

УДК 547-326:543.572.3: 543.544.43

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ЖИДКИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© *И.А. Саранов¹, О.Б. Рудаков^{2*}, К.К. Полянский³, Н.Л. Клейменова¹, А.В. Ветров¹*

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж, 394036 (Россия)

² Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: robi57@mail.ru

³ Воронежский филиал Российского экономического университета
им. Г.В. Плеханова, ул. Карла Маркса, 67А, Воронеж, 394030 (Россия)

Изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплофизические свойства жидких при комнатной температуре растительных масел – амаранта (*Amaranthus*), кукурузы (*Zea mays*), льна (*Linum usitatissimum*), подсолнечника (*Helianthus*), рапса (*Brassica napus*), расторопши (*Silybum marianum*), рыжика (*Camelina sativa*) и тыквы (*Cucurbita pepo*). Установлены характеристические тепловые эффекты – температуры максимумов эндотермических пиков и их площади на термограммах ДСК этих масел. Выявлены взаимосвязи между тепловыми эффектами и жирнокислотным составом. На кривых плавления жидких растительных масел выделено до 5 эндотермических пиков разной интенсивности в диапазонах $-80 \div -55$ °С, $-40 \div -15$ °С, $-25 \div -8$ °С, $-19 \div +6$ °С и $-10 \div +4$ °С, координаты максимумов этих пиков по оси абсцисс (T_i) и их площади (S_i) значимо коррелируют с содержанием ненасыщенных жирных кислот (W_i , %) в маслах, таких как олеиновая, линолевая и линоленовая кислота, общая доля которых в маслах составляет от 75 до 92%. На примере термограмм ДСК рапсового масла показано, что программное разделение пиков ДСК позволяеткратно увеличить количество аналитических сигналов, повысить надежность идентификации жировой фазы, выявить основные фракции триглицеридов. ДСК как метод идентификации растительных масел с применением современных приборов термического анализа отличается простотой пробоподготовки, имеет хорошую воспроизводимость и может быть самостоятельным методом идентификации и контроля качества растительных масел.

Ключевые слова: жидкие растительные масла, жирнокислотный состав, дифференциальная сканирующая калориметрия, газожидкостная хроматография.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

Введение

Объектами исследования являются жидкие растительные масла (РМ), такие как амарантовое, льняное, подсолнечное, рапсовое, масла расторопши, кукурузы, рыжика и тыквы. РМ – продукты, извлекаемые из растительного сырья и состоящие из триглицеридов жирных кислот и сопутствующих им веществ (фосфо-

Саранов Игорь Александрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры информационной безопасности, e-mail: mr.saranov@mail.ru

Рудаков Олег Борисович – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, e-mail: robi57@mail.ru

Полянский Константин Константинович – доктор технических наук, профессор кафедры коммерции и товароведения, e-mail: kaf-kit@vfreu.ru

Клейменова Наталья Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры управления качеством и технологий водных биоресурсов, e-mail: klesha78@list.ru

Ветров Алексей Валерьевич – инженер патентно-лицензионного отдела, e-mail: betalex545@mail.ru

липиды, свободные жирные кислоты, воски, фитостерин, вещества, придающие окраску и др.). Липидный и жирнокислотный состав отдельных сортов РМ может варьировать в определенных пределах в зависимости от генотипических и фенотипических факторов – сорта, местности произрастания, сезона, климата, зрелости семян и т.д. Вместе с тем для различных видов растений эти вариации состава липидов имеют характерные особенности, позволяющие отличить РМ различного происхождения. Во-первых, для конкретного растения характерен свой практически неповторимый набор

* Автор, с которым следует вести переписку.

липидов, в частности, триглицеридов (ТГ) и жирных кислот (ЖК), входящих в их состав. Обычно ТГ рассматриваемых жидких РМ содержат в сумме от 75 до 90% ненасыщенных ЖК (олеиновой, линолевой и линоленовой), 5÷20% насыщенных ЖК (пальмитиновой и стеариновой) и небольшое количество разнообразных минорных насыщенных и/или ненасыщенных ЖК [1, 2]. Во-вторых, колебания состава ТГ и ЖК происходит *внутри* этого набора, т.е. при естественных изменениях, не образуются липиды не присущие данному виду растения, если это не направленное генное модифицирование. В-третьих, эти вариации происходят не совсем случайным образом, а подчиняются определенным биохимическим закономерностям. Например, по теории вероятности при случайном размещении остатков пяти ЖК в ТГ число размещений, сочетаний и перестановок равно 60, т.е. можно ожидать наличия 60 различных по строению ТГ, если в масле присутствуют только 5 ЖК. При $n = 9$ число возможных размещений остатков ЖК равно уже 504. Действительно, охарактеризованы уже сотни, встречающихся в природе ТГ. Вместе с тем в РМ в зависимости от вида растений по данным ВЭЖХ обычно выявляют от 10 до 50 узких фракций ТГ, при этом наиболее близкие по хроматографическим свойствам ТГ неразделимо регистрируются одним пиком [2–7]. С точки зрения технологии переработки масличного сырья и применения его в пищевой индустрии принято выделять 4 фракции триглицеридов: 1-я – тринасыщенные ТГ(S,S,S), 2-я – динасыщенные, мононенасыщенные ТГ(S,S,U), 3-я – мононенасыщенные, диненасыщенные ТГ(S,U,U); 4-я – триненасыщенные ТГ(U,U,U) [1]. При этом из-за образования эвтектических смесей и равновесной растворимости в каждой из этих фракций присутствуют примеси других фракций.

