

combined with mass spectrometric detection in lipidic food analysis // Journal of Chromatography. A. 2005. No9. 1086(1–2). P. 91–98.

6. Resource site for lipid studies. <http://www.cyberlipid.org/cyberlip/home0001.htm>.

7. Buchgraber M., Ulberth F., Anklam E. Capillary GLC: a robust method to characterize the triglyceride profile of cocoa butter – results of intercomparison study // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004. V. 52. P. 3855–3860.

8. Buchgraber M., Ulberth F., Emons H., Anklam E. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques// European Journal of Lipid Science and Technology. 2004. V. 106. P. 621–648

9. Дайнека В.И., Дайнека Л.А. Исследование триглицеридного состава масла *Pinus sibirica* Du Tour// Химия природных соединений. 2003. №2.С. 126–128.

УДК 581.19

## СОСТАВ ГЛИЦЕРИДОВ ОБЛЕПИХОВОГО МАСЛА АЛТАЙСКОГО КРАЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Горемыкина Н.В., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А., Першин Н.С.

*В продолжение работы по изучению состава глицеридов облепихового масла Алтайского края методом газовой хроматографии исследован состав триглицеридов облепихового масла выделенного разными способами: экстракцией дифторхлорметаном (хладон 22), центрифугированием и маслом, полученное ферментативным гидролизом. Установлено, что химический состав облепихового масла зависит от способа производства и соотношение индивидуальных видов глицеридов может быть характеристикой, отражающей способ получения масла.*

*Ключевые слова: облепиховое масло, глицериды, ГЖХ, жирно-кислотный состав*

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее было изучено влияние различных почвенно-климатических условий Алтайского края на состав облепихового масла, в том числе наиболее важных биологически активных составляющих – полиненасыщенных глицеридов [1]. Влияние географического происхождения и стадии созревания на состав триацилглицеридов в ягодах облепихи ранее изучали в работах [2, 3, 4].

В настоящее время существуют различные способы выделения облепихового масла. Среди самых распространенных можно отметить три основных: экстракционный, с использованием летучего растворителя (хладон 22), метод с использованием осадительных центрифуг, и метод гидролиза амилопектическими ферментами. В промышленном масштабе основным критерием характеристики метода является выход продукта. Сравнение же методов с целью выделения продукта с максимальной биологической активностью, что обусловлено составом триглицеридов, изучено недостаточно. Также не изучен и глицеридный состав облепихового масла, что представляет интерес для идентификации масла различного происхождения.

В настоящее время для анализа жирно-кислотного состава используется метод газовой хроматографии путем переэтерификации триглицеридов в метиловые эфиры жирных кислот, что не дает возможности определить исходный состав глицеридов.

Целью настоящей работы является определение состава глицеридов облепихового масла выделенного разными способами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались ягоды облепихи сорта «Чуйская», собранные на промышленных плантациях ГНУ НИИ садоводства имени М.А. Лисавенко Россельхозакадемии в 2012 г. Для исследования были взяты образцы облепихового масла, полученные из дробленого жома (продукта получаемого отжатием сока из ягод) разными способами: экстракцией дифторхлорметаном (хладон 22), маслом, полученное ферментативным гидролизом. Процесс экстрагирования облепихового масла осуществляли в экстракторе в течение 8 часов, с последующим удалением хладона-22. Для получения масла ферментативным гидролизом использовались ферменты прото-

## СОСТАВ ГЛИЦЕРИДОВ ОБЛЕПИХОВОГО МАСЛА АЛТАЙСКОГО КРАЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

субтилин и целолукс-А в соотношении 1:1. Масло с использованием осадительных центрифуг получали протиранием плодов облепихи через сито для отделения семян и полученную массу центрифугировали до расслоения на три слоя: масло, сок, плодовая мякоть.

*Подготовка образцов для определения глицеридов.* Образцы для анализа готовили по следующей методике: 0,02 г масла растворяли в 5 мл гексана; объем пробы для анализа составлял 0,2 мкл. Анализ проводился на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 plus при следующих условиях.

