

ЭКСТРАКЦИЯ ЖИРНОГО МАСЛА ИЗ ПЛОДОВ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

©2020 г. ^{1,2}А. Ш. Рамазанов*, ¹Ш. А. Балаева

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Дагестан, Россия

²Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, Филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

*a_ramazanov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г. Прошла рецензирование 10.10.2020 г.

Принята к публикации 10.10.2020 г.

Расторопша пятнистая [*Silybum marianum* (L.) Gaertn], произрастающая в Республике Дагестан, является перспективным сырьем для получения лекарственных препаратов широкого спектра действия. Масло из плодов расторопши пятнистой, как источник высших полиненасыщенных карбоновых кислот, обладает противовоспалительным, ранозаживляющим, регенерирующим и антиоксидантным действием. Процесс сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода жирного масла из плодов расторопши пятнистой оптимизирован с использованием полнофакторного рототабельного равномерного плана второго порядка. Проведена оценка влияния давления, температуры и продолжительности процесса на выход экстракта. Согласно использованной модели оптимальными условиями являются: давление 41,8 МПа, температура 70 °С и продолжительность экстракции 140 мин. При проведении подтверждающего эксперимента при этих условиях выход экстракта составил 25,9 %, что меньше величины максимального выхода всего на 0,5 %, полученного исчерпывающей экстракцией *n*-гексаном. Относительная ошибка модели составила 1,5 %.

Ключевые слова: плоды расторопши пятнистой, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, масло, планирование эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Плоды расторопши пятнистой (далее РП) являются источником флаволигнанов и жирного масла. Их востребованность как лекарственного растительного сырья в первую очередь связана с наличием в них флаволигнанов — действующих веществ многих гепатопротекторных препаратов [1]. Жирное масло плодов РП, содержание которого (20—30 мас. %) во много раз превышает содержание флаволигнанов (1,5—4,0 мас. %) [2], обладает противовоспалительным, ранозаживляющим, регенерирующим и антиоксидантным действием благодаря высокому содержанию ненасыщенных жирных кислот и витамина Е [3—5]. Перед извлечением флаволигнанов плоды РП подвергаются обезжириванию различными способами. Получение масла методом отжима, требующего предварительного нагревания, не только приводит к неполному выделению масла, но и ухудшает его качество ввиду окисления и прогорания высших полиненасыщенных карбоновых кислот. Экстракция масла из плодов РП органическими растворителями (петролейный эфир, *n*-гексан, ацетон, хлороформ и т. д.) позволяет достичь максимального выхода масла. Однако оста-

точное содержание в масле токсичных органических растворителей ухудшает его качество и, следовательно, ограничивает использование этого метода.

Наиболее перспективным способом обезжиривания плодов РП является сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода (СКФЭ-СО₂) [6]. Такой метод позволяет получить натуральное масло в одну технологическую стадию за 1—2 ч. Для сравнения, исчерпывающее обезжиривание растительного сырья экстракцией масла органическим растворителем в аппарате Сокслета достигается в течение 12 ч [7]. Диоксид углерода не обладает токсичностью, а варьируя параметры экстракции, можно извлечь жирное масло достаточно полно и селективно.

Исследованию влияния параметров СКФЭ-СО₂ на выход масла из растительного сырья посвящены работы [8, 9], в которых для определения оптимальных условий используется метод вариации одного из параметров. Такой способ не учитывает взаимное влияние давления, температуры, времени экстракции масла и требует проведения серии экспериментов с большой затратой материалов и времени. В последнее время для оптимизации многофакторного эксперимента используется метод активного планирования [10]. Так, например, этот метод использован для оптимизации процесса сверхкритической флюидной экстракции жмыха плодов морозки [11] и усниновой кислоты из лишайника уснеи цветущей [12]. Основным оптимизирующим фактором при экстракции масла является выход жирного масла. Для получения полинома второго порядка, обычно используют метод построения униформ-плана второго порядка, учитывающий влияние трех и более факторов. В результате получают математическую регрессионную модель, которая представляет собой функцию зависимости выхода масла (*W*) от параметров экстракции.

