

УДК 543.635.3.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И МАСЛЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ФАРМАЦИИ

© *О.В. Тринеева**, *Е.Ф. Сафонова*

*Воронежский государственный университет, ул. Студенческая, 3, Воронеж,
394006 (Россия), e-mail: lelik83@list.ru*

Установлено, что растительные масла и масляные экстракты, полученные из одного и того же вида лекарственного растительного сырья, отличаются друг от друга по содержанию биологически активных веществ, что связано с технологией производства. В растительных маслах облепихи и шиповника цветное число и содержание суммы каротиноидов на порядок выше по сравнению с таковым в масляных экстрактах. Установлено, что хроматографические профили масел и масляных экстрактов, полученных из лекарственного растительного сырья одного вида, отличаются друг от друга. Следовательно, фармакологическая активность таких препаратов будет различаться.

Ключевые слова: растительные масла, масляные экстракты, каротиноиды, цветное число, хроматографический профиль, технология производства.

Введение

В последнее время возрос интерес к препаратам на основе природного сырья. Несмотря на развитие фармацевтической промышленности во всем мире и появление большого ассортимента синтетических лекарственных средств, использование в медицинской практике натуральных веществ остается актуальным. В современной фитотерапии и фитокосметике широко применяются извлечения, содержащие биологически активные вещества (БАВ) липофильной природы [1]. В этом отношении масляные экстракты (МЭ) различных растений являются перспективными источниками антиоксидантов, сбалансированными по концентрации и действующей доле отдельных БАВ, как правило, обеспечивающих синергизм действия или поддерживающих антиоксиданты в восстановленной форме [1, 2].

Способы получения масел из растительного сырья можно разделить на две группы – прессовые и экстракционные. Прессовые технологии эффективны в тех случаях, когда в сырье имеется достаточное количество растительного масла (РМ). При этом получают высокий выход масла (прессовая технология пальмового масла, подсолнечного масла). Прессование низкомасличного сырья даст невысокий выход конечного продукта (технология пшеничного масла). Экстракционная технология наиболее приемлема для получения препаратов РМ, обогащенных жирорастворимыми витаминами (ЖРВ), поскольку многие виды витаминного сырья имеют низкую масличность. Кроме того, при экстракции достигается более высокая степень извлечения витаминов за счет перехода прочносвязанных ЖРВ в свободную форму под действием экстрагента. Экстракционные способы существуют в различных вариантах – это экстракция углеводородными растворителями, спиртами, ацетоном, эфиром, маслами и их смесями с другими органическими растворителями, сжиженными газами и пр. Так, витаминные препараты из облепихи и шиповника получают экстракцией маслами, гексаном, петролейным эфиром, хлористым метилом, этанолом и его смесями с маслом, сжиженной углекислотой, хладоном и др. Продукты различаются внешним видом и концентрацией ЖРВ. При экстракции маслом и его смесями с этанолом получается витаминизированное масло [3]. Масляные экстракты (медицинские масла) – это извлечения из лекарственного растительного сырья, приготовленные с использованием растительных или минеральных масел [4]. Неэффективность масляной экстракции объясняет длительность и многоступен-

Тринеева Ольга Валерьевна – ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, кандидат фармацевтических наук, e-mail: lelik83@list.ru.

Сафонова Елена Федоровна – заведующая кафедрой фармации постдипломного образования, кандидат химических наук, доцент, e-mail: safonova@pharmvsu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

частоту процедуры. Так, из мякоти облепихи (при влажности 14%) достаточно полно извлекаются ЖРВ только после 4-кратной экстракции при 55–60 °С [1].

Прессовая технология применяется для извлечения витаминизированных масел из индивидуальных видов и смешанного растительного сырья. Классическая прессовая технология основана на извлечении масла прессованием сырья, подвергнутого влаготепловой обработке.

