— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ —

УДК 547-326:543.572.3:543.544.43

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ ПОДЛИННОСТИ МАСЛА ДИКОРАСТУЩЕЙ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ

© 2021 г. О. Б. Рудаков^{а, *}, И. А. Саранов^{b, **}, Ш. А. Балаева^c, А. Ш. Рамазанов^c, Я. О. Рудаков^d

^аВоронежский государственный технический университет ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия ^bВоронежский государственный университет инженерных технологий просп. Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия ^cДагестанский государственный университет ул. Гаджиева, 43-а, Махачкала, Республика Дагестан, 367000 Россия ^dВоронежский государственный университет Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия *e-mail: robi57@mail.ru **e-mail: mr.saranov@mail.ru Поступила в редакцию 20.03.2021 г. После доработки 02.04.2021 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены теплофизические свойства масла дикорастущей расторопши пятнистой (*Silybum marianum*) из разных районов Дагестана. Установлены характеристические тепловые эффекты для серии образцов масла – температуры максимумов эндотермических пиков на термограммах ДСК в пяти диапазонах: T_1 от -37.6 до -31.1° С, T_2 от -27.6 до -23.8° С, T_3 от -19.9 до -14.4° С, T_4 от -13.5 до -4.2° С и T_5 от -4.7 до -1.2° С и площади этих пиков. Максимум при T_1 отнесен к фракции триненасыщенных триацилглицеринов (UUU), имеющих самые низкие $T_{пл}$. Наиболее выраженные максимумы при T_2 и T_3 формируются смесью фракций триненасыщенных (UUU, U – unsaturated) и диненасыщенных, мононасыщенных триацилглицеринов (UUS, S – saturated). Максимумы при T_4 и T_5 образуются при плавлении фракций мононенасыщенных и тринасыщенных триацилглицеринов (USS и SSS). Показано, что на положение максимумов эндотемических пиков и их площади оказывают влияние фенотипические факторы – совокупность условий произрастания сырья (высота над уровнем моря, содержание гумуса в почве, количество осадков и солнечных дней в течение года). Показана возможность контроля методом ДСК подлинности масла расторопши и его происхождения.

Ключевые слова: масло расторопши пятнистой, дифференциальная сканирующая калориметрия, термограммы плавления, фенотипические корреляции.

DOI: 10.31857/S0044450221100091

Расторопша пятнистая (*Silybum marianum* (L.) Gaertn) является сырьевым источником ценных биологически активных веществ, таких как флаволигнаны, флавоноиды, жирное масло, белки, углеводы, микро- и макроэлементы [1–5]. Лекарственные препараты на основе масла из плодов расторопши пятнистой (**PII**) используют при лечении ран, язв, пролежней и воспалительных процессов [3]. Масло **PII** – ценная биологически активная добавка (**БАД**) к пище. Наиболее ценными считаются БАД, выделенные из дикорастущего сырья. Необходимо контролировать качество таких БАД, так как их нередко фальсифицируют или разбавляют недорогими маслами, на порядок более дешевыми, чем подлинные БАД. Одним из эффективных методов контроля качества и подлинности растительных масел и животных жиров является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [6–14]. В работах [6, 7] методом ДСК изучены теплофизические свойства семи типичных растительных масел, жидких при комнатной температуре. Эндотермические пики и их площади на термограммах ДСК плавления сопоставлены с жирнокислотным и триглицеридным составом, найденными хроматографическими методами, установлено наличие значимых корреляций между тепловыми эффектами и химическим составом масел. Для интерпретации кривых кристаллизации и плавления растительных масел и пищевых жиров (17 сортов) в работе [8] в качестве подтверждающих методов также использованы хроматографические данные о жирнокислотном и триглицеридном составе рассматриваемых жиров. Для исследования масел и жиров методом ДСК часто используют кривые кристаллизации, однако они хуже воспроизводятся, чем кривые плавления [7, 9, 11]. В работах [10, 12] применяли так называемую "быструю" ДСК с градиентом температур 10-20 град/мин. Показано, что при таких скоростях нагрева пики, характеризующие тепловые эффекты, разделяются хуже, частично или полностью сливаются, что снижает информативность термограмм, в то время как снижение скорости нагрева vвеличивает продолжительность термического анализа. В связи с этим наиболее часто в ДСК растительных масел рекомендуют использовать скорость нагрева или охлаждения 5 град/мин [7].

