

БІОХІМІЯ

УДК 633.854.78:631.523

М. В. ЧЕРВОНІС, к. с.- г. н., пров. наук. співроб.,
О. І. РИБАЛКА, д. б. н., ст. наук. співроб., зав. від.,
І. Г. ТОПОРАШ, к. т. н., ст. наук. співроб.
СГІ–НЦНС, Одеса
E-mail: chermisha@ukr.net

МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ОЛІЇ ВИСОКООЛЕЇНОВОГО СОНЯШНИКУ (*HELIANTHUS ANNUUS L.*)

Наведені результати дослідження зразків соняшникової олії з різним вмістом олеїнової кислоти хроматографічним методом, виявлені можливості застосування відносно простих, експресних та ефективних фізичних методів контролю вмісту олеїнової кислоти як у товарних партіях, так і в селекційній практиці.

Ключові слова: *високоолеїновий соняшник, хроматографія, показники якості.*

Вступ. Останніми роками водночас із вирощуванням традиційного соняшнику в Україні набуває розвитку і новий напрям — впровадження високоолеїнових гібридів. Їхня олія може містити до 80 і більше відсотків мононасиченої жирної кислоти Омега 9. І хоч створюють їх селекціонери традиційним методом, все ж їм удається одержувати гібриди з генетичним потенціалом умісту олеїнової кислоти на рівні 90–94 %, що є найвищим показником з-поміж усіх олійних культур [1–4].

Основним фактором стимулювання попиту на олії з високоолеїнового соняшнику є популяризація здорового харчування, адже вживання високоолеїнових олій зменшує ризик виникнення серцево-судинних захворювань завдяки обмеженню в раціоні харчування трансжиру і насичених жирів [4]. Для переробників важливим є те, що даний вид олії має високу стійкість до окислення, термін зберігання її при цьому збільшується у порівнянні зі звичайною олією в 5 разів. А для виробників одним із заохочувальних факторів є преміальні ціни на насіння і олію з високоцінних гібридів.

Площі під гібридами високоолеїнового соняшнику стрімко зростають в Європі, Африці, країнах Близького Сходу. У США майже 100 % соняшнику становлять гібриди з високим (>82 %) і середнім (>55 %) вмістом олеїнової кислоти в олії. Ринок таких олій швидкими темпами розвивається в східних країнах ЄС — Румунії і, особливо, в Угорщині, де їхня частка вже сягає 10 %. В Україні ж площі під високоолеїновими гібридами складають лише 2 % від усього соняшникового масиву [5].

Одними із основних стримуючих факторів розширення площ під цінними гібридами в Україні є відсутність стимулів з боку держави та дефіцит насінневого матеріалу. Так, у Державному реєстрі сортів рослин, придатних для поширення в Україні на 2015 рік, гібриди високоолеїнового напрямку склали лише 7 % із майже 550 сортів і гібридів культури. Вирішити дану проблему можна створенням і впровадженням нових конкурентоздатних гібридів, інакше цю нішу швидко заповнять іноземні фірми. При селекції гібридів на високий вміст олеїнової кислоти основне значення слід приділяти не кількості олії в насінні, а її якісному складу. У зв'язку з цим набувають актуальності методи оцінки як вихідних батьківських ліній, так і гібридів, на жирнокислотний склад, а саме вміст олеїнової кислоти на всіх етапах селекційного процесу, включно з початковим, коли в розпорядженні селекціонера обмежена кількість насіння.

Матеріали та методи. Матеріалом для досліджень були товарні зразки соняшникової олії з різним вмістом олеїнової кислоти. У зразках олії було визначено жирнокислотний склад за газовою хроматографією, показники заломлення, щільності та в'язкості — за міжнародними методами ІСО, а саме: жирнокислотний склад — ІСО 12966–1, показник заломлення олії — ІСО 6320, в'язкості — ІСО 3104, щільності — ІСО 6883.

Результати та обговорення. Селекційний процес потребує простих у виконанні, дешевих та надійних методів ідентифікації ліній соняшнику з бажаним вмістом тієї чи іншої кислоти. У нашому ж випадку це олеїнова кислота — мононенасичена, що відноситься до групи омега-9. Які ж іще методи характеризують якісний склад олії і можуть виявляти залежність від жирнокислотного складу? Одним із них є щільність олії, яка залежить від складу жирних кислот, що входять до молекули тригліцеридів, їхньої молекулярної маси і ступеня насиченості. Так, із збільшенням молекулярної маси щільність насичених жирних кислот зменшується, а щільність ненасичених кислот, що мають однакове число атомів вуглецю в молекулі і різне число подвійних зв'язків, збільшується із збільшенням числа зв'язків: олеїнова — лінолева — ліноленова. Подібні зміни характерні не лише для щільності олії, а й для в'язкості та показника заломлення [6].