В промышленных условиях РМ облепихи и шиповника получают путем экстракции или прессования. При экстракционном методе на прессе из плодов облепихи отжимают сок с мякотью с некоторым количеством масла. Его называют прессовым и собирают после разделения фаз отдельно. Существует два экстракционных метода получения облепихового масла и масла шиповника:

- 1) Экстракция сухого жома подсолнечным маслом.
- 2) Экстракция мякоти плодов или отдельно семян органическими растворителями [1].

В то же время на фармацевтическом рынке имеет место разнообразие отечественных и импортных РМ и МЭ при отсутствии достоверной информации о них. Зачастую производители на упаковке указывают формулировку: «100% натуральное масло», без информации о способе получения продукта. Однако состав РМ и МЭ, полученных из одного и того же вида растительного сырья, может значительно варьировать и зависит от особенностей технологии их производства [5]. Следовательно, фармакологическая активность таких препаратов будет различаться.

Цель работы – проведение сравнительного анализа жирных растительных масел и масляных экстрактов, полученных из одного и того же вида лекарственного растительного сырья.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны натуральные масла и масляные экстракты плодов облепихи (*Hippophaes sp.*, сем. *Elaeagnaceae*) и шиповника (*Rosa sp.*, сем. *Rosaceae*) отечественных производителей, представленные в аптечных сетях г. Воронежа.

Контроль над суммарным содержанием каротиноидов принято осуществлять с помощью спектрофотометрии, так как данные соединения имеют электронные спектры поглощения с максимумами при 422–428, 444–450 и 472–484 нм [6–8]. Содержание суммы каротиноидов в исследуемых объектах в пересчете на β-каротин в мг%, вычисляли по формуле [6]. Результаты определения представлены в таблице 1.

Цветное число (ЦЧ) рафинированных масел обратно пропорциональна степени их очистки. ЦЧ – безразмерная величина в диапазоне от 0 до 100 – определяется сравнением интенсивности окраски исследуемого масла с окраской стандартных растворов йода. Для этого используют заранее приготовленную стандартную цветную шкалу, представляющую собой набор пробирок из бесцветного стекла с внутренним диаметром 10 мм, в которых находятся растворы йода в йодиде калия различной концентрации. Результаты определения ЦЧ исследуемых РМ и МЭ представлены в таблице 1.

Проведено изучение каротиноидного состава изучаемых РМ и МЭ плодов облепихи и шиповника с применением метода хроматографии в тонком слое сорбента. Для проведения ТСХ анализа выбраны растворы изучаемых объектов в хлороформе марки х.ч. в соотношении масло – растворитель (1 : 2). В описанных ранее в работе [9] условиях осуществляли хроматографирование проб объемом 5 мкл. Полученная хроматограмма представлена на рисунке 1.

Идентификацию масел длительное время осуществляют по жирнокислотному составу методом ГЖХ [8]. Кроме того, все чаще появляются публикации по анализу качественного и количественного триглицеридного состава РМ с применением ВЭЖХ [8]. Европейская Фармакопея (ЕФ) предлагает способ идентификации РМ методом ТСХ, который позволяет однозначно определить вид масла. Идентификацию исследуемых образцов проводили в условиях ранее разработанной методики ТСХ [10], которая отличается рядом преимуществ от методики ЕФ [11–13].

Обсуждение результатов

Содержание β-каротина в маслах прямо пропорционально его количеству в исходном сырье. Установлено, что во время вегетации растений динамика содержания β-каротина сильно изменчива [14]. По мере созревания плодов количество β-каротина увеличивается, а в перезревших плодах уменьшается; в мелкоплодных сортах оно ниже, чем в крупноплодных [14]. Кроме того, содержание суммы каротиноидов в маслах также зависит от места районирования и сорта растения [14]. Из литературных источников известно, что масло облепихи характеризуется чрезвычайно разнообразным составом каротиноидов (каротины, фитоксантины и лютеины) [14] и их большим содержанием по сравнению с маслом плодов шиповника, что также подтверждено нами в результате эксперимента (табл. 1).

