

УДК 633.3:658.562

# ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОГРАФІЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ЯКОСТІ ДИТЕРПЕНОВИХ ГЛІКОЗИДІВ

**РОЇК М.В. -**

*д.с.-г.н., академік НААН,  
директор Інституту  
біоенергетичних культур і  
цукрових буряків НААН;*

**КУЗНЕЦОВА І.В. -**

*к.т.н., с.н.с., п.н.с. Національної  
академії аграрних наук України;*

**ГОЛОДНЯК В.О. -**

*к.т.н., зав. відділом Українського  
науково-дослідного інституту олій  
та жирів НААН;*

**МАЗАЄВА В.С. -**

*Інженер-технолог Українського  
науково-дослідного інституту олій  
та жирів НААН*

**Постановка проблеми.** Речовини дитерпенових глікозидів знайдені у листках ендеміка Парагваю *Stevia rebaudiana Bertoni (Asteraceae)*, агліконом яких є стевіол, характеризуються низькокалорійністю, відсутністю токсичності та мутагенності й практично не засвоюються організмом людини. Це сприяло підвищенню попиту на дитерпенові глікозиди та поступовому переходу виробництва харчових продуктів на їх основі від типу дієтичних і легких до загальноприйнятих продуктів [1, с. 41].

Більш поширеними у харчовій промисловості з дитерпенових глікозидів є стевіозид (Stv60, Stv70) та ребаудиозид А (Reb-A80, Reb-A95 и Reb-A97). На якість вироблених порошків дитерпенових глікозидів або концентратів із листків стевії має значний вплив технологія переробки та умови зберігання. Досліджуючи структурні зміни дитерпенових глікозидів визначають відповідність готового продукту за встановленими показниками якості. Одним із способів визначення якісних показників та стійкості до дії високих температур дитерпенових глікозидів є застосування термічного методу аналізу.

**Аналіз останніх публікацій.** Термічний метод аналізу був ефективно використаний для встановлення структурних змін, які відбуваються у речовині під дією температури для більше ніж 300 органічних і неорганічних сполук [2-5]. Структура досліджуваної сполуки змінюється під дією температури протягом певного проміжку часу, що, відповідно, має вплив на її технологічні властивості. Зокрема, Abou-Arab A.E. et al. [6] представлено дані щодо стійкості стевіозиду до дії високих температур. Нами із застосуванням термічного методу було вивчено структурні зміни, які відбуваються у листках стевії при їх сушінні та визначено оптимальні умови [7].

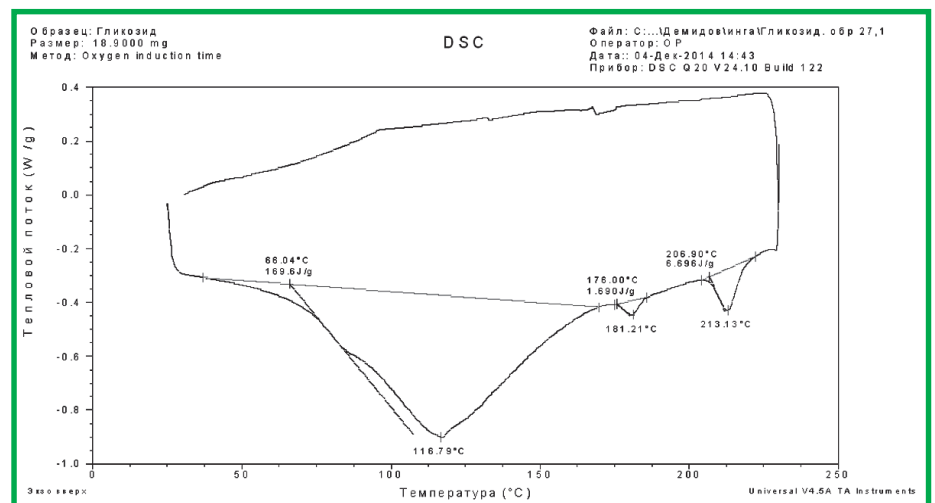
Дитерпенові глікозиди, за дослідженнями японських вчених, у структурі відрізняються наявністю глюкозних радикалів при атомах C<sup>13</sup> і C<sup>19</sup> ент-кауренового каркасу аглікону [8, с.157]. Від кількості глюкозних радикалів, приєднаних до аглікону та розташування гідроксильних груп, залежить кількісне співвідношення дитерпенових глікозидів у листках [8, с. 154]. Залежно від технології виробництва речовин дитерпенових глікозидів змінюється і кількісний склад глікозидів у продукті, та відповідно, його загальна солодкість. Зокрема, під дією високої температури ребаудиозид С перетворюється у дульткозид В і надає гіркуватого присмаку екстракту. Для порівняння: якщо листки мають «інтенсивність» солодкості в 250 раз вище за цукор, то екстракт у 30-40 разів [1, с.79].

