

УДК 547.915 + 547.918

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПИДОВ, ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЛИПОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ СЕМЯН *CONSOLIDIA AMBIGUA* (L.) P.W. BALL & HEYWOOD И *NIGELLA SATIVA* L.

© Д.Т. Асилбекова¹, Х.М. Бобакулов^{1,2*}

¹ Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улуғбека, 77, Ташкент, 100170 (Узбекистан), e-mail: khayrulla@rambler.ru, dasil@rambler.ru

² Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства, ул. Кары Ниёзий, 39, Ташкент, 100000 (Узбекистан)

Проведены исследования семян двух лекарственных растений семейства *Ranunculaceae* (лютиковые) – *Consolida ambigua* (L.) P.W. Ball & Heywood (Syn. *Consolida ajacis* Schug, консолида аяксова, живокость) и *Nigella sativa* L. (черный тмин, чернушка посевная), определены содержание и состав основных классов липидов, жирных кислот и липофильных веществ.

Из семян растений, культивируемых в Узбекистане, были выделены свободные и связанные липиды, установлен жирнокислотный состав их нейтральных, глико- и фосфолипидов. Выявлено, что среди типичных жирных кислот липидов семян доминируют ненасыщенные компоненты – олеиновая (*C. ambigua*) и линолевая (*N. sativa*). Редко встречающиеся их гомологи – 11(*Z*)-эйкозаеновая (*C. ambigua*) и 11,14(*Z,Z*)-эйкозодиеновая (*Nigella sativa*) кислоты этерифицированы в основном в молекулах триацилглицеринов и обнаружены в составе свободных жирных кислот изученных масел.

Мажорными соединениями среди 26 составляющих эфирного масла семян *N. sativa* были *para*-цимен, терпинен, β -пинен, лимонен и сабинен.

Ключевые слова: *Ranunculaceae*, *Consolida ambigua*, *Nigella sativa*, нейтральные липиды, гликолипиды, фосфолипиды, жирные кислоты, эфирное масло.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных (проект ВА-ФА-Ф-6-010) и прикладных (проект № ФА-А11-Т024) научных исследований АН РУз.

Введение

В научной литературе имеются сведения о том, что в липидах семян представителей семейства лютиковых (*Ranunculaceae*), наряду с ординарными жирными кислотами, обнаруживаются редко встречающиеся ненасыщенные кислоты с длиной цепи C₁₈, C₂₀ и C₂₂. Например, в запасных липидах видов *Consolida* и близкого ему рода *Delphinium* обнаружена 11(*Z*)-эйкозаеновая кислота [1, 2]. Ее диеновый изомер – 11,14(*Z,Z*)-эйкозодиеновая кислота идентифицирована в масле семян черного тмина [3, 4]. Объектами наших исследований послужили семена двух представителей этого семейства – *Consolida ambigua* (L.) P.W. Ball & Heywood (Syn. *Consolida ajacis* Schug, консолида аяксова, живокость) и *Nigella sativa* L. (черный тмин, чернушка посевная). В настоящее время эти виды выращиваются в естественных условиях Узбекистана и могут быть использованы в качестве сырья для производства лекарственных и лечебно-профилактических средств.

Асилбекова Дания Толимбековна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии липидов, e-mail: dasil@rambler.ru

Бобакулов Хайрулла Мамадиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физических методов исследований, e-mail: khayrulla@rambler.ru

Бликие роды *Consolida* (консолида или сокирки), *Delphinium* (живокость) и *Aconitum* (борец) составляют трибу *Delphinieae* (живокостные) подсемейства *Ranunculoideae* (лютиковые) семейства *Ranunculaceae*. Живокости давно известны своей ядовитостью вследствие содержания алкалоидов.

* Автор, с которым следует вести переписку.

C. ambigua – декоративное растение с общим названием живокость садовая. Предыдущие фитохимические исследования показали, что растение богато дитерпеноидными алкалоидами с курареподобным действием, токсичность его семян обусловлена наличием алкалоидов в количестве более 1%. Семена содержат не менее 32% жирного масла [5–8]. В научной литературе нет сообщений о химическом составе липидов семян *C. ambigua*.

N. sativa – известное лекарственное растение, семена которого популярны в восточной народной медицине. Как семена, так и масло применяются при сердечных, желудочно-кишечных, женских, кожных, онкологических и многих других заболеваниях. Результаты фитохимических, фармакологических и токсикологических исследований семян и масел растений из различных регионов обсуждены в публикациях [9–14]. Изучены составы нейтральных и полярных липидов, жирных кислот и стеролов масла из семян растения [3, 12–14]. В гексановом и изопропанолом экстрактах семян из четырех регионов Алжира найдена эйкозодиеновая кислота в количествах от 2.9 до 8.4% [4]. В публикации Üstun с соавторами [14], в которой исследованы масла черного тмина из семян трех сортов, коммерчески культивируемых в различных регионах Турции, не приводится количественное содержание этой кислоты. Помимо жирного масла, в семенах этого растения содержатся алкалоиды, стероиды, ферменты липаза, эфирное масло (0.4–1.4%), тимохинон и другие биологически активные вещества [8–11, 15].