Таблица 1. Показатели качества исследуемых объектов

РМ/МЭ	Показатель качества	
	содержание суммы каротиноидов, мг%	цветное число
Облепиховое масло	213,72±3,57	>100
Масло шиповника	85,3±0,55	>100
МЭ плодов облепихи	50,68±2,23	>100
МЭ плодов шиповника	2,64±0,99	40

Цвет натуральных окрашенных продуктов весьма чувствителен к изменениям технологии получения и условиям хранения исходного сырья, а также конечного продукта. Он коррелирует с концентрацией и химической природой пищевых красителей, наличием окислительных и других процессов порчи, причем эти изменения начинаются задолго до наступления момента, когда продукт становится непригодным в пищу. РМ являются сложной вариативной смесью триглицеридов высших карбоновых кислот, жироподобных веществ (фосфолипидов, восков, высших жирных кислот, спиртов) и ряда других веществ неживой природы (пигментов, витаминов), поэтому для контроля качества этой продукции используют интегральные характеристики, так называемые числа анизидиновое, йодное, кислотное, пероксидное, цветное и т.д. [15, 16]. Желтый цвет различной интенсивности связан с наличием каротина и ксантофиллов. Зеленоватую окраску придает хлорофилл. Темно-коричневый до черного цвет хлопкового масла обусловлен присутствием госсипола. По нормативам для рафинированных дезодорированных масел высшего сорта ЦЧ должно иметь значение ниже 6, для ординарных сортов – до 10, для нерафинированных – 15–35 [15]. Установлено, что чем выше значение ЦЧ исходного РМ, тем меньше сроки хранения продукции на его основе [15].

Из данных таблицы 1 следует, что в РМ облепихи и шиповника ЦЧ и содержание суммы каротиноидов на порядок выше по сравнению с таковым в МЭ, полученных из лекарственного растительного сырья одного вида. Данный факт можно объяснить условиями технологии их получения. В производстве МЭ в качестве экстрагентов чаще всего используются рафинированные масла (подсолнечное, соевое, кукурузное, реже оливковое). Процесс рафинации масел приводит к разрушению большинства БАВ (как правило, термо- и фотолabile) в результате сложной многостадийной очистки [3, 4].

Пересчет каротиноидов масел на β -каротин [6, 7], важность и значимость которого в витаминных и других препаратах неоспорима, сомнителен лишь потому, что он имеет смысл только при преобладании этого соединения в сумме каротиноидов. По данным ряда работ, облепиха и шиповник являются одними из важнейших источников не только каротинов (α -, β -каротины, ликопин), но и ксантофиллов (зеаксантин, лютеолин) в отличие от β -каротина, не обладающих провитаминной (А) активностью, но необходимых для предупреждения возрастной дегенерации макулы. Следовательно, общая стандартизация масел по каротиноидам невозможна без разделения их на группы по типу биосинтеза каротиноидов в плодах. Поэтому на следующем этапе работы проведено изучение каротиноидного состава изучаемых РМ и МЭ плодов облепихи и шиповника с применением метода хроматографии в тонком слое сорбента. Рисунок 1 показывает, что кроме зоны β -каротина, идентифицированной по величине R_f (табл. 2), в РМ облепихи и шиповника обнаружены и другие хроматографические зоны каротиноидов (имели желто-оранжевое окрашивание, постепенно исчезающее под действием света). В МЭ шиповника зон каротиноидов обнаружено не было. В МЭ облепихи выявлены две зоны, отличные от РМ. Результаты представлены в таблице 2.

Более точной оценкой хроматографической подвижности, мало чувствительной к влиянию случайных отклонений в условиях проведения эксперимента, является величина R_s , представляющая собой отношение величины R_f одного вещества к величине R_f другого вещества, принятого за стандарт [17]. В таблице 2 представлены значения величин R_s для каротиноидов, выявленных на хроматограммах исследуемых РМ и МЭ. В качестве стандарта был принят β -каротин (точка 3, рис. 1). Из данных таблицы 2 следует, что изучаемые РМ и МЭ имеют различный каротиноидный состав. В использованной элюирующей системе наблюдается удовлетворительное разделение хроматографических зон каротиноидов, так как значение селективности сорбции (L) больше единицы (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о различии в каротиноидном составе исследуемых объектов, что связано с технологией производства. Результаты анализа позволяют сделать вывод о неодинаковом фармакологическом эффекте исследуемых образцов.

