

Стаття присвячена дослідженню складу та структури ацилгліцеринів в олії нових ліній насіння соняшнику. Отримано дані щодо наявності в оліях 2-олеодінасичених ацилгліцеринів, що складають основу жирів кондитерських, кулінарних, хлібопекарських та для молочної промисловості. За результатами дослідження зразків нових ліній насіння соняшнику обрано сировину для подальших досліджень

Ключові слова: структура, ацилгліцерини, соняшникова олія, нові лінії соняшнику, ферментативний гідроліз, жирні кислоти

Статья посвящена исследованию состава и структуры ацилглицеринов в масле новых линий семян подсолнечника. Получены данные о наличии в маслах 2-олеодинасыщенных ацилглицеринов, составляющих основу жиров кондитерских, кулинарных, хлебопекарных и для молочной промышленности. По результатам исследования образцов новых линий семян подсолнечника выбрано сырье для дальнейших исследований

Ключевые слова: структура, ацилглицерины, подсолнечное масло, новые линии подсолнечника, ферментативный гидролиз, жирные кислоты

СТРУКТУРА АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ОЛІЇ НОВИХ ЛІНІЙ НАСІННЯ СОНЯШНИКУ НАСИЧЕНОГО ТИПУ

К. В. Куниця
Аспірант*

E-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru

О. А. Литвиненко

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник*

E-mail: ealitvinenko@yandex.ua

Ф. Ф. Гладкий

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: gladky2009@gmail.com

*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Знання складу олій та жирів є дуже важливим практично для кожного розділу хімії жирів і на кожній стадії технологічного процесу. Прогрес в області застосування промислових олій та жирів в якості сировини для виробництва харчових продуктів в значній мірі залежить від повноти знань про сировину і вплив на неї кожного виду обробки, а також від вимог, які висуваються до окремих продуктів харчування. Визначення структури олій та жирів рослинного і тваринного походження є важливим внаслідок безпосереднього зв'язку складу ацилгліцеринів з фізичними характеристиками і технологічними властивостями олій та жирів.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Визначення ацилгліцеринового складу олій та жирів до цього часу залишається складним завданням, через велике різноманіття ацилгліцеринів, які входять до складу природних олій та жирів. Існують декілька методів визначення групового ацилгліцеринового складу жирів, які засновані на різних теоріях. Однак, визначення групового ацилгліцеринового складу не дає уявлення про структуру і склад окремих ацилгліцеринів. Для цих цілей застосовуються хромато-

графічні методи, методи протитоків розподілу і ферментативний метод [1, 2].

Соняшникова олія – одна з найважливіших рослинних олій, що має велике народно-господарське значення в Україні. Вона застосовується у кулінарії, в миловарінні та лакофарбовій промисловості, входить до складу різних фармацевтичних препаратів [3]. Однак, структура ацилгліцеринів класичної соняшникової олії повністю не досліджена, в літературі є лише відомості про склад ацилів другого положення триацилгліцеринових молекул.

Нині спостерігається розвиток нового підходу в селекції соняшника, що полягає в подоланні видових меж спадкової мінливості складу жирних кислот олій насіння і отриманні олій планованих типів. Досягнення в галузі селекції олійних культур зробили можливим виробництво нової олії збагаченої насиченими жирними кислотами [4 – 6]. В Інституті рослинництва ім. В.Я. Юр'єва (м. Харків) за останні роки створено нові лінії соняшнику, олія яких за своїм складом суттєво відрізняється від класичної, оскільки, містить підвищену кількість стеаринової і пальмітинової кислот [7, 8]. Ці олії мають склад, який відрізняється від тих, що традиційно використовують як джерело для пластичних жирів або в приготуванні кондитерської продукції, що підкреслює необхідність проведення досліджень по визначенню складу і структури ацилгліцеринів олій нових ліній.

