

SPECIFICS OF COMPOSITION OF OIL FROM NON-DRUG HEMP OF DOMESTIC SELECTION**T. Nosenko, O. Muzyka, G. Cygankova***National University of Food Technologies***I. Levchuk***State Enterprise "Ukrmetrteststandard"***I. Marynchenko***Institute of Bast Crops of the NAAS of Ukraine***Key words:***Hemp oil**Fatty acids**Tocopherols**Sterols**Antioxidant activity***Article history:**

Received 12.09.2019

Received in revised form

27.09.2019

Accepted 15.10.2019

Corresponding author:

T. Nosenko

E-mail:

tamara_nosenko@ukr.net

ABSTRACT

The aim of this work was to study the component composition of hemp oil of domestic breeding, its biological value and antioxidant activity. The object of research was the oil from hemp seeds Glukhivskiy 51 of domestic selection with tetrahydrocannabinol content $\leq 0.001\%$.

The quality of hemp oil was determined by standard methods. The fatty acid composition of the oil was analyzed by gas-liquid chromatography. The unsaponifiable substances of oil were extracted with diethyl ether and separated into fractions by thin layer chromatography. The composition of the sterol fraction of the oil was determined by gas chromatography. The determination of the composition of tocopherols was carried out by the method of high-performance liquid chromatography of the unsaponified lipid fraction. The antioxidant activity of the oil was evaluated by the free radicals quenching reaction of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

It was found that the oil extracted from the hemp seeds of the selection Glukhivskiy 51 had a high content of α -linolenic ω -3 acid ($\sim 17.57\%$), the mass fraction of γ -linolenic polyunsaturated fatty acid (ω -6 PUFA) was approximately 2.43% and did not contain stearidine ω -3 PUFA, which was found in the oil of other non-drug hemp varieties. The main fraction of tocopherols was the sum (β + γ) of tocopherols, and the fraction of α -tocopherol was significantly smaller. The rate of DPPH free radicals quenching by hemp oil was significantly higher than that of sunflower, and the antioxidant activity was 32.1%, whereas that of sunflower oil was — 13.0%. The main sterol in hemp oil was β -sitosterol, which content in the sterol fraction was almost 64%.

Therefore, Glukhivskiy 51 hemp seed oil has high biological value due to the optimum ratio of ω -6: ω -3 PUFA, which was 3.2:1, and antioxidant activity and can be recommended for healthy nutrition of the population.

DOI: 10.24263/2225-2924-2019-25-5-20

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ОЛІЇ ІЗ НАСІННЯ НЕНАРКОТИЧНИХ КОНОПЕЛЬ ВІТЧИЗНЯНОЇ СЕЛЕКЦІЇ

Т. Т. Носенко, О. С. Музика, Г. А. Циганкова

Національний університет харчових технологій

І. В. Левчук

Державне підприємство «Укрметртестстандарт»

І. О. Маринченко

Інститут луб'яних культур НААН України

У статті досліджено компонентний склад конопляної олії вітчизняної селекції, її біологічної цінності та антиоксидантної активності. Об'єктом досліджень була олія з насіння конопель вітчизняного сорту Глухівські 51 із вмістом тетрагідроканабінолу, що не перевищує 0,001%.

Показники якості конопляної олії визначали за стандартними методами. Жирнокислотний склад олії досліджували за допомогою газово-рідинної хроматографії. Неомилени речовини олії екстрагували диетиловим ефіром і розділяли на фракції методом тонкошарової хроматографії. Визначення складу стеролової фракції олії проводили методом газової хроматографії. Визначення складу токоферолів здійснювали методом вискоєфективної рідинної хроматографії неомиленої фракції ліпідів. Антиоксидантну активність олії оцінювали за реакцією гасіння радикалів 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу (DPPH).

