

УДК 665.35; 54.062

UDC 665.35; 54.062

**ЭКСПРЕСС – МЕТОД ТОВАРОВЕДНОЙ
ОЦЕНКИ МАССОВОЙ ДОЛИ ОЛЕИНОВОЙ
КИСЛОТЫ В МАСЛЕ ИЗ СЕМЯН
ПОДСОЛНЕЧНИКА**

**EXPRESS METHOD OF EVALUATING OF
OLEIN ACID MASS PART IN SUNFLOWER-
SEED OIL**

Першакова Татьяна Викторовна
к.т.н., профессор

Pershakova Tatiana Viktorovna
Cand.Tech.Sci., professor

Наумов Николай Николаевич
к.т.н., доцент
*Краснодарский кооперативный институт
(филиал) Российский университет кооперации,
Краснодар, Россия*

Naumov Nikolay Nikolaevich
Cand.Tech.Sci., associate professor
*Krasnodar Institute of Cooperation (Branch) Russian
University of Cooperation, Krasnodar, Russia*

В статье дан обзор результатов разработки
экспресс – метода определения массовой доли
олеиновой кислоты в высокоолеиновом
подсолнечном масле

The article gives the results of elaboration of the
express method to define olein acid mass part in high
olein sunflower-seed oil

Ключевые слова: ВЫСОКООЛЕИНОВЫЕ
ПОДСОЛНЕЧНЫЕ МАСЛА, МЕТОДЫ
АНАЛИЗА, ЯДЕРНО-МАГНИТНАЯ
РЕЛАКСАЦИЯ, ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ, ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ
СОСТАВ

Keywords: HIGH OLEIN SUNFLOWER-SEED
OILS, METHODS OF ANALYSES, NUCLEAR-
MAGNETIC RELAXATION, GAS-LIQUID
CHROMATOGRAPHY, OIL-ACIDIC
COMPOSITION

Масложировая промышленность занимает ведущее место среди отраслей, перерабатывающих растительное сырье по объемам его переработки, многообразию и особенностям получаемой продукции. Значительная часть этого объема представлена растительными маслами, среди которых лидером является подсолнечное масло, так как в РФ наиболее распространенным масличным сырьем являются семена подсолнечника. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются сорта и гибриды семян подсолнечника с высоким содержанием олеиновой кислоты. Свойства масел, полученных из семян высокоолеиновых сортов и гибридов семян подсолнечника, аналогичны оливковому. Преобладание в составе жирных кислот олеиновой кислоты обеспечивает их устойчивость к окислению и определяет особую физиологическую ценность.

В связи с этим актуальным является создание способов определения массовой доли олеиновой кислоты в подсолнечных маслах,

обеспечивающих достаточную экспрессность, точность, максимальную сопоставимость и воспроизводимость результатов.

Целью нашего исследования являлась разработка экспресс-метода определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновых сортах подсолнечных масел.

В процессе исследования решались следующие задачи:

- изучены известные методы определения жирнокислотного состава;
- обосновано определение массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновых подсолнечных маслах на основе метода ядерно-магнитной релаксации;
- разработан и опробирован экспресс - способ определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле.

В настоящее время известны и используются большое количество методов определения жирнокислотного состава.

Среди них можно выделить методы:

- на основе газожидкостной хроматографии;
- рефрактометрический метод;
- метод на основе ИК-спектроскопии;
- роданометрический метод;
- метод ядерно-магнитной релаксации.

Наиболее распространенным способом идентификации масел является газожидкостная хроматография (ГЖХ), основным преимуществом которой является достаточная точность получаемых результатов [1].

Метод ГЖХ обладает высокой разрешающей способностью разделения компонентов сложных смесей близких по свойствам соединений, возможностью точного количественного определения их, а также простотой выделения индивидуальных веществ [1].

Рефрактометрический метод используют для определения непредельной жирной кислоты в любом растительном масле, в котором массовая доля искомой кислоты преобладает над другими кислотами. Данный метод весьма прост, высокопроизводителен, экономически выгоден, так как при анализе не требуется никаких реактивов и приборов, за исключением рефрактометра [2].

Фальсификацию растительного масла можно выявить и с помощью метода ИК – спектроскопии, основанного на сопоставлении спектров исследуемого образца в ближней ИК – области (1400-2400 нм) со спектром масла высшего качества и проведении соответствующей математической обработки результатов методом перекрестной оценки /50/.

Для приблизительного установления жирнокислотного состава также не утратил своего значения, вследствие простоты определения, роданометрический метод. Определение жирнокислотного состава этим методом основывается на закономерности, состоящей в том, что родановое число олеиновой кислоты численно равно ее йодному числу. Однако, этот метод применим лишь к свежеработанным не подвергшимся окислению маслам [2].

Применяемые в настоящее время методы определения жирнокислотного состава масла имеют ряд недостатков:

- требуют значительных затрат времени для получения результатов анализа;
- требуют применения токсичных реактивов;
- участие оператора на отдельных стадиях измерений вносит субъективные факторы, влияющие на ошибки измерений.

