховое (ЗАО «Алтайвитамины» Состав: облепихового масла концентрат с содержанием суммы каротиноидов в пересчете на бета-каротин, 300 мг%. Вспомогательное вещество: подсолнечное масло.	3.29	141	2.2
Масло облепиховое «Горноалтайское» (НПФ ООО «Алтайский букет») Состав: масло подсолнечное, концентрат масла облепихового	3.42	147	4.9
Концентрированное облепиховое масло из мякоти ягоды (ООО «Алтай-Занддорн»)	6.12	283	4.0
Концентрат облепиховый (фреон, опытный образец)	2.90	152	0.8
Концентрат облепиховый (фреон, ООО ТПК «САВА»)	2.47	106	0.2
СО ₂ -экстракт жмыха облепихи, полученного после прессования ягод (ИП Колесниченко Е.А.)			
Масляная фракция экстракта	5.92	254	2.7
Восковая часть СО ₂ экстракта, остаток после фильтрации масла	нет	–	2.8
Сухой экстракт облепихи, обогащенный тритерпеновыми кислотами урсанового и олеананового ряда	55	–	3.3



Кривая тепловыделения модельной реакции окисления кумола в присутствии масла облепихового «Горноалтайское», $C=115.19$ г/л. $AO=3.42 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, 147 мг% ТФ. Кислород, $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$. $w_i=6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с

Результаты работы показали, что экстракция ягод или жмыха подсолнечным маслом позволяет незначительно извлечь БАВ, что отражается в увеличении содержания АО по сравнению с исходным маслом с $1.56 \cdot 10^{-3}$ до $1.69 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Идентичные результаты получены для масляных экстрактов семян шиповника, семян амаранта, полыни – концентрация АО увеличивается менее чем на 10% [12]. Надо отметить, что эта технология энергетически затратная – сырье для экстракции должно быть высушено, а сама экстракция проходит при нагревании в течение 2–3 суток, что ведет к росту показателей перекисного окисления липидов и снижению концентрации эндогенного АО – токоферола [16].

Судя по равным значениям АОА, облепиховое масло, произведенное на ЗАО «Алтайвитамины» и масло «Горноалтайское», произведенное на НПФ ООО «Алтайский букет», получены подобными технологиями, что подтверждается составами, обозначенными на этикетках. В этих образцах определено содержание витамина Е (141–147) мг/100 гр, превышающее содержание, требуемое по стандарту, возможно по причине высокого содержания ТФ в исходном сырье, а также из-за упомянутого выше явления синергизма ТФ с другими компонентами масла [18, 19].

Высокая концентрация АО= $6.12 \cdot 10^{-3}$ моль/кг установлена для масла, полученного отжимом плодов облепихи с последующим отделением масла центрифугированием (ООО «Алтай-Занддорн», г. Барнаул). Произведенное таким образом масло с точки зрения экологии безупречно и имеет высокое значение суммы каротиноидов – от 300 до 500 мг%. Отходом этого процесса является жмых, который в настоящей работе без дополнительной сушки был направлен на экстракцию углекислотой при давлении 6.2–6.6 МПа и температуре углекислоты 26–32 °С, экстракция проводилась в течение 24 ч. Это позволило дополнительно выделить воски, стерины и масло из семян, которое на 60% состоит из линолевой и линоленовой кислот [2]. Полученный продукт разделен на две фракции: масляный экстракт (выход 3.17% от количества экстрагируемого сырья), водный экстракт (7.67% от количества экстрагируемого сырья). Масляная фракция разделена на две части: жидкий масляный экстракт (2.5% от количества экстрагируемого сырья) и воскообразная маслянистая паста (0.67% от количества экстрагируемого сырья). Показано, что жидкая фракция содержит высокую концентрацию АО, а воскообразная фракция не проявляет АОА в радикальных реакциях, что закономерно с точки зрения строения восков. Надо отметить, что для масла, полученного нами в условиях докритической CO₂-экстракции концентрация ТФ составляет 254 мг%, что значительно выше значения (165 мг%) для масла, полученного сверхкритической CO₂-экстракцией [21]. Полученные CO₂-экстракцией масла авторы работы [21] исследовали на антиоксидантные свойства *in vitro* и *in vivo*, и показали прямую зависимость между АОА объектов и их лечебным воздействием на организм человека.