Проблема фальсификации недорогими модифицированными РМ молочного жира (например, замена части молочного жира в сливочном масле пальмовым маслом или спредами на его основе) или проблема фальсификации дорогих РМ частичной или полной заменой РМ из недорогого сырья (например, частичная замена оливкового масла подсолнечным или соевым) стоят весьма остро как в пищевой, так и в фармацевтической и косметической отраслях [2–12].

Сочетание ТГ для каждого РМ уникально. Смеем утверждать, что если жирнокислотный состав смешанных жиров можно подгонять под состав какого-либо натурального жира добавками, фракционированием, переэтерификацией, частичной гидрогенизацией и т.п., то искусственно создавать композиции ТГ, идентичные для натурального РМ, слишком дорого и сложно, чтобы реализовывать на практике. Применяемые в настоящий момент хроматографические методы – ГЖХ и ВЭЖХ позволяют уверенно обнаруживать наличие фальсификации жировой фазы РМ, как правило, на уровне примерно 15–25% [2]. Состав ТГ практически не нормируется из-за отсутствия достоверных данных, стандартных образцов ТГ, их большого разнообразия, легкости переэтерификации и ряда других технических проблем. Покомпонентная идентификация ТГ в каждом виде растительного сырья из-за огромного многообразия природных ТГ в различных пищевых маслах, содержащих сотни наборов составов ТГ, не представляется целесообразной для массовых анализов. Для ее реализации недостаточно применения только одного хроматографического метода. Для этих целей используют, например, двухмерную жидкостную хроматографию, совмещенную с масс-спектрометром [13], целый комплекс других жидкостнохроматографических методов (нормально-фазовой, обращенно-фазовой, ионообменной и тонкослойной хроматографии с разными способами детектирования, с применением специфических расчетов [2–7]).

В то же время термические методы анализа – ДТА и ДСК не менее чувствительны к составу ТГ, чем их прямое определение методами ВЭЖХ [14]. В термическом анализе отсутствует покомпонентное определение, а на термограммах регистрируется интегральный аналитический сигнал с соответствующих датчиков, характеризующий теплофизические свойства образца жира в определенном интервале температур – термические эффекты, вызванные фазовыми переходами ТГ и других компонентов липидов, что упрощает интерпретацию результатов анализа. Для ДСК масел практически не требуется сложная пробоподготовка. Отход от покомпонентного анализа гибридными методами (в частности, ГЖХ и ВЭЖХ, совмещенными с масс-спектрометрами) к интегральным является одной из тенденций современной прикладной аналитической химии природных сред.

Термический анализ жиров показал [2, 8–12, 15], что их теплофизические свойства обусловлены не только фракционным составом ТГ, но и значимо коррелируют с жирнокислотным составом. По итогам исследований [8–12, 15–17] можно сделать вывод, что ДСК может быть полезен в аналитической практике как самостоятельный метод идентификации жиров и их качества. Например, ДСК смесей молочного жира и пальмового масла позволяет обнаружить до 5% добавки последнего в молочный жир [8–11]. Аналогичные результаты были получены при анализе методом ДСК смесей оливкового масла с другими более дешевыми

растительными маслами [12, 15, 17]. Предел обнаружения фальсифицирующей добавки составлял 2–10%. По характерному профилю термограмм ДСК можно не только проверить аутентичность образца масла, но и даже сорт масличного растения, из которого оно выделено [15]. Актуальной задачей является создание атласа термограмм РМ, полученных в стандартизованных условиях, а также выявление взаимосвязи между теплофизическими свойствами РМ и их химическим составом.

В качестве идентификационных параметров и количественных аналитических сигналов могут служить геометрические параметры кривых ДСК – экстремумы температур плавления и кристаллизации, площади эндо- и экзотермических пиков, их соотношения и интегральные показатели, в которых тем или иным хемометрическим приемом обобщена сумма анализируемых параметров жировой фазы РМ.

Цель работы – охарактеризовать методом ДСК теплофизические свойства жидких при комнатной температуре растительных масел – амаранта, кукурузы, льна, подсолнечника, рапса, расторопши, рыжика и тыквы, установить характеристические тепловые эффекты и связать их с жирнокислотным составом.

