

**ИЗУЧЕНИЕ ЛИПИДНОГО СОСТАВА
ЖИРНОГО МАСЛА МАСЛИНЫ (*Olea europaea* L.),
КУЛЬТИВИРУЕМОЙ В АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ**

А.А.Кулиев, Р.А.Аскерова, З.К.Абилов

Институт генетических ресурсов Национальной АН Азербайджана

Впервые определены физико-химические показатели жирного масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну» и его липидный состав. Идентифицированы миристиновая (2.8%), пальмитиновая (16.2%), пальмитолеиновая (0.9%), олеиновая (49.5%), линолевая (20.3%) и арахидоновая (0.5%) кислоты. Масло содержит 70% ненасыщенных кислот от суммы триацилглицеридов. Установлен позиционно-видовой состав масла сорта маслины «Азербайджан зейтуну».

Маслина - ценная субтропическая культура. Принадлежит к роду *Olea* L., семейству *Oleaceae*, объединяющему около 60 видов, распространенных по всему миру. Культурным видом является только один - *Olea europaea* L. (Европейская маслина) [1]. *Olea europaea* L. насчитывает свыше 500 сортов [2]. Маслина - типичная культура сухих субтропиков. Это вечно-зеленое дерево высотой 3-7 м. Листья супротивные, почти сидящие, кожистые, ланцетовидные или продолговатые, длиной 5-8 см, цельнокрайние. Снизу серебристо-серые от обилия волосков. Цветки мелкие, беловатые, собраны в 15-30 цветковые кисти, сидящие, супротивно расположенные в пазухах листьев. Плод - продолговатая или шаровидная костянка длиной 30 мм, с мясистой, маслянистой мякотью и твердой односеменной косточкой. Зрелые костянки в зависимости от сорта могут быть серые, красноватые, фиолетовые или беловатые. Косточка продолговатая, немного сжатая, бурая. Плоды созревают в сентябре-декабре.

Родина маслины - Юго-Восточная часть Средиземноморья (Сирия, Южная Анатолия и соседние острова). По побережью Черного моря, в Азербайджане, Восточной Грузии и Юго-Западной Туркмении в культуре - сорта советской селекции.

Наряду с другими плодовыми культурами сухих субтропиков плоды маслины имеют большую пищевую ценность. Они употребляются в пищу в консервированном виде и используются

для переработки на масло. Согласно литературным данным, у представителей вида Маслина европейская в плодах содержится жирное масло 50-75% на сухой вес мякоти. Масло находит широкое применение в пищевой, парфюмерной и медицинской промышленности. Масло маслины представляет собой прозрачную жидкость желтоватого цвета без запаха, приятную на вкус [3]. Кроме того, в плодах содержатся белки, сахар, витамины, пектины и зольные вещества.

В Азербайджане культивируется один вид - Маслина европейская. Имеются специальные плантации маслины на Абшероне. Кроме того, маслина широко культивируется в селениях Абшерона, в садах, парках и улицах.

В настоящее время в Институте Генетических Ресурсов НАНА проводятся научно-исследовательские работы по выявлению, сбору, изучению размножению и сохранению генетического фонда этой ценнейшей культуры.

Цель данного исследования - изучение физико-химических показателей и липидного состава жирного масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну».

Учитывая наличие в мякоти (58.5%) и косточках (28.7%) маслины довольно большого количества жирного масла, мы задались целью исследовать его более подробно [4].

Объектом исследований послужили мякоть и косточки зеленых плодов маслины сорта «Азербайджан зейтуну». Сорт местный, произрастает на территории

Института генетических ресурсов Национальной АН Азербайджана.

Извлечение масла проводили в аппарате Соксклета экстракцией очищенных и измельченных мякоти и косточек плодов маслины сорта «Азербайджан зейтуну» петролинейным эфиром (40-60 °С) на водяной бане. Затем экстракт удаляли растворителем на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса.

Физико-химические показатели жирного масла приведены в таблице 1 [5, 6].

Способность масла к высыханию на воздухе, в основном связана с количеством двойных связей его жирных кислот, что отражается на величине йодного числа.

Так как масло маслины имеет йодное число 92.5, то его по классификации можно отнести к невысыхающим маслам [7].