**Метою** роботи є встановлення параметрів проведення методики визначення якості дитерпенових глікозидів за

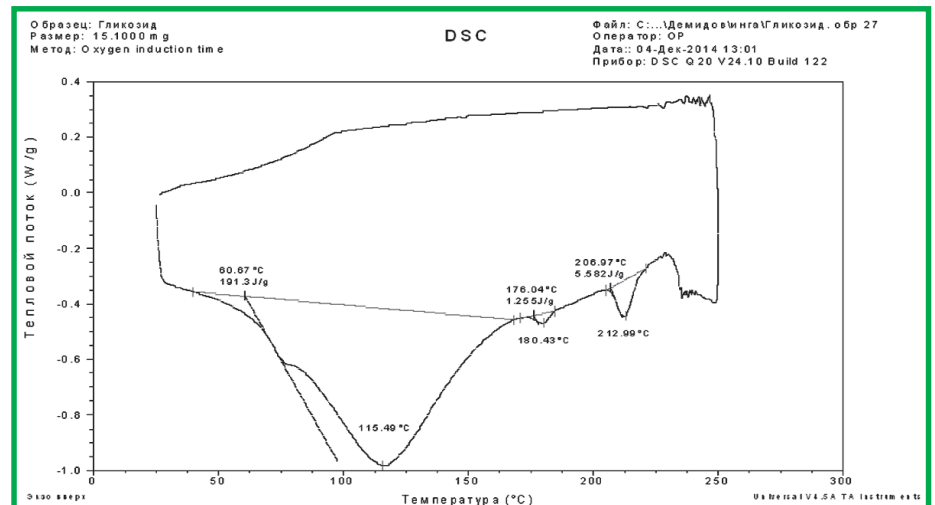
допомогою термічного методу.

**Методика.** Термічний метод дослідження фізико-хімічних процесів, заснований на реєстрації теплових ефектів, які супроводжують перетворення речовин у умовах заданого зростання (або зменшення) температури. Підвищення чутливості встановлення фазового переходу досягається застосуванням у нашому випадку диференціальної скануючої калориметрії [9, с. 25-26].

Встановлювали параметри методики визначення структурних змін дитерпенових глікозидів за термографічною характеристикою хімічно-чистих дитерпенових глікозидів (стандарт). Дослідження здійснювали із застосуванням диференційного скануючого калориметра QDSC-20 Termo Fisher SCIENTIFIC (Intertech Corporation, 2008 р.). Зразки поміщали в алюмінієву капсулу та запакували. Нагрівання здійснювали з інтервалом 10°C/хвилину в температурному інтервалі 25-250 °C. Роз-



**Рис. 1.** Термограма хімічно-чистих дитерпенових глікозидів (18,9 мг).



**Рис. 2.** Термограма хімічно-чистих дитерпенових глікозидів (15,1 мг).

Таблиця 1

Термічний аналіз дитерпенових глікозидів за різної маси наважки.

№ п/п	Інтервал ефекту, °С	Пік, °С		Енергія активації, кДж/моль		Ентальпія, Дж/г	
		I	II	I	II	I	II
1	60-168	116,79	115,49	39,5	29,4	169,6	191,3
2	176-188,5	181,21	180,43	43	21,2	1,69	1,255
3	205-223	213,13	212,99	9,4	9,4	6,969	5,582

рахунки здійснювались за допомогою програмного забезпечення STAR®.

**Результати досліджень.** Визначили вплив наважки досліджуваного зразку на термографічну криву: зразок I при масі 18,9 мг (рис. 1) та зразок II при масі 15,1 мг (рис. 2).

За отриманими ендопіками на кривих-термограмах встановлено, що за даного діапазону температур у зразках дитерпенових глікозидів відбувається два основні процеси: підсушування та плавлення. Характер кривих-термограм обох зразків показує наявність незначної кількості домішок (до 5 %). Ендопіки за температурного діапазону 60-168 °С характеризують процес вилучення гігроскопічної та зв'язаної води із зразків. Наявність другого ендопіку за температурного діапазону 176-188,5 °С свідчить про перебіг процесу плавлення глюкозних радикалів, третього ендопіку (205,9-223,1 °С) повне плавлення стевіозиду і ребаудиозиду В та переважної частини ребаудиозиду А і ребаудиозиду С.

Аналіз кривих-термограм хімічно-чистих дитерпенових глікозидів представлено у табл. 1, який показує незначний вплив маси наважки зразку на характер піків кривих. Зокрема, збільшення питомої поверхні зразку на 20% призводить до зростання температури плавлення на 0,14°С. Отже, оптимальною може бути маса наважки зразку для термічного аналізу 15 мг. При нагріванні зразку втрата його ваги підлягає рівнянню кінетики першого порядку з дотриманням лінійних залежностей. Втрати ваги при нагріванні становлять: у зразку I - 79,4%, у зразку II - 59,3%. При цьому на першому етапі дослідження (підсушування зразку) відбуваються найбільші втрати ваги наважок у: зразку I на 60%, зразку II - 38,8%. Отримані дані свідчать про надмірне насичення вологою зразку I.