Экспериментальная часть

Образцы масел произведены в лабораторных условиях ФГБОУ ВО «ВГУИТ» и в ООО «Русская Олива» методом холодного отжима с применением шнекового пресса. Для проведения термического анализа использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter®, фирмы NETZSCH. Для анализа брали навески образцов РМ в количестве 15–22 мг. Измерения теплофизических свойств проводили в диапазоне температур от -150 до +20 °С, скорость нагрева 3 и 5 град/мин. Охлаждение системы проводили жидким азотом. Измерения выполняли в атмосфере гелия (расход продувочного газа – 10 мл/мин, расход защитного газа – 10 мл/мин. Точность измерения температуры составляла ± 0.3 °С. Жирнокислотный состав образцов РМ определяли методом ГЖХ в аккредитованной испытательной лаборатории ОГБУ «Липецкая областная ветеринарная лаборатория» по ГОСТ 31665-2012 и ГОСТ 31663-2012.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены примеры кривых ДСК плавления некоторых РМ. На термограммах плавления масел расторопши (рис. 1а), амаранта (рис. 1в), льна (рис. 1е), подсолнечника (рис. 1д), кукурузы (рис. 1ж) и тыквы (табл. 1) можно выделить по 4–5 характеристичных максимума. Данные максимумы имеют различную амплитуду и геометрию, расположены на различных расстояниях по оси температур, пики имеют отличающиеся по величине площади (S_i), которые тоже несут в себе идентификационные признаки. Для более точного определения T_i слабовыраженных термических эффектов применяли 2-е производные от ДСК по времени (см. пример на рис. 1з).

Термограммы плавления масел расторопши, полученные из разного сырья, демонстрируют при плавлении сходные характерные пики, наблюдаемые в близком температурном диапазоне (табл. 1). Некоторые различия по амплитуде сигнала ДСК могут быть обусловлены генотипическими и фенотипическими особенностями образцов масел (сорт, условия созревания, время сбора урожая и т.п.).

Термограммы ДСК имеют два S-образных перегиба в диапазоне температур -85÷-65 °С и -40÷-30 °С, основной пик, имеющий ассиметричную форму расположен в диапазоне от -30 до -10 °С, окончание плавления происходит в диапазоне от -10 до +5 °С. Плавление масел рапса происходило в диапазоне температур от -40 до +5 °С, при этом незначительное различие в формах пиков было обусловлено разностью скоростей плавления в 2 °С/мин. При более высокой скорости плавления минорные пики могут сливаться с основными.

Термограммы ДСК имеют два S-образных перегиба в диапазоне температур -85÷-65 °С и -40÷-30 °С, основной пик, имеющий ассиметричную форму, расположен в диапазоне от -30 до -10 °С, окончание плавления происходит в диапазоне от -10 до 5 °С по траектории сходной с окончанием плавления молочного жира. Плавление масел рапса происходит в диапазоне температур от -40 до 5 °С, при этом незначительное различие в формах пиков обусловлено разностью скоростей плавления в 2 °С/мин. При более высокой скорости плавления минорные пики сливаются с основными. Скорость нагрева 5 °С/мин, по нашему мнению, наиболее удобна в рутинных анализах, позволяет получить термограммы с достаточным для идентификации разрешением пиков, при этом скорость регистрации термограмм увеличивается более чем в 1.6 раза. Сопоставления термограмм, зарегистрированных со скоростью 3 и 5 °С/мин 2 разных образцов рапсового масла, со всей очевидностью указывают на то, что мы имеем дело с одинаковым видовым происхождением.