Таблица 1. Физико-химические показатели жирного масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну»

Жирные масла, %	58.5
Цвет	желтый
Удельный вес, d_4^{20}	0.92
Коэффициент рефракции, n_D^{20}	1.4794
Число омыления, мг КОН/г	180.70
Кислотное число, мг КОН/г	1.42
Эфирное число, мг КОН/г	179.28
Йодное число, % J_2	92.5
Число Рейхерта-Мейселя, %	1.86
Число Поленского, %	0.09
Содержание неомыляемых веществ, %	2.42

Для предварительного анализа состава липидов петролейно-эфирные экстракты из плодов анализировали тонкослойной хроматографией (пластинка *Silufol*). Силикагель ЛС 5/40 мк., стеклянные пластинки 6x9 см для аналитических и 18x24 см для разделения препаративных целей. Зоны веществ обнаружили выдерживанием хроматограммы в парах йода и опрыскиванием 50% серной кислотой с последующим обугливанием веществ.

Главными компонентами по классам липидов оказались: 1) углеводороды; 2) триацилглицериды; 3) свободные жирные кислоты; 4) свободные стеролы и некоторые неидентифицированные компоненты, которые представляют собой сложную смесь ряда минорных компонентов.

Идентифицированные компоненты

представляют собой сложную смесь ряда минорных компонентов. Чтобы выяснить специфичность этерификации жирными кислотами среднего гидроксила глицерида мы провели ферментативный гидролиз триацилглицеридов панкреатической липазой. В результате проведенной реакции получили 2 моноацилглицерида, подвергли их щелочному гидролизу, выделили из них жирные кислоты, перевели в метиловые эфиры с помощью этерификации диазометаном и определили состав методом газожидкостной хроматографии (таблица 2) [8].

На основании полученных данных жирно-кислотный состав триацилглицеридов и полученных из них α -моноацилглицеридов рассчитали по методу Колемана [9]. Фактор обогащения рассчитали по методу Cunstone [10, 11].

Таблица 2. Жирно-кислотный состав масел триацилглицеридов (в % от суммы)

Кислоты	Сорт «Азербайджан зейтуну»		Фактор обогащения
	общие	2-положения	
C _{14:0}	2.8	-	-

C _{16:0}	16.2	13.8	0.08
C _{16:1}	0.9	-	-
C _{18:0}	9.8	4.6	0.47
C _{18:1}	49.5	66.2	1.34
C _{18:2}	20.3	15.4	0.76
C _{20:0}	0.5	-	-
Насыщенные	29.3	18.4	-
Моноены } ненасыщенные Диены }	66.2 } 15.4 } 81.6	66.2 } 15.4 } 81.6	-
Итого :	100%	100%	-

Из данных таблицы видно, что предельные и непредельные кислоты ведут себя по-разному. При наличии в масле процента предельных радикалов и процента непредельных, почти процент гидроксиллов в β -положении связан с непредельными ацилами.

Из непредельных кислот среднее положение преимущественно занимает олеиновая кислота.

Разбиваем кислоты, входящие в состав триацилглицерида и моноацилглицеридов, на три группы:

- 1) Пальмитиновые кислоты (P), куда относим насыщенные (в условиях

жизни растения в период протекания маслообразовательного процесса) кислоты: миристиновую, пальмитиновую, стеариновую и арахидиновую. Название "пальмитиновые" дается условно от имени основного компонента этой смеси кислот.

- 2) К "олеиновым кислотам" (O), относятся одно-двухсвязанные ненасыщенные кислоты.

- 3) К третьей группе относим только линолевую кислоту (L).

Количественное содержание кислот с разбивкой на группы представлено в таблице 3.

Таб.3. Жирные кислоты триацилглицеридов масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну»

«P»		«O»		«L»	
Кислоты	%	Кислоты	%	Кислоты	%
C _{14:0}	2.8	C _{16:1}	0.9	C _{18:2}	20.3
C _{16:0}	16.2	C _{18:1}	49.5		
C _{18:0}	9.8				
C _{20:0}	0.5				
Итого:	29.3	Итого:	50.4	Итого:	20.3=100%

Пусть содержание кислот какой-либо группы «P» в триацилглицеридах равно $a\%$ и в моноацилглицеридах (т.е. в β -положении) $b\%$ (таблица 4). В первом случае a исчисляется по отношению к

сумме всех жирных кислот масла, а в случае b - по отношению к сумме кислот моноацилглицеридной фракции. Это составляет 1/3 от общего содержания кислот.