Преимуществом применения метода ДСК для контроля качества и идентификации жировой фазы является его высокая чувствительность к ее составу. Метод не требует больших затрат времени, реактивов и растворителей, дополнительного лабораторного оборудования. Как показано в работе [13], по характерному профилю термограмм ДСК можно проверить не только аутентичность образца масла, но даже географическое происхождение и сорт масличного растения, из которого оно выделено. В работе [7] предложен алгоритм идентификации растительных масел с использованием контрольных карт, визуализирующих цифровую информацию, содержащую несколько параметров термограмм.

Цель настоящей работы — изучить теплофизические свойства масла плодов дикорастущей расторопши пятнистой из различных районов Дагестана, установить взаимосвязи характеристичных тепловых эффектов, наблюдаемых на термограммах ДСК плавления, с происхождением растительного сырья, опробовать использование полученных данных для проверки подлинности масла РП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы масла РП получены в лабораторных условиях в Дагестанском государственном университете методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода [4]. Перед получением плоды сушили в сушильном шкафу при 50°С, измельчали на лабораторной мельнице ЛМ-201 до фракции 0.1–1.0 мм, выход фракции 99.0 \pm 0.3%. Масло получали с помощью лабораторной экстракционной системы модели SFE 1000М1-2-FMC 50 (Waters, США). Пробу измельченных плодов РП (40 г) помещали в автоклав объемом 200 мл и обрабатывали диоксидом углерода под давлением 400 бар при 40°С и скорости потока CO₂ 50 г/мин в течение 60 мин. В табл. 1 представлена информация об образцах масла из

сырья РП, полученного в разных районах Дагестана.

Иодное число (NI) образцов масла РП определяли по станлартной метолике [15]. Для провеления термического анализа использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® фирмы "NETZSCH" (Германия). Для анализа отбирали навески образцов масла массой 15-22 мг. Навеску с алюминиевым тиглем, накрытым алюминиевой крышкой, помещали в прибор, выполняли взвешивание. Затем температуру навески увеличивали до 60°С со скоростью 5 град/мин для полного расплавления образца и снятия "тепловой предыстории". Теплофизические свойства измеряли в диапазоне температур от -150 до $+20^{\circ}$ С, скорость нагрева 5 град/мин. Систему охлаждали жидким азотом со скоростью охлаждения 1 град/мин для исключения рекристаллизации (холодной кристаллизации). Измерения выполняли в атмосфере гелия (расход продувочного газа 10 мл/мин, расход защитного газа 10 мл/мин). Точность измерения температуры составляла ±0.3°С. Для повышения информативности термограмм, полученных методом ДСК, использовали программное разделение суперпозиции пиков тепловых эффектов, не накладывающихся друг на друга, в программе NETZSCH Peak Separation по алгоритму Gauss. Обозначения остатков жирных кислот в триацилглицеринах (ТАГ) (табл. 2): В бегеновая, Е – эйкозеновая, L – линолевая, О – олеиновая, Р – пальмитиновая, Ѕ – стеариновая. Например, L₂O обозначает ТАГ, образованный лвумя радикалами линолевой и одним радикалом олеиновой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Триацилглицерины масла РП содержат в сумме от 75 до 90% ненасыщенных жирных кислот (**ЖК**) (в основном линолевой и олеиновой), 5–20% насыщенных ЖК (пальмитиновой, стеариновой, арахиновой и бегеновой) и некоторое количество (в сумме до 5%) минорных ненасыщенных и насыщенных ЖК (табл. 2) [1–7].

По данным работ [1–7] и цитируемых в них первоисточников, мы провели корреляционный анализ, установили значимые корреляции между соотношениями некоторых ЖК, обусловленные влиянием генотипических и фенотипических факторов. Так, при увеличении в масле РП доли пальмитиновой кислоты (C16:0), доля линолевой (C18:2) асимбатно падает: W(C18:2) = 104 – 7W(C16:0), R = 0.59, n = 15. Доля стеариновой кислоты при этом симбатно растет: W(C18:0) = 1.7W(C16:0) – 9.0, R = 0.62, n = = 15. Аналогично доля арахиновой кислоты симбатно растет при увеличении доли стеариновой кислоты: W(C20:0) = 0.7W(C18:0) – 1.4, R = 0.82. Иначе говоря, при симбатном увеличении доли насыщенных ЖК в масле РП в