У зв'язку з цим були заплановані дослідження з метою отримати відповідь щодо можливості застосування перерахованих вище методів, а саме — показника заломлення, щільності та в'язкості для ідентифікації олій різного походження, зокрема і для виділення високоолеїнових олій як у селекційному процесі, так і в товарних партіях.

Особливе місце серед сучасних методів контролю якості олій займають хроматографічні методи, які забезпечують найбільш повну інформацію про їхній склад. Проте метод газової хроматографії є основним для визначення жирнокислотного складу олій, він потребує менших затрат у порівнянні з іншими, більш вартісними, хроматографічними. Застосуванням його можна ідентифікувати олії різного рослинного походження, зокрема виділяти і високоолеїнові.

Соняшникова олія з будь-якого сорту чи гібрида завжди містить помітну кількість чотирьох основних хроматографічних піків кислот — відповідно за порядком виходу метилових ефірів: пальмітинової (C16:0), стеаринової (C18:0), олеїнової (C18:1) і лінолевої (C18:2).

Так, на рисунку 1 показано хроматограми двох зразків олій: олія звичайна (1) і з високим вмістом олеїнової кислоти (2).

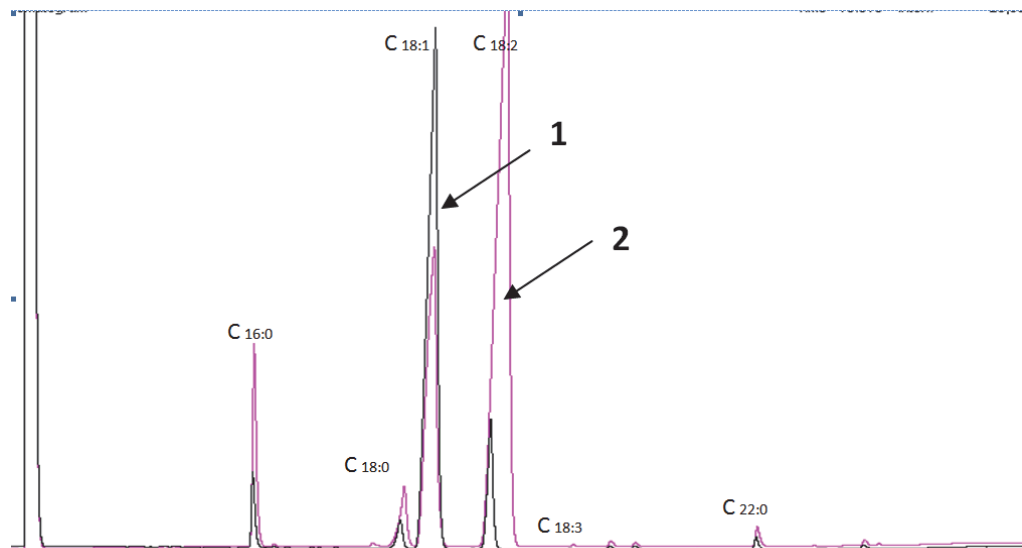


Рис. 1. Хроматограми зразків: звичайної (1) та високоолеїнової соняшникової олії (2)

Результати хроматографічного аналізу показаних на рисунку 1 зразків олій свідчать про суттєву різницю за жирнокислотним складом між ними за всіма основними кислотами: пальмітиновою (C16:0), стеариновою (C18:0), олеїновою (C18:1) і лінолевою (C18:3). Більш чітко ці відмінності видно у таблиці 1.

Таблиця 1

Жирнокислотний склад звичайної соняшникової олії та олії з високим вмістом олеїнової кислоти

Основні жирні кислоти	Олія		Різниця жирнокислотного складу видів олії
	звичайна соняшникова	з високим вмістом олеїнової кислоти	
Пальмітинова C 16:0, %	6,7	4,1	+2,6
Стеаринова C 18:0, %	3,3	2,8	+0,5
Олеїнова C 18:1, %	26,8	80,4	-53,6
Лінолева C 18:2, %	61,1	10,9	+50,2
Сума кислот, %	97,9	98,2	-0,3

Як видно з таблиці 1, максимальна різниця жирнокислотного складу олій спостерігається, як і очікувалося, за олеїною та лінолевою кислотами і становить більше 50 %. При цьому селекція високоолеїнових форм

