



Зберігання та переробка продукції

УДК 665.1

© 2021

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДУ ТА ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОСЛИННИХ ЖИРІВ

Н.С. Ситнік¹, В.С. Мазаєва², З.П. Федякіна³,
Ю.І. Нечитайло⁴, О.В. Хареба⁵

^{1, 2}кандидати технічних наук

⁵доктор сільськогосподарських наук

¹⁻⁴Український науково-дослідний інститут олій та жирів НААН

просп. Дзюби, 2а, м. Харків, 61019, Україна

⁵Національна академія аграрних наук України

вул. Михайла Омеляновича-Павленка, 9, м. Київ, 01010, Україна

e-mail: ¹ntlsytnik@gmail.com, ²vika1988977@gmail.com, ³pererobka.fatoil@gmail.com,

⁴ynec1978@gmail.com, ⁵lena1060725@gmail.com

ORCID: ¹0000-0002-3970-086X, ²0000-0002-5560-9126, ³0000-0003-3794-8068,

⁴0000-0002-0571-6193, ⁵0000-0002-6763-1988

Надійшла 02.04.2021

Мета. Встановити параметри фазових переходів дослідних рослинних жирів методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) у кореляції з їх жирнокислотним та триацилгліцерольним складом. **Методи.** Параметри фазових переходів і масові частки твердих триацилгліцеролів досліджено методом диференційної скануючої калориметрії. Жирнокислотний і триацилгліцерольний склад рослинних жирів визначено з використанням хроматографічного аналізу. **Результати.** Встановлено жирнокислотний і триацилгліцерольний склад дослідних зразків олії соняшникової та олеїну пальмового. Із жирнокислотного складу олія соняшникова та олеїн пальмовий мають 10 спільних жирних кислот. Обидва дослідні рослинні жири у своєму складі мають найбільший вміст пальмітинової, олеїнової та лінолевої кислот. Але олеїн пальмовий має значно більший вміст пальмітинової та олеїнової кислот, а лінолевої — навпаки, менше у 6 разів. Проаналізовано триацилгліцерольний склад дослідних рослинних жирів, встановлено основні відмінності. Досліджено зразки рослинних жирів методом диференційної скануючої калориметрії, у результаті чого встановлено температурні та теплові характеристики фазових переходів, масові частки твердих триацилгліцеролів у зразках за умов різних температур. Якщо співставити дані жирнокислотного складу з даними температурних максимумів кристалізації та плавлення, то підвищення вмісту пальмітинової кислоти на 1% підвищує температуру кристалізації на 0,52 °С, а температуру плавлення на 0,57 °С. Підвищення вмісту олеїнової кислоти на 1% підвищує температуру кристалізації на 1,02 °С,

а температуру плавлення на 1, 13 °С. Висновки. Одержані дані дають можливість відстежити залежність температурної поведінки рослинних жирів від їх складу та оперативно прогнозувати їх функціональні властивості під час підбору рецептурних компонентів різних видів олієжирової продукції.

Ключові слова: диференційна скануюча калориметрія, жирнокислотний склад, триацилгліцерольний склад, плавлення, кристалізація, рослинний жир, хроматографічний аналіз, олія соняшникова, олеїн пальмовий.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202107-09>

Нині найактуальнішим напрямом розвитку олієжирової галузі є підвищення якості та безпечності жирової продукції. Жирова основа є головним фактором, що визначає якість, термін придатності, реологічні, пластичні властивості олієжирового продукту.

Серед ключових показників жирової продукції — температура плавлення, твердість, уміст твердої фази, на які впливають жирнокислотний і триацилгліцерольний склад рослинних жирів [1–2].

Визначення складу жирів дає можливість встановлювати факти фальсифікації олій та жирів, прогнозувати поведінку жиру в майбутньому продукті. Але даних, які однозначно пов'язують триацилгліцерольний та жирнокислотний склад жирів і фізико-хімічні властивості, — недостатньо.

Оскільки для підприємств олієжирової галузі важливим завданням є підбір компонентів і розробка рецептур жирів для різних потреб, потрібне оперативне аналізування властивостей жирової сировини та формулювання висновків щодо її складу, якості та основних фізико-хімічних показників. Навіть установлений склад жиру не дає даних щодо його температурної поведінки, — необхідні додаткові дослідження.