Авторы, исследовавшие фармацевтические, нутрицевтические и ларвицидные свойства эфирного масла черного тмина, констатируют существование различных хемотипов черного тмина, которые могут различаться по химическому составу и биологической активности масел. Кроме того, почвенно-климатические условия выращивания растения, сезон на момент сбора, стадия развития семян также могут повлиять на химический состав эфирного масла [9–11, 15]. Семена черного тмина, выращиваемого в Узбекистане, повсеместно используются в пекарных изделиях как пряность и применяются в народной медицине. Однако жирное и эфирное масла семян еще не изучены, в масле были идентифицированы фосфатидилхолины и а-токоферол [16].

Цель настоящего сообщения – исследование липидов семян *C. ambigua* и *Nigella sativa*, выращиваемых в Узбекистане, установление составов их основных компонентов нейтральных, глико- и фосфолипидов, жирных кислот и липофильных веществ.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Семена *C. ambigua* были собраны с урожая 2012 года растения, выращенного в Ташкентской области (рег. № 2017/156), и предоставлены для исследования ведущим научным сотрудником ИХРВ АН РУз, д.х.н. Б.Т. Салимовым. Использовали коммерческий образец семян черного тмина (*N. sativa*), который выращивается в Самаркандской области (Узбекистан). Анализы образцов нового урожая проводились ежегодно в период 2014–2016 гг. В результатах представлены обобщенные данные экспериментов за эти годы. Виды растений были идентифицированы заведующим лабораторией лекарственных и технических растений Института химии растительных веществ АН РУз, к.б.н. А.М. Нигматуллаевым.

Выделение липидов из семян изученных растений осуществлялось поэтапно. Первоначально свободные липиды (СЛ) извлекали из измельченных семян путем исчерпывающей экстракции бензином (фракция с Т. кип. 65–75 °С) в аппарате Сокслет. Затем из шрота экстрагировали связанные липиды (СВЛ) пятикратным настаиванием со смесью хлороформа с метанолом (2 : 1, v/v). Отфильтрованный хлороформ-метанольный экстракт после сгущения до 1/3 объема очищали от водорастворимых компонентов нелипидной природы. Для предотвращения образования эмульсий экстракт обрабатывали 0.04%-ным водным раствором CaCl_2 [17]. Выход СЛ и СВЛ определяли гравиметрическим методом после полного удаления экстрагентов. Суммируя значения СЛ и СВЛ, оценили содержание общих липидов в семенах.

Колоночную и тонкослойную хроматографию липидов проводили на силикагеле марки Chromarol (Чехословакия) с размерами частиц 100/160 и 5/40 меш соответственно. Условия хроматографирования приведены в нашей ранней публикации [18]. Системы растворителей гексан – диэтиловый эфир, 4 : 1 (по объему) и гексан – диэтиловый эфир – уксусная кислота, 7 : 3 : 0.1 использовали для анализов СЛ, СВЛ и нейтральных липидов (НЛ); хлороформ – ацетон – метанол – уксусная кислота – вода 65 : 20 : 10 : 10 : 3 для разделения гликолипидов (ГЛ) и хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода 14 : 5 : 1 : 1 для идентификации фосфолипидов (ФЛ). Пятна компонентов НЛ проявляли сначала в парах I_2 , затем опрыскиванием пластинок

50%-ным водным раствором H_2SO_4 с последующим нагреванием, ГЛ – α -нафтолом, ФЛ – нингидрином, реактивами Васьяковского и Драгендорфа.

Выделение жирных кислот. Для установления составов жирных кислот аликвоты экстрактов СЛ, СВЛ, НЛ из СВЛ, а также гомогенных фракций триацилглицеринов (ТАГ), ГЛ и ФЛ подвергали щелочному гидролизу без нагревания [17]. Метилловые эфиры жирных кислот получали путем обработки свежеприготовленным диазометаном в диэтиловом эфире [19] с последующей их очисткой на микроколонке с силикагелем. Для элюирования метиловых эфиров кислот использовали систему растворителей гексан – эфир (9 : 1, v/v). Метилловые эфиры жирных кислот из липидных фракций, а также СЖК анализировали методами ГЖХ и ГХ/МС.

Липофильные вещества (ЛВ, неомыляемые) экстрагировали из продуктов жесткого щелочного гидролиза НЛ (сумма экстракта СЛ с фракцией НЛ, полученной из СВЛ) с нагреванием, согласно описанному в [18]. Выход ЛВ определяли гравиметрическим путем после очистки от сопутствующих им жирных кислот. Для этого жирные кислоты предварительно этерифицировали эфирным раствором диазоматана. Образовавшиеся метилловые эфиры жирных кислот отделяли от ЛВ методом препаративной-ТСХ с использованием пластинки с силикагелем и систему растворителей гексан-диэтиловый эфир (7 : 3). Содержание ЛВ в семенах пересчитали на сухой вес с учетом их влажности и масляности.