Хімічні та фізичні властивості жирів і олій в значній мірі визначаються складом жирних кислот і їх положенням у молекулі триацилгліцерину (ТАГ). Хімічно всі жири і олії є складними ефірами гліцерину і жирних кислот, проте фізичні властивості натуральних жирів і олій змінюються в широких межах, оскільки, по-перше, співвідношення жирних кислот змінюється в широкому діапазоні і, по-друге, структури ТАГ кожної окремої олії або жиру різняться між собою. Оскільки, у всіх ТАГ гліцеринова частина молекули ідентична, різниця властивостей жирів і олій зумовлена жирними кислотами, що входять до складу молекули. Вплив жирних кислот залежить від трьох основних характеристик: довжини ланцюга, кількості і положення подвійних зв'язків та положення жирної кислоти на гліцериновому залишку. Структура ТАГ залежить від особливостей з'єднання жирних кислот з гліцином, зазвичай жири та олії складаються із різнокислотних ацилгліцеринів, а не із суміші однокислотних, тому характеристики ацилгліцерину залежать від положення, яке кожна ацильна група займає в молекулі гліцерину. Варіації жирно-кислотного складу і структури ТАГ впливають на хімічні та фізичні властивості жирів і олій, тому аналіз жирно-кислотного і ацилгліцеринового складу найкраще характеризує властивості, що мають масложирові продукти [9].

Розташування жирних кислот, як вважають автори [10], є не випадковим, оскільки насичені жирні кислоти розташовані переважно в sn-1 або sn-3 положеннях, а ненасичені в sn-2 положенні. Жирно-кислотний склад натуральних олій та жирів значно розрізняється не тільки в залежності від виду рослин або тварин, але також і в межах одного і того ж найменування. Наприклад, склад тваринного жиру і вершкового масла різний для різних видів тварин, раціону годівлі, здоров'я, анатомічного розташування жиру і віку тварини. Серед факторів, що впливають на жирно-кислотний склад рослинної олії можна вказати кліматичні умови, тип ґрунту, вегетаційний період, ступінь зрілості плодів, здоров'я рослин, мікробіологічні показники, розташування насіння всередині суцвіття і генетичні особливості рослини [11].

3. Мета дослідження

Метою роботи є визначення структури ТАГ олій нових ліній насіння соняшнику з підвищеним вмістом насичених жирних кислот.

4. Методика дослідження

Для визначення будови гліцеридів обрано метод ензиматичного гідролізу, який базується на специфічній дії ліпази підшлункової залози, що полягає у відокремленні жирних кислот з триацилгліцеринів, перш за все з положення 1,3. Зважаючи на те, що гідроліз у положенні 1,3 і 2 відбувається статистично, на підставі виявленого складу жирних кислот, одержаних з моноацилгліцеринів (положення 2), а також

складу жирних кислот початкового жиру розраховують склад ацилгліцеринів.

Принцип визначення полягає в тому, що зразок жиру піддають дії ліпази підшлункової залози за точно визначених умов. Гідроліз переривають підкислюванням системи. Ліпіди, що складаються з моно-, ді- та триацилгліцеринів і вільних жирних кислот, екстрагують діетиловим ефіром. З екстракту вилучають фракцію 2-моноацилгліцеринів і в ній визначають склад жирних кислот [12].

Розрахунок складу ацилгліцеринів здійснюється на підставі наступних експериментальних даних: загального вмісту окремих жирних кислот (в %) у досліджуваному зразку жиру – від A_1 до A_n ; вмісту окремих жирних кислот (в %) у фракції 2-моноацилгліцеринів – від B_1 до B_n . Визначивши таким чином склад жирних кислот 2-моноацилгліцеринів, розраховують жирно-кислотний склад 1,3-діацилгліцеринів (від C_1 до C_n) за умови рівності положень 1,3 за формулою (1).

$$C_1 = \frac{3A_1 - B_1}{2} \quad \text{до} \quad C_n = \frac{3A_n - B_{nT}}{2}. \quad (1)$$

Склад триацилгліцеринів (від G_1 до G_n) розраховують для кожної жирної кислоти у 2-положенні ацилгліцерину (від B_1 до B_n), займаючи послідовно 1,3 положення жирними кислотами (від C_1 до C_n) і приймаючи до уваги всі можливі комбінації жирних кислот, що присутні у досліджуваному жирі, наприклад [1]:

$$G_1 = \frac{B_1 \cdot C_1 \cdot C_1}{100 \cdot 100}, \quad (2)$$

$$G_2 = \frac{B_1 \cdot C_1 \cdot C_2}{100 \cdot 100}, \quad (3)$$

$$G_3 = \frac{B_1 \cdot C_2 \cdot C_3}{100 \cdot 100}. \quad (4)$$

5. Експериментальні дані та їх обробка

Досліджено олію трьох видів насіння соняшнику з підвищеним вмістом насичених жирних кислот X 525 В, Мх 53 Б, X 114 В, надані Інститутом рослинництва ім. В.Я. Юр'єва (м. Харків).