Так как жирнокислотный и витаминный состав ягод разных видов облепихи значительно отличаются, то исследователи из разных стран изучают масла облепихи с целью селекции сортов с большей пищевой ценностью. Например, в работе [22] установлены различия в жирнокислотном и витаминном составе подвидов облепихи, произрастающих в Монголии и Китае, общее количество токоферолов и токотриенолов изменяется в пределах 84–318 мг/кг и 56–140 мг/кг в целых ягодах и семенах соответственно. Показано, что семена монгольского подвида облепихи более богатый источник токоферолов, чем китайского (287 против 122 мг/кг) [22].

Максимальное значение [АО]= $55 \cdot 10^{-3}$ моль/кг в настоящей работе установлено для сухого экстракта облепихи, обогащенного ТТК, полученного в лабораторных условиях по методике авторов [8, 9]. В последнее время ТТК востребованы как ингредиенты для косметики, они проявляют фотозащитные свойства, для них доказан противовоспалительный эффект, эффект ингибирования синтеза меланина и эффект восстановления коллагена [23, 24]. Известны работы по применению урсоловой и олеаноловой кислот в качестве активного ингредиента в косметических средствах для профилактики рака кожи [25]. Тритерпеновые кислоты клюквы и облепихи прошли доклинические и клинические испытания, которые установили их эффективное гипохолестеринемическое, гиполипидемическое и желчегонное действие. В настоящее время ТТК зарегистрированы как сырье для фармпрепаратов, примером их использования является биологически активная добавка для лечения нарушения обмена веществ «Гипурсол» (Регистрационное удостоверение 2000/137/10) [26, 27].

Природные соединения, которые проявляют себя как антиоксиданты растительного происхождения, одновременно обладают противовоспалительным, противовирусным воздействием, поэтому определяя их количество, можно косвенно оценить лечебные свойства экстракта. Полученные данные об АОА продуктов из облепихи помогут производителям более рационально выбрать сырье и эффективную технологию переработки плодов облепихи.

Результаты измерения количественного содержания антиоксидантов в облепиховых маслах позволяют доказательно декларировать АО-действие облепиховых масел и рассчитать рациональные концентрации для введения их в косметические продукты и биологически активные добавки.

Выводы

В работе рассмотрена альтернативная методика оценки качества облепиховых масел и экстрактов по выходу липидных компонентов, проявляющих антиоксидантную активность в модельной реакции окисления кумола. Показано, что максимальное эффективное извлечение биологически-активных веществ можно добиться двухэтапной переработкой ягоды. Первый этап – отжим целых ягод и отделение масла, которое является экологически чистым и наиболее богатым каротиноидами, концентрация АО в масле достигает $6.12 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Второй этап – углекислотная экстракция жомы, который является отходом первого этапа; в этом процессе получают масляную фракцию CO₂-экстракта с высокой концентрацией антиоксидантов – $5.92 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, неактивная воскообразная фракция и экстракт водный углекислотный.

Показано, что экстракция плодов облепихи подсолнечным маслом незначительно увеличивает антиоксидантную активность экстракта по сравнению с исходным маслом - с $1.56 \cdot 10^{-3}$ до $1.69 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Из исследованных объектов максимальное количество антиоксидантов ($5.5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) определено в сухом экстракте плодов облепихи, обогащенном тритерпеновыми кислотами урсанового и олеананового ряда, для которых лечебная активность доказана клиническими испытаниями.

Применяемый в работе метод микрокалориметрии дает возможность оценить качество масел и экстрактов облепихи по концентрации липидных антиоксидантов. Результаты работы позволят выбрать оптимальный способ переработки плодов облепихи, и доказательно декларировать их антиоксидантное действие.

Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск, 2004. 320 с.
2. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты. Технология, стандартизация, свойства. М., 2004. 264 с.
3. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. О некоторых проблемах промышленной переработки облепихи // Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи: сб. науч. тр. Новосибирск, 1991. С. 161–166.
4. Верещагин А.Л., Горемыкина Н.В., Бычин Н.В., Кошелев Ю.А. Сравнительный анализ композиций облепихового и подсолнечного масел // Техника и технология пищевых производств. 2013. №2. С. 1–4.
5. Патент №2099971 (РФ). Способ переработки ягод облепихи / О.Г. Комяков, Г.И. Касьянов, О.И. Квасенков, В.Ф. Добровольский, Е.Б. Леончик. 1997.
6. Пурецкий А.А., Бугова С.Н., Солдатова С.Ю., Петриченко В.Н. Разработка комплексной технологии переработки растительного сырья на примере плодов облепихи // Аграрная Россия. 2014. №5. С. 38–49.
7. Патент №2125459 (РФ). Способ получения биологически активных веществ из облепихового сырья / Ю.А. Кошелев, В.А. Миренков, К.А. Агеев. 1999.
8. Кукина Т.П. Липофильные кислоты облепихи // Материалы 6 всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2014. С. 231–233.
9. Козлова Л.П., Кукина Т.П., Обут С.М., Овсянникова Л.Г., Покровский Л.М., Попов С.А., Сальникова О.И., Шеремет О.П. Отходы пилотной наработки урсоловой кислоты из ягодных шротов как источник БАВ // Материалы III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2007. С. 314–317.
10. Кукина Т.П., Агеева Л.Д., Ралдугин В.А., Пентегова В.А., Кошелев Ю.А. К вопросу о стандартизации облепихового масла // Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи. Новосибирск, 1991. С. 157–160.
11. Лечамо В., Лобачева И.И. О стандартизации облепихового масла // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 22–25.
12. Сизова Н.В. Оценка эффективности экстракции растительного сырья по содержанию липидных антиоксидантов // Материалы Международной научно-практической конференции «Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине». Новосибирск, 2013. С. 107–109.
13. Патент №2249205 (РФ). Способ количественного определения токоферолов в растительных маслах / А.А. Великов, Н.В. Сизова. 2005.
14. Сизова Н.В. Содержание витамина Е как критерий качества растительных масел // Материалы V Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2012. Т. 2. С. 193–195.
15. Сизова Н.В., Андреева Н.Ю. Определение витамина Е в растительных маслах методом микрокалориметрии // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41. №6. С. 49–52.

16. Сизова Н.В. Снижение концентрации токоферолов в процессе окисления жирных масел // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 117–119.
17. А. с. 761902 (СССР). Способ количественного определения ингибитора-токоферола в подсолнечном масле / Л.М. Радченко, В.Ф. Цепалов, М.Е. Кончаловская, А.А. Шмидт, В.И. Пастухова, З.Г. Козлова. 1980.
18. Прохорова Л.Т., Григорьева В.Н. Синергизм токоферолов и фосфолипидов // Масложировая промышленность. 2007. №5. С. 28–30.
19. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Новосибирск, 2014. 240 с.
20. Сизова Н.В. Состав и антиоксидантная активность эфирных масел, содержащих производные азулена // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46. №6. С. 80–83.
21. Ting H.-C. et al. The in vitro and in vivo antioxidant properties of seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seed oil // Food Chemistry. 2011. Vol. 125. N2. Pp. 652–659.
22. Kallio H., Yang B., Tahvonen R., Pan R. Triacylglycerols, glycerphospholipids, tocopherols, and tocotrienols in berries and seeds of two subspecies (ssp. *sinensis* and *mongolica*) of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. N50(10). Pp. 3004–3009.
23. Сизова Н.В., Петренко Т.В., Попов С.А. Свойства тритерпеновых экстрактов клюквы и возможность их применения в косметических продуктах // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2009. Т. 2. С. 47–49.
24. Both D.M., Goodtzova K., Yarosh D.B., Brown D.A. Liposome-encapsulated ursolic acid increases ceramides and collagen in human skin cells // Archives of Dermatological Research. 2002. Vol. 293. Pp. 569–575.
25. Tokuda H., Ohigashi H., Koshimizu K., Ito Y. Inhibitory effects of ursolic and oleanolic acid on skin tumor promotion by 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate // Cancer Letters. 1986. Vol. 33. Pp. 279–285.
26. Патент №2394587 (РФ). Средство, обладающее гипохолестеринимическим, гипополипидемическим и желчегонным действием / С.А. Попов, Э.Т. Оганесян, А.Ю. Терехов, И.В. Колесникова, Г.И. Щукин, С.А. Шевцов, М.М. Митасов. 2010.
27. Патент №2414234 (РФ). Способ получения средства, обладающего гипохолестеринимическим и гипополипидемическим действием, из шрота клюквы / И.В. Колесникова, М.М. Митасов, Э.Т. Оганесян, А.С. Попов, А.Ю. Терехов, С.А. Шевцов, Г.И. Щукин. 2011.