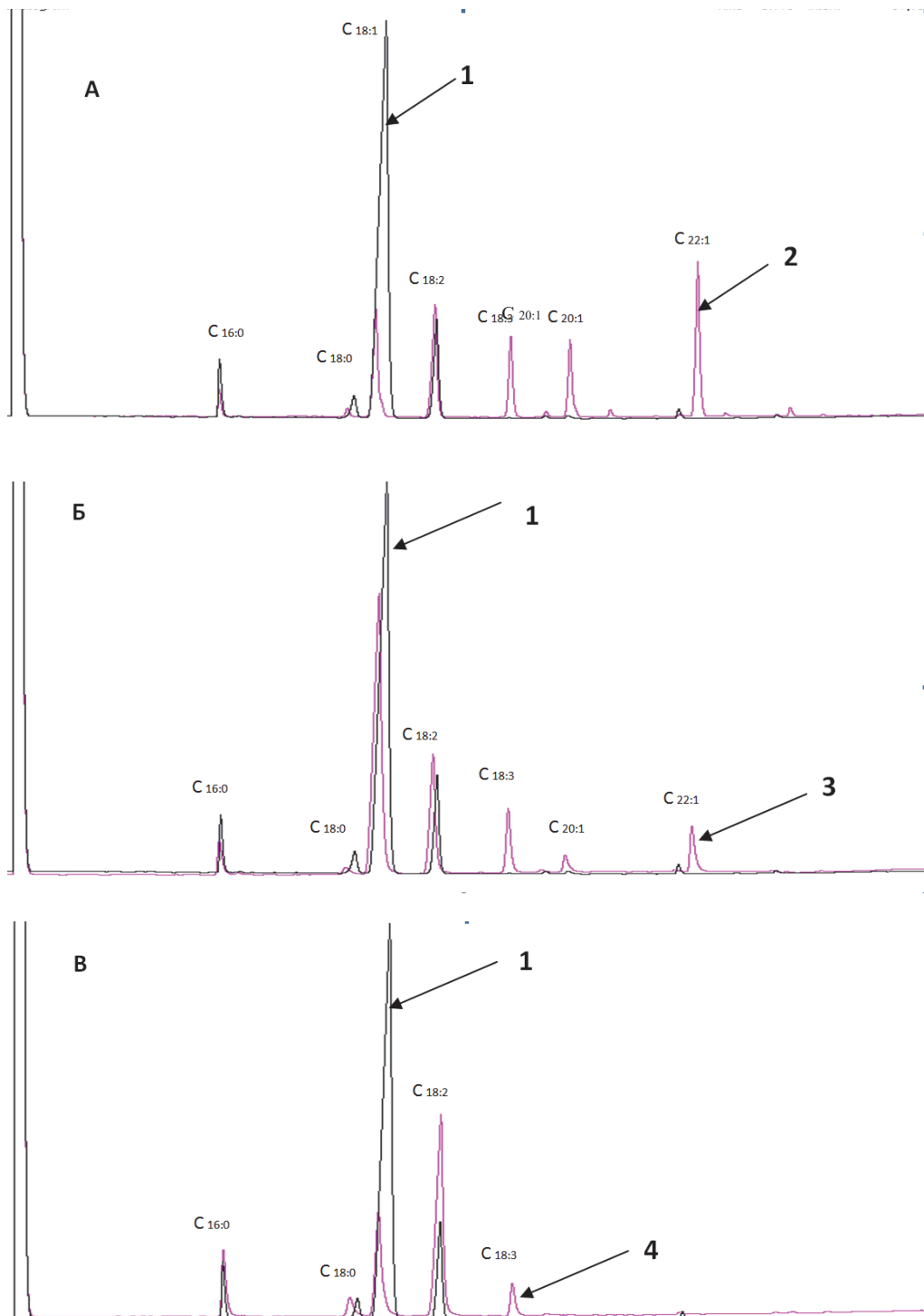


Рис. 2. Порівняння хроматограм високоолеїнової соняшникової олії і олії гірчиці (А), ріпаку (Б) та сої (В), де цифрами позначено: 1 — хроматограма олії з високим вмістом олеїнової кислоти; 2 — хроматограма олії з гірчиці; 3 — хроматограма ріпакової олії з високим вмістом ерукової кислоти та 4 — хроматограма олії з насіння сої

супроводжувалася із значним підвищенням вмісту олеїнової кислоти (в середньому з 20 до майже 90 %) при одночасному зменшенні лінолевої (з 74 до 2,5 %). Поряд з цим менш значні зміни відбулися щодо пальмітинової та стеаринової кислот: їхній відсоток зменшився в середньому на 2,6 і 0,5 % відповідно.

Більш різка відмінність у жирнокислотному складі спостерігається між високоолеїновими соняшниковими оліями та оліями іншого рослинного походження (рис. 2). Зокрема, до складу олії гірчиці (А) та ріпаку (Б) додатково (понад 2 %) входять ліноленова (C18:3), гадолеїнова (C20:1) та ерукова кислоти (C22:1).

