

УДК 634.743

А.А. Верещагин, Н.В. Горемыкина, Н.В. Бычин, Ю.А. Кошелев

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИЙ ОБЛЕПИХОВОГО И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы кривые плавления системы «Облепиховое масло – подсолнечное масло». Показана возможность идентификации состава таких смесей.

Дифференциальная сканирующая калориметрия, кривые плавления, облепиховое масло, подсолнечное масло.

Введение

В настоящее время наиболее распространены следующие способы получения облепихового масла: экстракционный с использованием экстрагентов различной природы с получением экстракта с содержанием каротиноидов от 400 до 1200 мг/100 г и с последующим разбавлением подсолнечным маслом. Также применяется непосредственная экстракция плодов облепихи подсолнечным маслом (содержание каротина и каротиноидов не менее 180 мг/100 г) [1].

Идентификация облепихового масла как лекарственного средства, полученного экстракцией плодов облепихи подсолнечным маслом, согласно фармакопейной статье Р № 000245/02-2003, проходит по показателям: содержание каротина и каротиноидов (не менее 180 мг/100 г) и содержание токоферолов (не менее 110 мг/100 г). По этим показателям облепиховое масло относится к медицинским препаратам.

Варьирование количества каротиноидов от 50 мг/100 г и более позволяет отнести облепиховое масло к биологически активным добавкам, на которые разрабатываются технические условия.

Из представленных выше данных следует, что под названием «облепиховое масло» реализуется его смесь с подсолнечным. Поскольку облепиховое и подсолнечное масла обладают близкими значениями величины показателя преломления [2], то для идентификации подлинности и прослеживаемости произведенных партий рекомендуют использовать такие сложные методы, как обращенно-фазовая ВЭЖХ [3], ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, высокоэффективная жидкостная хроматография с использованием ультрафиолетовой фотодиодной матрицы; газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором [4], а также спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области (нарушенного многократного полного внутреннего отражения), и спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^1H и ^{13}C [5]. Подлинность образцов облепихового масла рекомендуют определять по таким биомаркерам (фитокомпонентам), как жирные кислоты, фитостеролы, токоферолы, каротиноиды, хлорофиллы, фенольные производные соединения [3, 5].

Целью настоящей работы является исследование фазовых переходов в системе «Облепиховое масло – подсолнечное масло» методом дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения возможности идентификации и прослеживаемости таких образцов. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии широко применяется для изучения

жиров растительного и животного происхождения. Применение метода ДСК к исследованию жиров осложняется их сложным поведением в процессе нагревания, когда процессы полиморфных переходов триглицеридов сочетаются с плавлением триглицеридов и образцы ведут себя не как одно вещество, а смесь нескольких.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлось облепиховое масло, полученное экстракцией фреоном 22 из жомов ягод облепихи, произведенное согласно Р № 002959/01 с содержанием каротина и каротиноидов 600 мг/100 г, и подсолнечное масло по ГОСТ Р 52465-2005, которое используется для нормализации количества каротиноидов фармакопейного препарата облепихового масла.

Для исследования были приготовлены смеси облепихового и подсолнечного масел следующего состава (0/100; 10/90; 20/80; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80/20; 90/10; 100/0 объемных частей).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Процесс плавления образцов масла изучался методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-60 (Shimadzu, Япония). Масса навески составляла $(10,0 \pm 0,5)$ мг. Измерительная ячейка охлаждалась жидким азотом до температуры -100 °С. Опыты проводили в температурном диапазоне $-100 \dots 50$ °С при скорости нагревания 10 °С/мин. Опыты осуществлялись в среде азота, расход газа составлял 40 см³/мин. Для балансировки системы использовался α -кварц. Калибровка прибора была проведена по индию ($T_{пл} = 156,6$ °С, $H_f = 28,71$ Дж/г). Расчетные данные были получены с использованием программного обеспечения DSC-60.

Для низкотемпературной микроскопии использовалась ячейка оригинальной конструкции.

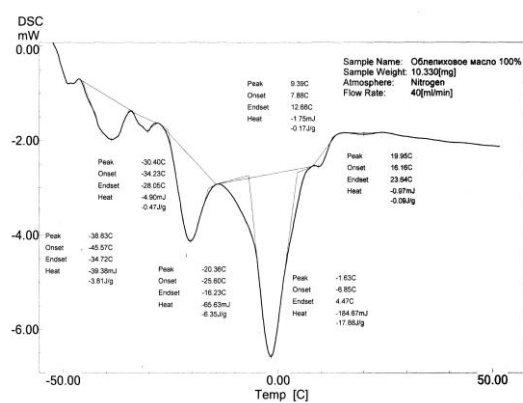
Величину показателя преломления образцов определяли на рефрактометре RFM 800 (Mettler Toledo, Швейцария).