Найважливіші фізичні властивості жирів пов'язані з процесами їх плавлення і кристалізації. Якщо умови кристалізації змінюються, то змінюються будова, розмір і число кристалів.

Ці зміни впливають на споживчі властивості продукту, зокрема, на наявність кількох точок плавлення жирів. Відомо, що наявність більше ніж однієї точки плавлення визначається особливостями кристалізації і плавлення триацилгліцеролів, пов'язаними з незворотним поліморфізмом [3–4].

Традиційно для дослідження термічної поведінки жирів у лабораторній практиці застосовують стандартні методи. Для визначення температури плавлення застосовують метод відкритого капіляра, а температуру застигання визначають із використанням приладу Жукова.

Але ці методи не характеризують повною мірою фазовий стан жиру залежно від температури, що може призвести до отримання неякісної продукції. Наприклад, метод відкритого капіляра не відображає явища багаторазового плавлення і дає змогу отримати лише одну точку плавлення, при цьому, обов'язково найвищу [5–7].

Для аналізування властивостей та прогнозування поведінки олій і жирів перспективним та доцільним є метод диференційної скануючої калориметрії [8]. Цей метод дає можливість встановлювати всі точки плавлення та кристалізації зразка в дослідному інтервалі температур, вимірювання температурних, теплових характеристик фазових переходів, масової частки твердих триацилгліцеролів [9, 10].

Це дає широкі можливості для створення жирових композицій із необхідними властивостями для будь-яких потреб олієжирової галузі. Встановлені залежності між триацилгліцерольним та жирнокислотним складом і фізико-хімічними показниками жирів дадуть змогу швидко та надійно підбирати компоненти для олієжирової продукції.

Таким чином, метою досліджень є встановлення параметрів фазових переходів зразків рослинних жирів методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) у кореляції з жирнокислотним і триацилгліцерольним складом. Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі завдання: дослідити жирнокислотний і триацилгліцерольний

склад дослідних зразків рослинних жирів; визначити температурні та теплові характеристики фазових переходів рослинних жирів під час плавлення і кристалізації методом ДСК; дослідити масові частки твердих триацилгліцеролів у дослідних рослинних жирах методом ДСК; провести порівняльний аналіз складу та характеристик фазових переходів дослідних рослинних жирів.

Матеріали та методи досліджень. Температуру плавлення олеїну пальмового визначено згідно з ДСТУ ISO 6321:2003 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання точки плавлення у відкритому капілярі (точка плину). Параметри фазових переходів і масові частки твердих триацилгліцеролів досліджено методом диференційної скануючої калориметрії. Жирнокислотний та триацилгліцерольний склад рослинних жирів визначено з використанням хроматографічного аналізу. Визначення жирнокислотного складу досліджених зразків олій виконано згідно з ДСТУ ISO 5508-2001 Жири та олії тваринні й рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот, ДСТУ ISO 5509-2002 Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот. Визначення триацилгліцерольного складу досліджених зраз-

ків олій виконано згідно з МВВ № 081/12–0834–12 Методика виконання вимірювань ідентифікації переетерифікованих жирів. Вимірювання проводили на газовому хроматографі HewlettPackard HP-6890. Обробку результатів наукових досліджень виконано з використанням програмного пакета Microsoft Excel.

Результати роботи та їх обговорення. Встановлено жирнокислотний і триацилгліцерольний склад дослідних зразків рослинних жирів.

У табл. 1 представлено жирнокислотний склад дослідних зразків олії соняшникової та олеїну пальмового.

У табл. 2 наведено триацилгліцерольний склад дослідних зразків олії соняшникової та олеїну пальмового. Залишки жирних кислот позначено таким чином: P — пальмітинова, O — олеїнова, L — лінолева, S — стеаринова, Ln — ліноленова, M — міристинова.

Як видно з табл. 1 і 2, жирнокислотний і триацилгліцерольний склад дослідних зразків рослинних жирів істотно відрізняються як за вмістом, так і за масовими частками жирних кислот та триацилгліцеролів.

Із жирнокислотного складу олія соняшnikова та олеїн пальмовий мають 10 спільних жирних кислот.