При исследовании растворов РМ и МЭ в хлороформе методом ТСХ было замечено, что хроматографический профиль РМ и МЭ, полученных из одного и того же вида лекарственного растительного сырья, отличается друг от друга. Идентификацию исследуемых образцов проводили в условиях ранее разработанной методики ТСХ [10]. Хроматограммы исследуемых РМ и МЭ представлены на рисунке 2.

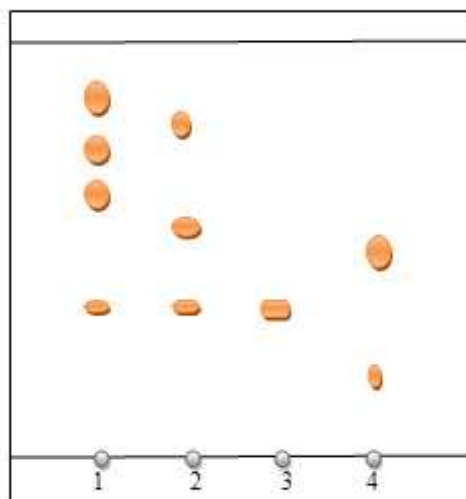


Рис. 1. Вид хроматограммы растворов РМ: точка 1 – РМ плодов облепихи; точка 2 – РМ шиповника; точка 3 – стандартный спиртовый раствор β -каротина с содержанием 1 мг/мл; точка 4 – МЭ плодов облепихи

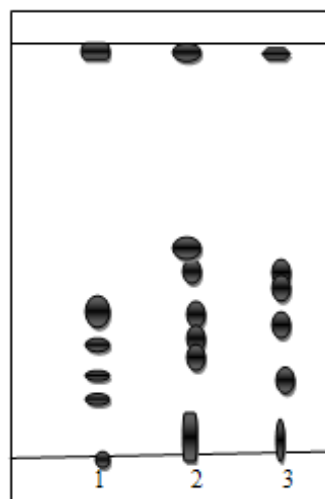


Рис. 2. Хроматографический профиль изучаемых РМ и МЭ: 1 – МЭ плодов облепихи; 2 – РМ плодов облепихи; 3 – РМ плодов шиповника

Таблица 2. Идентификация β -каротина и параметры хроматографического разделения каротиноидов в РМ и МЭ

№ пятна	Величина R_f	Величина R_s	K	$L = K_1/K_2$
Облепиховое масло (точка 1)				
1 – β -каротин	$0,37 \pm 0,01$	–	1,703	2,35
2	$0,58 \pm 0,01$	1,61	0,724	1,86
3	$0,72 \pm 0,01$	2,00	0,39	2,6
4	$0,87 \pm 0,001$	2,42	0,15	
Масло шиповника (точка 2)				
1 – β -каротин	$0,36 \pm 0,005$	–	1,78	1,78
2	$0,5 \pm 0,02$	1,39	1,00	4,00
3	$0,8 \pm 0,02$	2,22	0,25	
МЭ плодов облепихи (точка 4)				
1	$0,28 \pm 0,02$	0,78	2,57	2,89
2	$0,53 \pm 0,01$	1,47	0,89	

