

УДК 665.1

*В.С. Мазаєва^а, В.О. Голодняк^б, І.М. Демидов^б, І.В. Левчук^в, Н.С. Ситнік^а,
З.І. Коваленко^г, Т.О. Онопрієнко^г*

КОРЕЛЯЦІЯ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СКЛАДУ ОЛІЙ З ЯВИЩЕМ ПОЛІМОРФІЗМУ

^а Український науково-дослідний інститут олій та жирів Національної академії аграрних наук України, м. Харків, Україна

^б Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна
^в ДП «Укрметрестстандарт», м. Київ, Україна

^г Національний фармацевтичний університет, м. Харків, Україна

В роботі вивчали жирнокислотний склад олій і його вплив на процеси плавлення і кристалізації. Процеси плавлення та кристалізації визначалися методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Для дослідження кореляції фазових переходів з жирнокислотним складом були взяті наступні рослині олії: кунжутна, кукурудзяна, соєва, соняшникова, кокосова та олія жожоба. Перші чотири олій мають різний вміст жирних кислот, на долю поліненасичених жирних кислот припадає понад 50%. В цих оліях на діаграмах ДСК спостерігається наявність трьох фазових перетворень та інверсія піків плавлення та кристалізації. Кокосова олія містить в своєму складі 93,39% насичених жирних кислот і на діаграмі ДСК процесів плавлення та кристалізації спостерігається два піки фазових перетворень. Це можливо пояснити тим, що сумарна кількість жирних кислот $C_{12:0}$ та $C_{14:0}$ складає 67,14%. Олія жожоба містить в своєму складі 93,89% мононенасичених жирних кислот, причому 62,20% з них становить гондоїнова жирна кислота ($C_{20:1}$). При вивченні процесів плавлення та кристалізації на діаграмі ДСК олії жожоба спостерігається один характерний пік фазового перетворення. Отримані результати дозволяють стверджувати про наявність певної кореляції між параметрами жирнокислотного складу і діаграмами ДСК.

Ключові слова: олія, жирнокислотний склад, диференційна скануюча калориметрія, фазові перетворення, процес плавлення, процес кристалізації.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-65-72

Вступ

Відомо, що при плавленні та кристалізації жирів і рослинних олій спостерігається явище поліморфізму, яке обумовлено властивостями триацилгліцеролів (ТАГ) [1–3]. В свою чергу, властивості ТАГ визначаються жирними кислотами, що входять до складу цих ТАГ, а також їх розташуванням в молекулі ТАГ. Порядок розміщення жирних кислот в молекулах ТАГ в різних оліях і жирах може бути однаковим; в таких випадках властивості ТАГ визначаються виключно жирнокислотним (ЖК) складом. Для однокислотних ТАГ фізичні властивості можна пов'язувати безпосередньо з ЖК складом [4,5]. Відомо [3,6–8], що спостерігається чітка

відповідність між температурами плавлення та застигання однокислотних ТАГ і їх жирними кислотами. Якщо жирна кислота має більш високу температуру плавлення, то їй відповідає ТАГ з більш високою температурою плавлення. В жирах, де в складі ТАГ містяться різні жирні кислоти, фізичні властивості будуть пов'язані з основними жирними кислотами. Зокрема, якщо певні жирні кислоти містяться в значно більшій кількості, ніж інші в ЖК складі, то тоді кількість ТАГ, що містять ці жирні кислоти, також помітно перевищують вміст інших ТАГ. Таким чином, можна припустити, що зіставлення фазових переходів жиру на діаграмі ДСК із вмістом в ньому жирних кислот дозволить досить чітко

встановити вплив тих чи інших жирних кислот на властивості суміші ТАГ в цілому [9]. Очевидно, що такий підхід можна застосувати для оцінювання властивостей інших продуктів, до складу яких входять у певній кількості жирні кислоти і їх ефіри, в тому числі воски, як приклад – ефірні олії.

Матеріали та методи дослідження

Для визначення жирнокислотного складу дослідних олій використовували метод газорідної хроматографії. Підготовку зразків жиру у вигляді метилових ефірів жирних кислот здійснювали відповідно до ДСТУ ISO 5509-2002 [10]. Визначали жирнокислотний склад методом газової хроматографії згідно з ДСТУ ISO 5508-2001 на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890 із застосуванням капілярної колонки HP-88 довжиною 100 м, з внутрішнім діаметром 0,25 мм та товщиною нерухомої фази 0,2 мкм за наступних умов: швидкість потоку газу-носія (гелій) – 1,2 мл/хв, температура випаровувача – 280°C, температура детектора – 290°C, температурний режим колонки – поступовий нагрів від 60°C до 230°C [11].