Результаты и их обсуждение

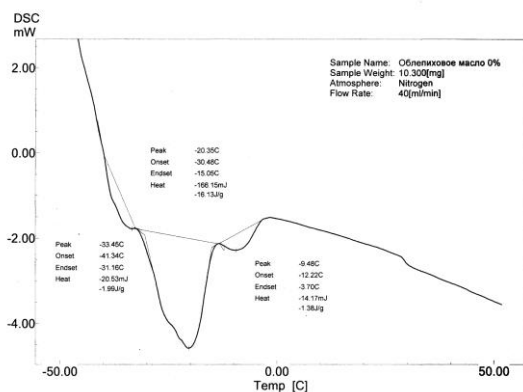
Кривые фазовых переходов (плавления и полиморфных переходов) индивидуальных образцов облепихового и подсолнечного масел представлены на рис. 1.

Как следует из представленных данных, процесс плавления у обоих образцов является суперпозицией плавления пяти триглицеридов в случае облепихо-

вого масла и четырех – для подсолнечного масла. В соответствии со сложившимися представлениями по кристаллизации жиров и масел [7] можно отметить, что сначала плавится наименее термостойкая α -форма, а последней – наиболее термостойкая β -форма. Наличие большего, чем три, числа триглицеридов можно связать с образованием триглицеридов, содержащих в своем составе не только насыщенные жирные кислоты, но и ненасыщенные. Следует отметить, что идентификация пиков будет возможна после приготовления эталонных смесей триглицеридов и установления триглицеридного состава изучаемых образцов, а также проведения необходимого комплекса рентгеноструктурных исследований.

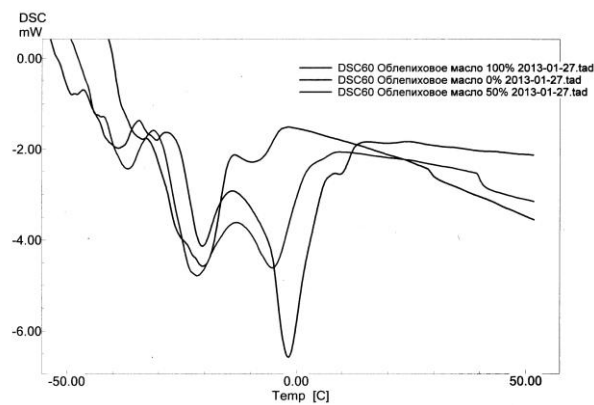


а

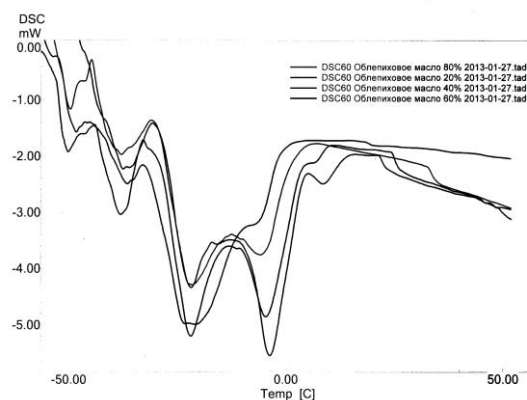


б

суперпозицию кривых плавления и фазовых переходов индивидуальных масел. Это наложение не позволяет построить точную диаграмму состояния смеси облепихового и подсолнечного масел. Но в то же время позволяет оценить области фазовых границ. Граница «твердое – жидкость» обусловлена температурой плавления триглицеридов подсолнечного масла и находится в области -15°C . Верхняя граница области «жидкость + твердое» определяется температурой плавления облепихового масла и несколько превышает 0°C . Область существования жидкокристаллического состояния зарегистрирована начиная с концентрации 20 % облепихового масла и имеет максимум 42°C при массовой доле подсолнечного масла 40 %.



а



б

Рис. 1. Кривые фазовых переходов индивидуальных образцов облепихового и подсолнечного масел: а – облепиховое масло; б – подсолнечное масло

Обращает на себя внимание изменение теплоемкости у подсолнечного масла в области 25°C , что можно связать с разрушением жидкокристаллического состояния. Помимо этого, кривые плавления различаются по внешнему виду, что облегчает идентификацию образцов.

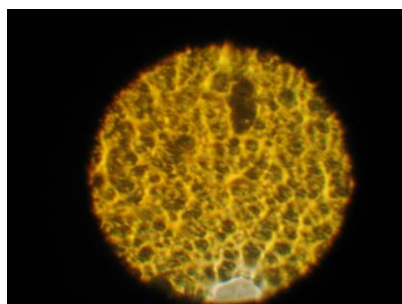
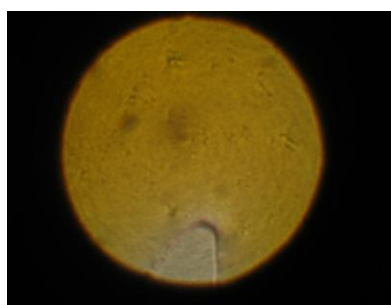
Кривые плавления образцов смесей облепихового и подсолнечного масел различного состава приведены на рис. 2.

