







Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании свойств масличного сырья и продуктов его переработки на примере расторопши пятнистой

Игорь А. Саранов	¹	mr.saranov@mil.ru	 0000-0002-9510-5168
Олег Б. Рудаков	²	robi57@mail.ru	 0000-0003-2527-2857
Константин К. Полянский	³	kaf-kit@vfreu.ru	 0000-0002-8817-1466
Арсен Ш. Рамазанов	⁴	a_ramazanov@mail.ru	 0000-0003-3740-0262
Шамсият А. Балаева	⁴	balashamsiyat@mail.ru	 0000-0002-9684-3437
Дмитрий С. Киселев	¹	dmitriy.s.k72@yandex.ru	 0000-0002-1335-6685

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² Воронежский государственный технический университет, ул. 20 лет Октября, 84, Воронеж, 394006, Россия







³ Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, ул. Карла Маркса, 67а, г. Воронеж, 394030, Россия

⁴ Дагестанский государственный университет, ул. М.Гаджиева, д. 43-а, г. Махачкала, 367000, Россия, Республика Дагестан

Аннотация. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) охарактеризованы теплофизические свойства при плавлении образцов масла расторопши пятнистой различного географического происхождения, семян и шрота. Обобщен мировой опыт применения метода ДСК при исследовании масел расторопши пятнистой. Описана температурная программа измерений. Показано, что при общем подобии профилей кривых плавления ДСК, наблюдаются различия профилей, обусловленные генотипическими и фенотипическими факторами – сортом, местом произрастания. Кривые ДСК свежеотжатого масла отличаются от кривых ДСК после хранения масла в течение 6 месяцев за счет окислительной порчи и образования более тугоплавких частично окисленных триацилглицеринов. Этот факт представляет интерес для определения возможностей метода ДСК в контроле свежести растительных масел. Амплитуды пиков на кривых ДСК свежего масла оказываются выше, чем у масла, которое хранилось при комнатной температуре в течение шести месяцев. Двукратное дифференцирование кривых плавления позволяет выявить температуры фазовых переходов в случае перекрывающихся эндотермических пиков, установление которых без двойного дифференцирования затруднено. Использование программного обеспечения Netzsch Peak Separation для разделения пиков на кривых плавления позволяет в первом приближении оценить площади перекрывающихся пиков и повысить информативность данных ДСК. При термическом анализе семян и шрота расторопши установлено, что в шроте содержится остаточное количество масла, в котором доля триненасыщенных жиров завышена по сравнению с семенами, что указывает на то, что триненасыщенные жиры труднее извлекаются из масла методом холодного отжима.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, расторопша, масличное сырье, растительное масло, термический анализ, плавление.

Application of the method of differential scanning calorimetry in the study of the properties of oilseeds

Igor A. Saranov	¹	mr.saranov@mil.ru	 0000-0002-9510-5168
Oleg B. Rudakov	²	robi57@mail.ru	 0000-0003-2527-2857
Konstantin K. Polansky	³	kaf-kit@vfreu.ru	 0000-0002-8817-1466
Arsen Sh. Ramazanov	⁴	a_ramazanov@mail.ru	 0000-0003-3740-0262
Shamsiyat A. Balaeva	⁴	balashamsiyat@mail.ru	 0000-0002-9684-3437
Dmitriy S. Kiselev	¹	dmitriy.s.k72@yandex.ru	 0000-0002-1335-6685

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

² Voronezh State Technical University, ul. 20-letiya Oktiabria, 84, Voronezh, 394006, Russia

³ Russian Economic University named after G.V. Plekhanova (Voronezh branch), Karl Marx st., 67a, Voronezh, 394030, Russia

⁴ Dagestan State University, 43-a M Gadzhieva str., Makhachkala, 367000, Russia, Republic of Dagestan

Для цитирования

Саранов И.А., Рудаков О.Б., Полянский К.К., Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Киселев Д.С. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании свойств масличного сырья и продуктов его переработки на примере расторопши пятнистой // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 2. С. 208–216. doi:10.20914/2310-1202-2021-2-208-216

For citation

Saranov I.A., Rudakov O.B., Polyansky K.K., Ramazanov A.Sh., Balaeva Sh.A., Kiselev D.S. Application of the method of differential scanning calorimetry in the study of the properties of oilseeds. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2021. vol. 83. no. 2. pp. 208–216. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-2-208-216

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Abstract. The method of differential scanning calorimetry (DSC) is used to characterize the thermophysical properties during melting of samples of milk thistle oil of various geographic origins, seeds and meal. The world experience in applying the DSC method on the study of milk thistle oils is generalized. The temperature measurement program is described. It is shown that, despite the general similarity of the curve profiles of the melting DSC, there are differences in the profiles due to genotypic and phenotypic factors - variety and growing location. The DSC curves of freshly squeezed oil distinguish from the DSC curves after 6 months storage of the oil due to oxidative deterioration and the formation of more refractory partially oxidized triacylglycerols. This fact is relevant to determining the capabilities of the DSC method in controlling the freshness of vegetable oils. The peaks amplitudes in the DSC curves of fresh oil are higher than those of oils that has been stored at room temperature for six months. Double differentiation of the melting curves makes it possible to reveal the temperatures of phase transitions in the case of overlapping endothermic peaks, the establishment of which is difficult without double differentiation. Using the «Netzsch Peak Separation» software to divide the peaks in the melting curves allows at once to estimate the areas of overlapping peaks and increase the informativeness of the DSC data. Thermal analysis of milk thistle seeds and meal reveals that the meal contains a residual amount of oil, in which the proportion of triunsaturated fats is overestimated in comparison to seeds, indicating that triunsaturated fats are more difficult to extract from oil by cold pressing.