Для вивчення процесів плавлення та кри-

сталізації використано метод диференційної скануючої калориметрії та прилад DSC Q-20 фірми TA Instruments. Процес плавлення виконували у температурному інтервалі від –50°C до +50°C, процес кристалізації – в інтервалі температур від +50°C до –50°C. Швидкість нагрівання (охолодження) складала 7,5°C /хв, наважки не перевищували 10 мг. Для охолодження використано рідкий азот з температурою –195,75°C. Обробка результатів досліджень виконувалась за допомогою програмного пакета TA Universal Analysis, отриманий числовий масив даних обробляли за допомогою розроблених процедур для пакета MathCad для аналізу окремих відрізків діаграм ДСК і безпосереднього їх порівняння між собою.

Результати досліджень

Для дослідження кореляції фазових переходів з ЖК складом були взяті наступні рослини олії: кокосова, кунжутна, кукурудзяна, соєва, соняшникова та олія жожоба. Перші п'ять олій мають різний вміст жирних кислот, що знаходяться в ТАГ. Олія жожоба не містить ТАГ, а її жирні кислоти знаходяться у суміші довголанцюжкових воскових ефірах. Для всіх дослідних

Таблиця 1

Жирнокислотний склад олій

Група	Позначення ЖК	Олія жожоба, %	Кокосова олія, %	Кукурудзяна олія, %	Кунжутна олія, %	Соняшникова олія, %	Соєва олія, %
1	C 6:0	–	0,79	–	–	–	–
1	C 8:0	–	8,90	–	–	–	–
1	C 10:0	–	5,95	–	–	–	–
1	C 12:0	–	47,74	–	–	–	–
1	C 14:0	0,08	19,40	0,04	0,07	–	–
1	C 16:0	2,00	7,79	8,96	8,26	5,75	9,65
2	C 16:1n7	0,12	–	0,13	0,10	0,08	0,08
1	C 17:0	–	–	0,05	–	–	0,10
2	C 17:1	–	–	0,03	–	–	–
1	C 18:0	0,34	2,75	4,70	3,20	3,55	5,14
2	c9- C 18:1	15,75	5,34	34,12	0,65	25,83	20,82
2	c11- C 18:1	0,74	0,06	0,84	27,37	1,10	1,60
3	t, c- C18:2	–	–	0,08	0,20	0,06	–
3	9c,12c-C18:2n6	3,01	1,17	49,52	58,43	62,07	53,90
3	c,t-C18:2	–	–	–	–	0,12	–
3	C 18:3n6	–	–	–	–	0,02	–
3	C 18:3n3	0,36	–	0,50	0,37	0,07	7,73
1	C 20:0	0,10	0,07	0,47	0,32	0,23	0,35
2	C 20:1	62,20	–	–	–	–	–
2	c11-C 20:1(ω9)	–	0,03	0,17	0,18	0,14	0,13
1	C 22:0	0,23	–	0,28	0,60	0,72	0,39
2	C 22:1	13,43	–	–	–	–	–
1	C 24:0	–	–	0,13	0,25	0,24	0,12
2	C 24:1n9	1,65	–	–	–	–	–

олій був визначений ЖК склад (табл. 1).

В табл. 1 жирним шрифтом виділено вміст основних жирних кислот (які складають більше ніж 10% в кожній олії). Як видно кількість таких жирних кислот не перевищує трьох для олії жожоба та двох для інших олій. Крім того, усі жирні кислоти за даними ЖК складами об'єднані в три групи (насичені, мононенасичені, поліненасичені), вміст жирних кислот в групах наведено в табл. 2.

Виходячи з отриманих даних (табл. 1, 2), олія жожоба містить в своєму складі 93,89% мононенасичених жирних кислот, причому 62,20% з них складає гондоїнова жирна кислота ($C_{20:1}$). Таким чином, можна припустити, що при фазових перетвореннях визначальними будуть воски, в молекулу яких входить дана жирна кислота ($C_{20:1}$), отже, можливо якісно оцінити вплив мононенасичених жирних кислот на процеси плавлення і кристалізації олій з восками, утвореними цими кислотами.

Кокосова олія складається на 93,39% з насичених жирних кислот. При цьому частка лау-

ринової жирної кислоти ($C_{12:0}$) складає 47,74%, а на міристинову жирну кислоту ($C_{14:0}$) приходить 19,40%. В даному випадку, крім оцінки впливу насичених жирних кислот на фазові перетворення, можлива оцінка залежності процесів плавлення та кристалізації від високого вмісту цих двох жирних кислот в складі олії.