	Район (населенный пункт)							
Характеристика	Кайтагский (Маджалис)	Магарамкентский (Куйсун)	Сулейман Стальский (с. Гереханово)	Левашинский (Кутиша)	Кулинский (Хосрех)			
Высота, м над уровнем моря (<i>H</i>)	408	532	480	1593	2150			
Тип почвы	Аллювиально- луговой	Бурый лесной	Горно-луговой	Горно-каштановый	Горно-луговой			
Содержание гумуса в почве (G)	3.6-6.0	3.6-6.0	4–5	5-8	5-8			
Средняя годовая температура в 2019 г., °С	11.5	14.6	15.3	13.0	11.6			
Амплитуда температуры в 2019 г., °С	36	46	45	41	37			
Сумма осадков в 2019 г., мм (D)	460	258	278	448	671			
Количество солнечных дней в 2019 г. (<i>Q</i>)	157	101	107	116	113			

Таблица 1. Характеристика условий произрастания дикорастущей расторопши пятнистой в Дагестане

первую очередь падает содержание основной ненасыщенной кислоты – линолевой (С18:2). В работе [6] показано, что между положением эндотермических максимумов кривых ДСК плавления, их площадью и содержанием основных ЖК в растительных маслах прослеживаются значимые корреляции. Таким образом, выявленные тренды должны закономерно отразиться на теплофизических свойствах жировой фазы РП, выращенной в разных условиях, так как фазовые переходы ТАГ с разным соотношением насыщенных и ненасыщенных ЖК проявляются при разных температурах [6, 7].

Жирные кислоты, характерные для масла РП, образуют около 20 разнообразных ТАГ (без учета положения остатков ЖК в структуре молекулы), которые в химической технологии подразделяют на четыре фракции по степени ненасыщенности: 1) триненасыщенные (содержат три остатка ненасыщенных ЖК) ТАГ – UUU (U – unsaturated); 2) диненасыщенные, мононасыщенные – UUS (S – saturated); мононенасыщенные, динасыщенные – UUS (S – saturated); тринасыщенные ТАГ – SSS. Например, плоды РП, культивируемой в Липецкой области, содержат в масле около 60% ТАГ типа UUU и только 3% ТАГ типа SSS (табл. 3) [7].

Триацилглицерины, образованные преимущественно ненасыщенными ЖК (UUU, UUS), имеют отрицательные температуры плавления, SSS — положительные [7]. В результате взаимной растворимости ТАГ из-за наличия эвтектик, различных фазовых переходов кривые ДСК плавления жиров (смесей ТАГ) имеют несколько максимумов и экстремумов, уникальных для различных жиров. Для кривых плавления масла РП можно выделить пять характерных эндотермических максимумов (рис. 1), которые характеризуют свойства не индивидуальных ТАГ, а интегральные характеристики их фракций, ТАГ в которых имеют близкие теплофизические свойства. Для определения T_i слабо выраженных термических эффектов, так называемых "плеч" на основных пиках, применяли вторые производные от ДСК по времени (рис. 1з).

В табл. 4 приведены установленные величины теплофизических характеристик исследуемых об-

Таблица 2. Состав жирных кислот масла расторопши пятнистой [1–7]

ЖК	W, %
Пальмитиновая (С16:0)	8-11
Стеариновая (С18:0)	3-11
Олеиновая (С18:1)	21-33
Линолевая (С18:2)	35-57
Леноленовая (С18:3)	0-6
Арахиновая (С20:0)	0-7
Эйказеновая (С20:1)	0-2
Бегеновая (С22:0)	0-4

Таблица 3. Состав триацилглицеринов образца расторопши пятнистой, культивируемой в Липецкой области [7]

Фракция ТАГ	Содержание фракции, %	ТАГ	Содержание ТАГ, %
UUU	59.1	L ₃	15.6
		L_2O	20.5
		O ₃	8.1
		LO ₂	11.6
		L_2E	1.6
		O ₂ E	1.7
UUS	33.9	L ₂ P	8.4
		L_2S	7.1
		LOP	6.7
		LOS	5.8
		O ₂ P	1.7
		O_2S	2.0
		LOB	2.2
USS	4.2	S ₂ O	0.9
		LPB	0.6
		LP ₂	1.8
		OPS	0.9
SSS	2.8	P ₃	1.6
		PS ₂	1.2

разцов — T_i и площади S_i , найденные в результате компьютерного разделения накладывающихся пиков.

