

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ МАСЛА РАСТОРОПШИ, ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И ОБЛЕПИХОВОГО МАСЛА

В.А. Куркин*, доктор фармацевтических наук, профессор,
Д.В. Росихин, Т.К. Рязанова, кандидат фармацевтических наук

Самарский государственный медицинский университет;
Российская Федерация, 443099, Самара, ул. Чапаевская, д. 89

Введение. Рассматриваются вопросы идентификации масла расторопши, подсолнечного масла и облепихового масла по характерному профилю входящих в их состав жирных кислот.

Цель работы – изучение жирно-кислотного состава масла расторопши и облепихового масла в сравнении с подсолнечным маслом.

Материал и методы. Объекты исследования – жирное масло расторопши пятнистой, лекарственный препарат «Облепиховое масло», фармацевтическая субстанция «Масло подсолнечное». Анализ жирно-кислотного состава масел проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием по методике ГОСТ 31665-2012.

Результаты. В масле расторопши были идентифицированы 15 жирных кислот, в подсолнечном масле – 14 и в облепиховом масле – 13. Во всех исследуемых образцах преобладали ненасыщенные жирные кислоты, в облепиховом масле – линолевая, олеиновая, пальмитиновая и пальмитоолеиновая кислоты. Основной профиль масла расторопши на хроматограмме создают ненасыщенные кислоты – линолевая и олеиновая, а также насыщенные – стеариновая, пальмитиновая, арахиновая, бегеновая. Масла расторопши пятнистой и подсолнечное различаются как по качественному составу, так и по содержанию жирных кислот.

Заключение. Установлены качественный состав и количественное содержание жирных кислот в изучаемых маслах, выявлены их отличительные особенности. Полученные данные могут быть использованы для подтверждения подлинности масел.

Ключевые слова: расторопша пятнистая, *Silybum marianum* (L.) Gaertn., подсолнечник однолетний, *Helianthus annuus* L., облепиха крушиновидная, *Hippophae rhamnoides* L., жирное масло, жирные кислоты, состав, содержание.

Е-mail: Kurkinvladimir@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

К числу перспективных растений – источников лекарственного растительного сырья (ЛРС) относится расторопша пятнистая [*Silybum marianum* (L.) Gaertn.], содержащая флаволигнаны – уникальную группу биологически активных соединений [1]. Масло расторопши (лекарственный препарат «Натурсил») широко используется в медицине, положительно влияя на липидный обмен, постепенно снижая в крови уровень общего холестерина, триглицеридов и β -липопротеинов. Препарат также оказывает общее благоприятное воздействие на организм: при введении внутрь повышает содержание общего белка в крови, снижает процессы трансаминирования и уровня мочевины, стимулирует процессы эритропоэза; при местном нанесении стимулирует репаративные и регенеративные процессы при механических и термических повреждениях [2, 3].

Облепиховое масло является продуктом переработки плодов облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) – масляным экстрактом. Оно содер-

жит жирные кислоты, витамины групп E, K, каротиноиды и др., оказывает ранозаживляющее, противовоспалительное действие, стимулирует регенеративные процессы в коже и слизистых оболочках. На фармацевтическом рынке представлены разнообразные лекарственные препараты и биологически активные добавки на основе масла облепихи, с ростом их количества увеличивается и риск фальсификации [3, 4].

Фальсификация растительных масел, в том числе расторопши и облепихового, представляет собой серьезную проблему. Замена какого-либо ингредиента, как известно, может привести к изменению фармакологического эффекта, органолептических свойств и срока годности. По хроматографическому профилю многие жирные масла мало отличаются от подсолнечного масла. Кроме того, подсолнечное масло может быть использовано для экстракции облепихового масла, поэтому необходимо установить возможность идентификации облепихового масла на фоне традиционных для России растительных масел [5].