Такі олії, як кукурудзяна, кунжутна, соняшникова і соєва, близькі за якісним та кількісним вмістом жирних кислот. Однак існують розбіжності величини вмісту жирних кислот за насиченими жирними кислотами 5% на рівні середнього значення 12,5%, за мононенасиченими жирними кислотами 12% на рівні середнього значення 23,5% і за поліненасиченими жирними кислотами 11,6% на рівні середнього значення 55%. Монотонна зміна вмісту жирних кислот в складі ТАГ олій дозволяє оцінити залежність процесів фазових переходів (плавлення і кристалізації) від вмісту жирних кислот.

Дослідження зазначених фазових переходів в оліях виконано методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) (рис. 1).

Таблиця 2

Вміст жирних кислот в групах

Олія	Вміст жирних кислот, %		
	Насичені	Мононенасичені	Поліненасичені
Жожоба	2,74	93,89	3,37
Кокосова	93,39	5,44	1,17
Кукурудзяна	14,62	35,28	50,10
Кунжутна	12,70	28,30	59,00
Соняшникова	10,50	27,15	62,35
Соєва	15,74	22,63	61,63

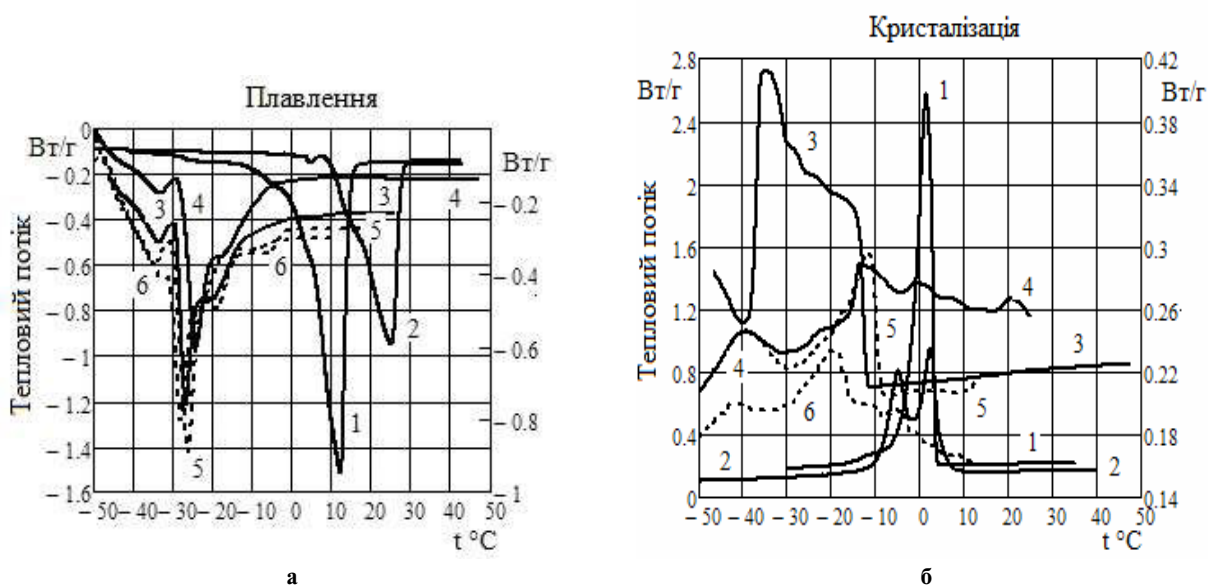


Рис. 1. Діаграми ДСК олій (а – процес плавлення; б – процес кристалізації): 1 – олія жожоба; 2 – кокосова олія; 3 – кукурудзяна олія; 4 – кунжутна олія; 5 – соняшникова олія; 6 – соєва олія

На діаграмах ДСК процесу плавлення олій (рис. 1,а), спостерігається два основних піка плавлення, крім олії жожоба, у якої один пік. Для обробки піків фазових перетворень першого роду необхідно здійснити індексацію піків. Перший пік плавлення кукурудзяної, кунжутної, соняшникової та соєвої олій знаходиться в інтервалі температур від -50°C до -30°C , максимум цього піка позначимо «b»; другий пік знаходиться в інтервалі температур від -30°C до -3°C , позначимо максимум цього піка як «a». Кокосова олія теж має подвійний пік в інтервалі температур від 3°C до 30°C , з такими ж позначеннями максимумів піків.

На діаграмах ДСК процесу кристалізації всіх олій, крім олії жожоба, спостерігається два піка фазових перетворень першого роду (рис. 1,б). Максимум першого піку, який характеризує утворення кристалів, позначимо «a», максимум другого піка, що відповідає утворенню кристалічної структури, позначимо «b» (більшій температурі відповідає «a», а меншій – «b»).