Инжектор: температура инжектора 370<sup>0</sup>С, поток по колонке 0,75 мл/мин, линейная скорость 33 см/сек., коэффициент деления 10. Колонка: капиллярная SE-30 «Витохром - м», длина 15 м, внутренний диаметр 0,3 мм, толщина пленки 0,25 мкм, неподвижная фаза – полиметилсилоксан, программирование температуры колонки: изотермический режим 4 мин при начальной температуре 160<sup>0</sup>С, затем повышение до 365<sup>0</sup>С со скоростью 8 <sup>0</sup>С/мин, время выдержки 15 мин. Общее время анализа 44 мин.

Детектор: пламенно-ионизационный, температура детектора 380<sup>0</sup>С, поток воздуха 400 мл/мин, поток водорода 40 мл/мин, поток газа носителя 30 мл/ мин, газ-носитель – гелий.

Для идентификации триглицеридов использовали стандарты фирмы SUPELCO Cat. No. 1787-1AMP; MDT12-1KT.

Полученные результаты по глицеридному составу интерпретировали как компоненты, совпадающие по времени удерживания со стандартными веществами.

Типичная хроматограмма образца облепихового масла представлена на рисунке 1.

Результаты анализа образцов облепихового масла, извлеченного, различными способами представлены в таблице 1.

*Подготовка образцов для определения жирно-кислотного состава.* Объектами исследования выступили те же образцы масла различных способов получения. В процессе пробоподготовки триглицериды переэтифицировались в метиловые эфиры и анализировались на газовом хроматографе «Кристалл люкс 4000» по стандартной методике [2].

Определение жирных кислот проводили по следующей методике: 0,02 г образца масла помещали в колбу вместимостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, прибавляли 1 мл метанола, 3 капли ацетилхлорида и нагревали в течение 1 ч на кипящей водяной бане. Затем избыток метанола отгоняли на водяной бане. Остаток растворяли в

3 мл гексана и 1 мкл полученной смеси вводили попеременно с модельной смесью в испаритель газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и хроматографировали в следующих условиях: капиллярная колонка – FFAP 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм; газ-носитель – гелий. Температура термостата была запрограммирована следующим образом: от 180 <sup>0</sup>С (изотермический режим в течение 1 мин) до 210 <sup>0</sup>С со скоростью 2 <sup>0</sup>С/мин, и изотермический период 30 мин при 210<sup>0</sup>С. Температура инжектора и детектора 250<sup>0</sup>С. Для идентификации жирных кислот использовали СО смеси метиловых эфиров фирмы SUPELCO Cat. No. 07631-1AMP.

Полученные данные по жирнокислотному составу образцов представлены в таблице 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из представленных данных (таблица 1), состав глицеридов облепихового масла различных способов выделения отличается. Но для всех образцов характерно высокое содержание трипальмитина от 38 до 44 % и трипальмитолеина от 31 до 41 %. Содержание дилаурина и дистеарина самое большое в экстракционном масле, меньше в центрифугированном масле и незначительные количества в ферментативном масле. Содержание трилаурина в экстракционном и ферментативном маслах близки (0,7 и 0,6 %), тогда как в центрифугированном меньше - 0,2%. По содержанию триолеина все образцы близки друг к другу. Значительно отличается содержание трилинолеина в экстракционном и центрифугированном масле (в 100 раз). Моностеарин и тримиристин были обнаружены только в центрифугированном масле, а тристеарин присутствует в экстракционном и ферментативном маслах. Также на хроматограммах было обнаружено большое количество неидентифицированных пиков, причем в экстрактивном (11,0%) и центрифугированном (9,0%) маслах больше, чем в ферментативном (3,8%). Можно предположить, что эти отличия обусловлены тем, что триглицериды облепихового масла существуют как в «чистом» виде (т.е. триглицерид состоит из одной жирной кислоты, как в представленных для идентификации стандартах), так и в «смешанном» виде – когда триглицерид содержит радикалы разных жирных кислот. Идентификация таких триглицеридов в настоящее время затруднена из-за отсутствия стандартов.

