

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ МАСЛА РАСТОРОПШИ И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

В.А. Куркин, Д.В. Росихин, Т.К. Рязанова,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет»

Куркин Владимир Александрович – e-mail: Kurkinvladimir@yandex.ru

В настоящей статье обсуждаются вопросы идентификации масла расторопши и подсолнечного масла по характерному профилю входящих в их состав жирных кислот. Анализ жирнокислотного состава проводили с использованием метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Согласно полученным результатам, качественный состав исследуемых масел сопоставим, имеются отличия в процентном содержании 11-эйкозеновой, арахидовой, бегеновой, лигноцереновой кислот. Таким образом, качественный состав и количественное соотношение жирных кислот могут быть использованы для подтверждения подлинности исследуемых масел. В масле расторопши содержание линолевой кислоты должно находиться в диапазоне 35–55% от общего содержания, олеиновой – 22–30%, пальмитиновой – 8–15%, стеариновой – 4,5–12%, арахидовой – 2–7%, бегеновой – 3–8%, 11-эйкозеновой – 1–3%. В подсолнечном масле эти соотношения следующие: линолевая кислота – 48–74%, олеиновая кислота – 15–40%, пальмитиновая кислота – 4–11%, бегеновая кислота – менее 1,5%, миристиновая, пальмитолеиновая, арахидовая, лигноцереновая кислоты – менее 0,5%.

Ключевые слова: расторопша пятнистая, *Silybum marianum* (L.) Gaertn., плоды, масло расторопши пятнистой, подсолнечное масло, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты.

In the present paper the issues of identification of milk thistle oil and sunflower oil by the characteristic profile of their fatty acid composition are discussed. The analysis of fatty acid composition was performed using gas chromatography with mass spectrometric detection. According to the results, the qualitative composition of the investigated oils is comparable, however there are differences in the percentage of 11-eicosenoic, arachidic, behenic, lignoceric acid. Thus, percentage of the fatty acid may be used to identification of the investigated oils. It is recommended that in thistle oil linoleic acid content should be in the range of 35–55% of the total content fatty acids, oleic – 22–30%, palmitic – 8–15%, stearic – 4,5–12%, arachidic – 2–7%, behenic – 3–8%, 11-eicosenoic – 1–3%. The sunflower oil has to have the following characteristics: linoleic acid content – 48–74%, oleic acid – 15–40%, palmitic acid – 4–11%, behenic acid – less than 1,5%, myristic, palmitoleic, arachidic, lignoceric acids – less than 0,5%.

Key words: Milk Thistle, *Silybum marianum* (L.) Gaertn, fruits, milk thistle oil, sunflower oil, saturated and unsaturated fatty acids.

Введение

Расторопша пятнистая (*Silybum marianum* (L.) Gaertn.), сем. Астровые – Asteraceae] содержит комплекс биологически активных соединений, наиболее известными из которых являются флаволигнаны (силибин, силикристин, силидианин). Именно с этими соединениями связывают наиболее значимое фармакологическое действие растения – гепатопротекторное, лежащее в основе получаемых на его основе лекарственных препаратов (легалон, карсил, силимар, силибор и др.) [1–5].

Менее известной, но не менее важной группой биологически активных соединений является жирное масло. Масло расторопши применяют при лечении язв, ран, пролежней и воспалительных процессов [2]. Масло расторопши оказывает благоприятное действие на липидный обмен (постепенно снижает в крови уровень общего холестерина, триглицеридов и бета-липопротеинов), при введении внутрь повышает содержание общего белка в крови, снижает процессы трансаминирования и уровня мочевины, стимулирует процессы эритропоэза [6].

Согласно литературным данным, наиболее близко к маслу расторопши по жирнокислотному составу подсолнечное масло [7], в связи с чем увеличивается риск фаль-

сификации – подмены масла расторопши более дешевыми аналогами.

В связи с этим **целью настоящей работы** являлось изучение жирнокислотного состава масла расторопши и подсолнечного масла в сравнительном аспекте для выявления диагностических соединений или соотношений компонентов.

Материал и методы

Объектами исследования служили жирное масло расторопши пятнистой, полученное методом прессования на базе ЗАО «Самаралектравы», из плодов расторопши пятнистой [*Silybum marianum* (L.) Gaertn.), сем. Астровые – Asteraceae], культивируемой промышленным способом в Самарской области (2016 г.) [8], а также фармацевтическая субстанция «Масло подсолнечное» производства ЗАО «Медхим». Содержание жирного масла в плодах расторопши пятнистой, определенное весовым методом с использованием аппарата «Сокслета», и хлороформа в качестве экстрагента [1] составило 28,50%.