Учитывая это, возникает необходимость разработки способов определения массовой доли характеристических жирных кислот в маслах и идентификации растительных масел с помощью аппаратных средств на основе аналитических параметров, которые позволяют обеспечить

простоту реализации способов, сократить время их реализации и исключить применение токсичных химических реактивов.

Наиболее перспективным методом является метод ЯМ-релаксации [3–5].

Со времени его открытия метод ядерного магнитного резонанса занял исключительно важное место в экспериментальной химии, физикохимии, биологии, материаловедении и других разделах науки и техники.

Метод ЯМР в настоящее время является одним из наиболее перспективных методов количественного анализа, так как он характеризуется следующими преимуществами: простотой пробоподготовки, экспрессностью и отсутствием применения токсичных химических реактивов.

В процессе разработки метода определялись ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел; влияние температуры на изменение времен спин-спиновой релаксации и амплитуды сигналов ЯМР протонов; ЯМ-релаксационные характеристики триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел; влияние различных факторов на величину погрешности определения массовой доли олеиновой кислоты в триацилглицеринах высокоолеинового подсолнечного масла.

Для исследования ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов масла использовали импульсный метод Карра-Парселла-Мейбума-Гилла на ЯМР-релаксометре с управлением и обработкой результатов на базе персонального компьютера.

Погрешность измерения амплитуд сигналов ЯМР (A_i) не более $\pm 0,1\%$, времен спин-спиновой релаксации протонов масла (T_{2i}) в диапазоне от 5 до 500 мс - не более $\pm 0,5\%$. При обработке результатов экспериментальных исследований применяли методы математического и

физического моделирования; статистической обработки, интерполяции и корреляции анализа из пакета программ Mathcad.8 (Professional), Statistica 6.0 и Matlab 5.1.

В качестве объектов исследования были взяты рафинированные дезодорированные, гидратированные и нерафинированные высокоолеиновые подсолнечные масла.

В таблице 1 приведены основные показатели исследуемых образцов высокоолеиновых подсолнечных масел.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что в анализируемых образцах наблюдается значительный диапазон колебаний основных физико-химических показателей качества, особенно это отмечено для таких показателей, как массовая доля олеиновой и линолевой кислот, содержание первой из которых является критерием идентификации подсолнечных масел на их принадлежность к высокоолеиновым.

Таблица 1 – Физико-химические показатели исследуемых высокоолеиновых подсолнечных масел

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля, %:	
Фосфолипидов	0,10-0,80
свободных жирных кислот	0,15-2,95
неомыляемых липидов	0,25-1,50
Влаги	0,10-0,30
Массовая доля жирных кислот в ТАГ, % к общей сумме:	
олеиновая	65,00-92,42
линолевая	1,40-24,10
сумма насыщенных	6,20-15,88

Для исследования ядерно-магнитных релаксационных характеристик

образцы масла отбирали по объему 10 см^3 , термостатировали в течение 1 часа и анализировали в интервале температур от 10 до 40°C . Точность поддержания температуры в термостате $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Исследованиями установлено, что амплитуды сигналов ЯМР первой (A_1) и второй (A_2) компонент протонов триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел зависят от массовой доли олеиновой кислоты в диапазоне температур от 10 до 40°C , а амплитуда сигналов ЯМР третьей (A_3) компоненты протонов триацилглицеринов масла в диапазоне температур $10-23^\circ\text{C}$ практически не зависит от массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновых подсолнечных маслах.

Выявлено, что с увеличением массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновых подсолнечных маслах амплитуда сигналов ЯМР первой компоненты (A_1) – снижается, а амплитуда сигналов ЯМР второй компоненты (A_2) протонов ТАГ масла возрастает, что, по-видимому, можно объяснить особенностями молекул ТАГ, находящихся в масле в виде индивидуальных молекул и ассоциатов различного состава и структуры.

Установлено, что с увеличением массовой доли олеиновой кислоты времена спин-спиновой релаксации первой (T_{21}) и второй (T_{22}) компонент протонов ТАГ масла уменьшаются в интервале температур $10-40^\circ\text{C}$, что обусловлено снижением подвижности, как индивидуальных молекул ТАГ, так и ассоциатов ТАГ, а время спин-спиновой релаксации протонов третьей компоненты (T_{23}) не зависит от массовой доли олеиновой кислоты в масле.

Установлено, что влияние массовой доли олеиновой кислоты в ТАГ высокоолеинового подсолнечного масла наиболее значимо для времени спин-спиновой релаксации первой (T_{21}) компоненты при температуре 23°C .

Для разработки способа определения массовой доли олеиновой кислоты в масле необходимо было исследовать влияние вариаций

массовой доли олеиновой кислоты на амплитуду сигналов ЯМР-компонент и времена спин-спиновой релаксации протонов этих компонент, а также исследовать влияние различных факторов (объема и температуры пробы масла, содержания сопутствующих веществ в масле) на величину погрешности определения.