Keywords: differential scanning calorimetry, milk thistle, oilseeds, vegetable oil, thermal analysis, melting.

Введение

Расторопша пятнистая (*Silybum marianum* L.) является представителем семейства Астровых. Отличительной особенностью расторопши пятнистой (РП) является наличие белых пятен на зеленых крупных и колючих листьях. Соцветия ярко сиреневого цвета собраны в корзинку, окруженную шипами. Плоды РП имеют цвет от коричневого до черного, в зависимости от созревания. К овальному плоду прикреплен хохолок из простых щетинок. Двухлетнее растение в природе может достигать высоты до 1,5 м [1, 2]. Являясь эврибионтом, оно встречается во многих регионах юга России. Препараты из РП применяются как средства от болезней печени, желчного пузыря, селезенки, варикозного расширения вен. Гепатопротекторные и гепатозащитные свойства РП обусловлены содержанием в нем редких биологически активных веществ, а именно, флаволигнанов (силибина, силимарина, силикристина и пр.). В плодах РП обнаружено до 30% жирного масла [1–8]. В настоящее время из плодов РП получают жирное масло – источник высших полиненасыщенных жирных кислот. Масло РП с высоким содержанием витамина Е обладает противовоспалительным, ранозаживляющим и антиоксидантным действием. Его применяют перорально для улучшения липидного обмена, наружно для заживления ран. Шрот растения применяется для извлечения флаволигнанов.

Химический состав и содержание БАВ в растениях, в том числе и в РП, зависит от генотипических и фенотипических факторов: сорта, места произрастания, климатических и иных условий возделывания.

Химический состав масла РП, полученного различными методами из разного по сорту и местности произрастания растительного сырья, заметно варьирует (таблица 1).

Методом газохроматографического анализа в масле РП выявлено до 24 жирных кислот,

но основные из них это линолевая – до 57%, олеиновая – до 33%, пальмитиновая – около 10%, стеариновая – в среднем 5%.

Таблица 1.
Состав жирных кислот жирного масла РП [1–8]

Table 1.
Composition of fatty acids of milk thistle oil [1–8]

ЖК FA	W, %
Пальмитиновая (C16:0) Palmitic (C16:0)	8–11 8–11
Стеариновая (C18:0) Stearic (C18:0)	3–11 3–11
Олеиновая (C18:1) Oleic acid (C18:1)	21–33 21–33
Линолевая (C18:2) Linoleic acid (C18:2)	35–57 35–57
Леноленовая (C18:3) Lenolenic (C18:3)	0–6 0–6
Арахидовая (C20:0) Arachidic (C20:0)	0–7 0–7
Эйказеновая (C20:1) Eikazenic (C20:1)	0–2 0–2
Бегеновая (C22:0) Behenic (C22:0)	0–4 0–4

Из результатов анализа витаминного состава следует, что в масле РП присутствуют жирорастворимые витамины А, Е и К и незначительные следы β-каротина.

Влияние разных доз жмыха расторопши на профилактику заболеваний печени у животных рассмотрено в работе [9]. В работах [10, 11] мука семян расторопши пятнистой была использована для повышения потребительской ценности продукции и пролонгирования ее сроков годности.

Контроль подлинности масла расторопши, культивируемой в Самарской области, предлагается осуществлять традиционно газохроматографически по данным о жирнокислотном составе – с применением капиллярной ГЖХ [5].

При изучении состава масла расторопши пятнистой, выращенной в Китае, и полученного различными методами (экстракции и холодного отжима) установлено, что метод экстракции не оказывает значительного влияния на профиль жирных кислот и триацилглицеринов (ТАГ), было рекомендовано контролировать состав ТАГ с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Наиболее распространенными ТАГ для расторопши оказались олеилдидиолеилглицерин (OLL, ~20–21%), триолеилглицерин (LLL, ~ 18%), пальмитилолеиллинолеилглицерин (POL, ~ 15%) и пальмитилдидиолеилглицерин (PLL, ~ 11%) [12]. Эти данные хорошо согласуются с нашими данными [7]. ВЭЖХ может быть более надежным методом контроля подлинности растительных масел, чем ГЖХ. Вместе с тем, в работах [6, 7] показано, что хроматографические данные, как ГЖХ, так и ВЭЖХ, позволяют интерпретировать результаты термического анализа. Жирнокислотный и триглицеридный состав масел обуславливает характеристики профиля термограмм плавления ДСК, иначе говоря, максимумы эндотермических пиков и их площади значимо коррелируют с наличием тех или иных жирных кислот и ТАГ в жировой фазе. Отсюда был сделан вывод о том, что метод ДСК может быть самостоятельным методом контроля подлинности жидких растительных масел. Впрочем, теплофизические характеристики масел имеют важное значение не только с точки зрения химического анализа, но и с точки зрения пищевой технологии.

Таблица 2.

Температуры максимумов эндотермических пиков масла РП (Тунис)

Table 2.

Temperatures of the maxima of the endothermic peaks of the RP oil (Tunisia)

Место Location	Температура, °C Temperature, °C				
	1	2	3	4	5
Бизерта Bizerta	-22,9	-11,6	-3,3	2,89	11,6
Зигуан Ziguane	-20,5	-11,9	-3,1	4,6	-
Сус Sousse	-20,6	11,6	-0,4	11,36	-

В работах [13,14] охарактеризованы состав и свойства РП, произрастающей в разных местностях Туниса. В результате термического анализа образцов из городов Бизерта, Зигуан и Сус выявлено, что при нагревании от -60 до 90 °C в масле РП различного географического

положения наблюдается на кривой плавления ДСК от 4 до 5 пиков (Таблица 2).