Отже, метод газової хроматографії дозволяє визначити жирнокислотний склад рослинних олій та ідентифікувати їх. Застосуванням його можна добирати високоолеїнові форми соняшнику в процесі селекції. Проте, як уже зазначалось, обладнання для хроматографічних досліджень досить коштовне і потребує висококваліфікованих спеціалістів з його обслуговування. А для здійснення селекційного процесу необхідні прості у виконанні, дешеві та надійні методи ідентифікації ліній соняшнику зі швидким визначенням вмісту тієї чи іншої кислоти. Які ж іще методи можна застосувати для характеристики якісного складу олії залежно від його жирнокислотного складу?

Для виявлення зв'язку жирнокислотного складу соняшnikової олії з такими фізичними показниками якості, як заломлення, в'язкість та щільність, були створені її зразки із різним вмістом олеїнової кислоти.

У таблиці 2 показано жирнокислотний склад вихідних (зразок 1 і 2) та змодельованих зразків олії згідно зі схемою дослідження (зразки 3, 4, 5).

У наступному етапі дослідження визначали показник заломлення олії отриманих зразків при двох температурних режимах — 20 і 40 °С. Даний метод є доволі оперативним і не потребує великої кількості досліджуваної проби, достатньо 2–3 краплин олії. Отримані результати (табл. 3) дозволяють зробити кілька висновків. По-перше, з підвищенням температури показник заломлення знижується. По-друге, визначення даного показника при двох температурних режимах дозволило розрахувати коефіцієнт зміни показника заломлення при зміні температури на 1 °С, який за варіантами дослідження коливався в незначних межах, а в середньому становив 0,000350. Це дає змогу проводити розрахунок даного показника за потрібної нам температури.

Графічна побудова отриманих результатів дала змогу виявити високу лінійну залежність між показниками заломлення і вмістом олеїнової кислоти в досліджуваних зразках соняшnikової олії (рис. 3).

У наступній таблиці 4 приведені показники заломлення олії з фактичним і розрахунковим вмістом олеїнової кислоти у зразках соняшnikової олії врожаю 2015 року.

Таблиця 2

Жирнокислотний склад зразків соняшникової олії

Кислота, %	Номер зразка олії				
	1	2	3	4	5
Мерістинова С _{14:0}	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Пальмітинова С _{16:0}	6,7	4,0	6,0	5,4	4,8
Пальмітолеїнова С _{16:1}	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Стеаринова С _{18:0}	3,4	2,9	3,3	3,1	2,9
Олеїнова С _{18:1}	26,5	80,7	39,8	53,1	66,1
Лінолева С _{18:2}	62,0	10,4	49,3	36,7	24,4
Ліноленова С _{18:3}	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Арахінова С _{20:0}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Гадолеїнова С _{20:1}	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
Бегенова С _{22:0}	0,6	0,9	0,7	0,8	0,8
Лігноцеровва С _{24:1}	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3

Таблиця 3

Показники заломлення зразків соняшникової олії

Температура, °С	Номер зразка олії та вміст олеїнової кислоти, % (С _{18:1})				
	1	2	3	4	5
	26,5	80,7	39,8	53,1	66,1
	Показник заломлення згідно ІСО 6320				
20	1,4745	1,4695	1,4731	1,4721	1,4708
40	1,4674	1,4626	1,4661	1,4652	1,4638
	Зміна показника заломлення олії при зміні температури на 1 °С				
По 5 варіантах досліджу	0,000355	0,000345	0,000350	0,000345	0,000350
У середньому	0,000350				

У досліджуваних зразках соняшникової олії вміст олеїнової кислоти коливався в досить значних межах — від 25,5 до 85,6 % відповідно. В той же час і значення показника заломлення змінювалось з такою ж динамікою. Залежність між цими двома величинами лягла в основу теоретичного значення вмісту олеїнової кислоти в зразках олії. Різниця між фактичними і розрахованими значеннями олеїнової кислоти коливалась від –1,4 до 1,4 % відповідно, що свідчить про високий коефіцієнт кореляції між цими показниками. Досить переконливо про це свідчать дані рисунка 4, де показано лінійну залежність вмісту олеїнової кислоти та показників заломлення у досліджуваних зразках олії.