Эфирное масло выделяли из семян *N. sativa* методом гидродистилляции на аппарате Клевенджера, согласно методу [20] и анализировали с применением ГХ/МС.

ГЖХ-анализ метиловых эфиров жирных кислот проводили на хроматографе Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором, используя капиллярную колонку 30м×0.32мм с неподвижной фазой HP-5 и газ-носителем – гелий. При хроматографировании температура программирована от 70 до 270 °С со скоростью 4 °С/мин.

ГХ/МС-анализ осуществляли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов эфирного масла проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30м×250µм×0.25µм) в температурном режиме: 50 °С (1 мин) – 4 °С/мин до 200 °С (6 мин) – 15 °С/мин до 250 °С (15 мин). Объем вносимой пробы составлял 1.0 µл, скорость потока подвижной фазы (H_2) – 1.1 мл/мин. Температура инжектора 220 °С. EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10-550 а.е.м.

Компоненты эфирного масла и метиловых эфиров жирных кислот идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек (Wiley Registry of Mass Spectral Data-9th Ed., NIST Mass Spectral Library, 2011), и сравнения индексов удерживания (R/I) соединений, определенного по отношению к времени удерживания смеси *n*-алканов ряда C_9 – C_{24} , а также сравнения их масс-спектральной фрагментации и с таковыми, описанными в литературе [21]. Для количественной оценки кислот дополнительно использовали интенсивности молекулярных масс их метиловых эфиров (ГХ/МС, m/z 292, 294 и 296).

Анализы составов липидов масел проведены однократно. Значения RRI (относительный индекс удерживания) метиловых эфиров жирных кислот определены не менее пяти раз с использованием модельных образцов углеводов.

Обсуждение результатов

Предварительный анализ экстрактов СЛ и СВЛ из семян *C. ambigua* и *N. sativa* методом ТСХ показал, что составы СЛ обоих масел качественно идентичны и состоят из довольно простого набора компонентов, характерных для нейтральных липидов семян высших растений. Это триацилглицерины (ТАГ), свободные жирные кислоты (СЖК), эфиры алифатических и циклических спиртов с жирными кислотами. Среди ацилсодержащих компонентов основными представлены ТАГ. Им сопутствовали липофильные вещества – каротиноиды, углеводороды, жирные спирты, свободные стеролы и тритерпенолы. В составе СЛ из семян *N. sativa*, следующим по содержанию мажорным компонентом были СЖК, дополнительно присутствовали моно- и диацилглицерины и неизвестные вещества, относящиеся предположительно к компонентам эфирного масла.

При выделении СЛ (масел) из семян мы использовали аппарат типа Сокслет, применяемый, как правило, для исчерпывающей экстракции растительных масел. Несмотря на это, анализ СВЛ исследованных

семян показал, что наряду с глико- и фосфолипидами в этих экстрактах в небольших количествах присутствовали вышеперечисленные компоненты НЛ. Поэтому из каждого экстракта СВЛ получили гомогенные фракции нейтральных и полярных липидов с помощью КХ, далее ГЛ и ФЛ разделяли препаративной ТСХ. Фракции НЛ каждого образца объединили с соответствующими экстрактами СЛ.

Результаты, приведенные в таблице 1, свидетельствуют, что в составе липидов изученных семян содержится более 97% НЛ, а доля ГЛ больше, чем ФЛ. Содержание ЛВ в *N. sativa* почти 1.5 раза больше, чем в *C. ambigua*, по-видимому, из-за наличия дополнительно компонентов эфирного масла.

Выход гомогенных фракций ТАГ и СЖК, выделенных из СЛ семян *C. ambigua* методом КХ, составил 95.0 и 2.3% соответственно. Сумма фракций углеводов, восков, жирных спиртов, связанных и свободных стеролов была равна 2.7%.

Путем фракционирования СЛ из семян *N. sativa* аналогичным образом получили 71.4% ТАГ (от массы СЛ), 19.8% СЖК, 3.7% суммы фитостеролов, жирных спиртов и диацилглицеринов, 3.0% моноацилглицеринов с примесью двух неидентифицированных компонентов, 2.3% суммы эфиров алифатических и циклических спиртов с жирными кислотами, углеводородами и каротиноидами. Во фракции СЛ определили 3.3 мг% каротиноидов. Из этих данных следует, что уровень СЖК в масле семян *N. sativa* значительно больше, чем в масле другого изученного вида. Относительно высокое содержание СЖК в масле черного тмина ранее было отмечено авторами публикации [3, 14] и это обстоятельство объясняют наличием в семенах фермента липазы, расщепляющего глицеролипиды. Наличие фермента липазы в семенах приводит к ферментативному гидролизу ТАГ даже при комнатной температуре [14].