1. Жирнокислотний склад олії соняшникової та олеїну пальмового

№	Назва жирної кислоти	Вміст жирної кислоти (олія соняшnikова), %	Вміст жирної кислоти (олеїн пальмовий), %
1	Пальмітинова C _{16:0}	5,748	39,207
2	Пальмітоолеїнова C _{16:1}	0,076	0,166
3	Стеаринова C _{18:0}	3,554	4,092
4	Олеїнова C _{18:1}	26,929	43,861
5	Лінолева C _{18:2}	62,254	10,440
6	Ліноленова C _{18:3}	0,097	0,278
7	Арахінова C _{20:0}	0,235	0,374
8	Гадолеїнова C _{20:1}	0,142	0,147
9	Бегенова C _{22:0}	0,720	0,067
10	Лігноцеринова C _{24:0}	0,245	0,070
11	Октанова C _{8:0}	0	0,025
12	Деканова C _{10:0}	0	0,022
13	Лауринова C _{12:0}	0	0,196
14	Міристинова C _{14:0}	0	0,965
15	Маргарінова C _{17:0}	0	0,090
	Всього	100,000	100,0

Обидва дослідні рослинні жири у своєму складі мають найбільший вміст пальмітинової, олеїнової та лінолевої кислот. Але пальмовий олеїн має значно більший вміст пальмітинової та олеїнової кислот, а лінолевої — навпаки, менше у 6 разів.

У табл. 3 зведено дані щодо вмісту триацилгліцеролів, які є спільними для обох рослинних жирів.

Найбільша різниця спостерігається в масових частках триацилгліцеролів № 1–4 (POP, PLP, POO, PLS), значення яких для олеїну пальмового є значно більшими, а також №№ 6, 7 (PLL, SLO), значення яких для олеїну пальмового є меншими.

Отже, саме ці триацилгліцероли зумовлюють різницю в температурах фазових переходів дослідних рослинних жирів.

На рис. 1 і 2 представлено ДСК-грами (візуальні зображення результатів вимірювань методом ДСК) олії соняшникової та олеїну пальмового відповідно, на яких показано теплові ефекти і температурні характеристики фазових переходів (ендотермічного процесу плавлення та екзотермічного процесу кристалізації).

Таким чином, найбільший за площею пік кристалізації олії соняшникової має температурний максимум –18,50 °С, олеїну пальмового +1,20 °С. Найбільший пік плавлення олії соняшникової має температурний максимум –24,51 °С, олеїну пальмового — +5,37 °С.

Якщо зіставити дані жирнокислотного складу з даними температурних максимумів кристалізації та плавлення, то підвищення вмісту пальмітинової кислоти на 1% підвищує температуру кристалізації на 0,52 °С, а температуру плавлення на 0,57 °С. Підвищення вмісту олеїнової кислоти на 1% підвищує температуру кристалізації на 1,02 °С, а температуру плавлення на 1,13 °С.

За одержаними даними досліджень зразків методом ДСК визначено теплові потоки у зразках та масові частки твердих триацилгліцеролів (ТТГ) у рамках температур, за яких проводили дослідження. Діапазон температур для дослідження обрано з урахуванням температур плавлення зразків, визначених у відкритому капілярі (для олії соняшникової –18 °С, для олеїну пальмового +22,4 °С). Відповідні дані показано на рис. 3.

2. Триацилгліцеровий склад олії соняшникової та олеїну пальмового

Триацилгліцерол	Масова частка триацилгліцеролів (олія соняшникова), %	Масова частка триацилгліцеролів (олеїн пальмовий), %
POP	0,370	35,521
PLP	1,387	10,024
POS	0,000	3,115
POO	0,620	15,244
PLS	2,309	10,155
PLO	6,969	8,380
PLL	10,903	1,441
OOO+SLS	1,472	0
SLO	12,875	0,976
OOL	4,944	0
SLL	9,826	0
SOO	6,027	2,479
OLL	22,157	0
LLL	20,139	0
LLLn	0	0
MPP	0	0,322
MOM	0	0,148
PPP	0	1,246
MOP	0	2,249
MLP	0	0,591
MLO	0	0,273
PSS	0	2,754
SOS	0	0,471
OOO	0	3,347
OLO	0	1,264
Всього	100,000	100,000

3. Зведена таблиця спільних триацилгліцеролів олії соняшникової та олеїну пальмового