На підставі жирно-кислотного складу початкової олії і 2-моноацилгліцеринів ліній X 525 В, Мх 53 Б і X 114 В, які наведено в табл. 1, 2 та 3 відповідно, обчислено груповий склад ацилгліцеринів і вміст окремих ацилгліцеринів певної будови.

Від'ємне значення вмісту 1,3-діацилгліцеринової фракції лінолевої кислоти ($C_{18:2}$) (табл. 1) і олеїнової кислоти ($C_{18:1}$) (табл. 2) можна віднести до похибки ензиматичного методу та свідчить про відсутність в олії ацилгліцеринів, в яких ці кислоти знаходяться в sn-1 і/або sn-3 положеннях.

Результати розрахунків групового складу ацилгліцеринів типу GS_3 , GS_2U , GSU_2 , GU_3 всіх досліджених зразків соняшникової олії нових ліній наведено у табл. 4 (S і U – насичена і ненасичена кислоти відповідно).

Таблиця 1

Жирно-кислотний склад соняшникової олії лінії X 525 В і її ацилгліциринових фракцій

Жирні кислоти	Жирно-кислотний склад олії в мол.%		
	Початкова олія (дані хроматографічного аналізу) (h)	2-моноацилгліциринова фракція (дані хроматографічного аналізу) (i)	1,3-діацилгліциринова фракція (обчислена за формулою $(3h - i)/2$)
C _{16:0} (П)	12,00	7,10	14,45
C _{16:1} (ПО)	2,80	2,70	2,85
C _{18:0} (С)	1,40	2,00	1,10
C _{18:1} (О)	79,30	74,20	81,85
C _{18:2} (Л)	3,00	14,00	- 2,50
C _{20:1} (Е)	0,20	-	0,30
C _{22:0} (Б)	1,30	-	1,95

Таблиця 2

Жирно-кислотний склад соняшникової олії лінії Мх 53 Б і її ацилгліциринових фракцій

Жирні кислоти	Жирно-кислотний склад олії в мол.%		
	Початкова олія (дані хроматографічного аналізу) (h)	2-моноацилгліциринова фракція (дані хроматографічного аналізу) (i)	1,3-діацилгліциринова фракція (обчислена за формулою $(3h - i)/2$)
1	2	3	4
C _{16:0} (П)	21,40	18,20	23,00
C _{16:1} (ПО)	3,00	2,70	3,15
C _{18:0} (С)	2,60	2,60	2,60
C _{18:1} (О)	17,70	62,40	- 4,65
C _{18:2} (Л)	53,20	13,20	73,20
C _{20:0} (Еа)	0,20	-	0,30
C _{20:1} (Ее)	0,10	-	0,15
C _{22:0} (Б)	0,80	0,90	0,75
C _{22:1} (Д)	0,10	-	0,15
C _{24:0} (Га)	0,60	-	0,90
C _{24:1} (Те)	0,30	-	0,45

Таблиця 3

Жирно-кислотний склад соняшникової олії лінії X 114 В і її ацилгліциринових фракцій

Жирні кислоти	Жирно-кислотний склад олії в мол.%		
	Початкова олія (дані хроматографічного аналізу) (h)	2-моноацилгліциринова фракція (дані хроматографічного аналізу) (i)	1,3-діацилгліциринова фракція (обчислена за формулою $(3h - i)/2$)
C _{16:0} (П)	5,71	1,57	7,78
C _{16:1} (ПО)	0,14	-	0,21
C _{18:0} (С)	8,55	1,38	12,14
C _{18:1} (О)	34,03	37,97	32,06
C _{18:2} (Л)	49,02	57,13	44,96
C _{20:0} (Еа)	0,54	0,58	0,52
C _{22:0} (Б)	1,47	1,37	1,52
C _{24:0} (Га)	0,54	-	0,81

Таблиця 4

Склад ацилгліциринових олії насиченого типу в ліній соняшнику

Найменування ацилгліциринових	Значення показника		
	X 525 В	Мх 53 Б	X 114 В
GS ₃	0,28	1,63	0,25
GS ₂ U	5,41	14,60	6,65
GSU ₂	32,44	42,71	36,37
GU ₃	61,87	41,06	56,73

Використовуючи дані табл. 1, 2 і 3, за формулами (1–4) обчислюємо вміст однокислотних, двокислотних і трикислотних триацилгліциринових з урахуванням ізомерів положення. Ацилгліцирини з вмістом жирних кислот менше 1 % не розраховували внаслідок їх незначного вмісту в олії. Результати складу ацилгліциринових олії насиченого типу ліній X 525 В, Мх 53 Б, X 114 В обчислено до другого десяткового знаку та наведено у табл. 5, 6 та 7 відповідно.