Качественный состав ГЛ и ФЛ образцов семян установили методом аналитической ТСХ. Основными компонентами ГЛ масел семян обеих растений были стерилгликозиды и их эфиры с жирными кислотами, значительно в меньших количествах присутствовали моногалактозилдиацилглицерины и дигалактозилдиацилглицерины. В качестве ФЛ идентифицировали фосфатидилэтанолламины, фосфатидилхолины и фосфатидилинозиты, как мажорные компоненты. Им сопутствовали минорные фосфорсодержащие вещества – фосфатидные кислоты и лизофосфолипиды. Наши данные, касающиеся полярных липидов семян *N. Sativa*, близки результатам авторов, исследовавших ФЛ этого вида [12]. Ранее сообщали, что диглюкозилдиацилглицерины и глюкочереброзид являются преобладающими компонентами масла из семян черного тмина [13].

Судя по жирнокислотному составу СЛ (табл. 2 и 3), масла изученных растений следует отнести к высоконенасыщенным ($\Sigma_{\text{ненас}}$ равна 88% и более) со значительным содержанием олеиновой (18:1 ω 9) и линолевой кислот (18:2 ω 6). Их сумма в масле *C. ambigua* составляет более 69%, и почти 85% в случае *N. sativa*.

11(Z)-Эйкозаеновая кислота (20:1 ω 9) является вторым по содержанию компонентом масла *C. ambigua* (21.0%, табл. 2). Эта кислота по своей структуре считается гомологом доминирующей в запасных липидах этого растения олеиновой кислоты. Она присутствует свободной форме (23.8%) и в составе кислот ТАГ (22.1%) почти в равных количествах. Наряду с кислотами 20:1 ω 9 и 18:1 ω 9 в масле содержится их низший гомолог – 7(Z)-гексадекаеновая кислота (16:1 ω 9) как минорный компонент.

Кислота 20:1 ω 9 не обнаруживалась в ацильных фрагментах ГЛ и ФЛ. Ее в очень малых количествах идентифицировали в составе кислот СЛ, ТАГ и СЖК масла *N. sativa* (0.4–0.5%, табл. 3). Следовательно, наличие жирных кислот группы ω 9 с длиной цепи C₁₆, C₁₈ и C₂₀ с существенным содержанием эйкозеновой кислоты в запасных липидах, а именно в виде ТАГ отличает *C. ambigua* от вида *N. sativa*. Данная род-специфическая жирная кислота обнаружена в маслах родственных растений *Consolida regalis* (27.9%), *C. orientalis* (20.4%) и пяти видов *Delphinium* (8.7–13.3%) [1, 2].

Таблица 1. Содержание липидов и липофильных веществ в семенах *Consolida ambigua* и *Nigella sativa*

Выход экстрактов липидов, % с. в.		Содержание липидов в семенах, % с. в. (Состав липидов семян, %)			Содержание липофильных веществ в семенах, % с. в.
Свободные липиды	Связанные липиды	Нейтральные липиды	Гликолипиды	Фосфолипиды	
<i>Consolida ambigua</i>					
30.6	2.6	32.2 (97.0)	0.6 (1.80)	0.4 (1.20)	0.56
<i>Nigella sativa</i>					
37.3	1.0	37.5 (97.9)	0.5 (1.31)	0.3 (0.78)	0.82

Таблица 2. Состав жирных кислот липидов семян *Consolida ambigua*, %ГЖХ

№	Кислота	RRI*	Свободные липиды	Триацилглицерины	Свободные кислоты	Гликолипиды	Фосфолипиды
1	14:0	1722±4	0.1	0.1	Сл.**	0.8	0.5
2	16:0	1921±3	5.8	5.6	4.0	18.4	17.4
3	16:1ω7	1899±2	0.1	0.1	0.1	–	–
4	16:1ω9	1895±3	0.1	0.1	Сл.	–	–
5	17:0	2022±3	–	Сл.	–	–	–
6	18:0	2124±3	2.5	2.5	2.0	5.5	3.0
7	18:1ω9	2101±4	51.2	50.5	53.4	57.7	60.7
8	18:2ω6	2091±2	18.2	17.9	16.0	15.5	17.0
9	18:3ω3	2099±4	0.7	0.7	0.6	1.5	1.0
10	20:0	2325±3	0.3	0.4	0.2	0.6	0.4
11	20:1ω9	2300±3	21.0	22.1	23.7	–	–
Σ _{нас.}			8.7	8.6	6.3	25.3	21.3
Σ _{ненас.}			91.3	91.4	937	74.7	78.7

*RRI – относительный индекс удерживания метиловых эфиров жирных кислот на колонке с фазой НР-5; **Сл. – менее 1%.