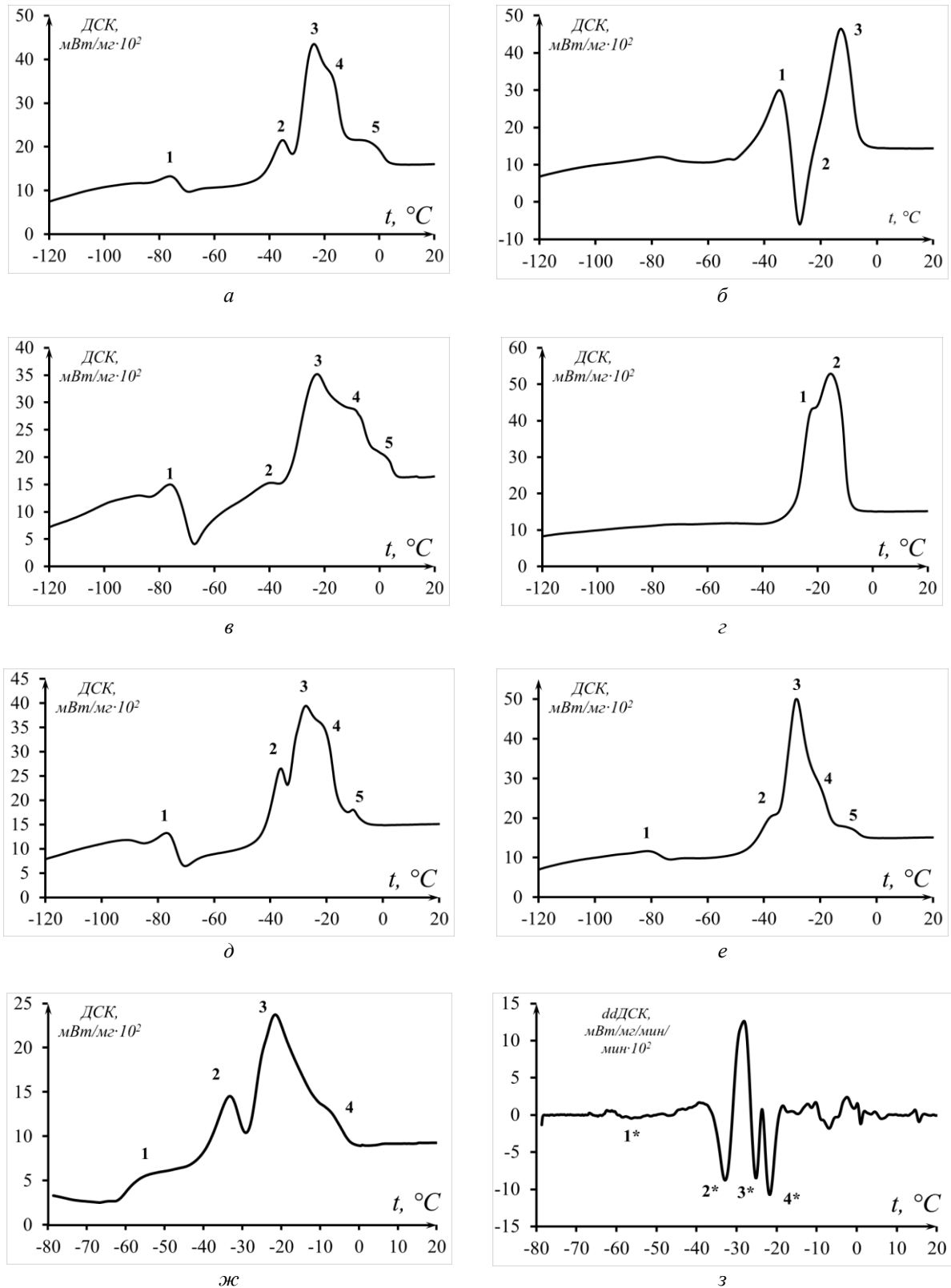


Рис. 1. Термограммы ДСК плавления масел при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$: а) рапсовое; б) рыжик; в) амарант; г) рапс; д) подсолнечник; е) лён; ж) кукуруза ($3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$); з) вторая производная кривой ДСК плавления кукурузного масла при скорости нагрева $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Термограммы плавления рыжикового масла имеют два максимума в диапазонах температур $-60 \div -47\text{ }^\circ\text{C}$ и $-20 \div 0\text{ }^\circ\text{C}$ и один минимум в диапазоне от $-47 \div -20\text{ }^\circ\text{C}$. Данные минимумы расположены в отрицательной области шкалы ДСК и могут свидетельствовать о каком-либо экзотермическом эффекте при плавлении.

Таблица 1. Характеристичные эндотермические пики термограмм растительных масел, температуры максимумов (T_i) и их площади (S_i)

Растительное сырье	T_1	T_2	T_3	T_4	T	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
3 °C/мин										
Кукуруза	-55.8*	-33.2	-21.5	-7.0*	–	1.98	6.33	35.20	0.56	–
Рапс	-26.2*	-15.5	-8.4*	6.2	–	0.17	45.77	2.73	0.28	–
5 °C/мин										
Амарант	-76.3	-39.3*	-22.6	-6.3*	4.20*	6.64	6.51	8.57	2.57	0.74
Лён	-81.3	-38.2*	-28.5	-19.1*	-7.4	1.87	0.62	15.69	0.41	0.38
Подсолнечник	-77.1	-36.4	-27.4	-18.8*	-10.7	4.43	3.16	5.16	3.03	0.18
Рапс	-23.0*	-15.4	–	–	–	3.28	17.79	–	–	–
Расторопша ^{1**}	-76.1	-35.1	-23.7	-16.0*	-0.2*	3.20	2.56	7.28	2.06	1.94
Расторопша ^{2**}	-75.5	-34.2	-21.3	-14.5*	1.2*	1.54	4.87	5.25	2.33	3.02
Рыжик	-77.2	-34.6	-23.8*	-12.8	–	2.015	42.43	1.03	27.05	–
Тыква	-74.2	-36.6	-23.1	-16.3*	3.8*	2.637	4.30	5.88	1.12	0.33

*Значения температур определены по второй производной от ДСК по времени; **Разные образцы расторопши.