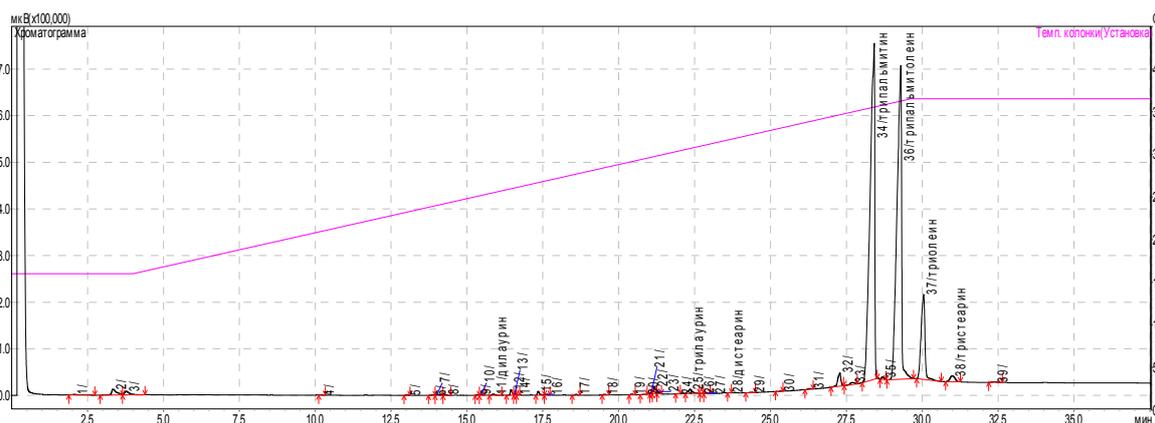


Рисунок 1 – Хроматограмма масла облепихового, полученного ферментативным гидролизом.

Таблица 1 – Глицеридный состав образцов облепихового масла

Глицерид	Состав масла облепихового, % выделенного		
	экстракцией	центрифугированием	ферментативным гидролизом
Монолаурин	-	-	-
Мономиристин	-	-	-
Монопальмитин	-	-	-
Моностеарин	-	0,020 ±0,01	-
Дилаурин	0,69 ±0,14	0,40 ±0,08	0,09 ±0,02
Димиристин	-	-	-
Дипальмитин	-	-	-
Дистеарин	0,20 ±0,04	0,060 ±0,01	0,020 ±0,01
Трилаурин	0,74 ±0,15	0,18 ±0,03	0,62 ±0,14
Тримиристин	-	0,01 ±0,01	-
Трипальмитин	38,16 ±0,50	44,70 ±0,50	44,37 ±0,50
Триолеин	9,71 ±0,15	8,20 ±0,10	9,28 ±0,15
Тристеарин	0,53 ±0,10	-	0,82 ±0,16
Триолеолин	7,67 ±0,15	0,07 ±0,010	-
Трипальмитолеин	31,28 ±0,5	36,67 ±0,50	41,06 ±0,50

предполагаемый триглицерид

Таблица 2 – Жирнокислотный состав образцов облепихового масла

Кислота	Состав облепихового масла, полученного методом, %		
	экстракции	центрифугирования	ферментативного гидролиза
насыщенные жирные кислоты			
Миристиновая (C14:0)	0,87 ±0,17	0,38 ±0,06	0,43 ±0,06
Пальмитиновая (C16:0)	36,65 ±0,50	34,83 ±0,50	23,34 ±0,40
Стеариновая (C18:0)	1,27 ±0,12	1,29 ±0,12	2,05 ±0,20
Арахидиновая (C20:0)	0,34 ±0,06	0,70 ±0,15	0,72 ±0,15
Бегеновая (C22:0)	0,17 ±0,03	0,35 ±0,04	0,77 ±0,15
Всего	39,30	37,55	27,31
мононенасыщенные жирные кислоты			
Пальмитолеиновая (C16:1)	34,45 ±0,50	35,33 ±0,50	19,84 ±0,40
Олеиновая (C18:1)	5,78 ±0,30	4,19 ±0,30	17,21 ±0,40
Вакценовая (C18:1)	5,76 ±0,30	7,56 ±0,30	7,60 ±0,30
Всего	45,99	47,08	44,65
полиненасыщенные жирные кислоты			
Линолевая (C18:2)	12,12 ±0,20	11,78 ±0,20	24,03 ±0,40
Линоленовая (C18:3)	0,57 ±0,10	0,96 ±0,15	1,76 ±0,18
Всего	12,69	12,74	25,79