№	Триацилгліцерол	Масова частка триацилгліцеролів (олія соняшникова), %	Масова частка триацилгліцеролів (олеїн пальмовий), %
1	POP	0,37	35,521
2	PLP	1,387	10,024
3	POO	0,62	15,244
4	PLS	2,309	10,155
5	PLO	6,969	8,38
6	PLL	10,903	1,441
7	SLO	12,875	0,976
8	SOO	6,027	2,479

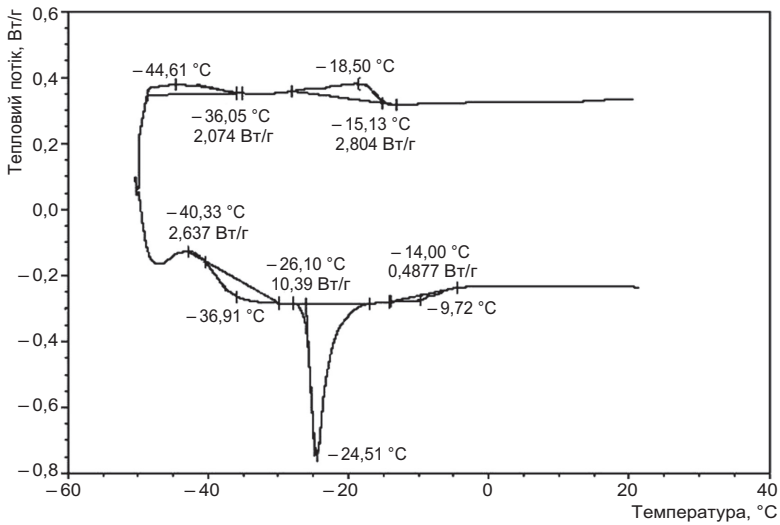


Рис. 1. ДСК-грама олії соняшникової

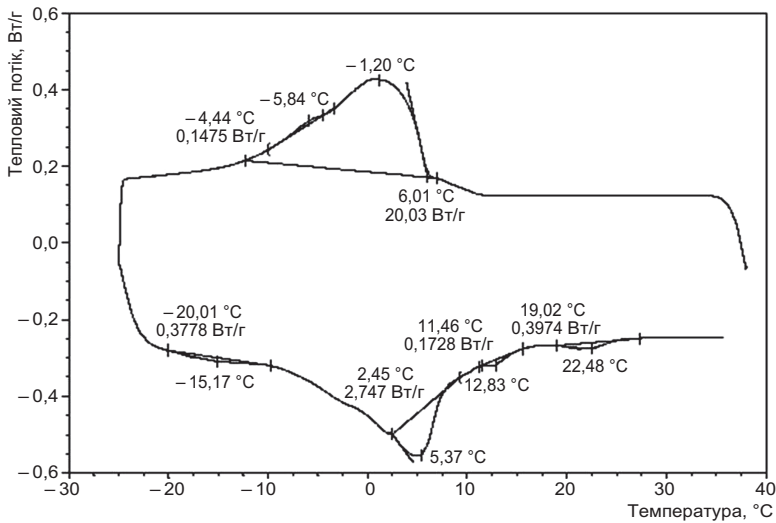


Рис. 2. ДСК-грама олеїну пальмового

Як видно з рис. 3, дослідні зразки рослинних жирів мають різний характер кривих зміни масової частки ТТГ. Під час нагрівання олії соняшникової різке зниження вмісту ТТГ спостерігається вже за температури -35°C , а при температурі -10°C відбувається повільніше зниження вмісту ТТГ. Для олеїну пальмового різке зниження вмісту ТТГ відбувається за температури -15°C , а при температурі $+10^{\circ}\text{C}$ цей процес уповільнюється.

На ДСК-грамах (рис. 1, 2) видно, що олія соняшникова має перший пік плавлення за температури $-35,91^{\circ}\text{C}$, а олеїн пальмовий за температури $-15,17^{\circ}\text{C}$. Саме ці значення температур відповідають початку швидкого переходу твердих триацилгліцеролів у рідкі.

Температури найбільших піків плавлення олії соняшникової та олеїну пальмового ($-24,51^{\circ}\text{C}$ та $+5,37^{\circ}\text{C}$ відповідно) відповідають середині спаду кривої вмісту ТТГ на рис. 3.

На ДСК-грамах температури піків плавлення олії соняшникової $-9,72^{\circ}\text{C}$ та олеїну пальмового $+12,83^{\circ}\text{C}$ відповідають уповільненню процесу зниження вмісту ТТГ.