Отже, показник заломлення досить чітко реагує на якісний жирнокислотний склад соняшникової олії, а високий коефіцієнт кореляції з вмістом олеїнової кислоти свідчить про тісний зв'язок між ними. Висока оперативність, простота у виконанні дають підстави говорити про мож-

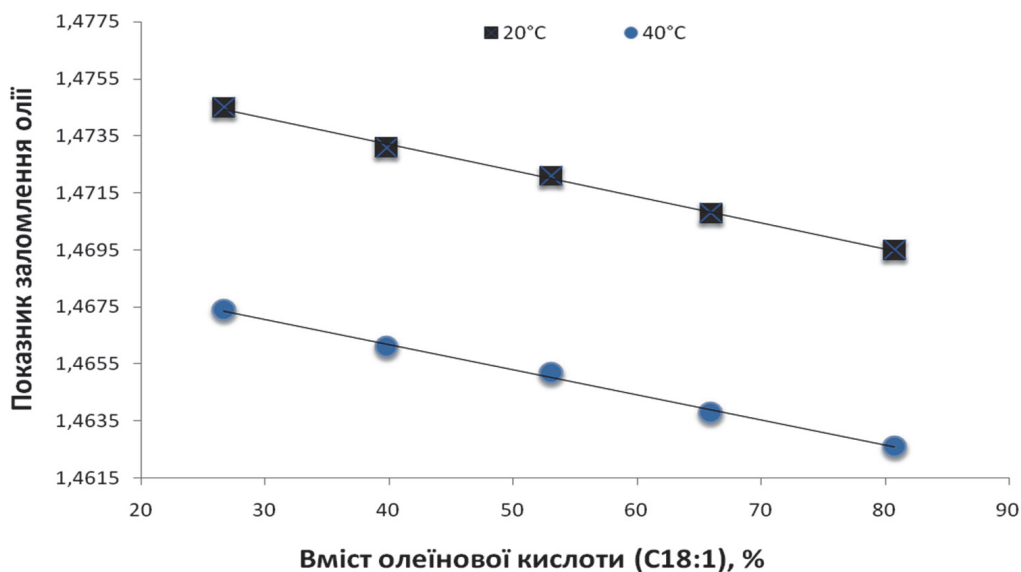


Рис. 3. Залежність показника заломлення і вмісту олеїнової кислоти в зразках соняшникової олії

лівість використання показника заломлення для ідентифікації високоолеїнових форм соняшнику в селекційному процесі.

Важливий показник, що характеризує склад жирних кислот олії, є її в'язкість, або тертя, опір рідини (при пересуванні одного її шару відносно іншого), що залежить від сили міжмолекулярної взаємодії. В'язкість залежить від температури і типу олії. При нагріванні від 0 до 50 °C вона стрімко падає, а при подальшому підвищенні швидкість зниження уповільнюється і за температури понад 80 °C значення в'язкості більшості рослинних олій практично не відрізняються.

Для визначення показника в'язкості необхідне спеціальне обладнання, зокрема віскозиметрична баня з контрольованим температурним режимом та віскозиметр з відповідним калібруванням. Для аналізу береться зразок олії об'ємом не менше 50 мл, він має бути вільний від бульбашок повітря та седиментів (осаду), для цього проба олії відстоюється кілька годин або ж центрифугується. Термін аналізування залежить від заданої температури виконання, типу віскозиметра та жирнокислотного складу олії і становить мінімум 30 хвилин.

Результати визначення кінематичної в'язкості у зразках олії з різним вмістом олеїнової кислоти наведені в таблиці 5.

З отриманих результатів видно, що, як і очікувалось, в'язкість олії залежала від двох факторів: жирнокислотного складу і температури. Так, кінематична в'язкість зразка олії за номером 1 з вмістом олеїнової кислоти 26,5 % за температури 20 °C становила 66,73 мм²/с, з підвищенням температури на 10 і 20 °C в'язкість падає до 44,63 і 31,40 відповідно. У той же час у зразка олії за номером 2 з максимальним вмістом олеїнової кислоти 80,7 % в'язкість була найвищою і становила 86,10 мм²/с. При цьому

Таблиця 4

Показники заломлення і вміст олеїнової кислоти в соняшниковій олії

№ зразка олії	Показники заломлення за температури		Вміст олеїнової кислоти (C _{18:1}), %		
	20 °С	40 °С	фактичний	розрахунковий	різниця
1	1,4693	1,4623	84,0	83,7	0,3
2	1,4693	1,4623	83,5	83,7	-0,2
3	1,4695	1,4625	82,1	81,4	0,6
4	1,4698	1,4628	79,4	78,1	1,3
5	1,4697	1,4627	79,1	79,2	-0,1
6	1,4698	1,4628	79,5	78,1	1,4
7	1,4743	1,4673	26,1	27,0	-0,9
8	1,4698	1,4628	79,2	78,1	1,1
9	1,4697	1,4627	80,3	79,2	1,1
10	1,4695	1,4625	81,0	81,5	-0,5
11	1,4743	1,4673	27,0	27,0	0,0
12	1,4695	1,4625	80,9	81,5	-0,6
13	1,4692	1,4622	85,6	84,9	0,7
14	1,4698	1,4628	79,5	78,1	1,0
15	1,4741	1,4671	30,2	29,3	0,9
16	1,4698	1,4628	78,9	78,1	0,8
17	1,4695	1,4625	81,0	81,5	-0,5
18	1,4695	1,4625	80,1	81,5	-1,4
19	1,4695	1,4625	81,0	81,5	-0,5
20	1,4719	1,4649	55,0	54,2	0,8
21	1,4745	1,4675	25,5	24,7	0,8
22	1,4695	1,4625	80,7	81,5	-0,8
23	1,4731	1,4661	39,8	40,6	-0,8
24	1,4721	1,4651	53,1	52,0	1,1
25	1,4708	1,4638	66,1	66,7	-0,6
Мінім.	1,4692	1,4622	25,5	24,7	-1,4
Максим.	1,4745	1,4675	85,6	84,8	1,4
Середнє	1,4707	1,4637	67,9	67,7	0,2