Таблиця 5

Склад ацилгліциринових олії насиченого типу лінії X 525 В

GS ₃		GU ₃		GS ₂ U		GSU ₂	
ППП	0,15	ООО	49,71	ССО	0,04	ООС	1,34
ССП	0,01	ОЛО	9,38	СОС	0,01	ОСО	1,34
ППС	0,02	ПОЛПО	0,01	ППО	1,68	ООП	17,55
ПСП	0,04	ПОПОО	0,13	ПОП	1,55	ОПО	4,76
ППБ	0,04	ПООПО	0,06	ПЛП	0,29	ПОПОП	0,02
ПСБ	0,01	ООПО	3,46	ПППО	0,06	ПОППО	0,01
		ОПОО	1,81	ППОП	0,06	ОЛС	0,25
		ОЛПО	0,65	ПЛС	0,04	ОЛП	3,31
				СПО	0,13	СЛПО	0,01
				ПСО	0,47	СОПО	0,05
				ПОС	0,24	ОСПО	0,09
				ПСПО	0,02	ОПОС	0,05
				ППОС	0,01	ПЛПО	0,12
				СОБ	0,03	ООБ	2,37
				ОСБ	0,06	ОЛБ	0,45
				ПОБ	0,42	ОПОБ	0,09
				ОПБ	0,23	ПООБ	0,08
				СЛБ	0,01	ПОЛБ	0,02
				ПЛБ	0,08		
				БОБ	0,03		
				БЛБ	0,01		

Таблиця 6

Склад ацилгліциринових олії насиченого типу лінії Мх 53 Б

GS ₃		GU ₃		GS ₂ U		GSU ₂	
ППП	0,96	ЛЛЛ	7,07	СОС	0,04	ЛЛС	0,50
ССП	0,03	ЛОЛ	33,44	ССЛ	0,10	ЛСЛ	1,39
СПС	0,01	ЛЛПО	0,61	СЛС	0,01	ЛЛП	4,44
ППС	0,22	ЛПОЛ	1,45	ПОП	3,30	ЛПЛ	9,75
ПСП	0,14	ПОПОЛ	0,12	ППЛ	6,13	ПОПОП	0,04
		ПОЛПО	0,01	ПЛП	0,70	ПОППО	0,02
		ПООПО	0,06	ППОПО	0,26	СОЛ	2,38
		ЛОПО	2,88	ППОП	0,14	ПОЛ	21,01
				СПЛ	0,69	СЛПО	0,02
				ПЛС	0,88	ЛСПО	0,12
				ПОС	0,75	СОПО	0,10
				СППО	0,03	ПЛПО	0,19
				ПСПО	0,04	ЛППО	0,84
				ППОС	0,03	ЛПОП	0,91

Таблица 7

Склад ацилглицеринів олії насиченого типу лінії X 114 В

GS ₃		GU ₃		GS ₂ U		GSU ₂	
ППП	0,01	ООО	3,90	СОС	0,11	ООС	2,96
ССС	0,02	ЛЛЛ	11,55	СОС	0,56	ОСО	0,14
ССП	0,03	ООЛ	10,95	ССЛ	0,15	ООП	1,89
СПС	0,02	ОЛО	5,87	СЛС	0,84	ОПО	0,16
ППС	0,03	ЛЛО	16,47	ППО	0,08	ООБ	0,37
ПСП	0,01	ЛЮЛ	7,68	ПОП	0,23	ОБО	0,14
ССБ	0,01			ППЛ	0,11	ЛЛС	6,24
СБС	0,02			ПЛП	0,35	ЛСЛ	0,28
ПБП	0,01			ББЛ	0,02	ЛЛП	4,00
ББС	0,01			БЛБ	0,01	ЛПЛ	0,32
СПБ	0,01			ББО	0,01	ЛЛБ	0,78
ПБС	0,03			БОБ	0,01	ЛБЛ	0,28
				СПЛ	0,17	СОЛ	4,14
				ПСЛ	0,10	ОСЛ	0,40
				ПЛС	1,08	ОЛС	4,45
				СПО	0,12	ПОЛ	2,66
				ПСО	0,07	ОПЛ	0,45
				ПОС	0,72	ОЛП	2,85
				СЛБ	0,21	ЛОБ	0,52
				ЛСБ	0,02	ОЛБ	0,56
				ЛБС	0,15	ОБЛ	0,39
				СОБ	0,14		
				ОСБ	0,01		
				ОБС	0,11		
				ПЛБ	0,14		
				ЛПБ	0,02		
				ЛБП	0,10		