Поступила в редакцию 29 ноября 2018 г.

После переработки 16 декабря 2019 г.

Принята к публикации 18 декабря 2019 г.

Для цитирования: Сизова Н.В. Определение биологической активности облепиховых масел и экстрактов методом микрокалориметрии по выходу липидных антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 223–230. DOI: 10.14258/jcprm.2020024650.

Sizova N.V. DETERMINATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF SEA BUCKTHORN OILS AND EXTRACTS FROM THE CONTENT OF LIPID ANTIOXIDANTS VIA MICROCALORIMETRY

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, pr. Akademicheskii, 4, Tomsk, 634055 (Russia), e-mail: SizovaNV@mail.ru

An alternative method for assessing the quality of sea buckthorn oils and extracts from the concentration of biologically active lipid substances exhibiting antioxidant activity is considered. The method of microcalorimetry is used to assess the content of antioxidants. The heat of a model cumene oxidation reaction in the presence of sea buckthorn oils and extracts obtained by various technologies is registered. As compared to other methods for obtaining sea buckthorn lipid fractions, the extraction of sea buckthorn fruits with sunflower oil is considered to be an unproductive method, since an increase in antioxidant activity compared with the initial oil is found to be moderate: from $1.56 \cdot 10^{-3}$ to $1.69 \cdot 10^{-3}$ mol/kg. Sea buckthorn oil obtained by pressing berries (antioxidant content $6.12 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) and carbon dioxide extraction of sea buckthorn meal (antioxidant content $5.92 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) are of the highest biological value among the objects under study. The maximum amount of antioxidants ($5.5 \cdot 10^{-2}$ mol/kg) is determined in a dry extract of sea-buckthorn fruits enriched with triterpenic acids of the ursan and olean series. The method for assessing the quality of extracts used in the work allows choosing the most efficient technique for processing sea buckthorn fruits. The concentration of antioxidants consisting of a complex of tocopherols, carotenoids, triterpenoids, lipophilic acids, and other compounds is a good criterion of the quality and therapeutic value of oils.

Keywords: sea buckthorn oil, oil extracts, natural antioxidants, carbon dioxide extraction of vegetable feedstock, kinetic method for the determination of antioxidants.