Встановлено, що олія, вилучена із насіння сорту Глухівські 51, мала високий вміст α -ліноленової ω -3 кислоти (~17,57%), масова частка γ -ліноленової поліненасиченої жирної кислоти (ω -6 ПНЖК) була приблизно 2,43% та не містила стеаридинової ω -3 ПНЖК, яка була виявлена в олії інших ненаркотичних сортів конопель. Основною фракцією токоферолів була сума (β + γ) токоферолів, суттєво меншою — частка α -токоферолу. Швидкість реакції гасіння вільних радикалів DPPH конопляною олією була суттєво вищою, ніж соняшниковою, а антиоксидантна активність становила 32,1%, тоді як у соняшникової олії — 13,0%. Основним представником стеролів у конопляній олії був β -ситостерол, частка якого в стероловій фракції склала майже 64%.

Отже, олія насіння конопель сорту Глухівські 51 має високу біологічну цінність за рахунок оптимального співвідношення ω -6: ω -3 ПНЖК, яке становило 3,2:1, та антиоксидантну активність і може бути рекомендована для здорового харчування населення.

Ключові слова: конопляна олія, жирні кислоти, токоферолі, стеролі, антиоксидантна активність.

Постановка проблеми. В Україні традиція споживання конопляної олії у харчовому раціоні існувала протягом століть. Вирощуючи коноплі для одержання волокна, населення виготовляло олію із насіння. Проте з часом традиція використання цієї олії була забута, оскільки вирощування цієї культури

пов'язували з виробництвом наркотичних речовин. Іншою причиною було широке впровадження в агрокультуру соняшнику та виробництво соняшникової олії. Проте відомо, що соняшникова олія практично не містить есенціальних поліненасичених жирних кислот родини ω -3. В наш час в Україні Інститутом луб'яних культур УНААН створені ненаркотичні сорти конопель. Але традиція споживання такої олії ще не відновлена.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ненаркотичні різновиди конопель (*Canabis sativus* L.) практично не містять речовин, що мають психоактивну дію, основним представником яких є тетрагідроканабінол. Насіння олійних сортів конопель містить значну кількість цінної олії, білків, харчових волокон. За даними J. C. Callaway [1; 2], вміст олії в насінні олійних конопель становить 36%, білків — 25%, харчових волокон — 28%. У конопляній олії містяться есенціальні поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), такі як лінолева (ω -6 ПНЖК), α -ліноленова (ω -3 ПНЖК). Середнє значення співвідношення ω -6: ω -3 ПНЖК, за яким оцінюють біологічну цінність жирових продуктів, становить 3:1 [3—5] і є близьким до рекомендованого Європейським агентством із харчової безпеки (3—5):1 [6]. Для прикладу це співвідношення у соняшниковій олії понад 600, канолової — приблизно 2, соєвої — приблизно 7—10 [1; 7; 8]. Крім того, конопляна олія містить унікальні ПНЖК γ -ліноленову кислоту (С 18:3 ω -6) та стеаридинову (С 18:4 ω -3), які практично не зустрічаються в інших рослинних оліях [9]. Вважають, що ці ПНЖК відіграють важливу роль у зменшенні ризику серцево-судинних захворювань, ревматоїдного артрити та інших [10; 11].

За даними [12], в насінні наркотичних різновидів конопель, які вирощувались у тропічному й екваторіальному кліматичному поясі, олія практично не містила α -ліноленової ω -3 ПНЖК. Автори праці [13] дослідили 11 зразків конопляної олії переважно європейських виробників, які суттєво відрізнялись за вмістом тетрагідроканабінолу (від 3 до 70 мг/кг), і встановили, що вміст α -ліноленової ω -3 ПНЖК коливався в межах від 15 до 20%. При цьому співвідношення ω -6: ω -3 ПНЖК було в інтервалі 2,83—3,55. У той же час виявлено кореляцію між вмістом канабіноїдів і γ -ліноленової (С 18:3 ω -6) та стеаридинової (С 18:4 ω -3) кислот, в олії з високим вмістом тетрагідроканабінолу частка цих кислот була нижчою.

Мета статті: дослідження компонентного складу конопляної олії вітчизняної селекції, її біологічної цінності й антиоксидантної активності.