Цель работы – изучение жирно-кислотного состава масла расторопши и облепихового масла

в сравнении с подсолнечным маслом для оценки доброкачественности, безопасности применения и выявления диагностических соединений, а также соотношений компонентов данных масел с использованием метода газожидкостной хроматографии.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили: жирное масло расторопши пятнистой, полученное методом пресования на базе ЗАО «Самаралектравы» из плодов расторопши пятнистой, культивируемой промышленным способом в Самарской области (2016 г.); лекарственный препарат «Облепиховое масло» для приема внутрь и наружного применения (серия 30216) производства ЗАО «Алтайвитамины»; 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 жирно-кислотного состава масел осуществляли методом газожидкостной хроматографии после предварительного перевода жирных кислот в метиловые эфиры по методике ГОСТ 31665-2012,

переэтерификацией с метанольным раствором гидроксида калия [6]. Для этого 0,5 г масла помещали в коническую колбу, растворяли в 10 мл *n*-гексана, добавляли 0,5 мл 2М раствора гидроксида калия в метиловом спирте, 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 на капиллярной кварцевой колонке 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, источника ионов – 150°C, квадруполя – 230°C, переходной камеры – 280°C; сброс 1:100; объем вводимой жидкой пробы – 1 мкл.

ЖИРНО-КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ МАСЕЛ

Идентифицированный компонент	Время удерживания, мин	Масло расторопши, % от общего содержания жирных кислот	Облепиховое масло, % от общего содержания жирных кислот	Подсолнечное масло, % от общего содержания жирных кислот
Лауриновая кислота (C _{12:0})	11,05	0,010±0,005	0,28±0,03	–
Миристиновая кислота (C _{14:0})	12,64	0,13±0,05	0,05±0,02	0,09±0,01
Пентадециловая кислота (C _{15:0})	13,44	0,030±0,005	–	0,020±0,005
7,10-Гексадекадиеновая кислота (C _{16:2})	14,07	–	0,010±0,005	–
Пальмитоолеиновая кислота (C _{16:1})	14,16	0,11±0,05	15,18±0,11	0,020±0,006
9-Гексадеценовая кислота (C _{16:1})	14,17	–	–	0,14±0,01
Пальмитиновая кислота (C _{16:0})	14,35	9,9±0,2	17,36±0,15	10,46±0,04
Гептадеценовая кислота (C _{17:1})	15,10	0,060±0,005	–	–
Маргариновая кислота (C _{17:0})	15,32	0,09±0,01	0,17±0,08	0,05±0,01
Линолевая кислота (C _{18:2})	16,18	34,8±3,0	29,15±0,20	55,07±0,10
Олеиновая кислота (C _{18:1})	16,24	25,7±3,5	28,08±0,18	23,81±0,11
Стеариновая кислота (C _{18:0})	16,44	11,4±1,0	5,95±0,09	8,31±0,09
10-Нонадеценовая кислота (C _{19:1})	17,32	–	0,09±0,01	–
11-Эйкозеновая кислота (C _{20:1})	18,52	1,6±0,5	0,73±0,08	0,32±0,01
Арахидоновая кислота (C _{20:0})	18,84	6,9±0,6	0,74±0,06	0,40±0,02
Генэйкозановая кислота (C _{21:0})	20,59	0,090±0,005	–	–
13-Докозеновая кислота (C _{22:1})	21,12	–	0,10±0,03	–
Бегеновая кислота (C _{22:0})	21,45	3,8±0,4	0,35±0,04	0,95±0,03
Лигноцериновая кислота (C _{24:0})	24,11	0,54±0,07	–	0,13±0,01

Для идентификации компонентов рассчитывали линейные индексы удерживания, сопоставляли полученные результаты и полные масс-спектры с данными библиотеки масс-спектров «NIST 2.0» и литературы. Рассматривались только компоненты, определяемые по библиотеке с вероятностью более 90%. Количественный анализ выполняли по площадям соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате газохроматографического разделения в масле расторопши были идентифицированы 15 жирных кислот, в подсолнечном масле – 14 и в облепиховом масле – 13. Во всех исследуемых образцах преобладали ненасыщенные жирные кислоты: в масле расторопши – 61%, в подсолнечном масле – 79% и в облепиховом масле – 74,3% (см. таблицу). Наличие относительно высокого количества насыщенных жирных кислот в составе жирного масла плодов расторопши пятнистой позволяет объяснить аномально низкое значение йодного числа (60–80) [4].