Для повышения информативности термограмм, полученных методом ДСК, по нашему мнению, полезным может быть программное разделение суперпозиции пиков тепловых эффектов, накладывающихся друг на друга, например, в программе NETZSCH Peak Separation. Как следует из рисунка 2, дифференциальную кривую плавления рапсового масла можно программно разделить на 4 пика, площади и максимумы которых будут определяться 4 фракциями ТГ, отличающихся температурами плавления. Очевидно, что легкоплавкие фракции ТГ содержат ненасыщенные и/или более короткоцепочные остатки жирных кислот, ТГ с фрагментами насыщенных ЖК и максимальными молекулярными массами ТГ будут плавиться последними.

Если сопоставлять данные рисунка 2 с данными [1] о 4 фракциях рапсового масла: ТГ(S,S,S) – 0.4%, ТГ(S,S,U) – 3.4%, ТГ(S,U,U) – 20.2%, ТГ(U,U,U) – 75.9%, можно заключить, что 4-й пик относится к фракции ТГ(U,U,U), а 5-й к фракции – ТГ(S,U,U). Как видим, программное разделение пиков позволяеткратно увеличить количество аналитических сигналов, а значит, повысить надежность идентификации жировой фазы.

В таблице 2 приведены собственные данные, полученные для конкретных образцов, теплофизические свойства которых определяли в работе. Отметим это важное замечание, так как теплофизические свойства масел чутко реагируют на химический состав липидов, который может в свою очередь варьировать достаточно широко для РМ одного и того же вида растений в зависимости от генотипа и фенотипа [1, 2]. Наибольшее содержание C18:2 наблюдается у образца подсолнечного масла, олеиновой (C_{18:1}) – у рапсового и линоленовой (C_{18:3}) – у рыжикового масла, максимальное содержание пальмитиновой кислоты (C_{16:0}) – у амарантового масла, наименьшее содержание насыщенных ЖК – у рапса.

Рассмотрим, существуют ли взаимосвязи между теплофизическими свойствами РМ и составом ЖК (табл. 3). Между суммой ненасыщенных ЖК ($\Sigma_{\text{НЖК}}$) и величинами теплофизических свойств (T_i и S_i) установлены значимые, но не тесные корреляции. Наиболее информативным пиком на термограммах оказался второй пик, температура его максимума и площадь коррелирует как с $\Sigma_{\text{НЖК}}$, так и с содержанием пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот, его площадь симбатно зависит от наличия линоленовой кислоты и асимбатно (обратно пропорционально) – линолевой. Влияние минорных ЖК практически нивелируется тепловыми эффектами, связанными с наличием основных 5 кислот (C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2} и C_{18:3}), общая доля которых в РМ составляет от 93 до 99%. Сопоставляя данные таблиц 1, 2 и 3, можно заключить, что первый пик при наиболее отрицательных температурах характеризует ТГ, содержащие низкомолекулярные и низкоплавкие ЖК, пик 2 содержит преимущественно полиненасыщенные ЖК. В ТГ, формирующих третий и четвертый пик, высока доля линоленовой кислоты, на третий пик сильный эффект оказывают ТГ с большим содержанием олеиновой кислоты. Наконец, 5 и 6 пики характеризует наличие в ТГ изрядной доли пальмитиновой и стеариновой кислот.

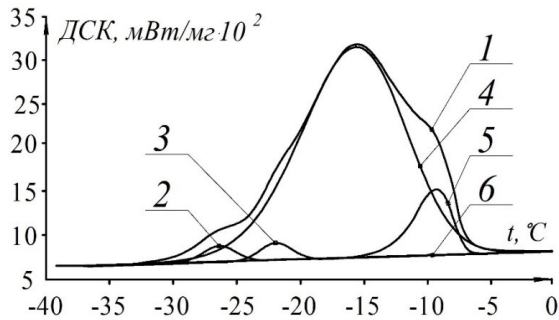


Рис. 2. Термограмма ДСК рапсового масла с программно-разделенными пиками

Таблица 2. Жирнокислотный состав исследуемых образцов растительных масел (W , %)