Изучение жирнокислотного состава масла плодов проводили методом газожидкостной хроматографии после предварительного перевода жирных кислот в метиловые эфиры по методике ГОСТ 31665-2012, переэтерификацией с

метанольным раствором гидроксида калия [1]. Для этого 0,5 г масла помещали в коническую колбу, растворяли в 10 мл н-гексана, добавляли 0,5 мл 2 М раствора гидроксида калия в метаноле, закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Полученный раствор центрифугировали на лабораторной центрифуге ОПН-3 с частотой вращения 3000 мин⁻¹. Для анализа использовали верхний слой.

Состав жирных кислот определяли с помощью газового хроматографа «МАЭСТРО 7820» с масс-спектрометром модели Agilent 5975 и автоинжектором. Анализ проводили с использованием капиллярной кварцевой колонки HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (неподвижная фаза: 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) фирмы Agilent. Условия хроматографирования:

- Программирование температуры термостата колонок: изотерма 40°C в течение 1 мин – нагрев до 210°C со скоростью 15°C/мин – нагрев до 150°C со скоростью 7°C/мин – нагрев до 280°C со скоростью 5°C/мин – изотерма 280°C в течение 10 мин.

- Газ-носитель: гелий, скорость газа-носителя: 1 мл/мин.
- Температура испарителя 280°C.
- Температура источника ионов 150°C.
- Температура квадруполя 230°C.
- Температура переходной камеры 280°C.
- Сброс 1:100.
- Объем вводимой жидкой пробы 1 мкл.

Для идентификации компонентов определяли линейные индексы удерживания, сопоставляли полученные результаты и полные масс-спектры с библиотечными (библиотеки масс-спектров NIST 2.0) и литературными данными. Рассматривались только компоненты, определяемые по библиотеке с вероятностью более 90%. Количественный анализ проводили по площадям соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

ТАБЛИЦА.

Жирнокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой

№	Идентифицированный компонент	Время удерживания	Масло расторопши, % от общего содержания жирных кислот	Подсолнечное масло, % от общего содержания жирных кислот
1	Лауриновая кислота (C _{12:0})	11,05	0,01±0,005	-
2	Миристиновая кислота (C _{14:0})	12,64	0,13±0,05	0,09±0,01
3	Пентадециловая кислота (C _{15:0})	13,44	0,03±0,005	0,02±0,005
4	Пальмитолеиновая кислота (C _{16:1})	14,16	0,11±0,05	0,02±0,006
5	9-гексадеценовая кислота (C _{16:1})	14,17	-	0,14±0,01
6	Пальмитиновая кислота (C _{16:0})	14,35	9,9±0,2	10,46±0,04
7	Гептадеценовая кислота (C _{17:1})	15,10	0,06±0,005	-
9	Маргариновая кислота (C _{17:0})	15,32	0,09±0,01	0,05±0,01
10	Линолевая кислота (C _{18:2})	16,18	34,8±3,0	55,07±0,10
11	Олеиновая кислота (C _{18:1})	16,24	25,7±3,5	23,81±0,11
12	Стеариновая кислота (C _{18:0})	16,44	11,4±1,0	8,31±0,09
13	11-эйкозеновая кислота (C _{20:1})	18,52	1,6±0,5	0,32±0,01
14	Арахидиновая кислота (C _{20:0})	18,84	6,9±0,6	0,40±0,02
15	Генэйкозановая кислота (C _{21:0})	20,59	0,09±0,005	-
16	Бегеновая кислота (C _{22:0})	21,45	3,8±0,4	0,95±0,03
17	Лигноцериновая кислота (C _{24:0})	24,11	0,54±0,07	0,13±0,01

Результаты и их обсуждение

В результате газохроматографического разделения идентифицировано 15 жирных кислот в масле расторопши, 14 – в подсолнечном масле. Состав и количественное содержание идентифицированных компонентов жирных масел представлены в таблице. В обоих исследуемых образцах преобладали ненасыщенные жирные кислоты: в масле расторопши – 61%, в подсолнечном масле – 79%. Наличие относительно высокого количества насыщенных жирных кислот в составе жирного масла плодов расторопши пятнистой позволяет объяснить аномально низкое значение йодного числа (60–80) [3].

В подсолнечном масле нами не обнаружены лауриновая (C_{12:0}), гептадеценовая (C_{17:1}) и генэйкозановая (C_{21:0}) кислоты, идентифицируемые в составе масла расторопши, в масле расторопши, в свою очередь, не обнаружена 9-гексадеценовая кислота (C_{16:1}). Однако все соединения представлены в незначительных количествах (менее 0,2%), поэтому необходимы дополнительные статистические данные, для того чтобы определить их возможное диагностическое значение. Особенно с учетом того факта, что количественное содержание флаволигнанов и жирных кислот, содержащихся в плодах расторопши пятнистой, зависит от особенностей конкретной хеморасы [2].