максимальна диференціація за в'язкістю між цими зразками спостерігалась за температури 20 °С і становила 19,37 мм²/с, з подальшим підвищенням температури до 30 і 40 °С різниця за в'язкістю між цими зразками зменшувалась і становила 11,95 і 7,95 мм²/с відповідно. Отже, показник кінематичної в'язкості залежить від вмісту олеїнової кислоти, при цьому диференціація між зразками з різним вмістом цієї кислоти дещо зменшується з підвищенням температури олії (рис. 5).

Показник кінематичної в'язкості досить чітко диференціює зразки соняшникової олії залежно від жирнокислотного складу, проте ця залежність не є лінійною — з підвищенням температури в'язкість олії як з високим, так і з низьким вмістом олеїнової кислоти значно зменшується, що знижує ефективність добору високоолеїнових форм соняшнику.

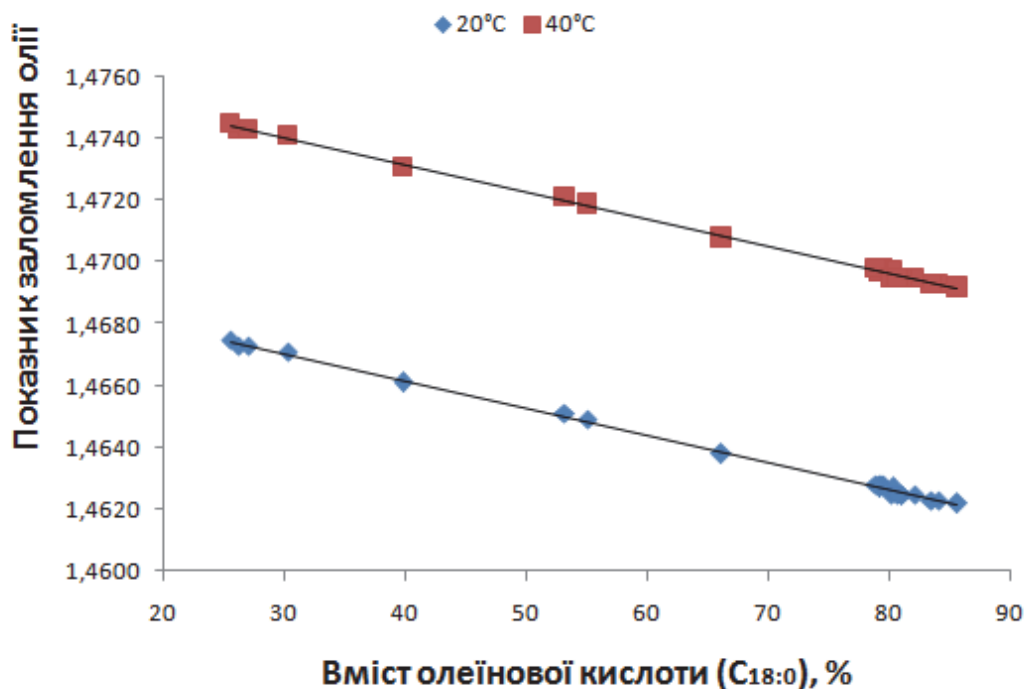


Рис. 4. Залежність показників заломлення і вмісту олеїнової кислоти в досліджуваних зразках соняшникової олії (N=25)

Таблиця 5

Кінематична в'язкість олії у зразків з різним вмістом олеїнової кислоти

Температура, °C	Номер зразка олії та вміст олеїнової кислоти, % (C _{18:1})					різниця між 1 та 2 зразками
	1 26,5	2 80,7	3 39,8	4 53,1	5 66,1	
	Кінематична в'язкість олії, мм ² /с					
20	66,73	86,10	71,42	76,17	80,80	19,37
30	44,63	56,58	47,49	50,41	53,36	11,95
40	31,40	39,35	33,57	35,44	37,27	7,95

Результати визначення щільності різних зразків олії викладені у таблиці 6. У дослідженні використовували пікнометри об'ємом 50 мл, зразки матеріалу попередньо відстоювали для видалення повітря та осаду.