Основной профиль масла расторопши на хроматограмме (см. рис. 1 и таблицу) создают ненасыщенные кислоты – линолевая ($C_{18:2}$; $34,8 \pm 3,0\%$), олеиновая ($C_{18:1}$; $25,7 \pm 3,5\%$), 11-эйкозеновая ($C_{20:1}$; $1,6 \pm 0,5\%$), а также насыщенные – стеариновая ($C_{18:0}$; $11,4 \pm 1,0\%$), пальмитиновая ($C_{16:0}$; $9,9 \pm 0,2\%$), арахидоновая ($C_{20:0}$; $6,9 \pm 0,6\%$) и бегеновая ($C_{22:0}$; $3,8 \pm 0,4\%$). Также в масле расторопши найдены следы маргариновой (0,09%), генэйкозановой (0,09%), гептадеценовой (0,06%), пентадециловой (0,03%), лауриновой кислот (0,006%). Впервые были идентифицированы кислоты: лауриновая ($C_{12:0}$), пентадециловая ($C_{15:0}$), гептадеценовая ($C_{17:1}$), генэйкозановая ($C_{21:0}$). Согласно экспериментальным данным, состав жирного масла расторопши пятнистой, полученного на базе ЗАО «Самаралектравы», соответствует таковому масел расторопши пятнистой, выращенной в различных географических условиях, как это указано в литературе [7–10]. Анализ полученных данных и данных литературы по количественному содержанию жирных кислот позволяет рекомендовать в качестве критериев подлинности наличие на хроматограмме пиков, соответствующих метило-

вым эфирам линолевой (35–55% от общего содержания), олеиновой (22–30%), пальмитиновой (8–15%), стеариновой (4,5–12%), арахидоновой (2–7%), бегеновой (3–8%), 11-эйкозеновой (1–3%) кислот.

В облепиховом масле (рис. 2, см. таблицу) преобладали ненасыщенные жирные кислоты: линолевая ($C_{18:2}$; $29,15 \pm 0,20\%$), олеиновая ($C_{18:1}$; $28,08 \pm 0,18\%$), пальмитиновая ($C_{16:0}$; $17,36 \pm 0,15\%$) и пальмитоолеиновая ($C_{16:1}$; $15,18 \pm 0,11\%$). Облепиховое масло в процентном содержании, практически, по всем идентифицированным компонентам отличается от масла расторопши, за исключением наличия линолевой ($C_{18:2}$) и олеиновой кислот ($C_{18:1}$).

В подсолнечном масле (рис. 3, см. таблицу) установлено преобладание линолевой ($C_{18:2}$; $55,07 \pm 0,10\%$), олеиновой ($C_{18:1}$; $23,81 \pm 0,11\%$), пальмитиновой ($C_{16:0}$; $10,46 \pm 0,04\%$) и стеариновой ($C_{18:0}$; $8,31 \pm 0,09\%$) кислот. От масла расторопши оно отличалось процентным содержанием 11-эйкозеновой, арахидоновой, бегеновой, лигноцереновой кислот. В подсолнечном масле не обнаружены лауриновая ($C_{12:0}$), гептадеценовая ($C_{17:1}$) и генэйкозановая ($C_{21:0}$) кислоты, идентифицируемые в составе масла расторопши. В то же время в масле расторопши не выявлено наличие 9-гексадеценовой кислоты ($C_{16:1}$). В облепиховом масле идентифицированы 10-нонадеценовая и 13-докозеновая кислоты, 7,10-гексадекадиеновая кислота, которых не было в исследуемых образцах других масел. В отличие от подсолнечного масла в облепиховом обнаруживается, кроме перечисленных выше, лауриновая кислота. Не выявлены пентадециловая ($C_{15:0}$), 9-гексадеценовая ($C_{16:1}$),