Цель настоящей работы — определение оптимальных параметров экстракции жирного масла сверхкритическим диоксидом углерода из плодов РП методом планирования и реализации полнофакторного эксперимента. Оптимизирующий параметр — выход жирного масла; входные параметры — давление, температура и время экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования и подготовка к анализу. Объектом исследования являлись плоды РП, собранные в окрестностях селения Хосрех Кулинского района Республики Дагестан (2150 м над уровнем моря) в июле 2019, где популяции дикорастущей РП образовали природные заросли на свободных сельскохозяйственных угодьях. Местное население использует всходы для кормления скота, так как это способствует увеличению жирности молока, а плоды собирает для использования в народной медицине при лечении болезней печени, желчевыводящих путей и желчного пузыря, применяя внутрь в основном в виде водных эмульсий измельченных плодов. Очищенные от посторонних примесей и осушенные в хорошо проветриваемом помещении в тени, при комнатной температуре плоды длиной 6—8 мм, шириной 3—4 мм, средней массой 24 ± 1 мг имеют светло-коричневый цвет. Основную массу плода составляют крупные семядоли [13].

Перед экстракцией образцы плодов РП сушили в сушильном шкафу при температуре 50 ± 2 °С до влажности 5 ± 1 %, измельчали на лабораторной мель-

нице ЛМ-201, просеивали через сито. Отбирали фракции: 0,1—0,25; 0,25—0,5; 0,5—1,0; 0,1—1,0 мм. Готовые пробы хранили в герметично укупоренной таре из темного стекла в холодильнике.

Содержание жирного масла в плодах определяли исчерпывающей экстракцией *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 12 ч [7]. Выход масла вычисляли по убыли массы мешочка с измельченными плодами после экстракции. После отгонки *n*-гексана на роторном испарителе ИР-1М3 определяли числовые показатели и жирнокислотный состав полученного масла.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Процесс СКФЭ-СО₂ проводили с использованием лабораторной экстракционной системы: модель SFE 1000M1-2-FMC 50 производства компании «Waters Corp., USA» [8]. Пробу измельченных плодов массой 40,0 г помещали в автоклав объемом 200 мл и обрабатывали при давлении 8,2—41,8 МПа, температуре 20—70 °С в течение 40—140 мин при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин. Массовый выход экстракта определяли по разнице массы сырья, высушенного при температуре 50 ± 2 °С, до экстракции и шрота — после экстракции.

Анализ жирного масла. Числовые показатели полученных образцов масла РП определяли по стандартным методикам [7].

Перед определением жирнокислотного состава образцов экстрактов триглицериды кислот переводили в метиловые эфиры раствором метилата натрия в метаноле по методике, приведенной в ГОСТ 31665-2012 [14]. В колбу вместимостью 100 мл вводили 1 г (точная навеска) экстракта, добавляли 10 мл раствора метилата натрия в метаноле и нагревали на водяной бане с обратным холодильником. По истечении 15 мин в реакционную смесь добавляли 13 мл раствора хлористого водорода в метаноле 1 моль/дм³ и продолжали кипячение 10 мин. Охлажденный раствор разбавляли 25 мл дистиллированной воды, переносили в делительную воронку и дважды экстрагировали *n*-гексаном по 10 мл. Объединенные экстракты промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому красному. Органическую фазу сушили над безводным сульфатом натрия.

Определение метиловых эфиров жирных кислот осуществляли на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820A GC System Maestro, оснащенный масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Для разделения метиловых эфиров жирных кислот использовали кварцевую капиллярную колонку с малополярной неподвижной фазой HP-5ms 30 м × 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм. Условия анализа: температура колонки 185 °С, температура испарителя и интерфейса детектора 250 °С, время анализа 50 мин (изотерма); газ-носитель-гелий, 1 см³/мин (постоянный расход); проба 0,5 мкл с делением потока (Split1 : 40) [6, 15].

Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами. Для градуировки прибора использовали стандартный раствор метиловых эфиров жирных кислот Supelco 37 Component FAME Mix. Количественное определение жирных кислот с C₁₄—C₂₀ проводили методом внутренней нормализации площадей [15] соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

Жирорастворимые витамины определяли после щелочного гидролиза экстракта и смеси стандартных образцов витаминов по методике, приведенной

Таблица 1

Программа градиентного элюирования		
Время, мин	Объемная доля компонента, %	
	А (вода)	В (метанол)
0,01	8	92
4,0	8	92
16,0	0	100
22,0	0	100
22,5	8	92
32,0	8	92

в ГОСТ 32043—2012 [16]. В коническую колбу объемом 250 мл помещали около 10 г (точная навеска), добавляли 0,1 г гидрохинона, 50 мл водно-спиртового раствора гидроксида калия и подвергали омылению с обратным холодильником на водяной бане при температуре 82—85 °С в течение 30 мин. После охлаждения в колбу добавляли по 50 мл дистиллированной воды и *n*-гексана, тщательно перемешивали и отстаивали. Гексановый слой сливали в делительную воронку, экстракцию повторяли

дважды. Объединенные экстракты промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый экстракт пропускали через обеззоленный фильтр и сушили над безводным сульфатом натрия. Отгоняли *n*-гексан на ротационном испарителе при температуре 70 °С; полученный сухой остаток растворяли в 3 мл гексана.