Енергія активації, що розрахована згідно методу А. Вроїдо [10], визначається різницею енергій перехідного та вихідного стану реакції плавлення. Значення енергії активації зразку I становить на рівні 43 кДж/моль, що показує структурну гомогенність та низький вміст домішок. Зниження енергії активації в обох зразках після другого піку свідчить про збільшення частки домішок, які можуть бути представлені продуктами плавлення глюкозних радикалів. Значення ентальпії на початку процесу нагрівання в обох випадках є високим і становить 169,6 та 191,3 Дж/г, що свідчить про

стійкість дитерпенових глікозидів у діапазоні температур для першого ендопіку. Процеси, що відбуваються у системі, підлягають закону Лавуазьє-Лапласа, відповідно до якого під час розкладання складної сполуки на прості відбувається поглинання такої ж кількості енергії, яка витрачається для утворення такої ж сполуки. Після вилучення вільної та зв'язаної вологи із зразків значення ентальпії знижуються від 169,5 до 1,169 Дж/г для зразку I і від 191,3 до 1,255 Дж/г для зразку II, що свідчить про зни-

**Бібліографія**

1. Альтернативные подсластители в обстановке высоких цен на сахар / Market Evaluation Consumption and Alternative Sweeteners Statistics Committee in a Higher Sugar. Price Environment International Sugar Organization 42 MECAS(12)04. - 66 с.
2. Kim Y. Termal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides Sorption Reversibility / Y. Kim, W. Yang, P. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis // Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, p. 4559-4570.
3. Стеблєва О.П. Термический анализ кавитационно-активированного углеродного материала / О.П. Стеблєва, Л.В. Кашкина, В.А. Кулагин // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 1 (2003 6) p. 56-60.
4. Термогравиметрический анализ льноволокна / В.В. Титок, Л.М. Шостак, И.В. Лайновская, В.Н. Леснтьев, Л.В. Хотылева // Тезисы международной конференции «Клеточные ядра и пластиды растений: биохимия и биотехнология» (26-28 мая 2004 г.) Минск: УП «Технопринт», 2004. с. 267-271.
5. Паниковський Т.Л. Об использовании дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования структурных особенностей органических и неорганических соединений / Т.Л. Паниковський, С.Н. Бритвин // РЦ РДМИ СПбГУ, 2013. 4 с.
6. Abou-Arab A.E. Phisico-chemical assessment of natural sweeteners steviosides produced from *Stevia rebaudiana Bertroni* plant / A.E. Abou-Arab, A.A. Abou-Arab, M.F. Abou-Salem // A.J. of Food Science 4(5), 2010, p. 269-281.
7. Поїк М.В. Інтенсифікація процесу сушіння стевії (*Stevia rebaudiana Bertoni*) / М.В. Поїк, І.В. Кузнєцова, В.О. Голодняк, А.В. Піндур // Вісник Вінницького національного аграрного університету. Вінниця, - 2014. №82. В.5 с.27-31.
8. Дитерпеноиды и гликозиды энт-кауранового ряда: выделение, свойства, химическая трансформация / В.Е. Катаев, Р.Н. Хайбулин, Р.Р. Шарипова, И.Ю. Стробыкова // Обзорный журнал по химии, 2011, Т.1, №2, с.99-167.
9. Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А.Л. Емелина // МГУ. 2009. 42 с.
10. Verde K. van De Termal degradation of flax: the determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis / Verde K. van De, P. Kiekens // J. appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. №2. P. 231-240.

**Анотація**

Представлено методику визначення якісних показників дитерпенових глікозидів термічним методом. За термічним аналізом стандартів дитерпенових глікозидів визначено, що до 116 °С відбувається вилучення гігроскопічно-зв'язаної вологи. При подальшому нагріванні зразку при 180 °С починається процес плавлення дитерпенових глікозидів з їх максимальним розкладанням до температури 225 °С. За отриманими даними можна встановити якість дитерпенових глікозидів, які вироблені підприємствами або зберігаються протягом певного проміжку часу.

**Анотация**

Представлено методику определения качественных показателей дитерпеновых гликозидов термическим методом. При анализе данным методом стандартов дитерпеновых гликозидов установлено, что до 116 °С происходит процесс извлечения гигроскопически-связанной влаги. При дальнейшем нагревании образца до 180 °С начинается процесс плавления дитерпеновых гликозидов с их максимальным разложением при температуре 225 °С. Согласно полученных данных можно установить качество дитерпеновых гликозидов, которые получены в производственных условиях или хранятся на протяжении определенного промежутка времени.

**Annotation**

The technique of determining quality indicators of diterpene glycosides by thermal method is presented. In the data analysis according to the method of diterpene glycosides standards it was found that the process of extracting hygroscopically bound moisture occurs up at the temperature up to 116 °C. With further heating a sample to 180 °C melting of diterpene glycosides begins, with their maximum destruction at a temperature of 225 °C. According to these data, we can determine quality of diterpene glycosides obtained in a production environment, or stored for a certain period.