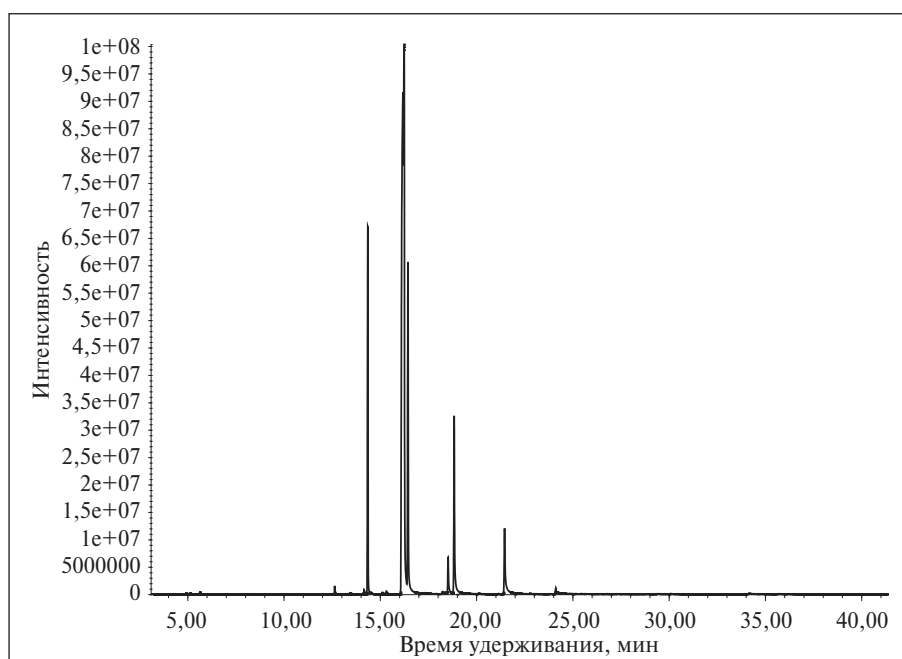
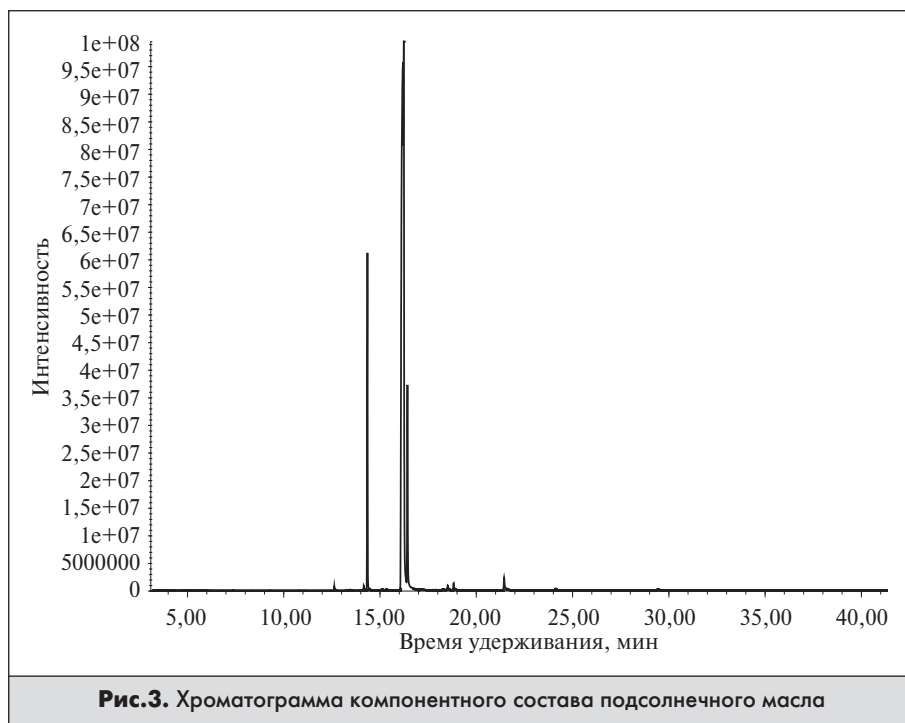
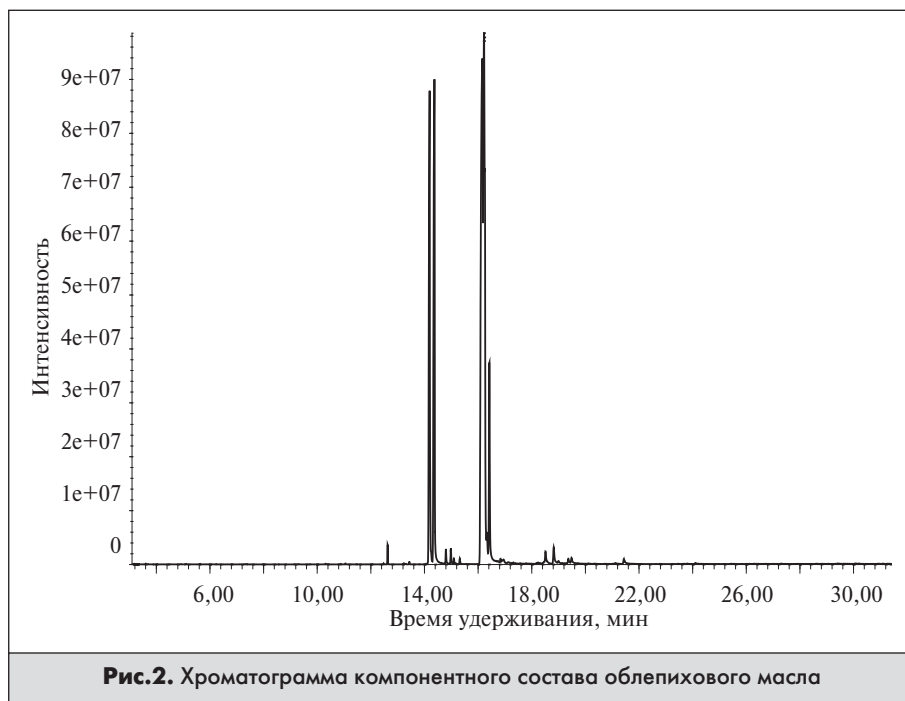