В качестве стандартных образцов использовали ретинола пальмитат (≥ 85), эргокальциферол (≥ 98), холекальциферол (≥ 99) и токоферола ацетат (≥ 97) компании Sigma-Aldrich.

Разделение компонентов проводили на жидкостном хроматографе LC-20AD Prominence производства фирмы Shimadzu на колонке C18 (250 × 4,6 мм, 5 мкм) в режиме градиентного элюирования (элюент: А — вода, В — метанол) со скоростью потока 1,5 мл/мин (табл. 1), температурой термостатирования колонки 40 °С и спектрофотометрическом детектировании при длинах волн 280 и 328 нм; проба 20 мкл.

Идентификацию витаминов в масле плодов РП проводили сравнением времени выхода пиков на хроматограммах растворов смеси стандартных образцов витаминов компании Sigma-Aldrich и жирорастворимых витаминов исследуемого образца масла в *n*-гексане. Содержание витаминов рассчитывали по площадям соответствующих пиков на хроматограмме исследуемого образца масла относительно пиков на хроматограмме стандартных образцов по методике [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При измельчении плодов РП, предварительно высушенных до влажности 5 ± 1 %, выход фракций 0,1—0,25; 0,25—0,5; 0,5—1,0; 0,1—1,0 мм составил 65,4; 19,9; 12,1; 97,4 мас. % соответственно. При этом выход фракции с размером частиц меньше 0,1 мм составил 2,6 %. Фракции отличались не только по размеру, но и по составу. Относительно прочная кожура содержалась в основном во фракции 0,5—1,0 мм, выход масла из этой фракции оказался минимальным. На выход масла из фракции 0,1—0,25 мм повлияла не только степень измельчения, но и состав, так как она состояла в основном из семядолей, в клетках которых содержится жирное масло (табл. 2).

Таблица 2

Выход масла из плодов расторопши пятнистой в зависимости от размера фракции при экстракции СКФЭ-СО₂: $P(\text{CO}_2) = 45 \text{ МПа}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость потока СО₂ 50 г/мин; время экстракции 60 мин

Метод извлечения	Выход масла, мас. %, в зависимости от размера фракции, мм			
	0,1–0,25	0,25–0,5	0,5–1,0	0,1–1,0
СКФЭ	30,8	22,8	12,2	26,7

Выход масла из фракции 0,1–1,0 мм плодов РП, полученный при СКФЭ-СО₂, сравним со значением $27 \pm 1 \text{ мас. } \%$, полученным исчерпывающей экстракцией *n*-гексаном с использованием аппарата Сокслета.

Для математического описания процесса извлечения масла СКФЭ-СО₂ из фракции 0,1–1,0 мм плодов РП в зависимости от давления, температуры и времени составлен и реализован полнофакторный рототабельный униформ-план второго порядка [10]. В качестве основного уровня давления (x), температуры (y) и времени (z) выбраны 25 МПа, 45 °С и 90 мин при интервалах варьирования 10 МПа, 15 °С, 30 мин соответственно. Звездное плечо плана для трехфакторных экспериментов составляет 1,682. В табл. 3 приведена матрица планирования эксперимента с факторами в натуральном и кодированном виде и выходом масла в зависимости от условий проведения процесса экстракции [10].

В процессе реализации эксперимента проведено 20 опытов, из них восемь в ядре и шесть в центре плана. Число звездных точек шесть. Выход масла в зависимости от условий опыта варьировался от 12,9 до 22,4 %. Дисперсия параллельных опытов в центре плана составила 0,13, что соответствует высокой сходимости результатов. По методу *t*-статистики [17] рассчитана относительная ошибка определения выхода экстракта и ошибка проведения процесса экстракции, она составила 0,72 %.

Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы MS Excel. Получена математическая модель (1), адекватно описывающая зависимость процесса экстракции масла из плодов РП от трех факторов: давление, температура, время. Расчетное значение критерия Фишера составило 2,96, табличное — 4,68 при степенях свободы 5 и 11 [17]. Средняя относительная ошибка аппроксимации экспериментальных данных составила 5,6 %, коэффициент корреляции (R) при этом равен 0,9961.

$$W = 18,46 + 2,69x + 0,78y + 0,95z + 0,96xy - 0,47yz - 0,32x^2 - 0,14y^2 + 0,16z^2. \quad (1)$$

С помощью программы Wolfram Mathematica [18] проведен анализ полученного регрессионного уравнения и определены оптимальные значения факторов: давление 41,8 МПа, температура 70 °С, время 140 мин, соответствующие максимальному выходу масла из плодов РП, равному 26,4 %. При проведении подтверждающего эксперимента при оптимальных условиях выход масла составил 25,9 %. Относительная ошибка математической модели составила 1,5 %.

На рис. 1 (см. цв. вкладку) представлена поверхность отклика функции выход масла (W) на изменение давления и температуры при продолжительности экстракции 140 мин.

Вкладка к статье А.Ш. Рамазанова, Ш.А. Балаевой «Экстракция жирного масла из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода»

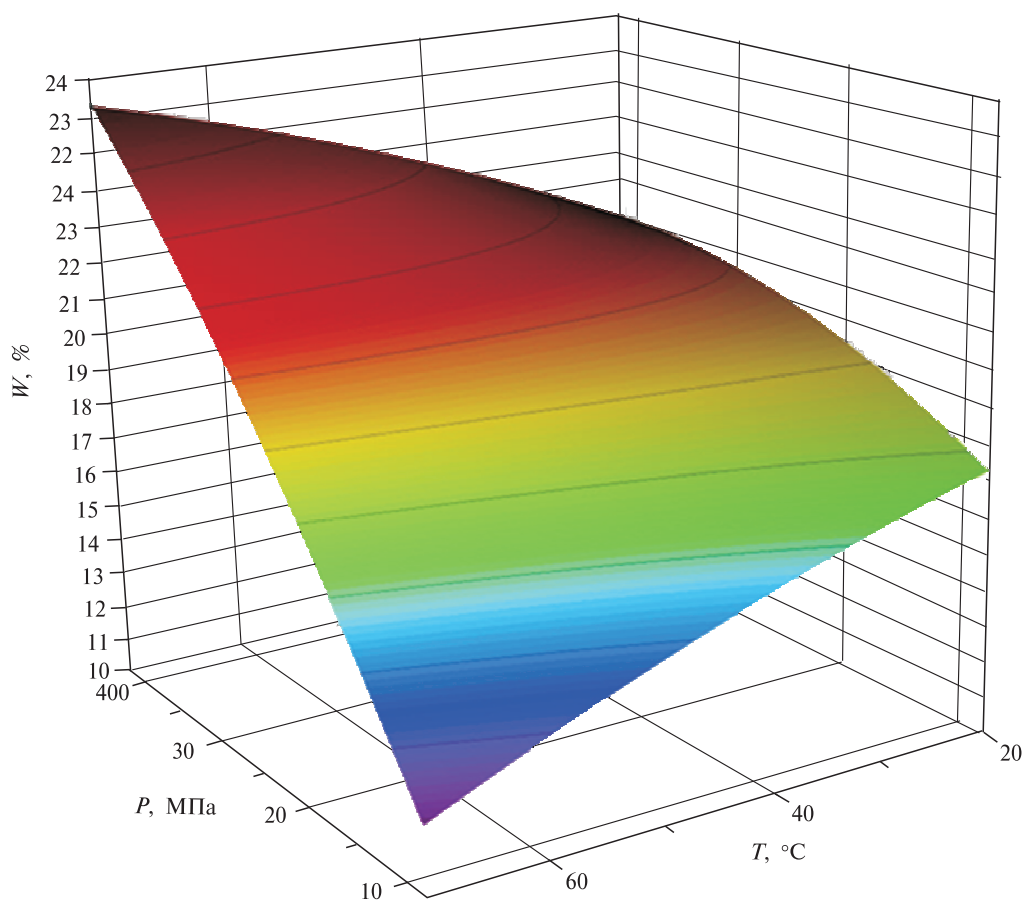


Рис. 1. Поверхность отклика функции выход масла (W) из плодов расторопши пятнистой на изменение давления и температуры при времени экстракции 140 мин