При процесах плавлення та кристалізації олії жожоба на діаграмі ДСК (рис. 1,а,б) спостерігається один пік фазових перетворень першого роду. Такий вид діаграми ДСК можливо пояснити тим, що в даній олії 62,20% припадає на жирну кислоту $\text{C}_{20:1}$. Згідно з літературними даними [12], температура плавлення для мононенасиченої цис- жирної кислоти $\text{C}_{20:1}$ при положенні подвійного зв'язку між 9:10 атомами вуглецю становить $+25^{\circ}\text{C}$ та між 11:12 атомами вуглецю $+22^{\circ}\text{C}$. Дані про температуру застигання цієї кислоти відсутні.

На діаграмі ДСК процесів плавлення та

кристалізації кокосової олії спостерігається два піка фазових перетворень першого роду (рис. 1,а,б). Оскільки дана олія складається на 93,39% з насичених жирних кислот, причому 67,14% приходить на сумарну кількість жирних кислот $\text{C}_{12:0}$ та $\text{C}_{14:0}$, то можна припустити, що саме ТАГ з цими жирними кислотами і зумовили появу двох піків при процесах плавлення та кристалізації.

Після обробки діаграм ДСК було отримано температури фазових перетворень олій (табл. 3).

Як видно з табл. 3, для олії жожоба та кокосової олії температура фазового перетворення для піка «a» процесу кристалізації нижча, ніж температура цього ж піка для процесу плавлення. Навпаки, для кукурудзяної, кунжутної, соєвої та соняшникової олій температура фазового перетворення для піка «a» процесу кристалізації вища, ніж температура цього ж піка для процесу плавлення.

Розглянемо більш детально діаграми ДСК процесів плавлення та кристалізації для кукурудзяної, кунжутної, соєвої та соняшникової олій. Всі ці олії в своєму складі мають 50% і більше поліненасичених жирних кислот. Для цих олій на діаграмах ДСК спостерігається наявність трьох характерних фазових перетворень, з яких «a» і «b» – першого роду, «c» – другого. Для всіх олій характерна інверсія піків «a» плавлення і кристалізації, коли температура застигання вище температури плавлення, як показано на прикладі кукурудзяної олії (рис. 2). Як відомо [7], рідини поблизу температури затвердіння зазвичай називають розплавами, вони ще не ма-

Таблиця 3

Температури фазових перетворень олій

Олія	Плавлення			Кристалізація		
	Число піків	Індекс піка	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Число піків	Індекс піка	Температура кристалізації, $^{\circ}\text{C}$
Жожоба	1	–	12,28	1	–	1,54
Кокосова	2	a	25,00	2	a	2,46
		b	4,56		b	-4,80
Кукурудзяна	2	a	-26,64	2	a	-15,70
		b	-33,28		b	-35,27
Кунжутна	2	a	-24,16	2	a	-13,56
		b	-33,12		b	-39,25
Соєва	2	a	-26,10	2	a	-11,57
		b	-34,18		b	-39,65
Соняшникова	2	a	-27,95	2*	a	-20,42; -19,18
		b	-35,26		b	-42,91; -40,24

* Примітка: Спостерігаються два повномасштабних піка, у яких двогорбі вершини.

ють кристалічної структури. При подальшому охолодженні процес завершується кристалізацією в інтервалі температури піка «b».

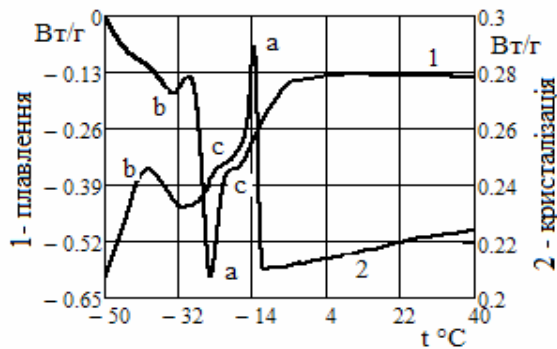


Рис. 2. Діаграми ДСК процесів плавлення та кристалізації для кукурудзяної олії

Рис. 2 дозволяє зрозуміти, в якій ситуації олії плавляться після застигання при більш низькій температурі. У точці «a» лінії 2 (крива охолодження) олія застигає, тобто з'являється розплав. Однак, якщо його не довести до точки «b» лінії 2 (кристалізація), а почати нагрівати раніше, то процес нагрівання йде по лінії 1. Отже, в точці «a» лінії 1 олія стає рідкою нижче температури застигання.