Из данных работ [13,14] и их интерпретации сделан вывод об уникальности профиля диаграмм плавления ДСК и дана интерпретация эндотермических переходов, которую увязали с наличием в масле РП таких молекулярных разновидностей ТАГ, как LLL (22,30%), OLL (20,40%), PLL (17,31%), POL (14,30%) и OOL (7,90%), что не противоречит данным [12] с учетом природной волатильности, обусловленной генотипическими и фенотипическими факторами.

Цель работы – изучить возможность повышения информативности данных ДСК с применением расчетов вторых производных и программного разделения суперпозиций пиков тепловых эффектов на примере различных образцов масла расторопши пятнистой.

Материалы и методы

Образцы масел и сырья расторопши были получены из различных источников: произведены в лабораторных условиях в ВО «ВГУИТ» (методом холодного отжима с применением шнекового пресса), получены от ООО «Русская Олива», приобретены в розничной сети «Маслобойня №1», аптека «Вита». Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® фирмы «NETZSCH» (Германия). Для анализа отбирали навески образцов сырья массой 15–22 мг. В качестве метода анализа использовали дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) в температурном диапазоне от -150 до +20 °C, скорость нагрева 5 град/мин. Систему охлаждали жидким азотом со скоростью 5 град/мин. Измерения выполняли в атмосфере гелия (расход продувочного газа 10 мл/мин, расход защитного газа 10 мл/мин). Точность измерения температуры составляла ±0.3 °C.

Для повышения информативности термограмм, полученных методом ДСК, использовали программный расчет вторых производных кривых плавления ДСК и разделение суперпозиции плохо разделенных пиков тепловых эффектов в программе NETZSCH Peak Separation по алгоритму General.

Результаты

В результате термического анализа методом ДСК установлено, все профили плавления образцов масел РП могут в деталях заметно отличаться друг от друга (рисунок 1).