Таблица 3

Матрица планирования и результаты эксперимента

Опыт	№	Величина фактора в натуральном масштабе			Величина фактора в безразмерной системе координат			Выход экстракта, %	
		<i>P</i> , МПа	<i>T</i> , °С	<i>t</i> , мин	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	практический	по модели
Ядро плана	1	15,0	30	60	-1	-1	-1	14,9	13,9
	2	35,0	30	60	+1	-1	-1	18,0	17,4
	3	15,0	60	60	-1	+1	-1	15,1	14,5
	4	35,0	60	60	+1	+1	-1	22,0	21,8
	5	15,0	30	120	-1	-1	+1	16,9	16,7
	6	35,0	30	120	+1	-1	+1	20,3	20,2
	7	15,0	60	120	-1	+1	+1	15,2	15,4
	8	35,0	60	120	+1	+1	+1	22,4	22,7
Звездные точки	9	8,2	45	90	-1,682	0	0	12,9	13,0
	10	41,8	45	90	+1,682	0	0	22,4	22,1
	11	25,0	20	90	0	+1,682	0	16,4	16,8
	12	25,0	70	90	0	+1,682	0	20,0	19,4
	13	25,0	45	40	0	0	+1,682	16,6	16,4
	14	25,0	45	140	0	0	+1,682	21,5	19,6
Центр плана	15	25,0	45	90	0	0	0	18,9	18,5
	16	25,0	45	90	0	0	0	18,0	18,4
	17	25,0	45	90	0	0	0	18,3	18,5
	18	25,0	45	90	0	0	0	18,6	18,6
	19	25,0	45	90	0	0	0	18,3	18,4
	20	25,0	45	90	0	0	0	18,7	18,5

$$x = (P - 25,0)/100; y = (T - 45)/15; z = (t - 90)/30.$$

Из анализа поверхности отклика следует, что в области малых давлений при росте температуры выход экстракта уменьшается, в области высоких давлений рост температуры приводит к увеличению выхода экстракта.

На рис. 2 представлена хроматограмма раствора метиловых эфиров жирных кислот в *n*-гексане, полученных переэтификацией триглицеридов жирных кислот образца масла из плодов РП.

Регистрация масс-спектров на различных точках хроматографических пиков позволила с вероятностью более 80 % идентифицировать в составе масла из плодов РП шесть компонентов, являющихся метиловыми эфирами жирных кислот.