Наиболее показательными были процентные соотношения жирных кислот. Основной профиль масла расторопши на хроматограмме создают ненасыщенные кислоты – линолевая (C_{18:2}; 34,8±3,0%), олеиновая кислоты (C_{18:1}; 25,7±3,5%), 11-эйкозеновая (C_{20:1}; 1,6±0,5%), а также насыщенные – стеариновая (C_{18:0}; 11,4±1,0%), пальмитиновая (C_{16:0}; 9,9±0,2%), арахидиновая (C_{20:0}; 6,9±0,6%) и бегеновая (C_{22:0}; 3,8±0,4%) (таблица; рис. 1).

В подсолнечном масле преобладали линолевая (C_{18:2}; 55,07±0,10%), олеиновая (C_{18:1}; 23,81±0,11%), пальмитиновая (C_{16:0}; 10,46±0,04%), стеариновая (C_{18:0};

8,31±0,09%) кислоты. Имелись отличия по сравнению с маслом расторопши в процентном содержании 11-эйкозеновой, арахидиновой, бегеновой, лигноцереновой кислот (таблица; рис. 2).

Анализ литературных данных [7, 9, 11] показал, что состав жирного масла расторопши пятнистой, полученного на базе ЗАО «Самаралектравы», сопоставим с литературными данными по составу масел расторопши пятнистой, выращенной в различных географических условиях [7, 9, 10], однако в ходе настоящих исследований впервые были идентифицированы лауриновая кислота ($C_{12:0}$), пентадециловая кислота ($C_{15:0}$), гептадеценовая кислота ($C_{17:1}$), генэйкозановая кислота ($C_{21:0}$). Сопоставление полученных данных и литературных данных по количественному содержанию жирных кислот позволяет рекомендовать в качестве критериев подлинности наличие пиков на хроматограмме, соответствующих метиловым эфирам линолевой (35–55% от общего содержания), олеиновой (22–30%), пальмитиновой (8–15%), стеариновой (4,5–12%), арахидиновой (2–7%), бегеновой (3–8%), 11-эйкозеновой (1–3%) кислот.

Для подтверждения подлинности подсолнечного масла можно рекомендовать следующие значения: линолевая кислота – 48–74%, олеиновая кислота – 15–40%,

пальмитиновая кислота – 4–11%, бегеновая кислота – менее 1,5%, миристиновая, пальмитолеиновая, арахидиновая, лигноцереновая кислоты – менее 0,5% [9].

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование жирнокислотного состава масла расторопши пятнистой, культивируемой на территории Самарской области, и подсолнечного масла фармакопейного качества методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием после предварительного получения метиловых эфиров.

2. Определено, что качественный состав исследуемых масел хотя и сопоставим, но имеет различия. В масле подсолнечном не обнаружены лауриновая, гептадеценовая и генэйкозановая кислоты, идентифицируемые в масле расторопши, однако содержание этих кислот незначительно, они не упоминаются в литературных источниках, в связи с этим их диагностическое значение требует дополнительных исследований.

3. Наиболее значимы для целей идентификации были отличия относительного количественного содержания компонентов жирных масел. Нами рекомендованы следующие критерии подлинности: в масле расторопши содержание линолевой кислоты должно находиться в диапазоне 35–55% от общего содержания, олеиновой – 22–30%, пальмитиновой – 8–15%, стеариновой – 4,5–12%, арахидиновой – 2–7%, бегеновой – 3–8%, 11-эйкозеновой – 1–3%. В подсолнечном масле эти соотношения следующие: линолевая кислота – 48–74%, олеиновая кислота – 15–40%, пальмитиновая кислота – 4–11%, бегеновая кислота – менее 1,5%, миристиновая, пальмитолеиновая, арахидиновая, лигноцереновая кислоты – менее 0,5%.

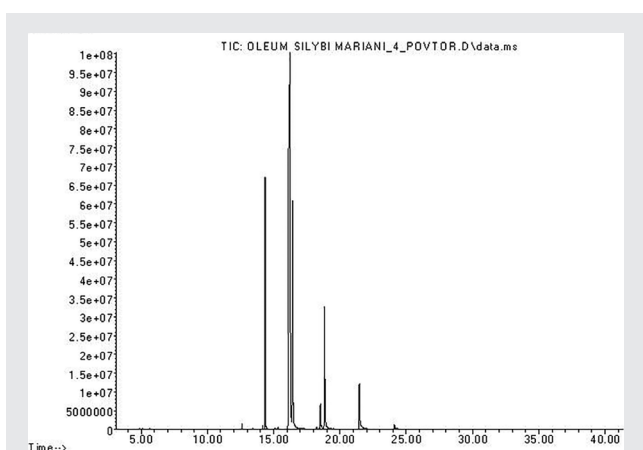


РИС. 1.
Хроматограмма компонентного состава масла плодов расторопши пятнистой.