References

1. Koshelev Yu.A., Ageyeva L.D. *Oblepikha*. [Sea buckthorn]. Biysk, 2004, 320 p. (in Russ.).
2. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.Ye. *Rastitel'nyye masla i maslyanyye ekstrakty. Tekhnologiya, standartizatsiya, svoystva*. [Vegetable oils and oil extracts. Technology, standardization, properties]. Moscow, 2004. 264 c. (in Russ.).
3. Koshelev Yu.A., Ageyeva L.D. *Novoye v biologii, khimii i farmakologii oblepikhi. Sbornik nauchnykh trudov*. [New in the biology, chemistry and pharmacology of sea buckthorn. Collection of scientific papers]. Novosibirsk, 1991, pp. 161–166. (in Russ.).
4. Vereshchagin A.L., Goremykina N.V., Bychin N.V., Koshelev Yu.A. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*. 2013, no. 2, pp. 1–4. (in Russ.).
5. Patent 2099971. (RU). 1997.
6. Pureskiy A.A., Butova S.N., Soldatova S.Yu., Petrchenko V.N. *Agrarnaya Rossiya*, 2014, no. 5, pp. 38–49. (in Russ.).
7. Patent 2125459 (RU). 1999. (in Russ.).
8. Kukina T.P. *Materialy 6 Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya»*. [Materials of the 6 All-Russian Scientific Conference «New Advances in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials»]. Barnaul, 2014, pp. 231–233. (in Russ.).
9. Kozlova L.P., Kukina T.P., Obut S.M., Ovsyannikova L.G., Pokrovskiy L.M., Popov S.A., Sal'nikova O.I., Sheremet O.P. *Materialy III Vserossiyskoy konferentsii «Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya»*. [Materials of the III All-Russian Conference «New Advances in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials»]. Barnaul, 2007, pp. 314–317. (in Russ.).
10. Kukina T.P., Ageyeva L.D., Raldugin V.A., Pentegova V.A., Koshelev Yu.A. *Novoye v biologii, khimii i farmakologii oblepikhi*. [New in the biology, chemistry and pharmacology of sea buckthorn]. Novosibirsk, 1991, pp. 157–160. (in Russ.).
11. Lechamo V., Lobacheva I.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 1997, no. 1, pp. 22–25. (in Russ.).
12. Sizova N.V. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Svobodnyye radikaly i antioksidanty v khimii, biologii i meditsine»*. [Materials of the International scientific-practical conference «Free radicals and antioxidants in chemistry, biology and medicine»]. Novosibirsk, 2013, pp. 107–109. (in Russ.).
13. Patent 2249205 (RU). 2005. (in Russ.).
14. Sizova N.V. *Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya»*. [Materials of the V All-Russian Scientific Conference «New Advances in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials»]. Barnaul, 2012, vol. 2, pp. 193–195. (in Russ.).
15. Sizova N.V., Andreyeva N.Yu. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2007, vol. 41, no. 6, pp. 49–52. (in Russ.).
16. Sizova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2009, no. 1, pp. 117–119. (in Russ.).
17. Patent 761902 (USSR). 1980. (in Russ.).
18. Prokhorova L.T., Grigor'yeva V.N. *Maslozhirovaya promyshlennost'*, 2007, no. 5, pp. 28–30. (in Russ.).
19. Perevozkina M.G. *Testirovaniye antioksidantnoy aktivnosti polifunktsional'nykh soyedineniy kineticheskimi metodami*. [Testing the antioxidant activity of multifunctional compounds by kinetic methods]. Novosibirsk, 2014. 240 c. (in Russ.).
20. Sizova N.V. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2012, vol. 46, no. 6, pp. 80–83. (in Russ.).
21. Ting H.-C. et al. *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, no. 2, pp. 652–659.
22. Kallio H., Yang B., Tahvonon R., Pan R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, no. 50(10), pp. 3004–3009.
23. Sizova N.V., Petrenko T.V., Popov S.A. *Materialy IV Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya»*. [Materials of the IV All-Russian Scientific Conference «New Advances in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials»]. Barnaul, 2009, vol. 2, pp. 47–49. (in Russ.).
24. Both D.M., Goodtsova K., Yarosh D.B., Brown D.A. *Archives of Dermatological Research*, 2002, vol. 293, pp. 569–575.
25. Tokuda H., Ohigashi H., Koshimizu K., Ito Y. *Cancer Letters*, 1986, vol. 33, pp. 279–285.
26. Patent 2394587 (RU). 2010. (in Russ.).
27. Patent 2414234 (RU). 2011. (in Russ.).

Received November 29, 2018

Revised December 16, 2019

Accepted December 18, 2019

For citing: Sizova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 223–230. (in Russ.).
DOI: 10.14258/jcpm.2020024650.