**Экстракция жирного масла
из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода**

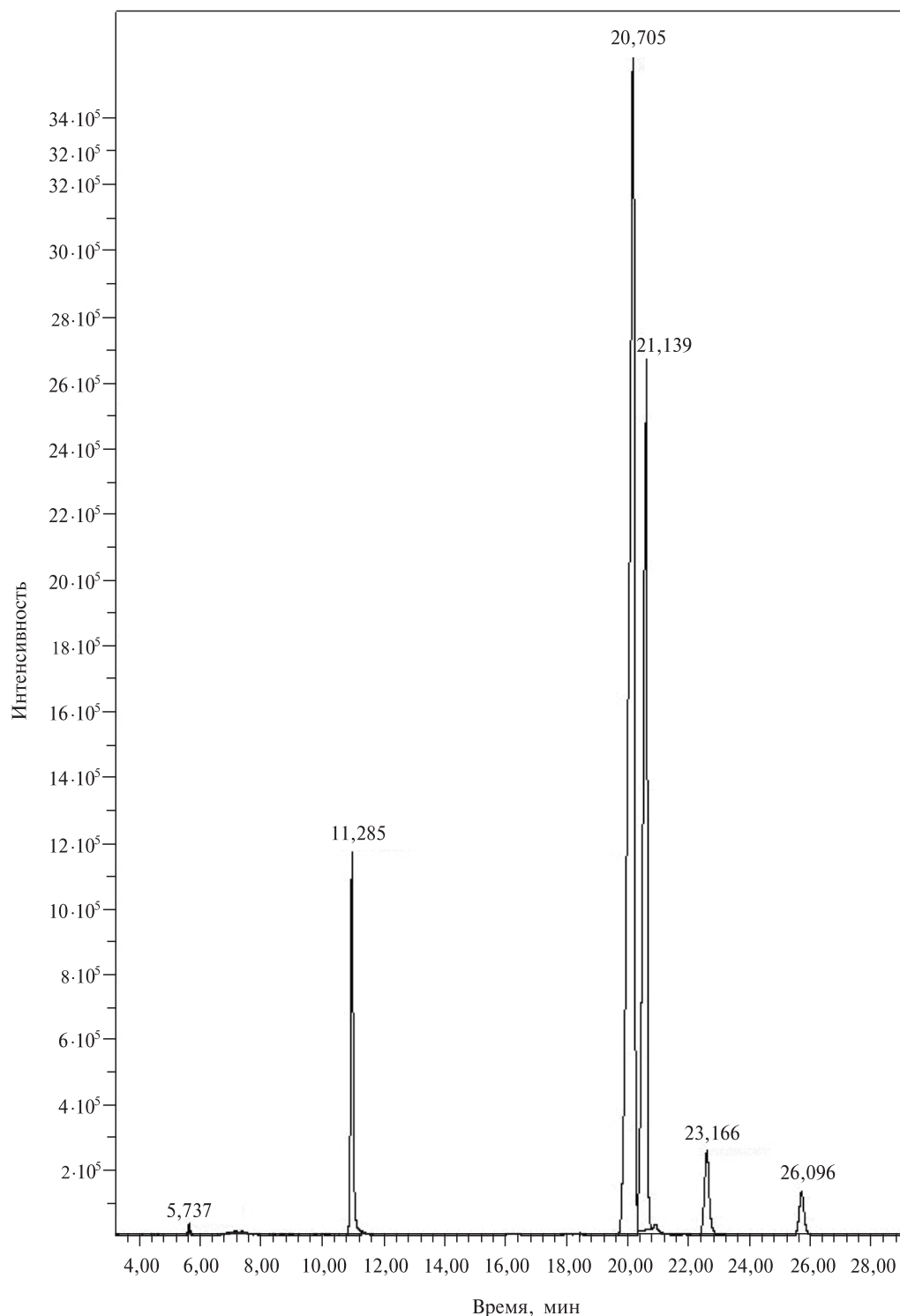


Рис. 2. Хроматограмма по полному ионному току метиловых эфиров жирных кислот масла расторопши пятнистой, полученных CO_2 -экстракцией при 41,8 МПа, 70 °С и времени экстракции 140 мин

Таблица 4

Масс-спектральные данные о метиловых эфирах жирных кислот, идентифицированных в образце масла, полученного из плодов расторопши пятнистой CO₂-экстракцией

Время выхода, мин	Основная кислота	Масс-спектр метиловых эфиров, масса/ интенсивность
5,737	Миристиновая	74/999; 87/716; 43/248; 55/221; 143/203; 75/196; 41/180; 57/132; 69/131; 83/84
11,285	Пальмитиновая	74/999; 87/687; 43/251; 55/218; 75/193; 41/181, 143/173; 57/128; 69/125; 227/104
20,705	Линолевая	67/999; 81/956; 95/707; 55/581; 82/517; 96/460; 79/445; 68/441; 41/404; 109/362
21,139	Олеиновая	55/999; 69/757; 74/699; 83/642; 97/591; 41/573; 96/559; 84/541; 87/541; 98/495
23,166	Стеариновая	74/999; 87/729; 43/272; 55/230; 143/229; 75/216; 41/176; 57/158; 69/144; 199/99
26,096	Арахидиновая	74/999; 87/715; 43/640; 55/410; 41/246; 143/223; 75/191; 57/157; 69/135; 83/77

В табл. 4 представлена информация о 10 наиболее интенсивных линиях, нормированных на 1000, в масс-спектрах метиловых эфиров жирных кислот, идентифицированных в исследуемом образце масла.

На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы гексановых растворов стандартных образцов витаминов А, D, Е и жирорастворимых витаминов масла плодов РП.