Для олеїну пальмового спостерігається додатковий пік плавлення за температури $+22,48^{\circ}\text{C}$, який, очевидно, відповідає практично повному розплавленню зразка.

Якщо порівняти одержані дані з температурами плавлення у відкритому капілярі, то за температури -18°C в олії соняшниковій міститься близько 30% ТТГ, а в олеїні пальмовому за температури $+22,4^{\circ}\text{C}$ міститься близько 1% ТТГ. Тобто температура плавлення у відкритому капілярі не відповідає повному розплавленню зразка, а інтенсивний перехід твердих триацилгліцеролів

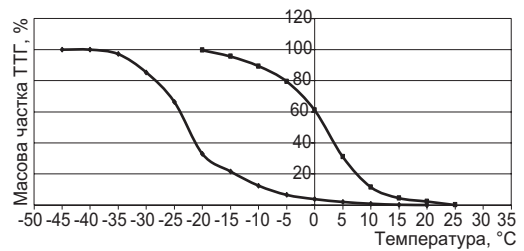


Рис. 3. Залежність масової частки ТТГ дослідних зразків від температури: → — масова частка ТТГ (олія соняшникова), %; ← — масова частка ТТГ (олеїн пальмовий), %

у рідкі починається задовго до температури плавлення, визначеної за стандартним методом (у відкритому капілярі).

Висновки

За результатами проведених досліджень визначено, що у жирнокислотному складі олія соняшникова та олеїн пальмовий мають 10 спільних жирних кислот. Обидва дослідні рослинні жири у своєму складі мають найбільший вміст пальмітинової, олеїнової та лінолевої кислот. Але олеїн пальмовий має значно більший вміст пальмітинової та олеїнової кислот, а лінолевої — навпаки, менше у 6 разів. Найбільша різниця спостерігається в масових частках триацилгліцеролів POP, PLP, POO, PLS, значення яких для олеїну пальмового є значно більшими, а також PLL, SLO, значення яких для олеїну пальмового є меншими. Отже, саме ці триацилгліцероли зумовлюють різницю в температурах фазових переходів дослідних рослинних жирів.

Визначено температурні та теплові характеристики фазових переходів олії соняшникової та олеїну пальмового під час плавлення та кристалізації, а також досліджено масові частки твердих триацилгліцеролів у дослідних рослинних жирах методом ДСК. Олія соняшникова має перший пік плавлення за температури $-35,91^{\circ}\text{C}$, а олеїн пальмовий за температури $-15,17^{\circ}\text{C}$. Для олеїну пальмового спостерігається додатковий пік плавлення з температурою $+22,48^{\circ}\text{C}$, який

очевидно відповідає практично повному розплавленню зразка. Під час нагрівання олії соняшникової різке зниження вмісту ТТГ спостерігається вже за температури -35°C , а при температурі -10°C відбувається повільніше зниження вмісту ТТГ. Для олеїну пальмового різке зниження вмісту ТТГ відбувається за температури -15°C , а при температурі $+10^{\circ}\text{C}$ цей процес уповільнюється.

У результаті порівняльного аналізу даних жирнокислотного складу і температурних максимумів кристалізації та плавлення встановлено, що підвищення вмісту пальмітинової кислоти на 0,52% підвищує температуру кристалізації на $0,52^{\circ}\text{C}$, а температуру плавлення — на $0,57^{\circ}\text{C}$. Підвищення вмісту олеїнової кислоти на 1% підвищує температуру кристалізації на $1,02^{\circ}\text{C}$, а температуру плавлення — на $1,13^{\circ}\text{C}$.

Одержані дані мають істотне значення під час розробки та удосконалення рецептур жирових основ для різних видів продукції. Метод ДСК дає можливість оперативно досліджувати процеси плавлення та кристалізації олій та жирів, а також прогнозувати поведінку жирів як компонентів готових виробів. Наприклад, у кондитерській галузі у виробництві глазури та начинок використовують жири з різними

властивостями, характеристиками плавлення та застигання. Із використанням методу ДСК є можливість встановлювати

ефективність використання тієї чи іншої сировини та прогнозувати властивості готового продукту.

