

УДК 665.3:66.08

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ ЛЕЦИТИНОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Лисовая Е.В., канд. техн. наук, Викторова Е.П., д-р техн. наук

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (Краснодар)

Реферат. В связи с высокими требованиями к качеству продуктов питания, возникает потребность в экспрессных, экологически безопасных и точных методах контроля качества продуктов питания на всех этапах производства. Одним из показателей качества и безопасности растительных масел, который необходимо контролировать на всех этапах товародвижения, является кислотное число. С целью анализа направлений развития аналитического контроля в мире, а именно, способов определения кислотного числа растительных масел и полученных из них лецитинов был проведен патентный поиск указанных способов в отечественных и зарубежных патентных источниках. Показано, что разработка инструментальных способов определения кислотного числа растительных масел и полученных из них лецитинов является актуальной и требует дальнейшего развития в соответствии с современными научно-техническими достижениями.

Ключевые слова: кислотное число, растительные масла, лецитины, способы определения

Summary. Due to the high requirements for the quality of food, there is a need for express, environmentally friendly and accurate methods of food quality control at all stages of production. One of the indicators of quality and safety of vegetable oils, which must be controlled at all stages of product movement, because this indicator characterizes the hydrolytic processes occurring in vegetable oils, is the acid number. In order to analyze the directions of development of analytical control in the world, namely, methods for determining the acid number of vegetable oils and lecithins derived from them, a patent search for these methods in domestic and foreign patent sources was carried out. It is shown that the development of instrumental methods for determining the acid number of vegetable oils and lecithins derived from them is relevant and requires further development in accordance with modern scientific and technical achievements.

Key words: acid value, vegetable oils, lecithins, the method of determining

Введение. В настоящее время актуальной задачей является разработка современных инструментальных способов контроля качества и безопасности растительных масел и продуктов их переработки, в том числе лецитинов, обеспечивающих необходимую точность измерений, оперативность, объективность, автоматизацию и возможность применения в процессе непрерывного производства.

Одним из показателей качества и безопасности растительных масел, который необходимо контролировать на всех этапах товародвижения, так как этот показатель характеризует нежелательные гидролитические процессы, протекающие в растительных маслах, является кислотное число [1].

С целью анализа направлений развития аналитического контроля в мире, а именно, способов определения кислотного числа растительных масел и полученных из них леци-

тинов был проведен патентный поиск указанных способов в отечественных и зарубежных патентных источниках.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования являются способы определения кислотного числа растительных масел и полученных из них лецитинов, представленных в отечественных и зарубежных патентных источниках. В работе были использованы методы проведения патентных исследований.

Обсуждение результатов. В аналитическом контроле растительных масел и жиров наиболее распространенными являются электрохимические методы анализа, обеспечивающие возможность разработки более совершенного алгоритма количественных определений и автоматизации измерений аналитического сигнала [2].

Электрохимические методы определения кислотного числа растительных масел получили развитие в большей степени в трудах отечественных ученых.

Российскими учеными запатентован способ потенциометрического определения кислотного числа растительных масел, характеризующийся простотой и безопасностью за счет замены токсичных летучих неводных растворителей на водно-спиртовой раствор. Способ включает смешивание навески отобранной пробы исследуемого растительного масла с органическим растворителем, измерение величины рН полученной смеси и определение кислотного числа исследуемого растительного масла. Перед смешиванием навески отобранной пробы исследуемого растительного масла с органическим растворителем в последний вводят не более $0,5 \text{ см}^3$ стандартного раствора олеиновой кислоты концентрации от 0,03 до 0,08 М, измеряют величину рН полученной смеси, а после смешивания навески отобранной пробы исследуемого растительного масла с полученной смесью в нее вводят добавку стандартного раствора олеиновой кислоты с концентрацией от 0,03 до 0,08 М, измеряют величину рН полученной смеси, причем в качестве органического растворителя используют 95-97 % по массе водный 1-бутанол [3].