Компонент	Амарант	Кукуруза	Лен	Подсолнечник	Рапс	Рапоропша	Рыжик	Тыква
C _{4:0} – Масляная	–	–	0.03	0.03	0.02	0.03	0.06	–
C _{6:0} – Капроновая	–	–	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	–
C _{8:0} – Каприловая	–	–	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	–
C _{10:0} – Каприновая	–	–	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	–
C _{12:0} – Лауриновая	–	0.21	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	–
C _{14:0} – Миристиновая	0.22	0.28	0.24	0.17	0.14	0.21	0.22	–
C _{14:1} – Миристолеиновая	–	–	0.01	0.01	–	–	0.02	–
C _{15:0} – Пентадекановая	–	–	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	–
C _{16:0} – Пальмитиновая	17.43	12.25	8.11	6.17	4.45	8.12	5.41	7.96
C _{16:1} – Пальмитолеиновая	–	0.45	0.10	0.08	0.22	0.09	0.11	–
C _{17:0} – Маргариновая	0.61	–	0.08	0.03	0.05	0.08	0.05	–
C _{17:1} – Маргаринолеиновая	–	–	–	–	–	0.04	–	–
C _{18:0} – Стеариновая	4.78	1.95	5.27	3.07	1.80	5.20	2.52	4.80
C _{18:1n9c} – Олеиновая	23.15	27.75	26.16	21.52	58.61	26.13	17.13	21.05
C _{18:1n7t} – Элаидиновая	–	–	–	–	–	–	0.03	–
C _{18:2n6c} – Линолевая	50.69	54.06	52.87	66.41	19.67	52.51	17.79	46.69
C _{18:3c9} – α -Линоленовая	1.30	1.90	0.81	0.98	11.55	0.82	37.34	18.04
C _{20:0} – Арахидиновая	0.82	0.45	2.91	0.19	0.59	2.85	1.26	0.23
C _{20:1} – Эйкозеновая	0.20	0.25	1.04	0.17	1.52	1.02	14.20	0.82
C _{20:2} – Эйкозодиеновая	–	–	0.04	0.02	0.10	0.04	1.93	2.4
C _{20:3n11c} – Эйкозатриеновая	–	–	–	–	0.02	–	1.41	1.01
C _{20:5} – Эйкозапентановая	–	–	–	0.25	0.06	–	0.06	–
C _{21:0} – Ункозановая	–	–	0.03	–	0.02	0.03	–	–
C _{22:0} – Бегеновая	0.43	0.25	2.09	0.61	0.34	2.00	0.27	–
C _{24:0} – Тетракозановая	0.39	0.20	–	–	–	–	–	–

Таблица 3. Значимые корреляции между теплофизическими свойствами РМ и содержанием ЖК

X/Y	Тренд	R	Соотношение	X/Y	R
T ₁ /T ₂	y=0.37x-8.66	0.95	T ₅ /W _{C16:1}	y=0.05-0.005x	-0.67
T ₁ /T ₄	y=0.39x+15.32	0.62	T ₅ /W _{C18:2}	y=52.03-0.93x	-0.83
T ₁ /T ₅	y=1.71x+129.45	0.67	S ₂ /W _{C16:0}	y=1.35x+4.53	0.55
T ₂ /Σ _{нжк}	y=0.45x+99.53	0.58	S ₂ /W _{C18:2}	y=56.10-1.05x	-0.84
T ₁ /W _{C18:1}	y=0.61x+69.17	0.93	S ₂ /W _{C18:3}	y=0.85x-0.31	0.90
T ₁ /W _{C18:2}	y=14.77-0.45x	-0.51	S ₂ /S ₃	y=0.65x-0.85	0.99
T ₁ /W _{C16:1}	y=0.004x+0.41	0.56	S ₃ /W _{C18:1}	y=0.012x-0.001	0.87
T ₁ /W _{C18:0}	y=0.11-0.05x	-0.68	S ₄ /W _{C18:2}	y=0.22x+21.14	0.66
T ₂ /T ₃	y=1.05x+11.70	0.52	S ₄ /W _{C18:2}	y=55.74-1.36x	-0.88
T ₂ /W _{C18:1}	y=1.60x+81.34	0.93	S ₄ /W _{C18:1}	y=1.31x+1.23	0.89
T ₂ /W _{C18:2}	y=2.04-1.42x	-0.62	S ₅ /W _{C18:0}	y=24.95-0.30x	0.72
T ₂ /W _{C18:0}	y=0.48-0.13x	0.62	S ₅ /W _{C18:1}	y=0.36x+4.32	0.50
T ₃ /T ₅	y=1.92x+45.28	0.89	S ₂ /Σ _{нжк}	y=1.54x+22.17	0.65
T ₄ /W _{C16:0}	y=0.63x+17.91	0.79	S ₄ /Σ _{нжк}	y=0.22x+82.35	0.52

Заключение

Таким образом, современные разработки в области термического анализа растительных масел методом ДСК демонстрируют его широкие возможности в идентификации и контроле качества растительных масел. Метод ДСК позволяет охарактеризовать теплофизические свойства образцов масла, важные в технологии их получения и применения в фармацевтической, пищевой и технической отраслях. Выполненные исследования дополняют международную базу данных по теплофизическим свойствам растительных масел и подтверждают факт, что жировая фаза каждого растительного масла имеет свои неповторимые теплофизические характеристики, которые достаточно тесно коррелируют с жирнокислотным составом. Метод идентификации растительных масел с применением ДСК отличается простотой пробоподготовки, имеет хорошую воспроизводимость и не только предоставляет дополнительную информацию о происхождении сырья, полученную хроматографическими методами, но и может быть самостоятельным методом идентификации и контроля качества жировой фазы.