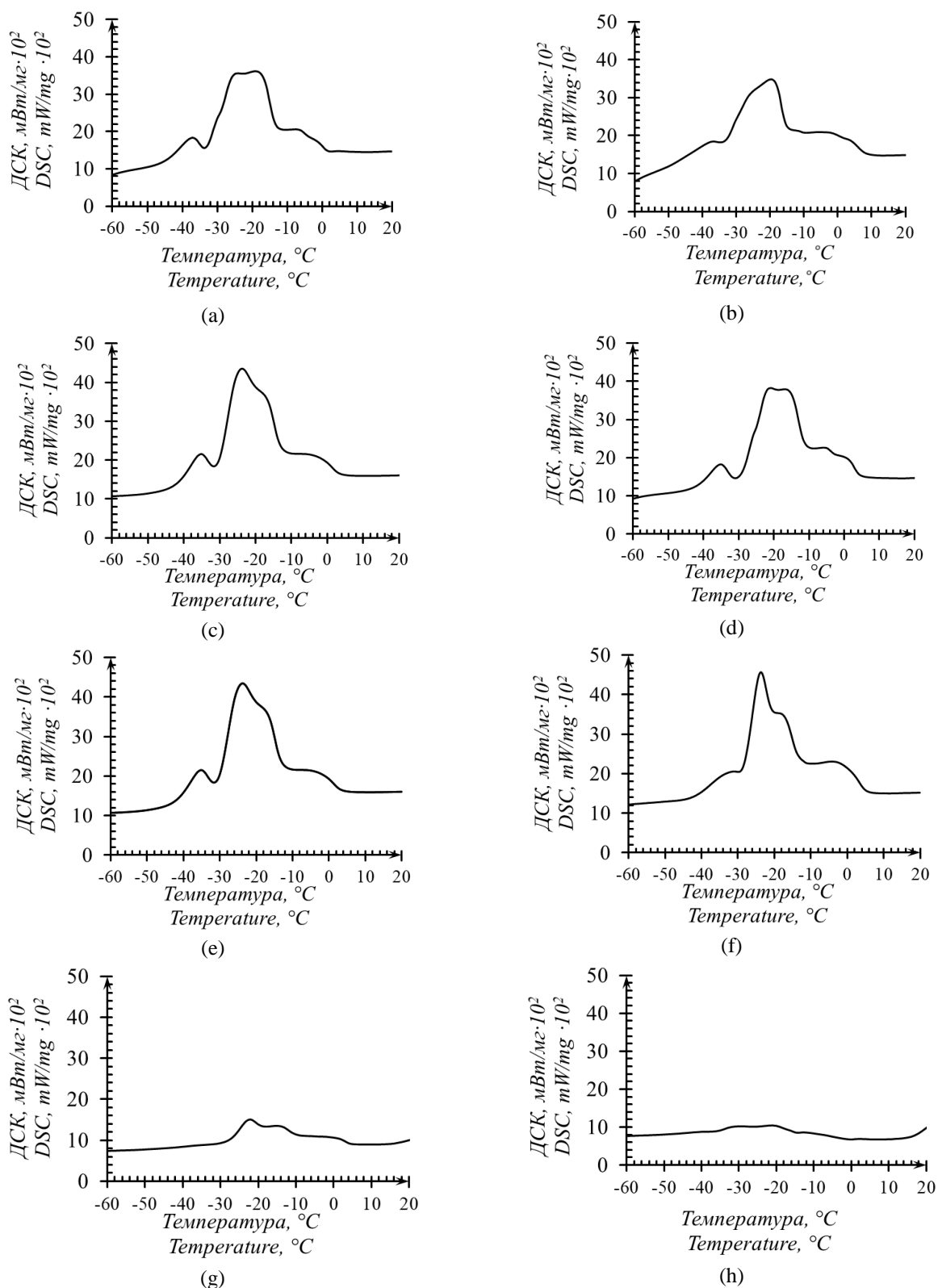


Рисунок 1. Термограммы плавления ДСК масел, семян и шрота расторопши пятнистой: (а) капсулированное масло расторопши, аптека «Вита»; (б) масло РП, «Маслобойня № 1»; (с) масло РП, ООО «Русская Олива»; (д) масло РП, ООО «Русская Олива», 6 мес хранения; (е) Масло РП, лаборатория ВГУИТ; (ф) масло РП дикорастущей, Дагестан Маграметский район; (г) – семена РП, Липецкая область; (h) шрот семян РП, Липецкая область

Figure 1. Thermograms of melting of DSC oils, seeds and meal of milk thistle: a) encapsulated milk thistle oil, pharmacy "Vita"; (b) oil "Masloboynya 1" (c), oil LLC "Russkaya Oliva", (d) oil LLC "Russkaya Oliva", 6 months of storage, (e) oil, VSUIT laboratory, (e) wild – growing oil, Dagestan, Magramet region, (g) seeds, Lipetsk region; (h) seed meal, Lipetsk region

Таблица 3.

Температуры пиков (° C) и их относительные площади (%)

Table 3.

Peak temperatures (° C) and relative areas (%)

Образец масла расторопши Sample Milk Thistle oil	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	$S_{\text{общ.}}$ Дж/г J/g
Масло капсулированное аптечное Pharmaceutical oil	-37,5	-30,6	-26,1	-19,2	-16,1	-10,8	-6,3		9,7	2,2	23,1	46,3	4,1	3,2	11,4		61,4
Масло «Маслобойня № 1» Oil «Oil mill №1»	-38,7	-29,5	-25,4	-19,3	-11,4	-7,1	-1,5	3,8	17,0	2,7	26,9	31,2	2,28	7,8	9,5	2,7	63,3
Масло ООО «Русская Олива» Oil of LLC «Russkaja Oliva»	-34,7		-24,3	-21,1	-15,1	-6,5	0,1		13,1	6,4	42,7	17,4	17,6	2,8			69,9
Масло ООО «Русская Олива» (6 мес хранения) Oil of LLC «Russkaja Oliva» (6 months storage)	-35,7		-23,0	-20,7	-15,9	-5,8	0,1		9,4	4,4	37,7	24,7	35,5	11,9	6,2		70,8
Масло ВГУИТ Oil VSUET	-35,3		-24,2	-16,9	-9,4	-3,3			12,4		48,6	24,6	5,4	9,0			66,5
Масло Дагестан, Маграметский район Oil Dagestan, Magrametsky district	-34,7		-24,5	-18,2	-10,2		-2,7	2,7	17,3		33,3	18,1	13,2	14,8	3,3		63,4
Семена Липецкая область (влажность 5,2%, массовая доля жира 25,2%) Seeds Lipetsk region (moisture 5,2%, fat mass fraction 25,2%)			-22,4	-14,8		-4,8	0,2				33,7	46,4		11,3	8,6		15,1
Шрот семян, Липецкая обл. (W 6,8%, массовая доля жира 16,1%) Seed meal, Lipetsk region (W 6,8%, fat mass fraction 16,1%)	-40,5	-30,9	-21,1	-12,1	-8,3				9,2		28,4	49,5	4,2	8,7			9,1

В первом приближении на всех кривых плавления масел визуально наблюдается от трех до пяти максимумов. Даже если максимум выражен не явно, имеется несколько перегибов, свидетельствующих о нахождении максимума в данной области, обусловленного очередным фазовым переходом.

Для наиболее точного нахождения температуры максимума целесообразно использование второй производной, физический смысл которой заключается в нахождении ускорения плавления [14]. В таблице 3 представлены наиболее детально измеренные тепловые эффекты ряда образцов масла и растительного сырья из РП: прямые измерения температур максимумов эндотермических пиков по данным ДСК и температуры, определенные по вторым производным ДСК (цифры приведены курсивом), а также площади этих пиков, найденные при программном разделении суперпозиции не полностью разделенных пиков. Всего можно выделить до 8 фазовых переходов.

Обсуждение

При интерпретации полученных данных отметим, что для жирного масла РП ранее было установлено около 20 разнообразных ТАГ (без учета положения остатков ЖК в структуре молекулы) [12–20], которые в химической технологии жиров группируют на 4 фракции по степени ненасыщенности: 1) триненасыщенные (содержат три остатка ненасыщенных жирных кислот) ТАГ – UUU (U – unsaturated); 2) диненасыщенные, мононенасыщенные – UUS (S – saturated); мононенасыщенные, диненасыщенные – USS, и триненасыщенные ТАГ – SSS. Плоды РП, культивируемой в Липецкой области, например, содержат в жирном масле около 60% ТАГ типа UUU и только 3% SSS [7].