Таб.4. Жирные кислоты моноацилглицеридов масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну»

«P»		«O»		«L»	
Кислоты	%	Кислоты	%	Кислоты	%
C _{14:0}	-	C _{16:1}	-	C _{18:2}	15.4
C _{16:0}	13.8	C _{18:1}	66.2	-	-
C _{18:0}	4.6	-	-	-	-
C _{20:0}	-	-	-	-	-
Итого:	18.4%	Итого:	66.2%	Итого:	15.4=100%

Если мы пересчитаем содержание кислот в масле, оно окажется равным 3%. Тогда из группы «Р» на долю кислот в α, α^1 - положениях остается $(a-b/3)$ по отношению к общему числу кислот в масле. Но так как сумма кислот в α, α^1 - положениях составляет 2/3 от общего их количества в масле, то содержание кислот

группы «Р» в процентах по отношению к сумме α, α^1 - кислот составляет:

$$\frac{(a - \frac{b}{3}) \cdot 3}{2/3} = \frac{3a - b}{2} \cdot \%$$

Возьмем найденные таким путем показатели в основу дальнейших расчетов для каждой из трех групп кислот.

Таб. 5. Групповой состав кислот, входящих в состав моно- и триацилглицеридов

	Формула	«Р»	«О»	«L»
Состав триацилглицеридов	<i>a</i>	29.3	50.4	20.3
Состав моноацилглицеридов	<i>b</i>	18.4	66.2	15.4
Состав кислот в α, α^1 - положениях	$\frac{3a - b}{2}$	34.75	42.5	22.75

Так, в β -положении в триглицеридах кислоты группы «Р» составляют 18.4%, кислоты группы «О» - 66.2% и кислоты группы «L» - 15.4%. Рассмотрим первую из этих трех групп глицеридов.

Если среднее положение занимают кислоты «Р», то слева от этой кислоты могут находиться кислоты либо «Р», либо «О», либо «L» в соотношении 34.75: 42.5: 22.75.

$$PP=18.4 \times 34.75:100=6.39$$

$$OP=18.4 \times 42.5:100=7.82$$

$$LP=18.4 \times 22.75:100=4.18/4.19$$

В каждой из этих подгрупп справа от одного «Р» может находиться либо «Р», либо «О», либо «L» в соотношении 34.75: 42.5: 22.75. Распределяем процентное содержание каждой из подгрупп в указанном соотношении и получаем таким образом разбивку сумм триглицеридов (таблица 6).

Таб. 6. Расчет триацилглицеридного состава масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну»

Жирные кислоты моноглицеридов, %	Ж.к. диглицеридов, %	Ж.к. триглицеридов, %
P - 18.4	PP-6.44	PPP - 2.25 PPO - 2.71 PPL - 1.48
	OP-7.72	OPP - 2.70 OPO - 3.24 OPL - 1.78
	LP-4.26	LPP - 1.49 LPO - 1.79 LPL - 0.98
O - 66.2	PO - 23.17	POP - 8.11 POO - 9.73 POL - 5.33
	OO - 27.80	OOP - 9.73 OOO - 11.68

		OOL - 6.39
	LO - 1 5.22	LOP - 5.33 LOO - 6.39 LOL - 3.50
	PL - 5.39	PLP - 1.89 PLO - 2.26 PLL - 1.24
L - 15.4	OL - 6.46	OLP - 2.26 OLO - 2.71 OLL - 1.49
	LL - 3.54	LLP - 1.24 LLO - 1.49 LLL - 0.81
Итого: 100%	100%	100%

Установлен позиционно-видовой состав триацилглицеридов (таблица 7).

Таб.7. Позиционно-видовой состав триацилглицеридов жирного масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну»

Вид триацилглицеридов		% от суммы
1	PPP	2.25
2	PPO	5.41
3	PPL	2.97
4	OPO	3.24
5	OPL	3.56
6	LPL	0.98
7	POP	8.11
8	POO	1.46
9	POL	10.66
10	OOO	11.68
11	OOL	12.79
12	LOL	3.50
13	PLP	1.89
14	PLO	4.53
15	PLL	2.48
16	OLO	2.71
17	OLL	2.97
18	LLL	0.81
		100%

Таким образом, впервые изучен жирно-кислотный состав масла маслины сорта «Азербайджан зейтуну», установлено процентное содержание масла в мякоти маслины. В липидном составе масла идентифицированы углеводороды, триацилглицериды, свободные жирные кислоты, стеролы, хлорофилл и неидентифицированные минорные компоненты.

Спектры снимали на приборах: ИК - спектры UR-10, ПМР-спектры, JNM-4H100/60 МГц (10-14% раствор в CCl₄,

стандарт ГМДС), газожидкостные хроматограммы получены на приборе «Хром-4».

Углеводороды: ИК-спектры одинаковы для углеводородов масла маслины, КВт/мах., см⁻¹: 2965 с, 1380 ср, - CH₃; 2935 оч. с, 2855 оч. с, 1470 с, 727 и 735 ср, - (CH₂)_n -. ПМР спектры также одинаковы б, м.д. ГМДС, CCl₄, T-0.86, CH₃⁻; м. 1,22, - (CH₂)_n - Rf-0,97 (силуфол, система петролинейный эфир - серный эфир 8:2).