Рис. 1. Хроматограмма компонентного состава масла плодов расторопши пятнистой

гептадеценовая ($C_{17:1}$) и лигноцериновая ($C_{24:0}$) кислоты. Однако все соединения представлены в незначительных количествах (менее 0,2%), поэтому необходимы дополнительные статистические данные для определения их возможного диагностического значения.

Необходимо также учитывать, что количественное содержание флаволигнанов и жирных кислот в плодах расторопши пятнистой зависит от особенностей конкретной хеморасы [3]. Последнее пред-

ставляет интерес с точки зрения использования результатов исследования жирно-кислотного состава. Возможно, данные отличительные характеристики могут быть полезны при идентификации и стандартизации масла, полученного из хеморасы расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области. Отличительными особенностями облепихового масла является достаточно высокое содержание пальмитоолеиновой кислоты, что соответствует данным литературы [5].



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе сравнительного исследования масла расторопши пятнистой, подсолнечного масла фармакопейного качества и лекарственного препарата «Облепиховое масло» методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием выявлены некоторые различия в составе жирных кислот.

В облепиховом масле преобладали олеиновая, пальмитиновая и пальмитоолеиновая кислоты, причем относительно высокое содержание последней – отличительная особенность масла. Основной профиль масла расторопши на хроматограмме создают ненасыщенные кислоты – линолевая, олеиновая, 11-эйкозеновая и насыщенные – стеариновая, пальмитиновая, арахидоновая, бегеновая. В подсолнечном масле преобладали линолевая, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая кислоты.

Масла расторопши пятнистой и подсолнечное имеют близкое содержание триглицеридов, но различаются по качественному составу кислот. В масле подсолнечном не обнаружены лауриновая, гептадеценовая и генэйкозановая кислоты, идентифицируемые в масле расторопши. Однако содержание их незначительно, они не упоминаются в источниках литературы, следовательно, их диагностическое значение требует детального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Росихин Д.В., Куркин В.А., Рыжов В.М. Фармакогностическое исследование по обоснованию комплексного использования расторопши пятнистой. Аспирантский вестник Поволжья, 2015; 5–6 (2): 342–6.
2. Самигуллина Л.И., Лазарева Д.Н. Новые перспективы применения препаратов расторопши пятнистой. Экспериментальная и клиническая фармакология, 2004; 67 (4): 77–80.
3. Куркин В.А. Расторопша пятнистая – источник лекарственных средств (обзор). Химико-фармацевтический журнал, 2003; 37 (4): 27–41.
4. Куркин В.А. Фармакогнозия. Самара: Офорт, СамГМУ. 2016; 1279.
5. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Сороколузов В.Н. Обращенно-фазовая ВЭЖХ в анализе растительных масел. Метод контроля подлинности и установления фальсификации облепихового масла. Химико-фармацевтический журнал, 2009; 43 (1): 33–6.

6. ГОСТ 31665-2012. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.
7. Сокольская Т.А. Создание лекарственных средств из плодов расторопши пятнистой (получение, стандартизация и контроль качества): дис. доктора фарм. наук. М., 2000; 79.
8. EMA/HMPC/294188/2013 Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), Assessment report on *Silybum marianum* (L.) Gaertn., fructus, 2015.
9. 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; 7 (6): 2208–13.
10. European Pharmacopoeia. 5-th ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention. Inc., 2008; 2524.