ТАГ, образованные преимущественно ненасыщенными жирными кислотами (UUU, UUS) имеют отрицательные температуры плавления, SSS – положительные [7]. В результате взаимной растворимости ТАГ, из-за наличия эвтектик, различных фазовых переходов, кривые ДСК

плавления жиров (смесей ТАГ) имеют несколько максимумов и экстремумов, уникальных не только для различных жиров, но и жиров, выделенных из сырья разными способами, свежего жира и жира, подвергнутого окислительной порче при хранении.

Если T_i основных пиков достаточно точно определяется на кривых ДСК, то для определения T_i слабо выраженных термических эффектов, так называемых “плеч” на основных пиках, целесообразно применять вторые производные от ДСК по времени (рисунок 2).

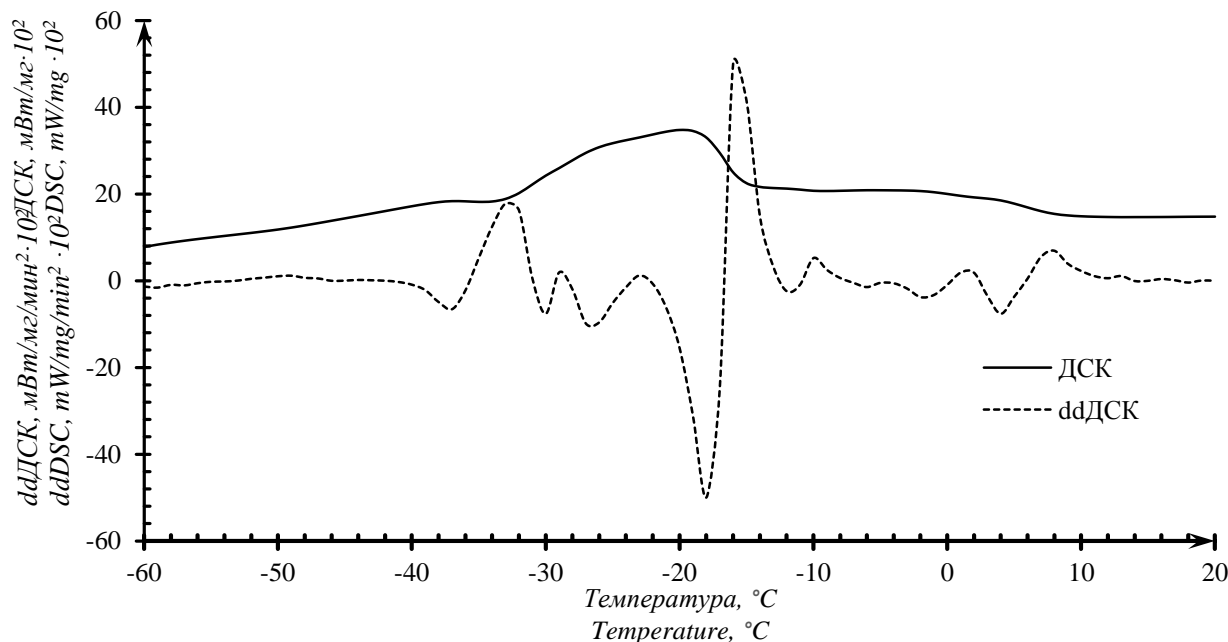


Рисунок 2. Термограмма плавления ДСК масла РП производителя «Маслобойня № 1» и ее вторая производная по времени (ddDSC)

Figure 2. DSC melting thermogram of oil RP produced by "Masloboynya 1" and its second time derivative (ddDSC)

Рассмотрим приведенные в табл. 3 установленные величины теплофизических характеристик исследуемых образцов – T_i и площади S_i , найденные в результате компьютерного разделения накладывающихся пиков. В работе [7] показано, что жидкие растительные масла, содержащие в своем составе > 60% UUU и около 20% UUS, например, оливковое, имеют на кривых плавления ДСК наиболее ярко выраженный эндотермический пик в области от -42 до +6°С, на плечах которого слева и справа проявляются как минимум еще два-три заметных пика.

Максимум при T_1 . Как видно из таблицы 3, максимум пика при T_1 слабо варьирует от -40,7 до -32,1 °С, этот пик можно отнести, прежде всего, к фракции ТАГ UUU с наименьшими температурами плавления, в частности, он формируется за счет наличия L_3 [7].

Максимум при T_2 . Второй пик с максимумом при T_2 от -31,8 до -26,0 °С также формируются, скорее всего, за счет ТАГ UUU.

Максимум при T_3 . от -26,1 до -20,3 °С имеет наибольшую площадь. Его формирует смесь фракций ТАГ UUU с примесью UUS, в которых присутствуют остатки линолевой и олеиновой кислот с примесью пальмитиновой кислоты – L_3 , L_2 O, LOP, при этом возрастание доли ТАГ типа LOP, LOS, как показано в [7],

приводит к смещению максимума пика в область более высоких температур за счет включения в состав ТАГ остатков пальмитиновой, стеариновой и других насыщенных ЖК.

Максимум при T_4 смещается от -21,6 до -11,6 °С, он формируется смесью, содержащей преимущественно ТАГ UUS, с примесью UUU и USS. Увеличение доли олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот и суммы USS смещает максимум пика в область более высоких температур [7].

Максимум при T_5 . Этот нечеткий пик при -16,1 до -7,0 °С скорее всего образуют ТАГ из фракция USS.

Максимум при T_6 от -10,8 до -5,7 °С обусловлен также наличием более узкой фракции ТАГ типа USS и, возможно, небольшой долей SSS. Об этом говорит то, что этот пик находится в области отрицательных температур.