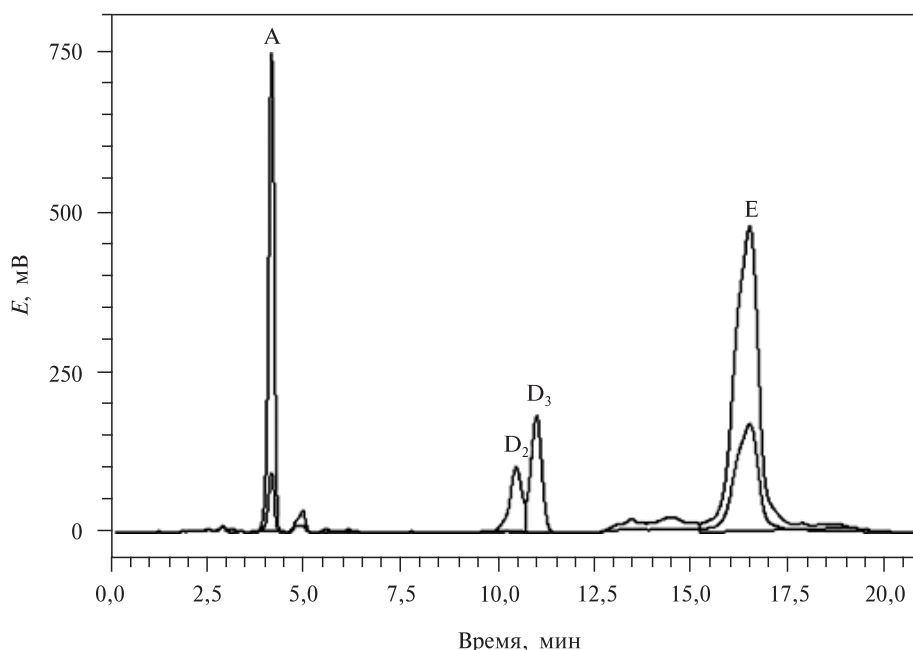


Рис. 3. Хроматограмма стандартного раствора витаминов А, D, Е

**Экстракция жирного масла
из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода**

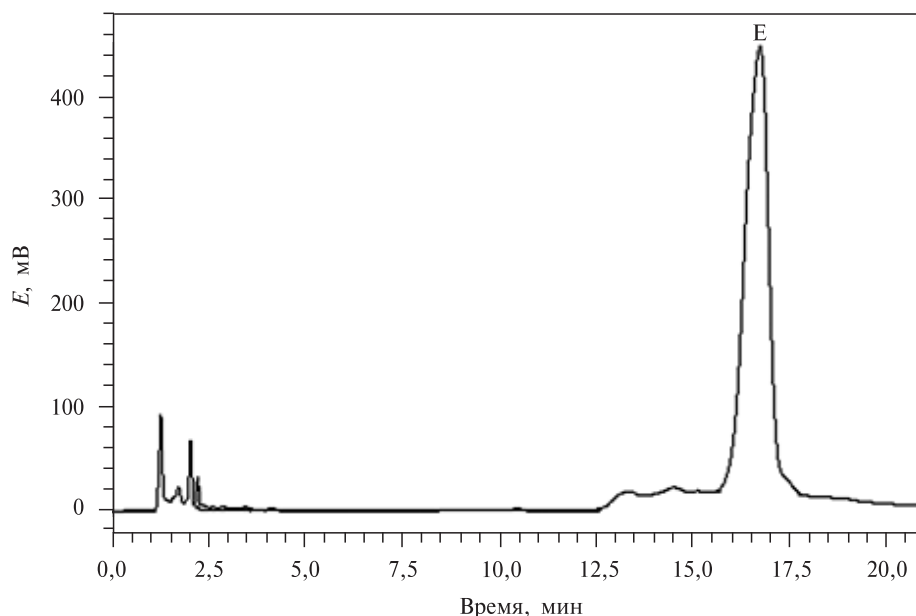


Рис. 4. Хроматограмма раствора жирорастворимых витаминов образца масла плодов расторопши пятнистой, произрастающей на территории Республики Дагестан

В табл. 5 приведены результаты определения физико-химических показателей масла РП, полученного при давлении 41,8 МПа, 70 °С, времени 140 мин, масла, выделенного экстракцией *n*-гексаном, и, для сравнения, литературные данные [19, 20].

Суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот в масле плодов РП, произрастающей в Дагестане, значительно выше (табл. 5), чем в масле тех же плодов РП, культивируемой в Самарской области [19]. По физико-химическим показателям оно сравнимо с маслом плодов расторопши пятнистой из Туниса [20].

Таблица 5

Физико-химические показатели масла плодов расторопши пятнистой

Наименование показателя	Экстракция CO ₂	Экстракция <i>n</i> -гексаном	Литературные данные	
			[19]	[20]
Плотность, г/см ³	0,9049	0,8943	—	0,83—0,99
Показатель преломления	1,4704	1,4698	—	1,46—1,47
Число омыления	196	193	—	194—205
Кислотное число	3,7	4,5	—	5,5—8,3
Иодное число	120	119	—	112—118
Пероксидное число	2,6	3,4	—	2,8—4,2
Эфирное число	192	188	—	—
Выход масла, мас. %	26 ± 1	27 ± 1	28,5	—

Окончание таблицы 5

Наименование показателя	Экстракция CO ₂	Экстракция <i>n</i> -гексаном	Литературные данные	
			[19]	[20]
Состав жирных кислот, мас. %				
Миристиновая (C14:0)	0,16	0,15	0,13 ± 0,05	—
Пальмитиновая (C16:0)	8,4	10,8	9,9 ± 0,2	7—12
Линолевая (C18:2)	57,1	56,9	34,8 ± 3,0	57—60
Олеиновая (C18:1)	29,6	26,0	25,7 ± 3,5	16—22
Стеариновая (C18:0)	3,6	4,9	11,4 ± 1,0	2,9—4,8
Арахидиновая (20:0)	1,1	1,2	6,9 ± 0,5	1,8—2,9
Σ ненасыщенных кислот	87	83	61	73—82
Σ насыщенных кислот	13	17	39	27—18
Биологически-активные вещества, мг/кг				
Витамин Е	53,4	48,7	—	49,6
Витамин А	менее 0,5	менее 0,5	—	—
Витамин D	менее 0,5	менее 0,5	—	—