Sytnik N.¹, Mazaeva V.², Fedyakina Z.³, Nechytailo Yu.⁴, Khareba O.⁵

¹⁻⁴Ukrainian Research Institute of oils and fats of NAAS, 2a, Dziuba, Kharkiv, Ukraine, 61019; ⁵National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, 9 Mykhailo Omelyanovycha-Pavlenko Str., Kyiv, 01010, Ukraine; ¹ntlsytnik@gmail.com; ²vika1988977@gmail.com; ³pererobka.fatoil@gmail.com; ⁴ynec1978@gmail.com, ⁵lena1060725@gmail.com; ORCID: ¹0000-0002-3970-086X, ²0000-0002-5560-9126, ³0000-0003-3794-8068, ⁴0000-0002-0571-6193, ⁵0000-0002-6763-1988

Comparative analysis of the composition and thermal properties of vegetable fats

Goal. To establish the parameters of phase transitions of experimental vegetable fats by the method of differential scanning calorimetry (DSC) in correlation with their fatty acid and triacylglycerol composition. **Methods.** The parameters of phase transitions and mass fractions of solid triacylglycerols were studied by differential scanning calorimetry. The fatty acid and triacylglycerol composition of vegetable fats was determined using chromatographic analysis. **Results.** The fatty acid and triacylglycerol composition of the experimental samples of sunflower oil and palm olein was established. Of the fatty acid composition, sunflower oil and palm olein have 10 common fatty acids. Both experimental vegetable fats contain the highest content of

palmitic, oleic and linoleic acids. But palm olein has a much higher content of palmitic and oleic acids, and linoleic — on the contrary, less than 6 times. The triacylglycerol composition of the experimental vegetable fats was analyzed, the main differences were established. Samples of vegetable fats by the method of differential scanning calorimetry were studied, as a result of which the temperature and thermal characteristics of phase transitions, mass fractions of solid triacylglycerols in the samples under conditions of different temperatures were established. If we compare the data of the fatty acid composition with the data of the temperature maxima of crystallization and melting, the increase in the content of palmitic acid by 1% increases the crystallization temperature by 0.52°C and the melting temperature by 0.57°C. Increasing the oleic acid content by 1% increases the crystallization temperature by 1.02°C and the melting point by 1.13°C. **Conclusions.** The obtained data make it possible to track the dependence of temperature behavior of vegetable fats on their composition and to quickly predict their functional properties during the selection of prescription components of different types of oil and fat products.

Key words: differential scanning calorimetry, fatty acid composition, triacylglycerol composition, melting, crystallization, vegetable fat, chromatographic analysis, sunflower oil, palm olein.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202107-09>

Бібліографія

1. Kostik V., Memeti S., Bauer B. Fatty acid composition of edible oils and fats. *Journal of Hygienic Engineering and Design*. 2013. V. 4. P. 112–116.
2. Zambiasi R.C., Przybylski R., Zambiasi M.W., Mendonça C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. *Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*. 2007. V. 25(1). P. 111–120.
3. Jia C.H., Shin J.A., Lee K.T. Evaluation model for cocoa butter equivalents based on fatty acid compositions and triacylglycerol patterns. *Food Sci Biotechnol*. 2019. V. 28(6). P. 1649–1658.
4. Viriato R.L.S., Queirós M.S., Neves M.I.L., Ribeiro A.P.B., Gigante M.L. Improvement in the functionality of spreads based on milk fat by the addition of low melting triacylglycerols. *Food Res Int*. 2017. V. 120. P. 432–440.
5. Zhang Z., Lee W.J., Zhou H., Wang Y. Effects of chemical interesterification on the triacylglycerols, solid fat contents and crystallization kinetics of palm oil-based fats. *Food Funct*. 2019. V. 10(11). P. 7553–7564.

6. Zhang L., Muramoto H., Ueno S., Sato K. Crystallization of fully hydrogenated and interesterified fat and vegetable oil. *J Oleo Sci*. 2011. V. 60(6). P. 287–292.
7. Marangoni A.G., Acevedo N., Malaky F., Co E., Peyronel F., Mazzanti G., Quinn B., Pink D. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 1275–1300.
8. Foubert I., Vanrolleghem P.A., Dewettinck K. Insight in model parameters by studying temperature influence on isothermal cocoa butter crystallization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 2005. V. 107. P. 660–672.
9. Aguilera J.M. Food product engineering: Building the right structures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2006. V. 86. P. 1147–1155.
10. Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Research International*. 2008. V. 41. P. 751–757.