Матеріали і методи. Для дослідження обрано олію з насіння конопель вітчизняного сорту Глухівські 51 із вмістом тетрагідроканабінолу не вище 0,001%. Олію вилучали холодним пресуванням (температура пресування 60°C) на лабораторному пресі. Показники якості олії визначали за стандартними методами.

Визначення антиоксидантної активності олії методом гасіння радикалів 2,2-дифеніл-1-пікрілгідрозілу (DPPH). Для реакції використовували розчин 2,2-дифеніл-1-пікрілгідрозілу концентрацією 3 мг/100 мл в етилацетаті, який мав значення оптичної густини на довжині хвилі 520 нм в межах 0,7—0,9.

Для приготування реакційної суміші до 100 мг олії додавали розчин DPPH в етилацетаті, ретельно перемішували та визначали початкове значення оптичної густини реакційної суміші на довжині хвилі 520 нм (D_0). Реакційну суміш витримували без доступу світла та визначали оптичну густину на 520 нм (D_1) через заданий інтервал часу. Антиоксидантну активність розраховували за зміною оптичної густини протягом 30 хв:

$$A = \left[1 - \frac{D_1}{D_0} \right] \cdot 100.$$

Жирнокислотний склад олії досліджували за допомогою газОВО-рідинної хроматографії [14] на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890 із застосуванням капілярної колонки ZB-WAX довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм та товщиною нерухомої фази 0,5 мкм за таких умов: швидкість потоку газу-носія — 10 см³/хв, об'єм зразка 1,0 мкл, коефіцієнт поділу потоку — 1:100, температура інжектора — 230°C, температура детектора — 250°C. Температурний режим колонки — поступове нагрівання від 50°C до 220°C.

Метиллові ефіри жирних кислот олії готували згідно з [15]. Для ідентифікації хроматографічних піків та обрахунку хроматограм використовували суміш метилових ефірів жирних кислот — 37 Component FAME Mix, Supelco (кат. №47885-U). Реєстрацію та обробку хроматограм здійснювали за допомогою персонального комп'ютера, оснащеного програмним забезпеченням NetChrom V2.1.

Визначення складу стеролової фракції проводили згідно з [16]. Досліджуваний зразок олії масою 100 мг омилювали у спиртовому розчині КОН протягом 1 години, після охолодження неомилені речовини екстрагували диетиловим ефіром тричі. Об'єднані ефірні екстракти промивали дистильованою водою тричі. Ефірний розчин фільтрували крізь шар сульфату натрію, а розчинник випаровували. Екстракт розділяли на фракції за допомогою тонкошарової хроматографії. Стеролову фракцію тричі екстрагували диетиловим ефіром. Екстракт аналізували шляхом хроматографії у газовій фазі. Детекцію здійснювали за допомогою газового хроматографа виробництва фірми Hewlett-Packard HP6890 із полум'яно-іонізаційним детектором.

Визначення складу токоферолів методом ВЕРХ здійснювали згідно з [17; 18].

Омилення олії проводили за температури 85—90°C протягом 30 хв у метиловому спирті, водному 10-відсотковому розчині аскорбінової кислоти, 50-відсотковому водному розчині гідроксиду калію. Неомилені речовини екстрагували тричі диетиловим ефіром, промивали дистильованою водою і висушували сульфатом натрію. Сухий залишок неомилених речовин розчиняли у метиловому спирті і використовували для хроматографічного аналізу на рідинному хроматографі Hewlett-Packard HP 1100. Умови хроматографування: мобільна фаза ацетонітрил: вода (70:80), швидкість потоку 0,4 см³/хв, температура термостату 40°C.

Реєстрували не менше п'яти хроматограм кожного розчину. З отриманих значень площ хроматографічних піків знаходили середнє арифметичне. На хроматограмах ідентифікували компоненти за часом утримання піків порівняно з піками вітамінів на хроматограмах контрольних розчинів. Кількісне визначення проводили, визначаючи площі піків.

Результати і обговорення. Показники якості конопляної олії свідчать, що вона містить незначну кількість неетерифікованих жирних кислот, первинних і вторинних продуктів окиснення (табл. 1).