Для исследования влияния массовой доли олеиновой кислоты на ЯМ-релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов рафинированного дезодорированного высокоолеинового масла определяли времена спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов при 10, 23 и 40⁰С.

Установлено, что между временем спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент и массовой долей олеиновой кислоты в триацилглицеринах высокоолеиновых подсолнечных масел имеется линейная зависимость, при этом значения времени спин-спиновой релаксации первой и второй компонент уменьшаются с увеличением массовой доли олеиновой кислоты [6].

Следует отметить, что при температурах 10 и 23⁰С времена спин-спиновой релаксации протонов третьей компоненты практически не зависят от массовой доли олеиновой кислоты.

При температуре 40⁰С наблюдаются только две компоненты, при этом зависимость времен T_{21} и T_{22} от массовой доли олеиновой кислоты в триацилглицеринах высокоолеинового подсолнечного масла имеет такой же характер, как и при температурах 10 и 23⁰С.

Установлено, что самое высокое значение коэффициента корреляции (0,993) при линейной аппроксимации наблюдается для зависимости времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}) триацилглицеринов рафинированного дезодорированного высокоолеинового подсолнечного масла от массовой доли олеиновой кислоты при температуре 23⁰С.

Зависимость времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}) триацилглицеринов высокоолеинового подсолнечного масла имеет линейный характер в широком интервале массовой доли олеиновой кислоты и является наиболее оптимальным аналитическим параметром для определения массовой доли олеиновой кислоты.

Таким образом, в качестве аналитического параметра при определении массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле с применением метода ЯМ-релаксации целесообразно использовать время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты T_{21} триацилглицеринов масла.

К основным факторам, влияющим на результаты определения массовой доли олеиновой кислоты, наряду с объемом пробы масла, относится и температура пробы.

Приведенные исследования показали, что изменение температуры пробы масла на 1°C приводит к изменению измеренного значения массовой доли олеиновой кислоты в масле на 0,5% абс. При поддержании температуры с точностью $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ погрешность измерения составляет не более $\pm 0,1\%$ олеиновой кислоты [7].

В результате исследования влияния массовой доли влаги в анализируемых маслах на величину погрешности определения массовой доли олеиновой кислоты с применением метода ЯМ-релаксации было установлено, что содержание влаги в диапазоне от 0,1 до 0,3 % не приводит к появлению погрешности.

В процессе дальнейших исследований было изучено влияние содержания свободных жирных кислот, фосфолипидов и неомыляемых веществ в высокоолеиновом подсолнечном масле на результаты определения массовой доли олеиновой кислоты.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что содержание свободных жирных кислот, фосфолипидов и неомыляемых

веществ в высокоолеиновом подсолнечном масле практически не оказывают влияния на результаты измерения массовой доли олеиновой кислоты.

В таблице 2 приведены основные характеристики разработанного способа определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле.

Таблица 2 – Основные характеристики способа определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле

Наименование характеристики	Значение характеристики	
	ГЖХ	ЯМР
Диапазон измерения массовой доли олеиновой кислоты, %	0÷100	60 ÷ 95
Диапазон содержания свободных жирных кислот в масле, %	не нормируется	0,15÷3,00
Диапазон содержания фосфолипидов в масле, %	не нормируется	0,10÷0,80
Диапазон содержания неомыляемых веществ в масле, %	не нормируется	0,25-1,50
Объем анализируемой пробы масла, см ³	-	5±1,0
Температура анализируемой пробы масла, °С	-	23±0,2
Время проведения анализа, минут	180	2
Систематическая составляющая погрешности измерения, %, не более	-	±1,0
Среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности измерения, %, не более		1,0
Допускаемое относительное расхождение между результатами последовательных определений, % к среднему значению показателя, не более	7,0	5,0

Данные, приведенные в таблице, позволяют сделать вывод о преимуществе метода ядерно-магнитной релаксации для определения

массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле, по сравнению с методом газо-жидкостной хроматографии.

Разработанный экспресс - способ определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле, характеризуется высокой скоростью, экологической чистотой и позволяет исключить применение токсичных химических реактивов.

Список литературы

- 1 CODEX STAN 33-81 Масло оливковое неочищенное (однократного прессования) и рафинированное, масло оливковое рафинированное из выжимков олив. Стандарт кодекса
- 2 Фаррар Т. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 163 с.
- 3 Слиткер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир. 1981. 448. с.
- 4 Леше А. Ядерная индукция. М.: Мир. 1963. 684 с.
- 5 Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Мир. 1975. 399 с.
- 6 Наумов Н.Н. и др. Разработка способа определения содержания олеиновой кислоты в триацилглицеринах масла семян подсолнечника // Известия вузов. Пищевая технология. 2006. № 2-3. С. 96- 97.
- 7 Наумов Н.Н. и др. Исследование влияния температуры на ЯМ-релаксационные характеристики растительных масел // Известия вузов. Пищевая технология. 2007. № 1. С. 87-88.