В работах [6–8] показано, что жидкие растительные масла, содержащие >60% UUU и >17% UUS, например оливковое, имеют на кривых плавления ДСК наиболее ярко выраженный эндотермический пик в области от -42 до $+6^{\circ}$ С, на плечах которого слева и справа проявляются как минимум еще два-три пика. Основные тепловые эффекты в исследуемых нами образцах масла РП наблюдались в более узком диапазоне температур.

Максимум при T_1 . Как видно из табл. 4, максимум пика при T_1 слабо варьирует от -37.6 до -31.1°C. Этот пик можно отнести, прежде всего, к фракции ТАГ UUU с наименьшими температурами плавления, в частности, он формируется за счет наличия L_3 [7].

Максимум при T_2 . Второй пик с максимумом при T_2 от -27.6 до -23.8°С имеет наибольшую площадь. Его формирует смесь фракций ТАГ UUU и UUS, в которых присутствуют остатки линолевой кислоты $-L_3$, L_2O , LOP, при этом возрастание доли ТАГ типа LOP, LOS, как показано в работе [7], приводит к смещению максимума пика в область более высоких температур за счет включения в состав ТАГ остатков пальмитиновой, стеариновой и других насыщенных ЖК.

Максимум при T_3 смещается от -19.9 до -14.4° С, он формируется смесью, содержащей преимущественно ТАГ UUS с примесью UUU и USS. Увеличение доли олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот и суммы USS смещает максимум пика в область более высоких температур [7].

Максимум при T_4 . Этот нечеткий пик, скорее всего, образуют ТАГ из фракции USS.

Максимум при T_5 от -4.7 до -1.2° С обусловлен наличием смеси ТАГ типа USS и SSS. Этот пик находится в области отрицательных температур, а значит, из-за небольшого количества ТАГ SSS, содержащих пальмитиновую, стеариновую, арахиновую и бегеновую кислоты, на термограммах исследуемых масел РП отсутствует пик, характеризующий "чистую" фракцию SSS.

В табл. 5 представлены результаты корреляционного анализа выборки образцов масла, полученного из дикорастущей РП из разных районов Дагестана, которые отличаются климатическими условиями (табл. 1) [16].

Таблица 4. Значения температур максимумов эндотермических пиков *T*_i, их площадей *S*_i и иодного числа NI для образцов масла расторопши пятнистой

Происхождение образца масла РП	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	S_1	<i>S</i> ₂	S_3	S_4	S_5	NI
Кулинский район, Дагестан	-32.4	-25.0	-18.3	-8.9	-1.2	23.3	15.8	29.7	15.6	15.6	112
Левашинский район, Дагестан	-31.5	-24.1	-16.4	-9.3	-3.0	20.6	26	33.0	5.3	15.1	110
Сулейман Стальский район, Дагестан	-37.0	-27.6	-19.9	-13.1	-4.4	18.6	34.3	23.8	12.2	11.1	116
Кайтагский район, Дагестан	-37.2	-26.7	-19.6	-13.5	-4.7	16.7	36.3	16.1	21.8	9.1	113
Магараметский район, Дагестан	-31.1	-23.8	-16.6	-12.1	-2.6	15.3	29.4	26.3	20.5	8.5	108
Смесь образцов со всех районов Дагестана	-35.3	-25.2	-18.2	-13.1	-3.6	19.4	30.2	23.1	19.1	8.1	111
ООО "Биокор", Пенза	-37.6	-27.1	-19.3	-13.2	-3.6	18.2	33.9	21.4	18.2	8.3	109



Рис. 1. Профили плавления масел расторопши пятнистой, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии. (а) – Кулинский район; (б) – Левашинский район; (в) – Сулейман Стальский район; (г) – Кайтагский район; (д) – Магараметский район; (е) – смесь со всех районов Дагестана; (ж) – фирма "Биокор" (Пенза, Россия); (з) – вторая производная ДСК, Кулинский район; *1*–*5* – эндотермические максимумы.