Поступила 29 марта 2017 г.

COMPARATIVE INVESTIGATION OF THE FATTY ACID COMPOSITION IN MILK THISTLE (*SILYBUM*) SEED OIL, SUNFLOWER (*HELIANTHUS*) SEED OIL, AND SEA BUCKTHORN (*HIPPOPHAE*) SEED OIL
Professor V.A. Kurkin, PhD; D.V. Rosikhin; T.K. Ryazanova, PhD

Samara State Medical University; 89, Chapayevskaya St., Samara 443099, Russian Federation

SUMMARY

Introduction. The paper considers the identification of milk thistle (*Silybum*) seed oil, sunflower (*Helianthus*) seed oil, and sea buckthorn (*Hippophae*) seed oil in terms of their characteristic fatty acid profile.

Objective: to investigate the fatty acid composition of milk thistle seed oil and sea buckthorn seed oil as compared to that of sunflower seed oil.

Material and methods. The objects of the investigation were the fatty oil of Saint-Mary-thistle (*Silybum marianum*), the medicinal product «Sea Buckthorn Seed Oil», and the pharmaceutical substance «Sunflower Seed Oil». The fatty-acid composition of the oils was analyzed using gas chromatography-mass spectrometric detection according to the GOST 31665-2012 method.

Results. 15, 14, and 13 fatty acids were identified in the oils of milk thistle, sunflower, and buckthorn seeds, respectively. There was a preponderance of unsaturated fatty acids in all examined samples and linoleic, oleic, palmitic, and palmitoleic acids in the sea buckthorn seed oil. Unsaturated fatty acids, such as linoleic and oleic ones, and saturated acids, such as stearic, palmitic, arachidic, and begenic ones, create the main profile of milk thistle seed oil on a chromatogram. The oils of Saint-Mary-thistle and sunflower seeds differ qualitatively in fatty acid composition and content.

Conclusion. The qualitative composition and quantitative content of fatty acids were established in the test oils; their distinctive features were revealed. The findings can be used to confirm the identity of the oils.

Key words: Saint-Mary-thistle, *Silybum marianum* (L.) Gaertn., common sunflower, *Helianthus annuus* L., sea buckthorn, *Hippophae rhamnoides* L., fatty oil, fatty acids, composition, content.

REFERENCES

1. Rosihin D.V., Kurkin V.A., Ryzhov V.M. Pharmacognostic study on substantiation of multiple using of *Silybum marianum* (L.) Gaertn. Aspirantskiy vestnik Povolzh'ya, 2015; 5–6 (2): 342–6 (in Russian).
2. Samigullina L.I., Lazareva D.N. New perspectives of the application of milk thistle preparations. Jekspierimental'naja i klinicheskaja farmakologiya, 2004; 67 (4): 77–80 (in Russian).
3. Kurkin V.A. *Silybum marianum* (L.) Gaertn. is the perspective source of pharmaceuticals. Khimiko-Pharmatsevticheskiy Zhurnal, 2003; 37 (4): 27–41 (in Russian).
4. Kurkin V.A. Pharmacognosy. Samara: «Ofort», «SamGMU», 2007; 1239 (in Russian).
5. Dejneka V.I., Dejneka L.A., Sorokoludov V.N. Reversed-phase HPLC in the analysis of vegetable oils. The method of control of the identification and determination of falsification of sea buckthorn oil. Khimiko-Pharmatsevticheskiy Zhurnal, 2009; 43 (1): 33–6 (in Russian).
6. Russian National Standard 31665-2012. Vegetable oils and animal fats. Preparation of fatty acid methyl esters (in Russian).
7. Sokol'skaja T.A. The development of medicines from the fruits of milk thistle spotted (obtaining, standardization and quality control). Ph.D. thesis in Pharmacy Sciences. Moscow, 2000; 79 (in Russian).
8. EMA/HMPC/294188/2013 Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), Assessment report on *Silybum marianum* (L.) Gaertn., fructus, 2015.
9. 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; 7 (6): 2208–13.
10. European Pharmacopoeia. 5th ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention. Inc., 2008; 2524.