В табл. 4 для олій з високим вмістом поліненасичених жирних кислот наведені дані стосовно температур піків плавлення і кристалізації в залежності від вмісту лінолевої жирної кислоти (9c, 12c-C18:2n6).

Дані табл. 4 показують, що у всіх олій з високим вмістом поліненасичених жирних кислот спостерігається зазначена вище інверсія піків плавлення «a».

Обговорення результатів досліджень

Перш ніж приступити до обговорення результатів вимірювань, слід зазначити ряд особливостей застосування методу ДСК, що стосуються коректності кількісних даних, отриманих безпосередньо за діаграмами ДСК.

Часто результати плавлення та кристалізації, отримані стандартним методом при одній

швидкості нагрівання або охолодження, приймаються за істинні, хоча по суті є оціночними, причому похибка при цьому може складати $(5\div 10)^\circ\text{C}$, що набагато перевищує помилку вимірювання температури фазових перетворень методом ДСК [13]. Це обумовлено тим, що в залежності від швидкості нагріву (охолодження) змінюється величина вимірювання термічного запізнення, і температура максимуму піка плавлення (кристалізації) завжди відрізняється від істинного значення. Тому перед здійсненням досліджень в окремому експерименті виконано вимірювання діаграм ДСК в діапазоні швидкостей нагріву (охолодження) від $2^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ з кроком $1^\circ\text{C}/\text{хв}$ і показано, що починаючи зі швидкості $6^\circ\text{C}/\text{хв}$ відхилення величини температури піка від середнього значення не перевищує $\pm 0,6^\circ\text{C}$.

Суттєвим фактором, який впливає на результати вимірювань, також є невеликий обсяг наважки при вимірах, коли процес плавлення (кристалізації) визначається явищами на межі розділу фаз. Якщо розглядати плавлення як рівноважний процес переходу кристалу в розплав, то об'єм твердого тіла і рідини настільки великі, що впливом їх поверхонь на властивості кожної їх фаз можна знехтувати [14]. У таких умовах точка застигання (плавлення) однозначно визначається об'ємними властивостями обох фаз. Однак, термодинамічне рівняння стану поверхневих шарів твердого тіла відрізняється від термодинамічного рівняння стану речовини в обсязі тіла, через некомпенсовані молекулярні взаємодії. Існують найрізноманітніші фізичні умови, при яких температура плавлення речовини зміщується за рахунок поверхневих ефектів. Оскільки об'єм проби в капсулі ДСК невеликий, то процес плавлення (кристалізації) поверхневого шару істотно впливає на результат вимірювання. Разом з тим, при запресовуванні капсули (в якій знаходиться проба жиру) важко забезпечити однозначно певну форму поверхневого шару. Тому перед початком вимірювання для забезпечення відтворюваності процесу плавлення необхідно темперувати пробу, нагрівши

Таблиця 4

Температури піків плавлення і кристалізації в залежності від вмісту лінолевої жирної кислоти

Олія	Вміст ЖК 9c, 12c-C18:2n6, %	Температура плавлення		Температура кристалізації	
		a	b	a	b
Кукурудзяна	49,52	-26,64	-33,28	-15,70	-35,27
Соева	53,90	-26,10	-34,18	-11,57	-39,65
Кунжутна	58,43	-24,16	-33,12	-13,56	-39,25
Соняшникова	62,07	-27,95	-32,26	-19,75	-41,57

до температури вище температури плавлення і потім охолодити. Таким чином, слід провести повний цикл вимірювання при певній швидкості нагрівання і охолодження на даному приладі. Внаслідок цього геометрія поверхневого шару проби формується під дією поверхневих сил і, тим самим, контур границі шару проби завжди буде в подальшому цілком визначеним. Тоді при багаторазових вимірах процес плавлення (кристалізації) буде однозначним в межах точності методу вимірювання.

Визначення величини температури піків на діаграмах ДСК в здійснених дослідженнях виконувалось шляхом безпосереднього аналізу результатів вимірювань за числовими даними.

На прикладі діаграми ДСК процесу плавлення кокосової олії (рис. 1, діаграма 2), на рис. 3 показано визначення температури піка «b» за допомогою числового матеріалу та програмного пакета MathCad.