Изучение дикорастущей РП одного региона позволяет исключить генотипические различия и оценить, как на кривые ДСК влияют фенотипические факторы. Как видно из табл. 5, для образцов масла РП характерны не только значимые (абсолютное значение коэффициента парной корреляции |R| > 0.50), но и тесные корреляции ($|R| \ge 0.80$) как между температурами максимумов пиков T_i или между величинами S_i , так и между ними и отдельными климатическими условиями высотой над уровнем моря (H), средним содержанием гумуса в почве (G), количеством солнечных

произрастания,	, Дагестан	ла дикорасту.	щей расторонш	и пятнистой при варьиров	ании условии
X/Y	Y = aX + b	R	X/Y	Y = aX + b	R
T_{1}/T_{2}	Y = 0.5X - 8.4(1)	0.93	T_5/H	Y = 450X + 2580 (24)	0.74
T_{1}/T_{3}	Y = 0.5X - 1.6 (2)	0.92	T_5/NI	Y = 108.1 - 1.1X(25)	-0.51
T_{1}/T_{4}	Y = 0.6X + 7.2 (3)	0.75	T_5/G	Y = 0.5X + 7.0 (26)	0.71
T_{1}/T_{5}	Y = 0.4X + 9.6 (4)	0.81	S_{1}/S_{2}	Y = 68.6 - 2.1X(27)	-0.78
T_1/H	Y = 170X + 6770 (5)	0.58	S_{1}/S_{3}	Y = 1.2X + 1.2 (28)	0.59
T_1/G	Y = 0.2X + 12.0 (6)	0.60	S_{1}/S_{4}	Y = 38.3 - 1.2X(29)	-0.54
T_1/Q	Y = 19.6 - 4.1X(7)	-0.57	S_{1}/S_{5}	Y = 1.0X - 8.0 (30)	0.80
T_1/NI	Y = 84.2 - 0.8X(8)	-0.81	S_2/S_3	Y = 42.7 - 0.6X(31)	-0.76
T_2/T_3	Y = 1.0X + 5.9(9)	0.96	S_2/S_5	Y = 21.4 - 0.4X(32)	-0.77
T_2/T_4	Y = 0.8X + 8.6 (10)	0.58	S_2/H	Y = 5814 - 94X(33)	-0.88
T_2/T_5	Y = 0.6X + 11.9(11)	0.69	S_2/G	Y = 8.3 - 0.1X(34)	-0.84
T_2/H	Y = 270X + 7910 (12)	0.51	S_2/D	Y = 845 - 15X(35)	-0.72
T_2/G	Y = 0.3X + 13.9(13)	0.56	S_{3}/S_{4}	Y = 35.2 - 0.8X(36)	-0.75
T_2/NI	Y = 67.0 - 1.8X(14)	-0.95	S_{3}/S_{5}	Y = 0.4X - 0.3 (37)	0.76
T_{3}/T_{4}	Y = 0.8X + 2.5 (15)	0.56	S_3/H	Y = 106X - 1578 (38)	0.79
T_{3}/T_{5}	Y = 0.5X + 5.7 (16)	0.56	S_3/G	Y = 0.1X + 2.5 (39)	0.75
T_3/G	Y = 0.3X + 11.0 (17)	0.51	S_3/Q	Y = 2.3X + 177.8 (40)	0.67
T_3/NI	Y = 80.7 - 1.7X(18)	-0.91	S_4/S_5	Y = 17.6 - 0.4X(41)	-0.75
T_{4}/T_{5}	Y = 0.5X + 2.8 (19)	0.82	S_4/H	Y = 2277 - 74X(42)	-0.59
T_A/H	Y = 354X + 5240 (20)	0.92	S_A/G	Y = 6.6 - 0.1X(43)	-0.54

Таблица 5. Значимые линейные корреляции между максимумами температуры, площадями эндотермических

Примечание: Y = aX + b (n = 6, P = 0.95); H – высота над уровнем моря; G – среднее содержание гумуса в почве, %; Q – количество солнечных дней в году; D – суммарное количество осадков в году; NI – иодное число.