Триацилглицериды: ИК-спектры $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$; м 2,0 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$; м 2,24, $-\text{R}_1\text{CH}_2\text{COOR}$; м 2,68 $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}$; м 4,10 две группы $-\text{CH}_2-\text{OCOR}$ (4H); м 5,10; $-\text{CHOCOR}$, м 5,23, $-\text{CH}=\text{CH}-$; Rf - 0,63 (силуфол, система н. эфир - с. эфир 8:2) [12, 13].

γ в пленке -1
 $\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$: 3010 ср, 1640 сл, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 2975с, 2885с, 1385с, 1380 ср, CH_3 , 2940с, 2865с, 1465 ср, 730 ср, $-(\text{CH}_2)_n-$; 1740с, 1420 ср, 1245с, 1175 ср, $-\text{OCOR}$.
 ПМР-спектры, ГМДС, CCl_4 , б, м.д.д: 0,86, 3CH_3- , 9H; м 1,23; $-(\text{CH}_2)_n-$, м 1,55, $-\text{CH}_2$

Таким образом, в проведенных нами исследованиях впервые изучен липидный состав масла маслины сорта «Азербайджан-зейтуну» с применением современных методов анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуковский П.М. Оливковое дерево, маслина (виды *Olea L.*). В кн.: Культурные растения и их сородичи. Москва. Изд-во. Советская наука. 1950. С. 237.
2. Azərbaycan Sovet Ensiklopediyası. Bakı. 1980. S. 308.
3. Жигаревич И.А. Агроправила по возделыванию маслины. Баку. Азерб. Гос. Изд-во. 1980. С. 52.
4. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнова-Иконникова М.И. и др. Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос. 1972. С. 455.
5. Earle F.R., Melvin E.H., Mason L.H. at all. //The journal of the American Oil Chemists Society. 1959. vol. 36. №7. P. 304-307.
6. Государственная фармакопея СССР. М.: Медицина. 1968. 810 с.
7. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир. 1970. т.1. С.242.
8. Маркман А.Л., Черненко Т.В., Умаров А.У. //Прикладная биохимия и микробиология. 1969. №5. С. 616.
9. Coleman M.N. //The journal of the American Oil Chemists Society. 1961. vol. 38. №12. P. 685-688.
10. Gunstone F.D., Hamilton H.I., Radleu F.B. at all. //The journal of the American Oil Chemists Society. 1965. vol. 42. №11. P. 965-970.
11. Gunstone F.D., Padley F.B. // Chem. Phys Lipids. L. 110. (1967).
12. Mazliak P. // Annual Rev. Plant Physiol: 24. 287. 1973.
13. Bayfield R.F., Barrett J.D., Falk R.H. //Journal of Chromatography. 1967. vol. 28. №2. P. 363-370.

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASINDA BECƏRİLƏN ZEYTUN (*Olea europaea L.*) BİTKİSİNİN YAĞININ LİPİD TƏRKİBİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

A.A.Quliyev, R.Ə.Əsgərova, Z.Q.Əbilov

Məqalədə Azərbaycanada becərilən zeytun meyvələrindən alınmış yağın lipid tərkibi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yağın tərkibində karbohidrogenlər, qliseridlər, sərbəst yağ turşuları, sterollar, xlorofil və tərkibi müəyyən edilməyən maddələr vardır. Alınmış yağın tərkibində doymuş yağ turşuları 29.3%, bir ikiqat rabitəli yağ turşuları 50.4% və iki ikiqat rabitəsi olan yağ turşuları 20.3% təşkil edir. Bundan başqa yağın tərkibində monoqliserid, diqliserid və triqliseridlərin faizlə miqdarları öyrənilmişdir.

***THE STUDY OF THE OLIVE (*Olea europea* L.) OIL LIPID CONTENT
CULTIVATED IN THE AZERBAIJAN REPUBLIC***

A.A.Guliyev, R.A.Asgarova, Z.G.Abilov

Physical-chemical indices of fat olive oil 'Azerbaijan zeytunu' brand and its lipid composition has first ever been identified. In particular, miristin (2%), palmitin (16.2%), palmitolein (0,9%), olein(49.5%), linoleic (20.3%) and arachic(0.5%) acids have been determined. The oil contains 70% of unsaturated acids of triacylglycerids. Also, position-spesific compaund of 'Azerbaijan zeytunu' has been established.