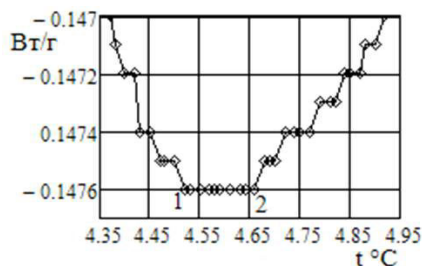


Рис. 3. Визначення температури піка «b» за допомогою числового матеріалу

З числових даних вимірювань, використовуючи алгоритми MathCad, виділені точки експериментальних даних, серед яких на вершини піка припадають точки в інтервалі 1–2 (рис. 3), де $t_1=4,52^\circ\text{C}$, $t_2=4,66^\circ\text{C}$, і за температуру піка плавлення приймається середня величина $t_{cp}=4,59\pm 0,06^\circ\text{C}$. При цьому розбіжність при паралельних вимірах між результатами не перевищує меж точності методу вимірювання.

З наведених результатів видно, що спостерігається якісний зв'язок між ЖК складом олій і характером процесів їх плавлення та кристалізації. Отриманих даних звичайно недостатньо для кількісних оцінок впливу вмісту тих чи інших жирних кислот на фазові перетворення олій і жирів, а також інших продуктів, які містять в своєму складі похідні жирних кислот. Тільки для кількох окремих випадків показано можливий зв'язок фазових переходів і характеристик жирних кислот.

Для обґрунтування кореляції як такої необхідні дослідження на більш великій базі вихідних продуктів включаючи жири, олії, що містять похідні жирних кислот (віск, ефіри, тощо). Зокрема, в [9] наведені дані дослідження ЖК складу, ТАГ складу, йодного числа і діаграм ДСК для сімнадцяти рослинних олій, в тому числі і кокосової, кукурудзяної, соєвої і соняшникової олій, які досліджувалися також і у нашій роботі. Це дозволило порівняти результати обох досліджень і об'єктивно оцінити отримані результати.

Жирнокислотний склад для зазначених вище олій з урахуванням того, що він залежить від місця зростання, погодних умов, сорту або гібрида, а також технології переробки, наведені в даному дослідженні і в роботі [9] відрізняються за вмістом окремих жирних кислот. Однак, як видно з табл. 5, в якій наведено сумарна кількість жирних кислот за групами, в підсумку відмінності не дуже суттєві і має місце взаємна відповідність.

Дослідження процесів плавлення (кристалізації) методом ДСК в роботі [9] і в даному дослідженні мають відмінності, що якісно і кількісно призвело до розбіжностей деяких результатів вимірювань. Перш за все відрізняються величини темпу нагріву (охолодження) проби, який в [9] становить $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ та $7,5^\circ\text{C}/\text{хв}$ в наших дослідженнях, що може істотно вплину-

Таблиця 5

Сумарна кількість ЖК за групами

Олія	Джерело	Вміст жирних кислот, %		
		Насичені	Мононенасичені	Поліненасичені
Кокосова	дана робота	93,39	5,44	1,17
	[9]	96,0	3,3	0,7
Кукурудзяна	дана робота	14,62	35,28	50,10
	[9]	15,9	27,5	56,7
Соєва	дана робота	15,74	22,63	61,63
	[4]	16,9	23,6	59,6
Соняшникова	дана робота	10,50	27,15	62,35
	[9]	12,8	17,8	69,4

Таблиця 6

Температури максимумів піків «а» процесів плавлення (кристалізації)

Олія	Джерело	Температура плавлення, °С	Температура кристалізації, °С
Кокосова	дана робота	25,00	2,46
	[9]	22,45	-0,70
Кукурудзяна	дана робота	-26,64	-15,70
	[9]	-14,85	-18,49
Соєва	дана робота	-26,10	-11,57
	[9]	-2,47	-19,49
Соняшникова	дана робота	-27,95	-2
	[9]	-14,30	-19,87

ти на результати вимірювань. Крім того, в [9] не вказано, як проводилася процедура темперування проби. Діаграми ДСК олій відображають в обох випадках однакову кількість фазових перетворень для процесів плавлення (кристалізації) олій. Однак, кількісне співвідношення величин питомих теплових потоків для піків фазових перетворень між собою для кожної з олій на відповідних діаграмах в [9] і в даних дослідженнях відрізняються. Крім того, в [9] всі три фазові перетворення першого роду в той час, як в даних дослідженнях на діаграмах ДСК з трьох тільки два фазових перетворень першого роду. Також має місце розбіжність між даними температур максимумів піків «а» процесів плавлення (кристалізації) (табл. 6).

Як видно з табл. 6, внаслідок цих розбіжностей для останніх трьох олій в [9] не спостерігається інверсія піків плавлення і кристалізації, на відміну від наших результатів досліджень, де вона має місце.