 S_5/H

 S_5/G

 S_5/D

0.63

0.54

-0.52

дней (Q) и осадков (D) в году. Так, с повышением высоты над уровнем моря все значения Т_і смещаются в сторону увеличения, что говорит о снижении степени ненасышенности ТАГ в этом сырье. Об этом же говорят асимбатные корреляции между T_i и иодным числом NI. Чем сильнее наблюдаемое смещение Т_і в сторону положительных температур на кривых ДСК, тем меньше иодное число образца масла. Аналогичная тенденция для T_i наблюдается с увеличением содержания гумуса в почве. Вместе с тем площади этих пиков S_i ведут себя по-разному. Так, площадь пика S₂ уменьшается, а площади S_3 и S_5 растут при смещении T_i в более положительную область, что указывает на увеличение доли ТАГ с меньшим числом двойных

Y = 46X + 960 (21)

Y = 60X + 630 (22)

Y = 93 - 8X(23)

 T_4/D

 T_5/D

 T_5/Q

связей. Величины T₄ и T₅, обусловленные ТАГ USS и SSS, симбатно растут в масле при увеличении количества осадков. В то же время чем больше солнечных дней в зоне произрастания РП, тем более низкие значения T_1 и T_5 наблюдаются на кривых плавления, что указывает на увеличение степени ненасыщенности ТАГ, при этом заметно увеличивается площадь пика S₃, а значит, растет содержание в масле ТАГ типа UUU и UUS. Всего установлено 46 корреляций: (1)-(46). Таким образом, проверка образцов масла РП, растущей в Дагестане, по корреляциям (1)-(46) позволяет установить условия созревания данного растительного сырья и с большой долей вероятности место произрастания.

Y = 0.2X + 3.0 (45)

Y = 28X + 105 (46)

Y = 199X - 1122 (44)

0.85

0.81

0.63



Рис. 2. Профиль плавления расторопши пятнистой с программно-разделенными пиками, полученный методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Кулинский район): *1*–*5* – эндотермические максимумы.

Анализ серии образцов подлинного масла дикорастущей РП позволил экспериментально установить диапазоны варьирования его теплофизических параметров (T_i , S_i). Продемонстрируем возможности метода ДСК в контроле подлинности масла РП, сравнивая данные для дагестанских дикоросов с образцом масла, выделенного нами из плодов РП, приобретенных в аптечной сети ("Биокор", Россия) (табл. 4), и двумя пробами масла РП, приобретенного в торговой сети "ВкусВилл", в которые специально добавили по 10% подсолнечного и кукурузного масел, как и в работе [7]. Для визуализации и анализа данных построили контрольные карты (КК) с нормализованными параметрами T_i и S_i в виде лепестковых диаграмм (рис. 3) [17], на которых выделили установленный коридор допустимых значений от 0 до 1 (сплошные линии) и данные контроля (линии штрихом).

$$X_{\rm H} = (X - X_{\rm MUH}) / (X_{\rm Makc} - X_{\rm MUH}),$$

где $X_{\rm H}$ — найденное нормализованное значение $T_{\rm i}$ или $S_{\rm i}$, $X_{\rm макс}$ и $X_{\rm мин}$ — максимальное и минимальное значения этих параметров в выборке из табл. 4 для дагестанских дикоросов РП.

Масло РП из сырья фирмы "Биокор" только по одному показателю (T_1) незначительно выходило за пределы допустимого коридора, характерного для выборки из дагестанского региона; по теплофизическим характеристикам оно наиболее близко к маслу, полученному из РП Сулейман Стальского района (рис. 3а).

Как видно из рис. 3, в масле РП с добавкой подсолнечного масла в коридор допустимых зна-

чений от 0 до 1 не попадают по температуре в максимуме пика значения T_1, T_2, T_3 и T_5 , а также площадь S_5 ниже нормы. Это означает, что в образце завышена по сравнению с маслом РП доля ТАГ UUU и UUS и занижена доля SSS. В образце с добавкой кукурузного масла занижено значение T_1 , заметно завышена площадь S₃ и занижена площадь S₅. Это указывает на изменение состава UUU, в частности, на увеличение доли L_3 [7], а также UUS, и на снижение доли SSS в искусственно приготовленных фальсификатах. Построение КК в виде нормализованных лепестковых диаграмм в оболочке MS Excel и внесение в них экспериментальных данных – удобный алгоритм идентификации подлинности растительных масел по данным ДСК.