Как видно из рисунка 2, на хроматограмме МЭ плодов облепихи (точка 1) обнаруживается пять хроматографических зон, которые являются общими для изучаемых МЭ, со значениями величин $R_f = 0,1 \pm 0,005$; $0,16 \pm 0,003$; $0,22 \pm 0,02$; $0,27 \pm 0,03$; $0,98 \pm 0,01$. На хроматограмме проявляется пятно на линии старта в месте нанесения пробы. Установлено, что МЭ плодов шиповника имел аналогичный хроматографический профиль. Для масла плодов шиповника наблюдалось шесть хроматографических зон со значениями $R_f = 0,05 \pm 0,007$; $0,14 \pm 0,02$; $0,23 \pm 0,02$; $0,31 \pm 0,01$; $0,38 \pm 0,02$; $0,98 \pm 0,01$ (рис. 2, точка 3). При анализе облепихового масла проявлялось семь зон с величинами $R_f = 0,08 \pm 0,006$; $0,16 \pm 0,02$; $0,21 \pm 0,02$; $0,25 \pm 0,02$; $0,37 \pm 0,02$; $0,42 \pm 0,01$; $0,98 \pm 0,01$ (рис. 2, точка 2), которые являются характерными в данной элюирующей системе для данного вида масла [10].

Выводы

1. Установлено, что РМ и МЭ, полученные из одного и того же вида лекарственного растительного сырья, отличаются друг от друга по содержанию БАВ, что связано с технологией производства.
2. Цветное число и количественное содержание суммы каротиноидов в РМ на порядок выше по сравнению с таковым в МЭ, полученных из лекарственного растительного сырья одного вида.
3. Полученные данные ТСХ-анализа свидетельствуют о различии в каротиноидном составе исследуемых объектов.

4. Таким образом, по количеству хроматографических зон с определенными значениями величин подвижности установлено, что РМ и МЭ отличаются друг от друга. Данный факт можно использовать для их идентификации с помощью ТСХ.

Список литературы

1. Кислухина О.В. Витаминные комплексы из растительного сырья. М., 2004. 308 с.
2. Нестерова О.В. Фармакогностическое изучение видов пищевого растительного сырья с целью получения биологически активных веществ липидной природы: автореф. дис. ... докт. фарм. наук. М., 1997. 60 с.
3. Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов. М., 2004. 252 с.
4. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. М., 2004. С. 100–112.
5. Тюкавкина Н.А., Берлянд А.С., Елизарова Т.Е. Стандартизация и контроль качества лекарственных средств. М., 2008. 384 с.
6. Масло облепиховое в ректокапсулах по 0,55 для детей. ФС 42-3873-99.
7. Масло шиповника. ФС 42-42-10179-99.
8. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М., 2005. 351 с.
9. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Методика определения каротиноидов методом хроматографии в тонком слое сорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Вып. 2. С. 320–326.
10. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Вып. 4. С. 646–653.
11. European Pharmacopoeia: Supplement, 1997. 2nd ed. Strasbourg: Council of Europe, 1996. XVIII. 1765 p.
12. European Pharmacopoeia: Supplement, 2001. 3rd ed. Strasbourg: Council of Europe, 2000. V.XIV. 1705 p.
13. European Pharmacopoeia: Supplement, 2008. 6th ed. Strasbourg: Council of Europe, 2008. 3905 p.
14. Гнусарева Р.В., Шленская Т.В., Грузинов Е.В. Пигментный комплекс плодов облепихи, районированной в Приморском крае // Хранение и переработка сельхозсырья. 2005. № 5. С. 52–53.
15. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В. Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, №5. С. 9–13.
16. ГОСТ 5477-93. Масла растительные. Метод определения цветности. 1995. С. 33–37.
17. Государственная фармакопея. Вып. 2. М., 1990. С. 41–45.

Поступило в редакцию 6 ноября 2012 г.

*Trineeva O.V.**, *Safonova E.F.* THE COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF VEGETABLE OILS AND THE OIL EXTRACTS APPLIED IN PHARMACY

Voronezh State University, Studencheskaia st., 3, Voronezh, 394006 (Russia), e-mail: lelik83@list.ru

It is established that vegetable oils and the oil extracts received from the same type of medicinal vegetative raw materials, differs from each other according to the content of biologically active substances that is connected with the production technology. In vegetable oils of *Hippophaes rhamnoides* and a *Rosae sp.* the color number and the maintenance of the sum of carotinoids is 10 times more in comparison with that in oil extracts. It is established that chromatography profiles of oils and the oil extracts received from medicinal vegetative raw materials of one look, differ from each other. Therefore, pharmacological activity of such preparations will differ.