Максимум при T_7 от -6,3 до +0,1 °С обусловлен также наличием фракции ТАГ типа USS и большей долей SSS, чем при T_6 . Об этом говорит то, что этот пик смещен в сторону положительных температур.

Максимум при T_8 , от +1,2 до +6,2 °С связан с фазовым переходом ТАГ USS и SSS, содержащих пальмитиновую, стеариновую, арахидовую и бегеновую кислоты. Скорее всего

на термограммах исследуемых образцов отсутствует пик, характеризующий «чистую» фракцию SSS, так как положительные значения температур в максимумах не слишком велики.

Если проанализировать изменение профиля ДСК свежееотжатого масла РП и масла, после полугода хранения в темной стеклянной таре в комнатных условиях, можно заметить смещение пиков T_6 и T_8 в сторону более высоких температур и увеличение площади пиков, характеризующих более тугоплавкие фракции, одновременно с этим наблюдается уменьшение площади пиков тепловых эффектов полиненасыщенных ТАГ. Это можно объяснить окислительной порчей, в результате которой отдельные полиеновые жирные кислоты в ТАГ приобретают кислородсодержащие функциональные группы – пероксидные, эпоксидные, диольные и карбонильные. Кислородсодержащие функциональные группы в углеводородных радикалах лучше вступают в межмолекулярные взаимодействия, что приводит к увеличению температуры фазовых переходов ТАГ, содержащих частично окисленные фрагменты жирных кислот. Семена, лишенные масла, а именно, шелуха семян расторопши, так называемый шрот, помимо клетчатки, флаволигнанов содержит остаточные количества масла, состав которого принципиально не отличается от состава масла в семенах, хотя обращает внимание наличие заметной фракции с пиком при $-40,7^\circ\text{C}$, то есть, часть полиненасыщенных ТАГ типа UUU экстрагируется из семян хуже. Что касается масла расторопши дикорастущей в Дагестане, оно имеет свой профиль, несколько отличный от

масла РП, культивируемой в Липецкой области, в нем меньше относительное количество фракции, имеющий пик в области T_4 и больше ТАГ с более высокой температурой фазового перехода

Заключение

Термический анализ образцов масла расторопши пятнистой показал, что при общем подобии профилей кривых плавления ДСК, они имеют различия, обусловленные различными генотипическими и фенотипическими факторами – сортом, местом и условиями произрастания. Кривые ДСК свежееотжатого масла отличаются от кривых ДСК после хранения масла в течение 6 месяцев. Этот факт следует изучить с целью определения возможностей метода ДСК в контроле свежести масла. Двукратное дифференцирование позволяет выявить температуры фазовых переходов в случае перекрывающихся пиков плавления, поиск которых без двойного дифференцирования затруднен. Использование программного обеспечения для разделения пиков позволяет в первом приближении оценить площади перекрывающихся пиков и повысить информативность данных ДСК. При термическом анализе семян и шрота расторопши установлено, что в шроте содержится остаточное количество масла, в котором доля триненасыщенных жиров завышена по сравнению с семенами, что указывает на то, что они труднее извлекаются из масла методом холодного отжима.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

Литература

1. Куркин В.А., Запесочная Г.Г., Авдеева Е.В., Рыжов В.М. и др. Расторопша пятнистая: монография. Самара, 2010. 118 с.
2. Щекатихина А.С., Власова Т.М., Курченко В.П. Получение биологически активных веществ из семян расторопши пятнистой (*Silybum marianum* (L.)) // Труды БГУ. 2008. Т. 3. № 1. С. 218–228.
3. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Шахбанов К.Ш. Химический состав плодов и масла расторопши пятнистой, произрастающей на территории Республики Дагестан // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 113–118. doi: 10.14258/jcprgm.2019024441.
4. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А. Экстракция жирного масла из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2020. Т.15. № 4. 49–59 с.
5. Куркин В.А., Сазонова О.В., Росихин Д.В., Рязанова Т.К. Жирнокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области. 2017. № 3. С. 101–103.
6. Саранов И.А., Рудаков О.Б., Ветров А.В., Полянский К.К., Клейменова Н.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия жидких растительных масел // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 157–164.
7. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Нгуен Ван Ань, Рудакова Л.В. и др. Дифференциальная сканирующая калориметрия как метод контроля подлинности растительных масел // Журнал аналитической химии. 2021. Т.76. № 2. С. 183–192.
8. Клейменова Н.Л. Жирнокислотный состав масла семян расторопши пятнистой, полученного методом холодного прессования // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. №. 4. С. 102–106.
9. Байматов В.Н. и др. Влияние продуктов переработки расторопши пятнистой на организм животных // Ветеринария и кормление. 2016. №. 1. С. 14–17.
10. Тимакова Р.Т. Формирование потребительской ценности творога пролонгированного срока годности при использовании муки из семян расторопши пятнистой // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. №. 3 (81).
11. Choe U., Li Y., Gao B., Yu L. et al. The chemical composition of a cold-pressed milk thistle seed flour extract, and its potential health beneficial properties // Food & function. 2019. V. 10. №. 5. P. 2461–2470. doi: 10.1039/C9FO00377K