Известен способ определения кислотного числа растительных масел методом рН-метрии. Для упрощения определения кислотного числа растительных масел, сокращения трудозатрат и расхода реактивов на выполнение измерений кислотного числа методом рН-метрии в качестве растворителя применяют этанол-ректификат. Перед смешиванием с навеской масла его подщелачивают добавлением реагента – гидроксида лития до установления измеряемых значений рН рабочего раствора в диапазоне 7,5-7,8. После смешивания отобранной пробы исследуемого растительного масла с приготовленным рабочим раствором измеряют величину рН полученной смеси, затем вводят фиксальный раствор 0,1 М уксусной кислоты в этаноле-ректификате и снова измеряют величину рН [4].

Группой ученых в 2000 г. получен патент США на реагент для определения кислотности в растительных маслах методом рН-метрии. Реагент содержит триэтанолламин, а в качестве растворителя - водно-спиртовую смесь. Реагент позволяет определять кислотные числа в маслах в двухфазной системе. Использование реагента основано на методе рН-метрии с условным измерением рН до и после добавления образца масла в реагент [5].

Учеными Кубанского государственного технологического университета запатентован способ определения кислотного числа масла или жира, включающий отбор пробы масла или жира и смешивание его с реагентом. В качестве реагента используют реагент, состоящий из 0,1-0,3 М раствора триэтанолламина и 0,01-0,03 М раствора соли сильного основания и сильной кислоты в водном растворе изопропилового спирта концентрацией 50%. Смешивание пробы масла или жира с реагентом осуществляют в течение не более

1 минуты, а после смешивания определяют значение рН полученной смеси. По значению рН вычисляют концентрацию ионов водорода, при этом кислотное число масла или жира находят по калибровочной кривой, построенной в координатах «кислотное число масла или жира - концентрация ионов водорода смеси» [6].

Учеными Китайского сельскохозяйственного университета получен патент на способ быстрого определения кислотного числа растительных масел с помощью химически модифицированного электрода. Химически модифицированный электрод представляет собой платиновый электрод, модифицированный полипирролом, легированным перхлоратом. Электрополимеризацию проводят на электрохимической рабочей станции путем использования постоянного потенциала и круговой сканирующей технологии так, что на поверхности платинового электрода образуется перхлорат – легированный пиррольный полимер. Пиррольные мономеры полимеризуются на электроде электрохимическим способом и легируются ионами одновременно, при этом электрод оказывает каталитическое действие на реакцию восстановления ненасыщенных жирных кислот и проводит ток, в результате чего кислотное число растительного масла может быть вычислено в соответствии со значением тока. Разработанный способ характеризуется высокой чувствительностью и точностью по сравнению с традиционным потенциометрическим титрованием [7].

В результате анализа патентной информации выявлено, что для определения кислотного числа растительных масел, помимо электрохимических методов, возможно эффективно использовать методы ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии.

Японскими учеными запатентован способ определения йодного и кислотного чисел масел и жиров на основе ИК-спектроскопии. Сущность способа заключается в косвенном определении значения йодного или кислотного чисел масел и жиров путем построения графика зависимости между значениями проективно трансформированных данных ИК-спектров поглощения масел и жиров и значениями йодного или кислотного числа растительных масел и жиров [8].

Известен способ определения кислотного числа масел и жиров на основе ИК-спектров [9]. Абсорбция определяется измерением поглощения в окрестности волнового числа 3300 см^{-1} для множества образцов растительных масел и эталонного образца, имеющего известное содержание свободных жирных кислот, а затем по формуле вычисляют $K.ч. = P_1A + P_0$, где A - поглощение, P_1 и P_0 - коэффициенты. Коэффициенты P_1 и P_0 определяют методом наименьших квадратов, при этом разница между истинным значением и рассчитанным значением кислотного числа минимизируется. Разработанный способ значительно снижает стандартное отклонение и увеличивает коэффициент корреляции, тем самым значительно повышая точность, а также позволяет автоматически измерять кислотность в процессе производства жиров и масел за счет использования относительно толстой ячейки [9].