Масло, полученное СКФЭ-CO₂, является натуральным продуктом, отличающимся от масла, полученного экстракцией *n*-гексаном, по органолептическим и числовым показателям: имеет приятный характерный насыщенный запах и цвет, повышенное содержание ненасыщенных жирных кислот и витамина Е, в связи с чем его можно применять в пищевых целях и медицине как холестеринпонижающее антиоксидантное средство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом планирования эксперимента определены оптимальные условия извлечения жирного масла из плодов расторопши пятнистой экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода: давление диоксида углерода 41,8 МПа; температура 70 °С; продолжительность 140 мин при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин. Выход натурального масла, пригодного для внутреннего применения, с улучшенными органолептическими свойствами и высоким содержанием триглицеридов ненасыщенных жирных кислот составляет 26 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куркин В.А. // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. № 4. С. 7.
2. Цаприлова С.В., Родионова Р.А. // Вестник фармации. 2008. № 8. С. 92.
3. Bahl J.R., Bansal R.P., Richa G., Sushil K. // Indian J. of Natural Products and Resources. 2015. Vol. 6. Issue 2. P. 127.
4. Meddeb W, Rezig L, Zarrouk A, Nury T., Vejux A., Prost M., Bretillon L., Mejri M., Lizard G. // Antioxidants. 2018. Vol. 7(7). P. 95.

**Экстракция жирного масла
из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода**

5. Yang B., Zhou Y., Wu M., Li X., Mai K. and Ai Q. // Cell Death and Disease. 2020. Vol. 607. P. 1.
 6. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Шахбанов К.Ш. // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 113.
 7. http://www.fptl.ru/biblioteka/farmakopei/GF-13_tom-3.pdf
 8. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 28.
 9. Пономарева Е.И., Молохова Е.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 26.
 10. Моргунов А.П. Планирование и анализ результатов эксперимента. Омск: ОмГТУ, 2014. 344 с.
 11. Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Собашникова А.С., Скрабец Т.Э., Богданова М.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 91.
 12. Бойцова Т.А., Бровка О.С., Ивахнов А.Д., Жильцов Д.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 9.
 13. <http://pharmacopoeia.ru/fs-2-5-0035-15-rastoropshi-pyatnistoj-plody/>
 14. ГОСТ 31665-2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот».
 15. ГОСТ Р 51483-99 «Масла растительные и животные жиры. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме».
 16. ГОСТ 32043-2012 «Премиксы. Методы определения витаминов А, D, Е».
 17. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2005. 34 с.
 18. <https://www.wolframalpha.com/>
 19. Куркин В.А., Сазонова О.В., Росихин Д.В., Рязанова Т.К. // Химия растительного сырья. 2017. № 3. С. 101.
 20. Meddeb W., Rezig L., Abderrabba M., Lizard G., Mejri M. // J. Mol. Sci. 2017. Vol. 18. P. 2582.
-
-

**EXTRACTION OF FATTY OIL FROM MILK THISTLE FRUITS
WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

^{1,2}A. Sh. Ramazanov, ¹Sh. A. Balaeva

¹*Dagestan state University, Makhachkala, Dagestan, Russia*

²*Institute of geothermal and renewable energy problems, Branch of the joint Institute of high temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russia*

Milk Thistle [*Silybum marianum* (L.) Gaertn], which grows in the Republic of Dagestan, is a promising raw material for obtaining broad-spectrum medicines. Milk Thistle fruit oil, as a source of higher polyunsaturated carboxylic acids, has anti-inflammatory, wound-healing, regenerating and antioxidant effects. The process of supercritical fluid extraction of fatty oil from milk Thistle fruits with carbon dioxide is optimized using a second-order full-factor uniform plan. The influence of pressure, temperature, and process duration on the extract yield was evaluated. According to the model used, the optimal conditions are: a pressure of 41,8 MPa, a temperature of 70 °C, and an extraction time of 140 minutes. When conducting a confirmation experiment under these conditions, the extract yield was 25.9 %, which is only 0.5 % less than the maximum yield obtained by exhaustive extraction with *n*-hexane. The relative error of the model was 1.5 %.

Key words: milk Thistle fruit, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, oil, experiment planning.