Авторы выражают благодарность кандидату биологических наук Л.А. Мирошниченко (ООО «Русская Олива») за предоставленные образцы растительных масел.

Список литературы

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойство, применение. СПб., 2007. 752 с.
2. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М., 2005. 312 с.
3. Ань В.Н., Дейнека В.И., Хиен Ч.Т.Н., Дейнека Л.А., Рудаков О.Б. Установление подлинности сыров методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. №6. С. 816–824.
4. Andrikopoulos N.K. Chromatographic and spectroscopic methods in the analysis of triacylglycerol species and regio-specific isomers of oils and fats // Critical reviews in food science and nutrition. 2002. Vol. 42. N5. Pp. 473–505. DOI: 10.1080/20024091054229.
5. Jabeur H., Zribi A., Makni J., Rebai A., Abdelhedi R., Bouaziz M. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC // Journal of agricultural and food chemistry. 2014. Vol. 62. N21. Pp. 4893–4904. DOI: 10.1021/jf500571n.
6. Нгуен А.В., Дейнека В.И., Фам Л.К., Доан Ф.Л., Дейнека Л.А., Ву А.Т.Н., Динь Т.Т.Т. Определение триацилглицеринов и жирнокислотного состава масла семян *Momordica cochinchinensis* и некоторых других растений данного рода // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 53–60. DOI: 10.14258/jcprm.2019034801.
7. Nguen A.V., Popova A.A., Deineka V.I., Deineka L.A. Determination of Triacylglycerols of Manketti Oil by Reversed-Phase HPLC // Journal of Analytical Chemistry. 2017. Vol. 72. N9. Pp. 1007–1012. DOI: 10.1134/S1061934817090027.
8. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Определение содержания пальмового масла в сливочном масле методом ДСК // Сыроделие и маслоделие. 2019. №3. С. 51–53.
9. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Дифференциально-сканирующая калориметрия в контроле качества масложировой продукции // Переработка молока. 2018. №11(229). С. 46–49.
10. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Термический анализ в контроле качества сливочного масла // Молочная промышленность. 2018. №11. С. 38–40.
11. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Полянский К.К. Контроль содержания пальмового масла в смесях с молочным жиром методом ДСК // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. №1. С. 127–135. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.010.
12. Van Wetten I.A., Van Herwaarden A.W., Splinter R., Boerrigter-Eenling R., Van Ruth S.M. Detection of sunflower oil in extra virgin olive oil by fast differential scanning calorimetry // Thermochimica Acta. 2015. Vol. 603. Pp. 237–243. DOI: 10.1016/j.tca.2014.11.030.
13. Hu J., Wei F., Dong X.-Y. et al. Characterization and quantification of triacylglycerols in peanut oil by off-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Journal of separation science. 2013. Vol. 36. N2. Pp. 288–300. DOI: 10.1002/jssc.201200567.
14. Zhang Z.-S., Li D., Zhang L.-X., Liu Y.-l., Wang X.-d. Heating effect on the DSC melting curve of flaxseed oil // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2014. Vol. 117. N3. Pp. 2129–2135. DOI: 10.1007/s10973-013-3270-5.
15. Chatziantoniou S.E., Triantafyllou D.J., Karayannakidis P.D., Diamantopoulos E. Traceability monitoring of Greek extra virgin olive oil by Differential Scanning Calorimetry // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 576. Pp. 9–17. DOI: 10.1016/j.tca.2013.11.014.
16. Tan C.P., Cheman Y.B. Differential Scanning Calorimetric Analysis of Edible Oils: Comparison of and Chemical Composition Thermal Properties // JAOCS. 2000. Vol. 77. N2. Pp. 143–155. DOI: 10.1007/s11746-000-0024-6.
17. Tomaszewska-Gras J. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique // Food Control. 2016. Vol. 60. N2. Pp. 629–635.

Поступила в редакцию 2 апреля 2020 г.

После переработки 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 22 апреля 2020 г.

Для цитирования: Саранов И.А., Рудаков О.Б., Полянский К.К., Клейменова Н.Л., Ветров А.В. Дифференциальная сканирующая калориметрия жидких растительных масел // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 157–164. DOI: 10.14258/jcprm.2020047603.