Таблиця 1. Показники якості конопляної олії

Показник якості	Значення
Кислотне число, мг КОН/г	2,4±0,1
Пероксидне число, ммоль/2 О/кг	3,7±0,3
Анізидинове число, умовні одиниці	2,8±0,4

Одержані хроматограми підтвердили високий вміст α -ліноленової кислоти (~17,57%) у досліджуваних зразках конопляної олії (табл. 2). Масова частка γ -ліноленової ПНЖК була приблизно 2,43%, що відповідає даним, одержаним у [13]. За даними авторів, вміст ПНЖК коливався від 0,51 до 4,55% у досліджених зразках олії. У зразках із підвищеним відносним вмістом тетрагідроканабінолу масова частка γ -ліноленової ПНЖК була мінімальною. Як свідчать результати, наведені в таблиці, досліджувана олія не містила стеаридинової ПНЖК, масова частка якої [13] у досліджених зразках олії складала від 0,26 до 1,57%.

Таблиця 2. Вміст основних жирних кислот у конопляній олії

Жирна кислота	Масова частка жирної кислоти, % від загального вмісту
Пальмітинова (C 16:0)	6,16±0,15
Пальмітолеїнова (cis-7-C 16:1)	0,11±0,05
Стеаринова (C 18:0)	3,00±0,10
Олеїнова (cis-9-C 18:1)	12,64±0,20
Октадецена (cis-11-C 18:1)	0,77±0,15
Лінолева (cis, cis-9,12-C 18:2 ω -6)	54,02±0,20
γ -ліноленова (cis, cis, cis-6,9,12-C 18:3 ω -6)	2,43±0,20
Арахідова (C 20:0)	0,91±0,05
α -ліноленова cis,cis,cis-9,12,15-C 18:3 ω -3	17,57±0,20
Стеаридино (cis, cis, cis-6,9,12,15-C18:4 ω -3)	Не виявлено
Гадолеїнова (cis-9-C 20:1)	0,94±0,10
Цетолеїнова (cis-11-C 20:1)	0,43±0,10
Бегенова (C 22:0)	0,35±0,05
Лігноцеринова (C 24:0)	0,15±0,05
Насичені	10,70
Мононенасичені	15,08
Поліненасичені	74,22

Найбільш ефективними антиоксидантами у рослинних оліях є токофероли. Сумарний вміст токоферолів у дослідженій олії становив 47 мг/100 г олії. Аналіз вмісту гомологів токоферолів конопляної олії продемонстрував, що основною фракцією була сума ($\beta+\gamma$) токоферолу, суттєво меншою була частка α -токоферолу. Одержані дані узгоджуються з результатами, наведеними у [4], де проаналізовано вміст токоферолів в насінні 51 генотипу *Cannabis sativa* L і встановлено, що основним гомологом був γ токоферол.

Таблиця 3. Склад гомологів токоферолів у конопляній олії

Гомолог токоферолу	мг/100 г олії
α -токоферолу	2,4 \pm 0,03
$\beta+\gamma$ токоферолу	44,2 \pm 0,57
δ -токоферолу	0,5 \pm 0,01
Сума токоферолів	47,1 \pm 0,61

Найнижчий оптимум концентрації антиоксидантної активності (10—25 мг %) має α -токоферол [19]. Оптимальна концентрація для γ -токоферолу знаходиться між 25 і 50 мг/100 г олії, для δ -токоферолу — від 50 до 100 мг/100 г олії.

Безпосереднє оцінювання антиоксидантної активності конопляної олії проводили визначенням швидкості гасіння вільних радикалів DPPH. Кінетика реакції гасіння вільних радикалів DPPH конопляною олією порівняно із соняшниковою наведена на рисунку. Розрахована антиоксидантна активність конопляної олії становила 32,1 %, тоді як у соняшникової олії вона була лише 13,0 %.