Як і очікувалось, щільність зразка олії з мінімальним вмістом олеїнової кислоти була максимальною і становила 0,9193 г/мл за температури 20 °C, з підвищенням температури вона зменшувалася і за температури 30 та 40 °C становила 0,9126 і 0,9058 г/мл відповідно. Зразок олії за номером 2 з максимальним вмістом олеїнової кислоти характеризувався мінімальною щільністю в порівнянні з усіма іншими зразками: 0,9124–0,9056–0,8988 г/мл за температури 20–30–40 °C відповідно.

При підвищенні температури на кожен 1 °C показник щільності зменшувався в середньому на 0,00068 г/мл незалежно від вмісту олеїнової кислоти в олії. Так само реагували усі варіанти олії.

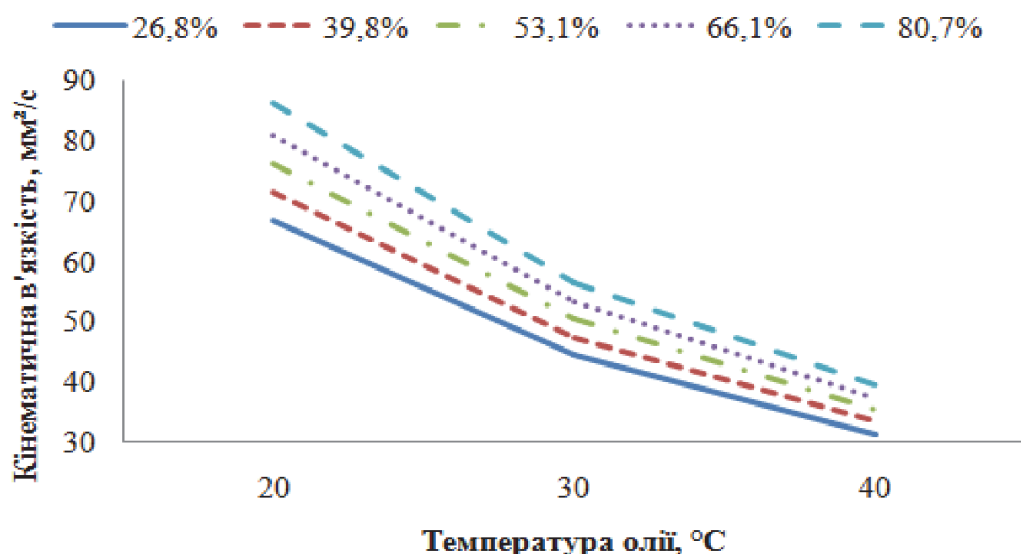


Рис. 5. Залежність кінематичної в'язкості від температури у досліджуваних зразках соняшникової олії з різним вмістом олеїнової кислоти

Таблиця 6

Щільність зразків соняшникової олії з різним вмістом олеїнової кислоти

Температура, °C	Номер зразка олії та вміст олеїнової кислоти, % (C _{18:1})				
	1	2	3	4	5
	26,5	80,7	39,8	53,1	66,1
	Показник щільності (г/мл) згідно ІСО 6883				
20	0,9193	0,9124	0,9174	0,9159	0,9143
30	0,9126	0,9056	0,9106	0,9092	0,9075
40	0,9058	0,8988	0,9038	0,9023	0,9007
	Зміна щільності олії при зміні температури на 1°C				
По 5 варіантах досліді	0,000675	0,000680	0,000680	0,000680	0,000680
У середньому	0,000680				

Показники рисунка 6 ще раз підтвердили лінійну залежність між щільністю олії та вмістом олеїнової кислоти у ній.

Висновки. Одним із головних стримуючих факторів широкого впровадження у виробництво високоолеїнового соняшнику є недостатня кількість посівного матеріалу: частка гібридів з підвищеним та високим вмістом олеїнової кислоти у Державному реєстрі сортів рослин, придатних для поширення в Україні, становить лише 7 %. Тому найближчими роками слід зробити рішучі кроки з виправлення становища — створення конкурентоздатних вітчизняних гібридів нового напрямку, інакше цю нішу швидко займуть іноземні фірми.