Висновки

Здійснено попереднє оцінювання показників фазових перетворень в процесах плавлення і кристалізації ТАГ жирних сумішей і сполук. Виходячи з групової класифікації жирних кислот на насичені, мононенасичені і поліненасичені, з двох перших груп було обрано по одній олії (олія кокосова та жожоба), причому слід враховувати, що олія жожоба складається з довголанцюжкових воскових ефірів жирних кислот. З третьої групи було обрано чотири олії (кунжутна, кукурудзяна, соєва, соняшникова) для демонстрації відтворюваності результатів вимірювань. У наведених результатах досліджень, не дивлячись на обмежений обсяг інформації, спостерігається певна кореляція між даними ЖК складу і діаграмами ДСК.

Очевидно, що наведені результати досліджень носять демонстраційний характер і не є підставою для широких узагальнень, висновків та рекомендацій. Для того щоб за даними дос-

ліджень можливо було отримати обґрунтовані кількісні співвідношення, необхідно накопичити статистичні дані в достатньому обсязі по всіх продуктах, склад яких містить складні ефіри вищих жирних кислот.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Sato K.* Crystallization of lipids: fundamentals and applications in food, cosmetics and pharmaceuticals. – John Wiley & Sons Ltd, 2018. – 515 p.
2. *О'Брайен Р.* Жиры и масла: производство, состав и свойства, применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 751 с.
3. *Канеш К.Р.* Жиры в пищевой промышленности. Санкт-Петербург: Профессия, 2016. – 646 с.
4. *Morphological connected net-roughening transition theory: application to β -2 crystals of triacylglycerols / Bennema P., Hollander F.F.A., Boerrigter S.X.M., Grimbergen R.F.P., Van De Streek J., Meekes H. // ChemInform. – 2001. Vol.33. – P.113-164.*
5. *Multiple β forms of saturated monoacid triacylglycerol crystals / Takeguchi S., Sato A., Hondoh H., Aoki M., Uehara H., Ueno S. // Molecules. – 2020. – Vol.25. – Article No. 5086.*
6. *Crystallization modifiers in lipid systems / Ribeiro A.P., Masuchi M.H., Miyasaki E.K., Domingues M.A., Stroppa V.L., de Oliveira G.M., Kieckbusch T.G. // J. Food Sci. Technol. – 2015. – Vol.52. – P.3925-3946.*
7. *Microscopic approach of the crystallization of tripalmitin and tristearin by microscopy / Da Silva R.C., Soares F.A.S.M., Maruyama J.M., Dagostinho N.R., Silva Y.A., Rodrigues-Ract J.N., Gioielli L.A. // Chem. Phys. Lipids. – 2016. – Vol.198. – P.1-9.*
8. *Comparative analysis of thermal behavior, isothermal crystallization kinetics and polymorphism of palm oil fractions / Zhang X., Li L., Xie H., Liang Z., Su J., Liu G., Li B. // Molecules. – 2013. – Vol.18. – P.1036-1052.*
9. *Tan C.P., Che Man Y.B.* Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2000. – Vol.77. – No. 2. – P.143-155.

10. *Особливості жирнокислотного складу вітчизняного борсукового жиру* / Левчук І.В., Демидов І.М., Тимченко В.К., Арутюнян Т.В. // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – 2017. – № 18(1240). – С.80-84.

11. *Сучасні методи ідентифікації олій та жирів у технохімконтролі жиропереробного виробництва* / Левчук І.В., Кіщенко В.А., Тимченко В.К., Куниця К.В. // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2015. – № 14(1123). – С.71-78.

12. *Ржехина В.П., Сергеева Ф.Г.* Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производств в масло-жировой промышленности. – Л.: ВНИИЖ, 1969. – Т.5. – 502 с.

13. *Бернштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

14. *Уббеллоде А.* Плавление и кристаллическая структура. – М.: Мир, 1969. – 420 с.

Надійшла до редакції 20.12.2020

CORRELATION BETWEEN FATTY ACID COMPOSITION OF OILS AND PHENOMENON OF POLYMORPHISM

V.S. Mazaeva^a, V.O. Golodnyak^b, I.M. Demidov^b, I.V. Levchuk^c, N.S. Sitnik^a, Z.I. Kovalenko^d, T.O. Onopriyenko^d

^a Ukrainian Research Institute of Oils and Fats of the National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^c Ukrmetrteststandart, Kyiv, Ukraine

^d National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: vika1988977@gmail.com

We studied the fatty acid composition of some oils and established its effect on the processes of melting and crystallization. The melting and crystallization processes were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). To study the correlation between phase transitions and fatty acid composition, the following vegetable oils were used: sesame, corn, soybean, sunflower, coconut and jojoba. The first four oils have different fatty acid content, polyunsaturated fatty acids account for more than 50%. The presence of three phase transformations and inversion of the melting and crystallization peaks are observed in the DSC diagrams for these four oils. Coconut oil contains 93.39% of saturated fatty acids and two peaks of phase transformations are observed in the DSC diagram of melting and crystallization processes. This can be explained by the fact that the total amount of fatty acids C_{12:0} and C_{14:0} is 67.14%. Jojoba oil contains 93.89% of monounsaturated fatty acids, and 62.20% of them are presented by gondoic fatty acid (C_{20:1}). The DSC diagram of jojoba oil exhibits one characteristic peak of phase transformation. The obtained results allow establishing a certain correlation between the parameters of fatty acid composition and DSC diagrams.