12. Zhang Z.S., Wang S., Liu H., Li B.Z. et al. Constituents and thermal properties of milk thistle seed oils extracted with three methods // LWT. 2020. V. 126. P. 109282. doi: 10.1016/j.lwt.2020.109282
13. Harrabi S., Romdhane H., Daassa M., Fellah H. Fatty acid and triacylglycerol compositions of milk thistle seeds growing wild in Tunisia (*Silybum marianum* L.) // Acta Alimentaria. 2015. V. 44. № 2. P. 304–310. doi: 10.1556/066.2015.44.0007
14. Meddeb W., Rezig L., Abderrabba M., Lizard G., Mejri M. Tunisian milk thistle: An investigation of the chemical composition and the characterization of its cold-pressed seed oils // International journal of molecular sciences. 2017. V. 18. № 12. P. 2582. doi: 10.3390/ijms18122582
15. Саранов И.А. и др. Применение второй производной ДСК в качестве аналитического сигнала при идентификации растительных масел // Новые концептуальные подходы к решению глобальной проблемы обеспечения продовольственной безопасности в современных условиях. 2020. С. 340–342.
16. Fathi-Achachlouei B., Azadmard-Damirchi S., Zahedi Y., Shaddel R. Microwave pretreatment as a promising strategy for increment of nutraceutical content and extraction yield of oil from milk thistle seed // Industrial crops and products. 2019. V. 128. P. 527–533. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.034
17. Zarrouk A., Martine L., Grégoire S., Nury T. et al. Profile of fatty acids, tocopherols, phytosterols and polyphenols in mediterranean oils (argan oils, olive oils, milk thistle seed oils and nigella seed oil) and evaluation of their antioxidant and cytoprotective activities // Current pharmaceutical design. 2019. V. 25. № 15. P. 1791–1805. doi: 10.2174/1381612825666190705192902
18. Harrabi S., Ferchichi A., Bachel A., Fellah H. Policosanol composition, antioxidant and anti-arthritis activities of milk thistle (*Silybum marianum* L.) oil at different seed maturity stages // Lipids in health and disease. 2018. V. 17. № 1. P. 82. doi: 10.1186/s12944-018-0682-z
19. Bryś J., Górka A., Wirkowska-Wojdyla M., Ostrowska-Ligęza E. et al. Use of GC and PDSC methods to characterize human milk fat substitutes obtained from lard and milk thistle oil mixtures // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130. № 1. P. 319–327. doi: 10.1007/s10973-017-6452-8
20. Afshar R.K., Chaichi M.R., Assareh M.H., Hashemi M. et al. Interactive effect of deficit irrigation and soil organic amendments on seed yield and flavonolignan production of milk thistle (*Silybum marianum* L. Gaertn.) // Industrial Crops and Products. 2014. V. 58. P. 166–172. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.03.043

References

- 1 Kurkin V.A., Zapesochaya G.G., Avdeeva E.V., Ryzhov V.M. et al. Milk thistle: monograph. Samara, 2010. 118 p. (in Russian).
- 2 Shchekatikhina A.S., Vlasova T.M., Kurchenko V.P. Obtaining biologically active substances from the seeds of milk thistle (*Silybum marianum* (L.)). Proceedings of BSU. 2008. vol. 3. no. 1. pp. 218–228. (in Russian).
- 3 Ramazanov A.Sh., Balaeva Sh.A., Shakhbanov K.Sh. Chemical composition of fruits and oil of milk thistle growing on the territory of the Republic of Dagestan. Chemistry of vegetable raw materials. 2019. no. 2. pp. 113–118. doi: 10.14258/jcpm.2019024441 (in Russian).
- 4 Ramazanov A.Sh., Balaeva Sh.A. Extraction of fatty oil from fruits of milk thistle by supercritical carbon dioxide. Supercritical fluids. Theory and practice. 2020. vol.15. no. 4. pp. 49–59. (in Russian).
- 5 Kurkin V.A., Sazonova O.V., Rosikhin D.V., Ryazanova T.K. Fatty acid composition of the oil of the fruits of thistle-thistle, cultivated in the Samara region. 2017. no. 3. pp.101–103. (in Russian).
- 6 Saranov I.A., Rudakov O.B., Vetrov A.V., Polyansky K.K. et al. Differential scanning calorimetry of liquid vegetable oils. Chemistry of vegetable raw materials. 2020. no. 4. pp. 157–164. (in Russian).
- 7 Rudakov O.B., Saranov I.A., Nguyen Van An, Rudakova L.V. et al. Differential scanning calorimetry as a method for controlling the authenticity of vegetable oils. Journal of Analytical Chemistry. 2021. vol. 76. no. 2. pp. 183–192. (in Russian).
- 8 Kleimenova N.L. Fatty acid composition of milk thistle seed oil obtained by cold pressing. Proceedings of VSUET. 2020. vol. 82. no. 4. pp. 102–106. (in Russian).
- 9 Baimatov V.N. et al. Influence of milk thistle processing products on the animal organism. Veterinary medicine and feeding. 2016. no. 1. pp. 14–17. (in Russian).
- 10 Timakova R.T. Formation of consumer value of cottage cheese with prolonged shelf life when using flour from milk thistle seeds. Proceedings of VSUET. 2019. vol. 81. no. 3 (81). (in Russian).
- 11 Choe U., Li Y., Gao B., Yu L. et al. The chemical composition of a cold-pressed milk thistle seed flour extract, and its potential health beneficial properties. Food & function. 2019. vol. 10. no. 5. pp. 2461–2470. doi: 10.1039/C9FO00377K
- 12 Zhang Z.S., Wang S., Liu H., Li B.Z. et al. Constituents and thermal properties of milk thistle seed oils extracted with three methods. LWT. 2020. vol. 126. pp. 109282. doi: 10.1016/j.lwt.2020.109282
- 13 Harrabi S., Romdhane H., Daassa M., Fellah H. Fatty acid and triacylglycerol compositions of milk thistle seeds growing wild in Tunisia (*Silybum marianum* L.). Acta Alimentaria. 2015. vol. 44. no. 2. pp. 304–310. doi: 10.1556/066.2015.44.0007
- 14 Meddeb W., Rezig L., Abderrabba M., Lizard G., Mejri M. Tunisian milk thistle: An investigation of the chemical composition and the characterization of its cold-pressed seed oils. International journal of molecular sciences. 2017. vol. 18. no. 12. pp. 2582. doi: 10.3390/ijms18122582
- 15 Saranov I.A. et al. Application of the second derivative of DSC as an analytical signal in the identification of vegetable oils. New conceptual approaches to solving the global problem of ensuring food security in modern conditions. 2020. pp. 340–342. (in Russian).
- 16 Fathi-Achachlouei B., Azadmard-Damirchi S., Zahedi Y., Shaddel R. Microwave pretreatment as a promising strategy for increment of nutraceutical content and extraction yield of oil from milk thistle seed. Industrial crops and products. 2019. vol. 128. pp. 527–533. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.034
- 17 Zarrouk A., Martine L., Grégoire S., Nury T. et al. Profile of fatty acids, tocopherols, phytosterols and polyphenols in mediterranean oils (argan oils, olive oils, milk thistle seed oils and nigella seed oil) and evaluation of their antioxidant and cytoprotective activities. Current pharmaceutical design. 2019. vol. 25. no. 15. pp. 1791–1805. doi: 10.2174/1381612825666190705192902