Как следует из представленных данных, состав жирных кислот облепихового масла различных способов выделения отличается. Основную долю составляют пальмитиновая

кислота от 23% до 36 % и пальмитолеиновая кислота от 19% до 35 %, что подтверждает предположение о присутствии значительного количества трипальмитолеина в облепиховом

## СОСТАВ ГЛИЦЕРИДОВ ОБЛЕПИХОВОГО МАСЛА АЛТАЙСКОГО КРАЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

масле. В ферментативном масле самое низкое содержание пальмитолеиновой кислоты по сравнению с экстракционным и центрифугированным маслами, но содержание олеиновой и линолевой кислот самое высокое.

Сравнительный анализ данных количественного состава триглицеридов – трипальмитина и трипальмитолеина и соответствующим им жирных кислот – пальмитиновой и пальмитолеиновой представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание триглицеридов и жирных кислот в образцах облепихового масла различными методами выделения

Глицерид или кислота, %	Состав облепихового масла, полученного методом, %		
	экстракции	центрифугирования	ферментативного гидролиза
Трипальмитин	38,16 ±0,50	44,70±0,50	44,37 ±0,50
Пальмитиновая	36,65±0,50	34,83±0,50	23,34±0,50
Трипальмитолеин	31,28 ±0,50	36,67 ±0,50	41,06 ±0,50
Пальмитолеиновая	34,45±0,50	35,33±0,50	19,84±0,50

Т.е. метод выделения влияет на строение и состав триглицеридов облепихового масла.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о различном глицеридном составе образцов, произведенных различными способами, в том числе наиболее важных биологически активных составляющих – полиненасыщенных глицеридов. В связи с этим возникает вопрос о степени биологической активности облепихового масла в зависимости от способа выделения и необходимости стандартизации глицеридного состава облепихового масла.

Авторы выражают благодарность А.С. Петрову за помощь в проведении хроматографического исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: Монография.-Бийск: НИЦ БГПУ им. В.М.Шукшина, 2004. – 320с.
2. Vereshchagin A.G., Tsydendambaev V.D. Effect of geographic origin of sea buckthorn on the triacylglycerol composition of its fruits // Bull. Georg. Natl. Acad. Sci. 2010, V.4, P.92-100.
3. Цыдендамбаев В.Д., Кузнецова Э.И., Пчелкин В.П., Верещагин А.Г. Распределение н-октадеценовых кислот в триацилглицеринах око-

- лоплодника созревающих плодов облепихи // Доклады Академии наук.2011.Т.436. С.121-124.
4. Пчелкин В.П., Кузнецова Э.И., Цыдендамбаев В.Д., Верещагин А.Г. Распределение необычных жирных кислот в триацилглицеринах масла околоплодника облепихи// Физиология растений. 2006. Т. 53.С. 346-354.
5. ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава.
6. Mondello L., Tranchida P.Q., Stanek V., Jandera P., Dugo G., Dugo P. Silver-ion reversed-phase comprehensive two-dimensional liquid chromatography combined with mass spectrometric detection in lipidic food analysis // Journal of Chromatography. A. 2005. No9. 1086(1–2). P. 91–98.
7. Resource site for lipid studies. <http://www.cyberlipid.org/cyberlip/home0001.htm> .
8. Buchgraber M. , Ulberth F., Anklam E. Capillary GLC: a robust method to characterize the triglyceride profile of cocoa butter – results of intercomparison study // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004. V. 52. P. 3855–3860.
9. Buchgraber M., Ulberth F., Emons H., Anklam E. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques// European Journal of Lipid Science and Technology. 2004. V. 106. P. 621–648
10. Дайнека В.И., Дайнека Л.А. Исследование триглицеридного состава масла Pinus sibirica Du Tour// Химия природных соединений. 2003. №2.С. 126-128.