Saranov I.A.¹, Rudakov O.B.^{2*}, Polyansky K.K.³, Kleymenova N.L.¹, Vetrov A.V.¹ DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY OF LIQUID VEGETABLE¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, pr. Revolyutsii, 19, Voronezh, 394036 (Russia)² Voronezh State Technical University, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84, Voronezh, 394006 (Russia), e-mail: robi57@mail.ru³ Voronezh Branch of the Russian University of Economics G.V. Plekhanova, ul. Karla Marksa, 67A, Voronezh, 394030 (Russia)

The thermophysical properties of vegetable oils were studied by differential scanning calorimetry method was used to study the fatty acid composition of vegetable oils liquid at room temperature, such as amaranth (*Amaranthus*), corn (*Zea mays*), flax (*Linum usitatissimum*), sunflower (*Helianthus*), rape (*Brassica napus*), milk thistle (*Silybum marianum*), saffron milk cap (*Camelina sativa*) and pumpkin (*Cucurbita pepo*). The temperatures of the endothermic peak maxima and their area on the DSC thermograms of these oils were established as characteristic thermal effects. The interconnection between thermal effects and fatty acid composition are revealed. On the melting curves of liquid vegetable oils, up to 5 endothermic peaks of different intensities were selected in the ranges -80 ± 55 °C, -40 ± 15 °C, -25 ± 8 °C, -19 ± 6 °C and -10 ± 4 °C. The coordinates of the maxima of these peaks (T_i) and their area (S_i) significantly correlate with the content ($W_i, \%$) in the oils, primarily oleic, linoleic and linolenic acids, the total proportion of which in oils is from 75 to 92%. Using the DSC thermograms of rapeseed oil as an example, it is shown that the program separation of DSC peaks allows a multiple increase in the number of analytical signals, an increase in the reliability of identification of the fat phase, and identification of the main fractions of triglycerides. DSC as a method for identifying vegetable oils using modern thermal analysis instruments is simple to sample, has good reproducibility and can be an independent method for identifying and controlling the quality of vegetable oils.

Keywords: liquid vegetable oils, fatty acid composition, differential scanning calorimetry, gas-liquid chromatography.

References

- O'Brien R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystvo, primeneniye*. [Fats and oils. Production, composition and property, application]. St. Petersburg, 2007, 752 p. (in Russ.).
- Rudakov O.B., Ponomarev A.N., Polyanskiy K.K., Lyubar' A.V. *Zhiry. Khimicheskiy sostav i ekspertiza kachestva*. [Fats. Chemical composition and quality examination]. Moscow, 2005, 312 p. (in Russ.).
- An' V.N., Deyneka V.I., Khiyen Ch.T.N., Deyneka L.A., Rudakov O.B. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2018, vol. 18, no. 6, pp. 816–824. (in Russ.).
- Andrikopoulos N.K. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2002, vol. 42, no. 5, pp. 473–505. DOI: 10.1080/20024091054229.
- Jabeur H., Zribi A., Makni J., Rebai A., Abdelhedi R., Bouaziz M. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2014, vol. 62, no. 21, pp. 4893–4904. DOI: 10.1021/jf500571n.
- Nguen A.V., Deyneka V.I., Fam L.K., Doan F.L., Deyneka L.A., Vu A.T.N., Din' T.T.T. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 53–60. DOI: 10.14258/jcprm.2019034801. (in Russ.).
- Nguen A.V., Popova A.A., Deineka V.I., Deineka L.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 9, pp. 1007–1012. DOI: 10.1134/S1061934817090027.
- Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskiy K.K. *Syrodelye i maslodelye*, 2019, no. 3, pp. 51–53. (in Russ.).
- Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskiy K.K. *Pererabotka moloka*, 2018, no. 11(229), pp. 46–49. (in Russ.).
- Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskiy K.K. *Molochnaya promyshlennost'*, 2018, no. 11, pp. 38–40. (in Russ.).
- Rudakov O.B., Saranov I.A., Polyanskiy K.K. *Analitika i kontrol'*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 127–135. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.010. (in Russ.).
- Van Wetten I.A., Van Herwaarden A.W., Splinter R., Boerrigter-Eenling R., Van Ruth S.M. *Thermochimica Acta*, 2015, vol. 603, pp. 237–243. DOI: 10.1016/j.tca.2014.11.030.
- Hu J., Wei F., Dong X.-Y. et al. *Journal of separation science*, 2013, vol. 36, no. 2, pp. 288–300. DOI: 10.1002/jssc.201200567.
- Zhang Z.-S., Li D., Zhang L.-X., Liu Y.-I., Wang X.-d. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 2129–2135. DOI: 10.1007/s10973-013-3270-5.
- Chatziantoniou S.E., Triantafyllou D.J., Karayannakidis P.D., Diamantopoulos E. *Thermochimica Acta*, 2014, vol. 576, pp. 9–17. DOI: 10.1016/j.tca.2013.11.014.
- Tan C.P., Cheman Y.B. *JAOCs*, 2000, vol. 77, no. 2, pp. 143–155. DOI: 10.1007/s11746-000-0024-6.
- Tomaszewska-Gras J. *Food Control*, 2016, vol. 60, no. 2, pp. 629–635.

Received April 2, 2020

Revised April 21, 2020

Accepted April 22, 2020

For citing: Saranov I.A., Rudakov O.B., Polyansky K.K., Kleymenova N.L., Vetrov A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 157–164. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020047603.

* Corresponding author.