Таблица 3. Состав жирных кислот липидов семян *Nigella sativa*, % ГЖХ

№	Кислота	RRI*	Свободные липиды	Триацилглицерины	Свободные кислоты	Нейтральные липиды	Гликолипиды	Фосфолипиды
1	14:0	1722±4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.8	1.2
2	16:0	1921±4	6.7	7.3	12.5	13.0	16.9	21.1
3	16:1ω7	1900±3	Сл.**	0.3	0.2	0.2	0.3	0.5
4	16:1ω9	1895±3	Сл.	–	–	–	–	–
5	17:0	2022±3	Сл.	Сл.	–	–	–	0.2
6	18:0	2124±3	4.2	1.7	2.5	3.0	3.6	4.1
7	18:1ω9	2101±4	26.1	23.6	22.8	24.4	23.7	26.1
8	18:2ω6	2091±2	58.6	62.7	58.3	54.6	52.4	44.8
9	18:3ω3	2099±4	1.1	1.0	1.0	1.0	1.3	1.5
10	20:0	2325±3	Сл.	0.1	Сл.	0.4	1.0	0.5
11	20:1ω9	2298±3	0.5	0.5	0.4	0.7	–	–
12	20:2ω6	2293±2	2.5	2.6	2.1	2.5	–	–
Σ _{нас.}			11.2	9.3	15.2	16.6	22.3	27.1
Σ _{ненас.}			88.8	90.7	84.8	83.4	77.7	72.9

*RRI – относительный индекс удерживания метиловых эфиров жирных кислот на колонке с фазой НР-5; **Сл. – менее 1%.

В отличие от вида *C. ambigua*, масло (СЛ) семян *N. sativa* более обогащено линолевой кислотой (18:2ω6, 58.8%, табл. 3). Ее гомолог – 11,14(Z,Z)-эйкозодиеновую кислоту (20:2ω6) идентифицировали в СЛ, ТАГ и СЖК (2.1–2.6%). Она почти в таких количествах присутствует и в свободном виде (СЖК – 2.1%), а также в составе кислот НЛ (2.5%). Кислота 20:2ω6 не была обнаружена среди ацильных фрагментов полярных липидов (ГЛ и ФЛ).

Из полученных данных следует, что масло семян *N. sativa*, культивируемого в Узбекистане, содержит 2.3% эйкозодиеновой кислоты и она связана не только в молекулах ТАГ, но присутствует и в свободной форме. Ранее Ramadan [3] с соавтором обнаружили ее во фракциях СЖК, среди кислот ТАГ, эфиров стеролов, моноацилглицеринов и диацилглицеринов.

Таким образом, жирные масла семян изученных представителей семейства *Ranunculaceae* различаются по жирнокислотному составу ТАГ, ГЛ, ФЛ, по содержанию незтерифицированных (свободных) жирных кислот. Семена каждого растения имеют сходный состав свободных и связанных в ТАГ жирных кислот. Присутствие редко встречающейся диеновой кислоты 20:2ω6 в свободном и связанном виде отличает масло семян *N. sativa* от других пищевых растительных масел и масел, применяемых в лечебных целях.

Выход эфирного масла семян *N. sativa*, извлеченного методом гидродистилляции, составил 0.26% от сухой массы. При анализе состава эфирного масла на ГХ/МС обнаружили 26 компонентов. Из них идентифицировали 17 соединений, суммарная их доля составила 99.1% (табл. 4). Установлено, что в эфирном масле черного тмина из нашего региона существенно доминируют монотерпеновые углеводороды с наибольшим содержанием пара-цимена (66.0%). Следующие по содержанию монотерпены представлены терпиноленом, β-пиненом, лимоненом и сабиноном. Видно, что изученное нами растение предположительно можно отнести к пара-цимен обогащенному типу *N. sativa*.

Известно, что идентифицированные в запасных липидах изученных растений кислоты группы $\omega 9$ и $\omega 6$ с длиной цепи C_{20} играют важную роль в хемотаксономии видов семейства лютиковых [1]. Вместе с тем следует отметить, что жирные кислоты с длиной цепи C_{20} , а также липофильные вещества могут существенно повлиять на фармакологические свойства масел. Свободная эйкозодиеновая кислота (20:2 $\omega 6$) и компоненты эфирного масла семян черного тмина играют определенную роль при проявлении ранее выявленных антибактериальных, фунгицидных, антигельминтных и других ценных свойств *N. sativa* [9, 10, 12]. Park W.J. и соавторы [22] предполагают, что генный продукт FADS2 млекопитающих имеет активность $\Delta 8$ -десатуразы, способной превращать 11,14-эйкозодиеновую кислоту (20:2 $\omega 6$) в 20:3 $\omega 6$, которая в свою очередь является непосредственным предшественником арахидоновой кислоты (20:4 $\omega 6$), простагландина E1 и тромбксана B1.