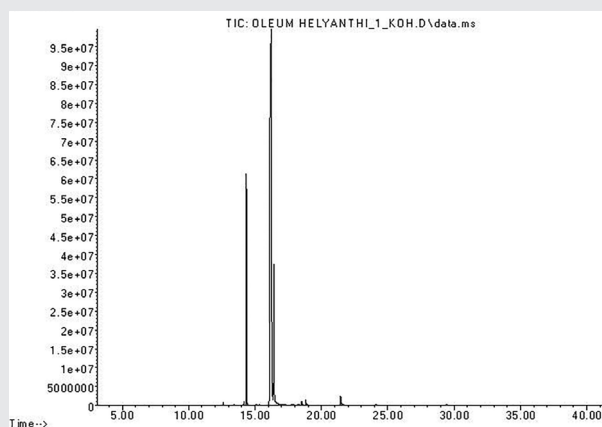


РИС. 2.
Хроматограмма компонентного состава подсолнечного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 31665-2012, Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.

GOST 31665-2012, Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Poluchenie metilovykh jeftirov zhirnykh kislot.

2. Куркин В.А. Расторопша пятнистая – источник лекарственных средств (обзор). Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. № 4. С. 27-41.

Kurkin V.A. Rastoropsha pjatnistaja – istochnik lekarstvennykh sredstv (obzor). Himiko-farmaceuticheskij zhurnal. 2003. T. 37. № 4. S. 27-41.

3. Куркин В.А. Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевт. вузов (факультетов), 3-е изд. перераб. и доп. Самара: ООО «Офорт», СамГМУ, 2016. 1279 с.

Kurkin V.A. Farmakognozija: uchebnik dlja studentov farmacevt. vuzov (fakul'tetov), 3-e izd. pererab. i dop. Samara: OOO «Ofort», SamGMU, 2016. 1279 s.

4. Куркин В.А., Запесочная Г.Г. Флаволигнаны и другие природные лигнаноиды. Проблемы структурного анализа. Химия природных соединений. 1987. № 1. С. 11-34.

Kurkin V.A., Zapesochnaja G.G. Flavolignany i drugie prirodnye lignoidy. Problemy strukturnogo analiza. Himija prirodnykh soedinenij. 1987. № 1. S. 11-34.

5. Луценко С.В., Фельдман Н.Б., Луценко Е.В., Быков В.А. Растительные флаволигнаны. Биологическая активность и терапевтический потенциал. М. 2006. 235 с.

Lucenko S.V., Fel'dman N.B., Lucenko E.V., Bykov V.A. Rastitel'nye flavolignany. Biologicheskaja aktivnost' i terapevticheskij potencial. M. 2006. 235 s.

6. Самигуллина Л.И., Лазарева Д.Н. Новые перспективы применения препаратов расторопши пятнистой. Экспериментальная и клиническая фармакология. 2004. Т. 67. № 4. С. 77-80.

Samigullina L.I., Lazareva D.N. Novye perspektivy primeneniya preparatov rastoropshi pjatnistoj. Jeksperimental'naja i klinicheskaja farmakologija. 2004. T. 67. № 4. S. 77-80.

7. Сокольская Т.А. Создание лекарственных средств из плодов расторопши пятнистой (получение, стандартизация и контроль качества): дисс. док. фарм. наук: 15.00.2002 / Т.А. Сокольская. Моск. мед. академ. им. И.М. Сеченова. Москва, 2000. 79 с.

Sokol'skaja, T.A. Sozdanie lekarstvennyh sredstv iz plodov rastoropshi pjatnistoj (poluchenie, standartizacija i kontrol' kachestva): diss. ... dok. farm. nauk: 15.00.2002 / T.A. Sokol'skaja. Mosk. med. akadem. im. I.M. Sechenova. Moskva, 2000. 79 s.

8. Росихин Д.В., Куркин В.А., Рыжов В.М. Фармакогностическое исследование по обоснованию комплексного использования расторопши пятнистой. Аспирантский вестник Поволжья. 2015. № 5-6 (2). С. 342-346.

Rosihin D.V., Kurkin V.A., Ryzhov V.M. Farmakognosticheskoe issledovanie po obosnovaniju kompleksnogo ispol'zovanija rastoropshi pjatnistoj. Aspirantskij vestnik Povolzh'ja. 2015. № 5-6 (2). S. 342-346.

9. EMA/HMPC/294188/2013 Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), Assessment report on *Silybum marianum* (L.) Gaertn., fructus. 2015.

10. European Pharmacopoeia. 5-th Ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention. Inc. 2008. P. 2524.

11. Ismaili S.A., Harhar H., Gharby S. et al. Chemical composition of two non-conventional oils in Morocco: *Melia azadirachta* and *Silybum marianum* (L.). Journal of Materials and Environmental Science. 2016. Vol. 7. № 6. P. 2208-2213.