6. Висновки

Дані про склад і структуру ТАГ соняшникової олії можуть бути використані при дослідженні зміни складу різних фракцій ацилглицеринів, отриманих в процесі фракціювання. Результати досліджень складу ацилглицеринів зразків олії підтверджують наявність в олії ліній соняшнику 2-олеодінасичених ацилглицеринів (тип GS₂U), що складають основу жирів кондитерських, кулінарних, хлібопекарських та для молочної промисловості. Це, в свою чергу, повинно дати можливість одержати шляхом фракціювання соняшникової олії насиченого типу такі жири, що мають підвищену температуру плавлення і відповідний склад ацилглицеринів. Серед досліджених зразків насіння соняшнику перспективною за вмістом дінасичено-мононенасичених ацилглицеринів є лінія Mx 53 Б. Подальші розробки будуть спрямовані на дослідження та контроль процесу фракціювання олії насіння соняшнику зазначеної лінії.

Література

1. Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности [Текст] / под ред. В. П. Ржехина, А. Г. Сергеева. – Л. : ВНИИЖ, 1965. – Т. 1 : кн. 2. Общие методы исследования жиров и жиродержащих продуктов (химия и анализ), 1965. – 453 с.
2. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques [Текст] / М. Buchgraber, F. Ulberth, H. Emons [et al] // European Journal of lipid science and technology. – 2004. – V. 106. – P. 621–648.
3. Арутюнян, Н. С. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование [Текст] / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. А. Нестерова. – СПб. : ГИОРД, 2004. – 288 с.
4. Ефименко, С. Г. Масла из гибридных семян подсолнечника нового поколения как альтернатива тропическим маслам / С. Г. Ефименко, С. Ф. Быкова, Е. К. Давиденко // «Масложировая индустрия-2011» [Текст] : материалы международной научно-практической конференции, 26–27 октября 2011 г. – СПб., 2011. – С. 113–115.
5. Pleite, R. Increase of the stearic acid content in high-oleic sunflower (Helianthus annuus) seeds [Текст] / R. Pleite, E. Martinez-Force, R. Garces // J Agric Food Chem. – 2006. – V. 54. – P. 9383–9388.
6. Fernandez-Moya, V. Oils from improved high stearic acid sunflower seeds [Текст] / V. Fernandez-Moya, E. Martinez-Force, R. Garces // J Agric Food Chem. – 2005. – V. 53. – P. 5326–5330.
7. Кириченко, В. В. Стан та перспективи розвитку селекції і насінництва гібридного соняшнику / В. В. Кириченко // "Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли" [Текст] : тезисы докладов 2-й Международной научно-технической конференции, 21–25 сентября 2009 г. Алушта. – Харьков: УНИИМИЖ УААН, 2009. – С. 4.
8. Кириченко, В. В. Селекция подсолнечника на повышение адаптивного потенциала и качества масла [Текст] / В. В. Кириченко, В. П. Коломацкая // Масло-жировой комплекс. – 2010. – № 4. – С. 24–28.
9. О'Браен, Р. Жири и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Браен; [пер. с англ. В. Д. Широкова, Д. А. Бабежиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Маглы]. – [2-е изд.] . – СПб. : Профессия, 2007. – 752 с.
10. O'Brien, R. D. Introduction to fats and oils technology / R. D. O'Brien, W. E. Farr, P. J. Wan. – 2nd ed. – Champaign: AOCS Press, 2000. – 624 p.
11. Щербаков, В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья / В. Г. Щербаков. – М. : Агропромиздат, 1991. – 304 с.
12. Технологія модифікованих жирів [Текст] : навч. посіб. / Ф. Ф. Гладкий, В. К. Тимченко, І. М. Демидов та ін. – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. – 210 с.