Таблица 4. Компонентный состав эфирного масла семян *Nigella sativa*

№	Компоненты	RRI*	RRI _{лит}	Содержание, %
1	Камфен	1059	1068±13.2	0.1
2	β -Пинен	1104	1110±13.3	7.0
3	Сабинен	1115	1122±13.3	4.0
4	$\Delta 3$ -Карен	1138	1146±17.4	0.1
5	Мирцен	1155	1160±11.2	0.1
6	α -Терпинен	1169	1177±14.9	1.3
7	Лимонен	1190	1198±13.4	4.2
8	1,8-Цинеол	1198	1211±14.6	0.2
9	γ -Терпинен	1233	1245±13.6	2.2
10	(E)- β -Оцимен	1244	1250±12.7	1.4
11	<i>n</i> -Цимен	1260	1270±12.9	66.0
12	<i>n</i> -Мента-2,4(8)-диен	1266	–	1.8
13	Терпинолен	1282	1282±11.6	8.1
14	<i>n</i> -Мента-1,5,8-триен	1405	1411±24.5	0.1
15	α -Лонгипинен	1447	...	0.3
16	Лонгифолен	1570	1577±10.1	1.6
17	Терпинен-4-ол	1582	1601±18.8	0.6
Сумма идентифицированных				99.1
Сумма неидентифицированных (8 компонентов)				0.9

* RRI – относительный индекс удерживания соединений на колонке с фазой HP-INNOWax; RRI_{лит} – данные из литературы [21].

Выводы

Впервые исследованы липиды, жирные кислоты и липофильные вещества семян *C. ambigua* и *N. sativa*, выращиваемых в Узбекистане.

Доминирующими компонентами жирных кислот масла *C. ambigua* являются олеиновая (18:1 $\omega 9$) кислота и ее гомолог – 11(Z)-эйкозаеновая (20:1 $\omega 9$). Редко встречающаяся 20:1 $\omega 9$ кислота присутствовала в свободной форме и в составе кислот ТАГ почти в равных количествах (23.8 и 22.1% соответственно, табл. 2). Кислоты 20:1 $\omega 9$ и 20:2 $\omega 6$ отсутствовали среди ацильных фрагментов полярных глико- и фосфолипидов.

Полученные результаты выявили в семенах *N. sativa* сопоставимость содержания ценных липидных и липофильных веществ, возможность использования их в качестве местного сырья для получения лечебно-профилактических средств липидной природы. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выявить полезные свойства масла семян *C. ambigua* и найти эффективные пути его применения.

Список литературы

1. Aitzetmüller K., Tsevegсүren N., Werner G. Seed oil fatty acid patterns of the *Aconitum-Delphinium-Helleborus* complex (*Ranunculaceae*) // Pl. Syst. Evol. 1999. Vol. 215. Pp. 37–47. DOI: 10.1007/BF00984646.
2. Azimova Sh.S., Glushenkova A.I. Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sources. London: Springer Science+Business Media. LLC, 2012. 992 p.
3. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. Neutral lipid classes of black cumin (*Nigella sativa* L.) seed oils // Eur. Food Res. Technol. 2002. Vol. 214. Pp. 202–206. DOI: 10.1007/s00217-001-0423-8.
4. Benkaci-Ali F., Baaliouamur A., Wathelet J.P., Marlier M. Chemical composition and physicochemical characteristics of fixed oils from Algerian *Nigella sativa* seeds // Chem. Nat. Compd. 2012. Vol. 47. N6. Pp. 925–931. DOI: 10.1007/s10600-012-0106-7.