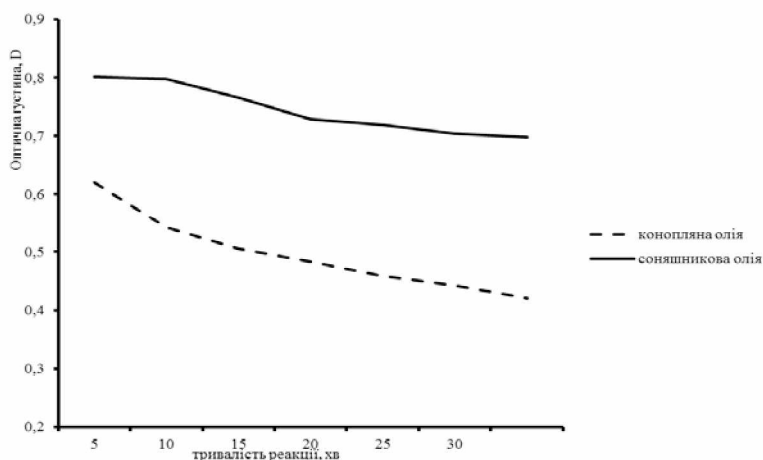


Рис. Кінетика реакції гасіння радикалів 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу (DPPH) конопляною та соняшниковою перафінованою олією

Важливими компонентами рослинних олій є стероли, біологічна активність яких проявляється в тому, що вони є попередниками синтезу деяких вітамінів і гормонів. Встановлено також, що фітостероли інгібують реакції полімеризації в оліях під час термічної обробки [20]. Рослинні олії мають характерні для кожної стероловий склад. Так, наприклад, основними представниками фітостеролів у гарбузовій олії був 7,22,25-стигмастатриенол та α -спінастерол, масова частка яких становила понад 50% від загального вмісту стеролів [21]. У той час як у ріпаковій олії основними представниками стеролів були δ -ситостерол (52,4%) і кампастерол (35,6%) [22]. Як видно з табл. 4, основним представником стеролів у конопляній олії є β -ситостерол, частка якого в стероловій фракції склала майже 64%. Високим також був вміст кампестеролу та δ -5-авенастеролу.

Таблиця 4. Склад стеролової фракції конопляної олії

Назва стерину	Вміст стеролів, мг/кг олії	Масова частка стерину, % від їх загального вмісту
Холестерол	18,7	0,59
Кампестерол	455,8	14,49
Стигмастерол	87,0	2,77
Δ -7-кампестерол	41,9	1,33
β -ситостерол	2004,3	63,73
Δ -5-авенастерол	343,4	10,92
Δ -7-стигмастерол	147,8	4,70
Δ -7-авенастерол	45,9	1,46
Сумарна масова частка стеролів, мг/кг олії	3145	

Висновки

Встановлено, що олія насіння конопель сорту Глухівські 51 має високу біологічну цінність за рахунок оптимального співвідношення ω -6: ω -3 ПНЖК, яке становило 3,2:1 і відповідає сучасним рекомендаціям щодо здорового харчування. Висока біологічна цінність зумовлюється також високим вмістом токоферолів, які виконують як вітамінну, так і антиоксидантну функцію. Досліджена конопляна олія мала у 2,5 раза вищу антиоксидантну здатність порівняно із соняшниковою олією, а також містила 8 представників фітостеролів, сумарний вміст яких становив приблизно 0,3%.

Проведені дослідження є підставою для відновлення традиції споживання конопляної олії як цінної рослинної олії та джерела біологічно активних речовин і антиоксидантів.

Література

1. Callaway J. C. Hempseed as a nutritional resource: an overview. *Euphytica*. 2004. 140, 65—72.
2. Callaway J. C. Hemp as food at high latitudes. *J. Industrial Hemp*. 2002. 7(1), 105—117.
3. Da Porto C., Decorti D., Tubaro F. Fatty acid composition and oxidation stability of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil extracted by supercritical carbon dioxide. *Industrial Crops and Products*. 2012. 36, 401—404.