18 Harrabi S., Ferchichi A., Bacheli A., Fellah H. Policosanol composition, antioxidant and anti-arthritis activities of milk thistle (*Silybum marianum* L.) oil at different seed maturity stages. *Lipids in health and disease*. 2018. vol. 17. no. 1. pp. 82. doi: 10.1186/s12944-018-0682-z

19 Bryś J., Górka A., Wirkowska-Wojdyla M., Ostrowska-Ligęza E. et al. Use of GC and PDSC methods to characterize human milk fat substitutes obtained from lard and milk thistle oil mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. vol. 130. no. 1. pp. 319-327. doi: 10.1007/s10973-017-6452-8

20 Afshar R.K., Chaichi M.R., Assareh M.H., Hashemi M. et al. Interactive effect of deficit irrigation and soil organic amendments on seed yield and flavonolignan production of milk thistle (*Silybum marianum* L. Gaertn.). *Industrial Crops and Products*. 2014. vol. 58. pp. 166-172. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.03.043

Сведения об авторах

Игорь А. Саранов к.т.н., старший преподаватель, кафедра информационной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, mr.saranov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9510-5168>

Олег Б. Рудаков д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, ул. 20 лет Октября, 84, Воронеж, 394006, Россия, robi57@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>

Константин К. Полянский д.т.н., профессор, кафедра коммерции и товароведения, Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, ул. Карла Маркса, 67а, г. Воронеж, 394030, Россия, kaf-kit@vfreu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8817-1466>

Арсен Ш. Рамазанов д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 37а, г. Махачкала, 367000, Республика Дагестан, Россия, a_ramazanov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3740-0262>

Шамсият А. Балаева старший лаборант, кафедра аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 37а, г. Махачкала, 367000, Республика Дагестан, Россия, balashamsiyat@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9684-3437>

Дмитрий С. Киселев студент, кафедра информационной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, dmitriy.s.k72@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1335-6685>

Вклад авторов

Игорь А. Саранов предложил методику проведения эксперимента, провел анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Олег Б. Рудаков обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провел эксперимент, выполнил расчеты

Константин К. Полянский консультация в ходе исследования

Арсен Ш. Рамазанов консультация в ходе исследования

Шамсият А. Балаева обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчеты

Дмитрий С. Киселев перевод и литературный обзор

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Igor A. Saranov Cand. Sci. (Engin.), senior lecturer, information security department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mr.saranov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9510-5168>

Oleg B. Rudakov Dr. Sci. (Chem.), professor, chemistry and chemical technology of materials department, Voronezh State Technical University, ul. 20-letiya Oktiabria, 84, Voronezh, 394006, Russia, robi57@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>

Konstantin K. Polansky Dr. Sci. (Engin.), professor, commerce and commodity department, Russian Economic University named after G.V. Plekhanova, Karl Marx st., 67a Voronezh, 394030, kaf-kit@vfreu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8817-1466>

Arsen Sh. Ramazanov Dr. Sci. (Chem), professor, analytical and pharmaceutical chemistry department, Dagestan State University, M. Gadzhiev st., 37a, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia, a_ramazanov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3740-0262>

Shamsiyat A. Balaeva assistant, analytical and pharmaceutical chemistry department, Dagestan State University, M. Gadzhiev st., 37a, Makhachkala, Republic Dagestan, Russia, balashamsiyat@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9684-3437>

Dmitriy S. Kiselev student, information security department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av. 19, Voronezh, 394036, Russia, dmitriy.s.k72@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1335-6685>

Contribution

Igor A. Saranov proposed a methodology for the experiment, carried out an analysis by the method of the differential scanning calorimetry

Oleg B. Rudakov review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Konstantin K. Polansky consultation during the study

Arsen Sh. Ramazanov consultation during the study

Shamsiyat A. Balaeva review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Dmitriy S. Kiselev translation and literature review

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 21/04/2021	После редакции 12/05/2021	Принята в печать 28/05/2021
Received 21/04/2021	Accepted in revised 12/05/2021	Accepted 28/05/2021