5. Резванов А.С., Салимов Б.Т., Комилов Х.М. Новый подход к выделению и разделению алкалоидов *Delphinium ajacis* L. // Фармацевтический журнал. 2008. №2. С. 25–26.
6. Бахрамов О., Салимов Б.Т., Комилов Х.М., Нигмагуллаев А.М. К вопросу об источниках 14-бензоилброуниина, дитерпеноидного алкалоида с высокой антиаритмической активностью // Фармацевтический журнал. 2008. №2. С. 48–49.
7. Khare C. *Delphinium consolida* Linn. // Indian Medicinal Plants. Springer, New York, 2007. DOI: 10.1007/978-0-387-70638-2_476.
8. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения и их химический состав, использование. Л., 1985. Т. 1. 460 с.
9. Islam M.T., Roich Khan Md., Mishra S.K. An updated literature-based review: Phytochemistry, pharmacology and therapeutic promises of *Nigella sativa* L. // Oriental Pharmacy and Experimental Medicine. 2019. Vol. 19. Pp. 115–129. DOI: 10.1007/s13596-019-00363-3.
10. Hassanien M.F.R., Assiri A.M.A., Alzohairy A.M., Oraby H.F. Health-promoting value and food applications of black cumin essential oil: an overview // J. Food Sci. Technol. 2015. Vol. 52. N10. Pp. 6136–6142. DOI: 10.1007/s13197-015-1785-4.
11. Abedi A.-S., Rismanchi M., Shahdoostkhany M., Mohammadi A., Mortazavian A.M. Microwave-assisted extraction of *Nigella sativa* L. essential oil and evaluation of its antioxidant activity // J. Food Sci. Technol. 2017. Vol. 54. N12. Pp. 3779–3790. DOI: 10.1007/s13197-017-2718-1.
12. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. Characterization of phospholipid composition of black cumin (*Nigella sativa* L.) seed oil // Nahrung. 2002. Vol. 46. Pp. 240–244. DOI: 10.1002/1521-3803(20020701)46:4<240.
13. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. Analysis of glycolipids from black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) oilseeds // Food Chemistry. 2003. Vol. 80. Pp. 197–204. DOI: 10.1016/S0308-8146(02)00254-6.
14. Üstun G., Kent L., Çekin N., Civelekoglu H. Investigation of the technological properties of *Nigella sativa* (Black Cumin) seed oil // J.A.O.C.S. 1990. Vol. 67. Pp. 958–960. DOI: 10.1007/BF02541857.
15. Raj G.A., Chandrasekaran M., Krishnamoorthy Sh., Jayaraman M., Venkatesalu V. Phytochemical profile and larvicidal properties of seed essential oil from *Nigella sativa* L. (*Ranunculaceae*), against *Aedes aegypti*, *Anopheles stephensi*, and *Culex quinquefasciatus* (Diptera: *Culicidae*) // Parasitol Res. 2015. Vol. 114. Pp. 3385–3391. DOI: 10.1007/s00436-015-4563-3.
16. Марифова З.А., Азизов И.К. Определение фосфатидилхолина и α -токоферола в масле семян чернушки посевной, произрастающей в Узбекистане // Фармация. 2018. Т. 67. №1. С. 19–23. DOI: 10.29296/25419218-2018-01-04.
17. Кейтс М. Техника липидологии. М., 1975. 311 с.
18. Asilbekova D.T., Glushenkova A.I., Azcan N., Baser K.H.C. Lipids of *Origanum tythanthum* // Chem. Nat. Compd. 2000. Vol. 36. Pp. 124–127. DOI: 10.1007/BF02236412.
19. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М., 1970. Т. 1. 397 с.
20. EDQM. European Pharmacopoeia. 5th ed. Vol. 1. Council of Europe. Strasburg, 2005.
21. Babushok V.I., Linstrom P.J., Zenkevich I.G. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2011. Vol. 40. Pp. 0431011–0431047. DOI: 10.1063/1.3653552.
22. Park W.J., Kothapalli K.S.D., Lawrence P., Tyburczy C., Brenna T.J. An alternate pathway to long-chain polyunsaturates: the FADS2 gene product 8-desaturates 20:2n-6 and 20:3n-3 // J. Lipid Res. 2009. Vol. 50. Pp. 1195–1202. DOI: 10.1194/jlr.M800630-JLR200.

Поступила в редакцию 4 сентября 2020 г.

После переработки 27 октября 2020 г.

Принята к публикации 28 октября 2020 г.

Для цитирования: Асилбекова Д.Т., Бобакулов Х.М. Исследование липидов, жирных кислот и липофильных веществ семян *Consolida ambigua* (L.) P.W. Ball & Heywood и *Nigella sativa* L. // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 105–112. DOI: 10.14258/jcrpm.2021018384.

Asilbekova D.T.¹, Bobakulov Kh.M.^{1,2*} STUDY OF LIPIDS, FATTY ACIDS AND LIPOPHILIC SUBSTANCES OF *CONSOLIDIA AMBIGUA* (L.) P.W. BALL & HEYWOOD AND *NIGELLA SATIVA* L. SEEDS

¹ Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 77, M. Ulugbek str., 100170, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: khayrulla@rambler.ru, khayrulla@rambler.ru

² Tashkent Institute of Irrigation and Agricultural Mechanization Engineers, 39, Kori Niyoziy str., 100000, Tashkent, Uzbekistan

The seeds of two medicinal plants from *Ranunculaceae* family – *Consolida ambigua* (L.) P.W. Ball & Heywood (Syn. *Consolida ajacis* Schur, ajacsova consolida, larkspur) and *Nigella sativa* L. (black cumin) cultivated in Uzbekistan was analyzed. Free and bound lipids were isolated from the seeds, the fatty acid composition of their neutral, glyco- and phospholipids was established. It was revealed that unsaturated components dominate among the ordinary fatty acids of seed lipids – oleic (*C. ambigua*) and linoleic (*N. sativa*). Their rare homologues – 11(Z)-eicosaenoic (*C. ambigua*) and 11,14(Z,Z)-eicosadienoic (*Nigella sativa*) acids were esterified mainly in the triacylglycerol molecules, and were found as free fatty acids of the studied oils.