* * *

Таким образом, получена и охарактеризована выборка данных по теплофизическим показателям масла дикорастущей РП из различных районов Дагестана с применением метода ДСК, установлен диапазон варьирования этих показателей, показан алгоритм установления подлинности масла РП по данным термического анализа. Выполненные исследования подтверждают тот факт, что фазовые переходы растительного масла взаимосвязаны с определенным фракционным составом триацилглицеринов, который варьирует при изменении фенотипических факторов в довольно широких диапазонах, но не случайным образом, а в соответствии с генотипом и природными закономерностями созревания раститель-





Рис. 3. Контрольные карты для масла расторопши пятнистой: нормализованные значения T_i и S_i для образца фирмы "Биокор" (а), (б); для образца торговой сети "ВкусВилл" с добавкой подсолнечного масла (9 : 1) (в), (г); для образца "ВкусВилл" с добавкой кукурузного масла (9 : 1) (д), (е).

ного сырья. Найденные корреляции между тепловыми эффектами в образцах жирного масла РП и климатическими условиями произрастания сы-

рья могут быть полезными не только с точки зрения термического анализа, но и для химии растительного сырья, биохимии и фармакогнозии.

том 76

№ 12

2021

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куркин В.А., Запесочная Г.Г., Авдеева Е.В., Рыжов В.М., Попова Л.Л., Грядунов П.Е. Расторопша пятнистая: монография. Самара: ГОУ ВПО "СамГМУ"; ООО "Офорт", 2010. 118 с.
- Щекатихина А.С., Власова Т.М., Курченко В.П. Получение биологически активных веществ из семян расторопши пятнистой (Silybum marianum (L.)) // Труды БГУ. 2008. Т. 3. № 1. С. 218.
- 3. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Шахбанов К.Ш. Химический состав плодов и масла расторопши пятнистой, произрастающей на территории Республики Дагестан // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 113.
- 4. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А. Экстракция жирного масла из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2020. Т. 15. № 4. С. 49.
- 5. *Куркин В.А., Сазонова О.В., Росихин Д.В., Рязанова Т.К.* Жирнокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области // Химия растительного сырья. 2017. № 3. С. 101.
- 6. *Саранов И.А., Рудаков О.Б., Ветров А.В., Полянский К.К., Клейменова Н.Л.* Дифференциальная сканирующая калориметрия жидких растительных масел // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 157.
- Рудаков О.Б., Саранов И.А., Нгуен Ван Ань, Рудакова Л.В., Полянский К.К. Дифференциальная сканирующая калориметрия как метод контроля подлинности растительных масел // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 183.
- 8. *Tan C.P., Cheman Y.B.* Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal prop-

erties and chemical composition // J. Am. Oil Chem. Soc. 2000. V. 77. № 2. P. 143.

- 9. *Tomaszewska-Gras J*. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique // Food Control. 2016. V. 60. № 2. P. 629.
- Верещагин А.Л., Резниченко И.Ю., Бычин Н.В. Термический анализ в исследовании качества шоколада и кондитерских изделий // Техника и технология пищевых производств. 2019. Т. 49. № 2. С. 289.
- 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.
- 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 // Thermochim. Acta. 2015. V. 603. № SI. P. 237.
- Chatziantoniou S.E., Triantafillou D.J., Karayannakidis P.D., Diamantopoulos E. Traceability monitoring of Greek extra virgin olive oil by Differential Scanning Calorimetry // Thermochim. Acta. 2014. V. 576. P. 9.
- Zhang Zhen-Shan, Li Dong, Zhang Li-Xia, Liu Yu-Lan, Wang Xue-De. Heating effect on the DSC melting curve of flaxseed oil // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. № 3. P. 2129.
- Рудаков О.Б., Королькова Н.В., Полянский К.К., Рудакова Л.В., Котик О.В. Технохимический контроль в технологии жиров и жирозаменителей: учебное пособие для СПО. СПб: Лань, 2020. 576 с.
- Акаев Б.А., Атаев Б.С., Гаджиев Б.С., Гаджиева З.Х., Ганиев М.И., Гасангусейнов М.Г. Физическая география Дагестана: учебное пособие. М.: Школа, 1996. 384 с.
- Рудаков О.Б., Полянский К.К., Рудакова Л.В. Контрольные карты в помощь эксперту // Переработка молока. 2016. № 5(199). С. 28.