Keywords: vegetable oils, oil extracts, carotinoids, color number, chromatography profile, production technology.

References

1. Kislukhina O.V. *Vitaminnye komplekсы iz rastitel'nogo syr'ia*. [Vitamin complexes from plant material]. Moscow, 2004, 308 p. (in Russ.).
2. Nesterova O.V. *Farmakognosticheskoe izuchenie vidov pishchevogo rastitel'nogo syr'ia s tsel'iu polucheniia biologicheskii aktivnykh veshchestv lipidnoi prirody: avtoref. dis. dokt. farm. nauk*. [Farmakognostichesky studying species edible raw materials for production of biologically active substances of lipid nature: the dissertation author's Doctor of Pharmacy]. Moscow, 1997, 60 p. (in Russ.).
3. Minina S.A., Kaukhova I.E. *Khimiia i tekhnologiia fitopreparatov*. [Chemistry and Technology of herbal remedies]. Moscow, 2004, 252 p. (in Russ.).
4. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. *Rastitel'nye masla i maslianye ekstrakty: tekhnologiia, standartizatsiia, svoistva*. [Vegetable oils and oil extracts of: technology, standardization, properties]. Moscow, 2004, pp. 100–112. (in Russ.).
5. Tiukavkina N.A., Berliand A.S., Elizarova T.E. *Standartizatsiia i kontrol' kachestva lekarstvennykh sredstv*. [Standardization and quality control of medicines]. Moscow, 2008, 384 p. (in Russ.).
6. *Maslo oblepikhovoe v rektokapsulakh po 0,55 dlia detei. FS 42-3873-99*. [Sea Buckthorn Oil in rektokapsulakh to 0.55 for children. Pharmacopoeias article 42-3873-99]. (in Russ.).
7. *Maslo shipovnika. FS 42-42-10179-99*. [Rosehip oil. Pharmacopoeias article 42-42-10179-99]. (in Russ.).
8. Rudakov O.B., Ponomarev A.N., Polianski K.K., Liubar' A.V. *Zhiry. Khimicheskii sostav i ekspertiza kachestva*. [Fats. Chemical composition and quality expertise.]. Moscow, 2005, 351 p. (in Russ.).
9. Checheta O.V., Safonova E.F., Slivkin A.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, no. 2, pp. 320–326. (in Russ.).
10. Checheta O.V., Safonova E.F., Slivkin A.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, no. 4, pp. 646–653. (in Russ.).
11. European Pharmacopoeia: Supplement, 1997. 2nd ed. Strasbourg: Council of Europe, 1996. XVIII. 1765 p.
12. European Pharmacopoeia: Supplement, 2001. 3rd ed. Strasbourg: Council of Europe, 2000. V.XIV. 1705 p.
13. European Pharmacopoeia: Supplement, 2008. 6th ed. Strasbourg: Council of Europe, 2008. 3905 p.
14. Gnusareva R.V., Shlenskaia T.V., Gruzinov E.V. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyria*, 2005, no. 5, pp. 52–53. (in Russ.).
15. Khripushin V.V., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Baidicheva O.V. *Zavodskaiia laboratorii. Diagnostika materialov*, 2008, vol. 74, no. 5, pp. 9–13. (in Russ.).
16. *GOST 5477-93. Masla rastitel'nye. Metod opredeleniia tsvetnosti*. [State Standard of the Russian Federation. 5477-93. Vegetable oils. Method for determination of Chromaticity]. 1995, pp. 33–37. (in Russ.).
17. *Gosudarstvennaia farmokopeia*. [State Pharmacopoeia]. Vol. 2. Moscow, 1990, pp. 41–45. (in Russ.).

Received November 6, 2012

* Corresponding author.