The major compounds among the 26 constituents of the essential oil of *N. sativa* seeds were *p*-cymene, terpinolene, β -pinene, limonene and sabinene.

Keywords: *Ranunculaceae* family, *Consolida ambigua* (L.) P.W. Ball & Heywood, *Nigella sativa* L., neutral lipids, glycolipids, phospholipids, fatty acids, essential oil.

References

1. Aitzetmüller K., Tsevegşüren N., Werner G. *Pl. Syst. Evol.*, 1999, vol. 215, pp. 37–47. DOI: 10.1007/BF00984646.
2. Azimova Sh.S., Glushenkova A.I. *Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sources*, London: Springer Science+Business Media, LLC, 2012, 992 p.
3. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, vol. 214, pp. 202–206. DOI: 10.1007/s00217-001-0423-8.
4. Benkaci-Ali F., Baaliouamur A., Wathélet J.P., Marlier M. *Chem. Nat. Compd.*, 2012, vol. 47, no. 6, pp. 925–931. DOI: 10.1007/s10600-012-0106-7.
5. Rezvanov A.S., Salimov B.T., Komilov Kh.M. *Farmatsevticheskiy zhurnal*, 2008, no. 2, pp. 25–26. (in Russ.).
6. Bakhramov O., Salimov B.T., Komilov Kh.M., Nigmatullayev A.M. *Farmatsevticheskiy zhurnal*, 2008, no. 2, pp. 48–49. (in Russ.).
7. Khare C. *Indian Medicinal Plants*, Springer, New York, 2007. DOI: 10.1007/978-0-387-70638-2_476.
8. *Rastitel'nyye resursy SSSR. Tsvetkovyye rasteniya i ikh khimicheskiy sostav, ispol'zovaniye*. [Plant resources of the USSR. Flowering plants and their chemical composition, use]. Leningrad, 1985, vol. 1, 460 p. (in Russ.).
9. Islam M.T., Roich Khan Md., Mishra S.K. *Oriental Pharmacy and Experimental Medicine*, 2019, vol. 19, pp. 115–129. DOI: 10.1007/s13596-019-00363-3.
10. Hassanian M.F.R., Assiri A.M.A., Alzohairy A.M., Oraby H.F. *J. Food Sci. Technol.*, 2015, vol. 52, no. 10, pp. 6136–6142. DOI: 10.1007/s13197-015-1785-4.
11. Abedi A.-S., Rismanchi M., Shahdoostkhany M., Mohammadi A., Mortazavian A.M. *J. Food Sci. Technol.*, 2017, vol. 54, no. 12, pp. 3779–3790. DOI: 10.1007/s13197-017-2718-1.
12. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. *Nahrung*, 2002, vol. 46, pp. 240–244. DOI: 10.1002/1521-3803(20020701)46:4<240.
13. Ramadan M.F., Mörsel J.-Th. *Food Chemistry*, 2003, vol. 80, pp. 197–204. DOI: 10.1016/S0308-8146(02)00254-6.
14. Üstun G., Kent L., Çekin N., Civelekoglu H. *J.A.O.C.S.*, 1990, vol. 67, pp. 958–960. DOI: 10.1007/BF02541857.
15. Raj G.A., Chandrasekaran M., Krishnamoorthy Sh., Jayaraman M., Venkatesalu V. *Parasitol Res.*, 2015, vol. 114, pp. 3385–3391. DOI: 10.1007/s00436-015-4563-3.
16. Marifova Z.A., Azizov I.K. *Farmatsiya*, 2018, vol. 67, no. 1, pp. 19–23. DOI: 10.29296/25419218-2018-01-04. (in Russ.).
17. Keyts M. *Tekhnika lipidologii*. [Technique of lipidology]. Moscow, 1975, 311 p. (in Russ.).
18. Asilbekova D.T., Glushenkova A.I., Azcan N., Baser K.H.C. *Chem. Nat. Compd.*, 2000, vol. 36, pp. 124–127. DOI: 10.1007/BF02236412.
19. Fizer L., Fizer M. *Reagenty dlya organicheskogo sinteza*. [Reagents for organic synthesis]. Moscow, 1970, vol. 1, 397 p. (in Russ.).
20. *EDQM. European Pharmacopoeia. 5th ed. Vol. 1. Council of Europe*. Strasburg, 2005.
21. Babushok V.I., Linstrom P.J., Zenkevich I.G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2011, vol. 40, pp. 0431011–0431047. DOI: 10.1063/1.3653552.
22. Park W.J., Kothapalli K.S.D., Lawrence P., Tyburczy C., Brenna T.J. *J. Lipid Res.*, 2009, vol. 50, pp. 1195–1202. DOI: 10.1194/jlr.M800630-JLR200.

Received September 4, 2020

Revised October 27, 2020

Accepted October 28, 2020

For citing: Bobakulov Kh.M., Asilbekova D.T. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 105–112. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.2021018384.

* Corresponding author.