На всіх етапах селекційного і виробничого процесів найбільш інформативним та ефективним контролем рівня олеїнової кислоти є хроматографічний метод. Він не потребує великих затрат зразків олії для дослідження, а спрощена нами процедура визначення жирнокислотного

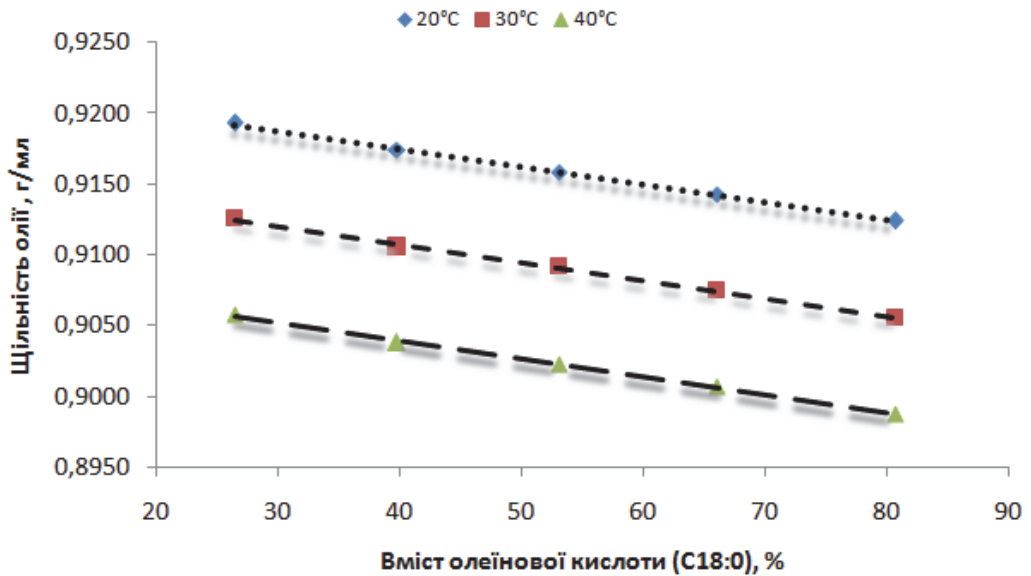


Рис. 6. Щільність зразків соняшникової олії з різним вмістом олеїнової кислоти складу майже удвоє скорочує час аналізу. Проте висока вартість і складність у його виконанні роблять його застосування досить затратним. З-поміж багатьох факторів, що характеризують склад жирних кислот олії, заслуговують на увагу показники заломлення, в'язкості та щільності.

Проте лише показник заломлення, завдяки простоті його одержання, інформативності та оперативності, може використовуватися у процесі селекції на рівні рослини (кошика) для ідентифікації високоолеїнових форм соняшнику під час приймання та заготівлі партій насіння чи олії для контролю вмісту олеїнової кислоти.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Soldatov K. I. Chemical mutagenesis in sunflower breeding. In Proc. 7th Int. Sunfl. Conf. Krasnodar. URSS, 1976. P. 352–357.
2. Urie A. L. Inheritance of high oleic acid in sunflower. *Crop Science*. 1985. P. 986–989.
3. Miller J. F., Zimmerman B. C. Inheritance of high oleic fatty acid content in sunflower. Proc. Sunfl. Research Workshop, Fargo N. D. 26 January. 1983.
4. Monotti, M. Growing non-food sunflower in dry land conditions. *Ital. J. Agron*. 2004. 8 (1). P. 3–8.
5. Державний реєстр сортів рослин, придатних для поширення в Україні на 2015 рік. 324 с.
6. Арутюнян Н. С., Корнева Е. П., Мартовщук Е. В. Лабораторный практикум по химии жиров. Санкт-Петербург, 2004. 264 с.

Надійшла 01.02.2017

UDC 633.854.78:631.523

Chervonis M. V., Rybalka O. I., Toporash I. G. Plant Breeding and Genetics Institute — National Center of Seed and Cultivar Investigations
e-mail: chermisha@ukr.net

**OIL QUALITY EVALUATION METHODS OF HIGH OLEIC SUNFLOWER
(*HELIANTHUS ANNUUS* L.)**

The main limitation in implementation of the production of high oleic sunflower is the lack of seeds for sowing. Therefore, the next few years are crucial for the development of competitive Ukrainian sunflower hybrids high in oleic acid.

We had studied samples of oils and seeds with different concentrations of oleic acid by chromatographic method and test the possibility of applying relatively simple, fast and effective laboratory methods of oleic acid determination.

УДК 633.854.78:631.523

Червонис М. В., Рыбалка А. И., Топораш И. Г. СГИ–НЦСС, Одесса
e-mail: chermisha@ukr.net

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА МАСЛА ВЫСОКООЛЕИНОВОГО
ПОДСОЛНЕЧНИКА (*HELIANTHUS ANNUUS* L.)**

Главным лимитирующим фактором широкого внедрения в производство высокоолеиновых форм подсолнечника является недостаточное количество посевного материала и отсутствие стимулирования на государственном уровне. Поэтому в ближайшие годы необходимо создать конкурентоспособные отечественные гибриды подсолнечника высокоолеинового направления.

Исследованы образцы подсолнечного масла с различным содержанием олеиновой кислоты хроматографическим методом, показана возможность применения относительно простых, экспрессных и эффективных физических методов контроля содержания олеиновой кислоты.