4. Kriese U., Schumann E., Weber W. E., Beyer M., Bruhl L., Matthaus B. Oil content, tocopherol composition and fatty acid patterns of the seeds of 51 *Cannabis sativa* L. genotypes. *Euphytica*. 2004. 137, 339—351.
5. Blade S. F., Ampong-Nyarko K. and Przybylski R. Fatty acid and tocopherol profiles of industrial hemp cultivars grown in the high latitude prairie region of Canada. *J. Industrial Hemp*. 2005. 10(2), 33—43.
6. Scientific opinion of the panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from European Commission related to labelling reference intake values for n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. *The EFSA Journal*. 2009. 1176, 1—11.
7. Nosenko T., Shemanskaya E., Bakhmach V., Sidorenko T., Demydova A., Berezka T., Arutyunyan T., Matukhov D. New vegetable oil blends to ensure high biological value and oxidative stability. *Easten-European Journal of Enterprise Technolohies*, 2017, №5/6(89), p.42—47.
8. Teh S. S., Birch J. Physicochemical and quality characteristics of coldpressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2013. 30, 26—31.
9. Matthaus B., Bruhl L. Virgin hemp seed oil: An interesting niche product. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008. 110, 655—661.
10. Callaway J. C., Schwab U., Harvima I., Halonen P., Mykkanen O., Hyvonen P., et al. Efficacy of dietary hempseed oil in patients with atopic dermatitis. *Journal of Dermatological Treatment*. 2005. 16(2), 87—94.
11. Chow C. K. Fatty acid in foods and their health implications (3rd ed.). New York: Marcel Dekker. 2008.
12. Ross S. A., ElSohly H. N., ElKashoury E. A., ElSohly M. A. Fatty acids of *Cannabis* seeds. *Phytochemical Analysis*. 1996. 7, 279—283.
13. Marinko Petrovic', Z'eljko Debeljak, Nataša Kezic', Petra Dz'idara. Relationship between cannabinoids content and composition of fatty acids in hempseed oils. *Food Chemistry*. 2015. 170, 1, 218—225.
14. Жири та олії тваринні й рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT): ДСТУ ISO 5508-2001. [Чинний від 2003-01-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2003. 15 с. (Національні стандарти України).
15. Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 5509:2000, IDT): ДСТУ ISO 5509-2002. [Чинний від 2003-01-10]. К.: Держспоживстандарт України, 2003. 27 с. (Національні стандарти України).
16. Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання складу стеринової фракції. Газохроматографічний метод (ISO 6799:1991, IDT): ДСТУ ISO 6799-2002. [Чинний від 2003-01-04]. К.: Держспоживстандарт України, 2003. 13 с. (Національні стандарти України).
17. Продукти харчові. Визначення вмісту вітаміну Е методом рідинної хроматографії високороздільної здатності. Вимірювання α -, β -, γ -, δ -токоферолів (EN12822:2000, IDT): ДСТУ EN 12822:2005. Введ. в дію 01.07.2006. К.: Держспоживстандарт України, 2006. 20 с.
18. Левчук І. В., Кищенко В. А., Ефименко С. Г. Определение токоферолов в маслах масложиродержащих продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. Краснодар: ВНИИМК. 2007. 137, 2. 35—38.
19. Huang S. W., Frankel E. N., German J. B. Antioxidant Activity of α and γ -Tocopherols in Bulk Oils and in Oil-in-Water Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 1994. 42. 10, 2108—2114.
20. O'Brien, Richard D. Fats and oils: formulating and processing for applications / by Richard D. O'Brien. 2004. CRC Press, Boca Raton. 574 p.
21. Носенко Т. Т., Вовк Г. О., Королюк Т. А., Голубець О.В. Вплив попередньої ферментативної обробки насіння на склад пресової гарбузової олії. *Наукові праці НУХТ*. 2018. 24(5), 244—251.
22. Voloshchenko T., Nosenko T. Estimation of biological value of low erucic and low glucosinolates rape seed proteins. Global and Local Challenges in Food Science and Technology: 3rd NEEFood Congress, 20—23 May 2015. Brasov, Romania, 2015. 197.