Keywords: oil; fatty acid composition; differential scanning calorimetry; phase transformation; melting process; crystallization process.

REFERENCES

1. Sato K, editor. *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics and Pharmaceuticals*. John Wiley & Sons Ltd; 2018. 515 p.

2 O'Brajen R. *Zhiry i masla: proizvodstvo, sostav i svoystva, primenenie*. [Fats and oils: production, composition, properties, and application]. Saint Petersburg: Professiya; 2007. 751 p. (in Russian).

3. Kanesh KR. *Zhiry v pishchevoi promyshlennosti*. [Fats in the food industry]. Saint Petersburg: Professiya; 2016. 646 p. (in Russian).

4. Bennema P, Hollander FF, Boerigter SX, Grimbergen R, Van De Streek J, Meeke H. Morphological connected network roughening transition theory: application to β -2 crystals of triacylglycerols. *ChemInform*, 2001; 33: 113-164. doi:10.1201/9781482270884-4.

5. Takeguchi S, Sato A, Hondoh H, Aoki M, Uehara H, Ueno S. Multiple β forms of saturated monoacid triacylglycerol crystals. *Molecules*. 2020; 25: 5086. doi: 10.3390/molecules25215086.

6. Ribeiro AP, Masuchi MH, Miyasaki EK, Domingues MA, Stroppa VL, de Oliveira GM, et al. Crystallization modifiers in lipid systems. *J Food Sci Technol*. 2015; 52: 3925-3946. doi: 10.1007/s13197-014-1587-0.

7. Da Silva RC, Soares FA, Maruyama JM, Dagostinho NR, Silva YA, Ract JN, et al. Microscopic approach of the crystallization of tripalmitin and tristearin by microscopy. *Chem Phys Lipids*. 2016; 198: 1-9. doi: 10.1016/j.chemphyslip.2016.04.004.

8. Zhang X, Li L, Xie H, Liang Z, Su J, Liu G, et al. Comparative analysis of thermal behavior, isothermal crystallization kinetics and polymorphism of palm oil fractions. *Molecules*. 2013; 18(1): 1036-1052. doi: 10.3390/molecules18011036.

9. Tan CP, Che Man YB. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *J Am Oil Chem Soc*. 2000; 77: 143-155. doi: 10.1007/s11746-000-0024-6.

10. Levchuk VI, Demidov IM, Timchenko VK, Arutjunjan TV. Osoblyvosti zhymokyslotnogo skladu vitchyznyanogo borsukovogo zhyru [Particularities of fatty acid storage of bituminous boron fat]. *Visnyk Natsionalnogo Tekhnichnogo Universytetu «KhPI»: Innovatsiini Doslidzhennya u Naukovykh Robotakh Studentiv*. 2017; 18(1240): 80-84. (in Ukrainian).

11. Levchuk VI, Kishhenko VA, Timchenko VK, Kunicja KV. Suchasni metody identifikatsii oliyi ta zhyriv u tekhnokhimkontroli zhyropererobnogo vyrobnytstva. [Modern methods for the identification of oils and fats in techno-chemical control of fatty tissue processing]. *Visnyk Natsionalnogo Tekhnichnogo Universytetu «KhPI»: Novi Rishennya v Suchasnykh Tekhnologiyah*. 2015; 14(1123): 71-78. (in Ukrainian).

12. Rzhekhina VP, Sergeeva FG. *Rukovodstvo po metodam issledovaniya, tekhnokhimicheskomu kontrolyu i uchetu proizvodstv v maslo-zhirovoy promyshlennosti*. [Guidance on research methods, techno-chemical control and accounting of production in the oil and fat industry]. Leningrad: VNIIZh; 1969. 502 p. (in Russian).

13. Bernshtein VA, Egorov VM. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimii polimerov* [Differential scanning calorimetry in physical chemistry of polymers]. Leningrad: Khimiya; 1990. 256 p. (in Russian).

14. Ubbelode A. *Plavlenie i kristallicheskaya struktura* [Melting and crystal structure]. Moscow: Mir; 1969. 420 p. (in Russian).