Учеными ВНИИ масличных культур им.В.С. Пустовойта разработан способ экспрессного определения кислотного числа растительных масел на основе радиоспектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). К образцу растительного масла с определенной массой добавляют водный раствор соли щелочного металла в соотношении 5:1 по массе, перемешивают смесь до полной нейтрализации свободных жирных кислот, измеряют при комнатной температуре ЯМР-релаксационные характеристики, вычисляют значение кислотного числа масла по градуировочному уравнению зависимости кислотного числа масла от разницы амплитуд сигналов свободной прецессии и спинового эха, параметры которого находят при градуировке ЯМР-анализатора по образцам масла с известными значениями кислотных чисел. Техническим результатом изобретения является ис-

пользование метода определения кислотного числа растительных масел, не зависящего от их физико-химических характеристик и не требующего применения токсичных реактивов [10].

Для определения кислотного числа темноокрашенных масел, например виноградного и рапсового, на основе ядерного магнитного резонанса запатентован способ, включающий отбор образца масла, смешивание его с водным раствором щелочного металла с получением смеси, помещение смеси в датчик импульсного ЯМР-анализатора, измерение значений амплитуд сигналов ЯМР и вычисление значения кислотного числа по градуировочному уравнению, в качестве водного раствора щелочного металла используют водный раствор гидроксида натрия концентрацией 0,5-0,7 моль/дм³, при этом смешивание масла с водным раствором гидроксида натрия осуществляют при температуре 20-25 °С и соотношении масло - водный раствор гидроксида натрия (1:2)-(1:3) в течение 5-10 с, а объем смеси, помещаемый в датчик ЯМР-анализатора, соответствует 10 мл [11].

Реализация способа [11] позволяет производить точное и быстрое определение кислотного числа темноокрашенного растительного масла за счет следующего.

Во-первых, применение в качестве щелочного реагента водного раствора гидроксида натрия указанной концентрации и при указанном соотношении темноокрашенное масло - гидроксид натрия позволяет получать мицеллы натриевых мыл жирных кислот низких порядков, при этом в их состав не вовлекаются красящие вещества масла, в отличие от известного способа [10], при реализации которого образуются мицеллярные структуры натриевых мыл жирных кислот высоких порядков. Последнее приводит к искажению значений ядерно-магнитных релаксационных характеристик исследуемой системы, а, следовательно, к снижению точности способа.

Во-вторых, в способе [11] исключается образование прочных эмульсий, в отличие от известного способа [10], в котором в результате реакции свободных жирных кислот масла и водного раствора карбоната натрия выделяется углекислый газ, способствующий образованию прочных эмульсий, что также приводит к резкому изменению значений ЯМР-характеристик, т.е. к снижению точности, а также к увеличению продолжительности осуществления способа.

Следует отметить, что экспериментально обоснована возможность применения метода ЯМР и разработан способ определения кислотного числа масла, выделенного из подсолнечных лецитинов [12]. Учеными КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ и ВНИИ масличных культур им. В.С. Пустовойта совместно проводятся исследования ядерно-магнитных релаксационных характеристик подсолнечных лецитинов с целью разработки способа определения кислотного числа.

Выводы. Таким образом, разработка инструментальных способов определения кислотного числа растительных масел и полученных из них лецитинов является актуальной и требует дальнейшего развития в соответствии с современными научно-техническими достижениями.

Литература

1. Актуальные вопросы управления качеством растительного масла / Т.В. Пилипенко [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Экономика и менеджмент». Вып. 19. - № 28. - 2011. - С.183-188.
2. Выскубова, Е.Н. Электрохимические методы определения кислотного числа растительных пищевых и эфирных масел на основе иодат-иодидной окислительно-

восстановительной системы: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02/ Выскубова Елена Николаевна. – Краснодар, 2000. – 21 с.