Из анализа кривых плавления (рис. 2) можно сделать следующие выводы.

Данные кривые воспроизводятся с высокой точностью. Регистрируемые кривые дифференциальной сканирующей калориметрии представляют собой

Рис. 2. Кривые плавления смесей подсолнечного и облепихового масел: а – сверху вниз: 100; 0; 50 % облепихового масла; б – сверху вниз: 80; 20; 40; 60 % облепихового масла

Результаты низкотемпературной оптической микроскопии образца облепихового масла представлены на рис. 3.

облепиховое масло при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ облепиховое масло при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Можно отметить, сравнивая фотографии, что при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс кристаллизации только начинается, и при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ он не завершился.

На основании представленных данных можно сделать вывод, что процесс плавления масел в данной системе представляет собой сочетание независимых процессов плавления нескольких видов триглицеридов сферической формы. Сравнение значений показателя преломления смесей подсолнечного и облепихового масел представлено в табл.

Рис. 3. Вид облепихового масла при отрицательной температуре

Таблица

Показатели преломления смесей облепихового и подсолнечного масел

Массовая доля облепихового масла в смеси, %	Показатель преломления, n_{1d} ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\lambda=589,3\text{ нм}$	Показатель преломления, n_{1d} ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\lambda=589,3\text{ нм}$ [2]
0 (подсолнечное)	1,4739±0,0001	1,4751±0,0001
10	1,4737±0,0001	–
20	1,4736±0,0001	–
30	1,4734±0,0001	–
40	1,4730±0,0001	–
50	1,4732±0,0001	1,4756±0,0001
60	1,4722±0,0001	1,4757±0,0001
70	1,4727±0,0001	–
80	1,4725±0,0001	1,4759±0,0001
90	1,4716±0,0001	–
100	1,4722±0,0001	1,4741±0,0001

Из представленных данных следует, что с увеличением массовой доли облепихового масла показатель преломления уменьшается, но не линейно и поэтому не может быть использован для аналитических целей.

Таким образом, сравнение кривой плавления образца неизвестного состава смеси облепихового

масла с подсолнечным (наиболее распространенный вид фальсификации) с известными кривыми плавления стандартных смесей облепихового масла с подсолнечным позволит оценить массовую долю подсолнечного масла в облепиховом в результате непрерывного анализа.

Список литературы

1. Кошелев, Ю.А. Облепиха: монография / Ю.А. Кошелев, Л.Д. Агеева. – Бийск: НИЦ БПГУ им. В.М. Шукшина, 2004. – 320 с.
2. Nicolova, K. Optical characteristics of oil, obtained from sea-buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. – *Elaeagnaceae*) / K. Nicolova, I. Panchev, S. Sainov // Eur. Food Res. Technology. – 2006. – Vol. 233. – P. 843–847.
3. Дейнека, В.И. Обращенно-фазовая ВЭЖХ в анализе растительных масел. Метод контроля подлинности и установления фальсификации облепихового масла / В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека, В.Н. Сорокопудов // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – № 1. – С. 33–36.

4. Complementary advanced techniques applied for plant and food authentication / C. Socaciu, F. Ranga, F. Fetea et al. // Czech J. Food Sci. 2009. – Vol. 27, special Issue. – S. 70–75.
5. Socaciu, C. Quality and authenticity of sea buckthorn berry oils: successive UV–VIS, FT–IR, NMR spectroscopy ¹H, ¹³C and HPLC/GC chromatographic fingerprints / C. Socaciu // Proceedings of the 3rd International Seabuckthorn Association Conference: Québec: Québec City, Canada, Aug. 12–16, 2007. – Режим доступа: <http://www.argousier.qc.ca/stock/eng/socaciu.pdf>.
6. Tan, C.P. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition / C.P. Tan, Che Y.B. Man // JAOCS. – 2000. – Vol. 77, № 2. – P. 143–155.
7. Metin, S. Crystallization of fats and oils / S. Metin, R.W. Hartel // Bailey's industrial oil and fat products / ed. by F. Shahidi. – Sixth ed., Vol. 6. – 2005. – P. 45–76.

Бийский технологический институт АлтГТУ,
ул. Трофимова 27, Бийск-05,
Алтайский край, 659305.
e-mail: val@bti.secna.ru

SUMMARY

A.L. Vereshchagin, N.V. Goremykina, N.V. Bychin, Yu.A. Koshelev

METHOD OF IDENTIFICATION OF SEA BUCKTHORN AND SUNFLOWER OILS MIXTURE

Using the method of differential scanning calorimetry the melting curves of the sea buckthorn oil – sunflower oil system have been studied. The possibility of identifying the composition of such mixtures has been shown.

Differential scanning calorimetry, the melting curves, sea buckthorn oil, sunflower oil.

Biysk Technological Institute AltGTU,
Trophimova str. 27, Biysk-05,
Altai Region, Russia, 659305.
e-mail: val@bti.secna.ru