3. Пат. 2119161 Российская Федерация МПК G01N 33/03. Способ потенциометрического определения кислотного числа растительного масла / В.Е. Акулинин, О.Е. Рувинский, С.Я. Шарудина; заявитель и патентообладатель Кубанский гос-ный технологич. университет. - №[97108380/13](#); заявл. 20.05.1997; опубл. 20.09.1998, Бюл. №26. – 6 с.

4. Пат. 2119162 Российская Федерация МПК G01N 33/03. Способ определения кислотного числа растительных масел / О.Е. Рувинский, С.Я. Шарудина, В.Е. Акулинин; заявитель и патентообладатель Кубанский гос-ный технологич. университет.. - № [97108379/13](#); заявл. 20.05.1997; опубл. 20.09.1998, Бюл. №26 - 7с.

5. Пат. 6027940 США, МПК G01N 33/03; G01N 33/28. Reagent for the determination of acids in oils [Электронный ресурс] / Y. Tur`yan, O. Berezin, I. Kuselman, S. Avinoam; заявитель и патентообладатель Tur`yan Y., Berezin O., Kuselman I., Avinoam S. - № US19970980066; заявл. 26.11.1997; опубл. 22.02.2000. – Режим доступа: <https://worldwide-i.espacenet.com>.

6. Пат. [2356049](#) Российская Федерация, МПК G01N 33/03. Способ определения кислотного числа масла или жира / Е.О. Герасименко, Е.А. Бутина, Е.П. Корнена, Я. Турьян [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО НПП «ФОРТ». - № [2007111187/13](#); заявл. 27.03.2007; опубл. [20.05.2009](#), Бюл. №14- 5с.

7. Пат. 101893595 Китай, МПК G01N 27/30; G01N 27/60. Chemically modified electrode, preparation thereof and method for rapid determination of acid value of plant oil [Электронный ресурс] / Xue Wentong, Zhang Chune, Zhang Hui, Li Shuguo [and etc.]. - № 201010216870.4; заявл. 25.06.2010; опубл. 24.11.2010. – Режим доступа: <https://patentscope.wipo.int>.

8. Пат. JPH0518892 (А) Япония, МПК [G01J3/28](#). Determination of iodine value and acid value of fats and oils. [Электронный ресурс] / Yokota Hiroshi; Kimura Masaaki; Yanai Naoki. – № JP 19910168084 19910709, опубл. 26.01.1993. - Режим доступа: <https://ru.espacenet.com>.

9. Пат. JPH06160275 (А) Япония, МПК [G01N33/28](#). Determination of acid value through infrared absorption [Электронный ресурс] / Matsushita Kazuhiko, Yokota Hiroshi [et al.]. - № JP 19930221818 19930907, опубл. 07.06.1994. - Режим доступа: <https://ru.espacenet.com>.

10. Пат. 2187796 Российская Федерация, МПК [G01N 24/08](#). Способ определения кислотного числа растительных масел / Б.Я. Витюк, С.М. Прудников, И.А. Гореликова [и др.]; заявитель и патентообладатель Витюк Б.Я. [и др.]. - № 20001221163/28; заявл. 21.08.2000; опубл. 20.08.2002, Бюл. №23. – 7 с.

11. Пат. 2251689 Российская Федерация, МПК [G01N 33/03](#). Способ определения кислотного числа темноокрашенного растительного масла / С.М. Прудников, Б.Я. Витюк, Л.В. Синявская [и др.]; заявитель и патентообладатель Кубанский гос-ный технологич. университет. - № 2003129920/13; заявл. 10.10.2003; опубл. 10.05.2005, Бюл. №13. – 6 с.

12. Разработка способа определения кислотного числа масла, содержащегося в подсолнечных фосфолипидах, на основе метода ЯМР / Е.П. Викторова [и др.] // Новые технологии. – 2018. - №2. – С. 13-18.