

УДК 664.3+665.3

ДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

И.Ю.Егорова, Н.В.Веролайн

Тверской государственный университет

Кафедра органической химии

В статье представлены результаты исследования процессов окисления растительного масла при длительном нагревании, определены характеристики исследуемого объекта – кислотное и йодные числа, число омыления. При повышенной температуре и длительном нагревании происходят процессы глубокого окисления, что приводит к образованию продуктов деструкции и значительно понижает показатели качества масла.

Ключевые слова: растительное масло, окисление, термическая деструкция, показатели качества

DOI 10.26456/vtchem2019.2.12

Липиды - сборная группа органических соединений, к которым относят природные органические соединения, не растворимые в воде, но растворимые в жирорастворителях и способные утилизироваться живыми организмами. Однако в известной мере их можно рассматривать как класс органических соединений, большинство из которых принадлежит к сложным эфирам многоатомных или специфически построенных спиртов с высшими жирными кислотами. Например, растительное масло, которое относится к простым липидам. Простые липиды включают вещества, молекулы которых состоят только из остатков жирных кислот (или альдегидов) и спиртов, к ним относятся [жиры](#) (полные сложные эфиры глицерина (триглицериды) и одноосновных жирных кислот), [воски](#) (сложные эфиры жирных кислот и жирных спиртов) и диольные липиды (сложные эфиры жирных кислот и этиленгликоля или др. двухатомных спиртов).

Природные жиры подразделяют на [жиры животные](#) и растительные. Растительные жиры – масла, продукты, извлекаемые из масличного сырья и состоящие в основном (на 95–97 %) из триглицеридов — органических соединений, сложных полных эфиров [глицерина](#) и жирных кислот.

Все известные природные жиры содержат в своём составе три различных кислотных радикала, имеющих неразветвленную структуру и, как правило, чётное число атомов углерода. Из насыщенных жирных кислот в молекуле чаще всего встречаются стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ (2,7–6,5%) и пальмитиновая $C_{15}H_{33}COOH$ (5,0–7,6%) кислоты,

ненасыщенные жирные кислоты представлены в основном олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ (14,0–39,4%) и линолевой $C_{17}H_{31}COOH$ (48,3–74,0%) кислотами [1]. Физико-химические и химические свойства жиров в значительной мере определяются соотношением входящих в их состав насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, чем больше содержание насыщенных жирных кислот с 16 и особенно 18 атомами углерода, тем выше температура плавления масла или жира. Растительное масло, относящееся к простым липидам, – продукт повседневного питания. Это высококалорийный продукт, имеющий большое физиологическое значение. Масло употребляется как в пищевом, так и в промышленном производстве. Оно используется для приготовления кулинарных блюд, выработки консервов, непосредственно в пищу, в технике из масел производят мыла, олифы, глицерин, лаки [2].

В статье представлены результаты исследования процессов окисления растительного масла при нагревании, используемого для приготовления различных блюд в известной сети ресторанов быстрого питания. Измерения проб рафинированного подсолнечного масла проводились до начала нагрева, затем пробы масла отбирались каждые 12 часов в течение трех суток.

Кислотное число (к.ч.) указывают в характеристике масел. Под кислотным числом понимают количество миллиграммов гидроксида калия, требуемое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира или масла. Установленные ГОСТом кислотные числа для всех масел, применяемых продолжительное время и особенно в циркуляционных системах, служат эталоном при контроле масла на окисление (ГОСТ кислотного числа рафинированного подсолнечного масла 0,6-1 мгКОН/г, нерафинированного - 0,6-2,4 мгКОН/г). Увеличение значений кислотного числа свидетельствует о деструкции молекул триглицеридов [3].

Йодное число (й.ч.) – количество граммов йода I_2 , присоединяющееся к 100 г органического вещества. По величине йодного числа судят о преобладании в растительном масле или жире насыщенных, или ненасыщенных жирных кислот (ГОСТ йодного числа подсолнечного масла 119-136 г $I_2/100г$). Чем выше содержание ненасыщенных жирных кислот, тем выше значение йодного числа [4].

Число омыления (ч.о.) (или число Кэттстерфера) – количество миллиграммов гидроксида калия (КОН), необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества (ГОСТ числа омыления подсолнечного масла 186-194 мгКОН/г). Является одним из показателей подлинности жирных масел [5].

Определение кислотного и йодного чисел и числа омыления проб исследуемого масла проводилось титриметрическим методом с

использованием стандартных ГОСТовских методик. Данные представлены в таблице.

Таблица

Показатели термической деструкции опытного образца масла

Время нагревания, час.	Кислотное число, мг КОН/г масла	Йодное число, г I ₂ /100г масла	Число омыления, мг КОН/г масла
0	1,7	131	202
12	1,8	116	199
24	1,9	102	194
36	2,2	94	188
48	2,6	89	183
60	3,2	84	178
72	3,8	80	172

Из данных, представленных в таблице видно, что значение начального к. ч. соответствует стандартным требованиям неочищенного подсолнечного масла, однако применяемое масло, возможно, длительно хранилось перед использованием. К. ч. сырого, т.е. неочищенного подсолнечного масла, при длительном хранении значительно вырастает: в начале хранения 0,6 мг КОН/г, через полгода хранения – 1,0 мг КОН/г, 1 год хранения – 2,0 мг КОН/г, 1,5 года – 3,6 мг КОН/г. Значения кислотных чисел растут с 1,7 мг КОН/г масла в начале нагревания до 3,8 мг КОН/г масла через 72 часа непрерывного нагревания. Это говорит о протекании процессов деструкции масла и об увеличении количества свободных жирных насыщенных и ненасыщенных кислот находящихся в масле.



Рост значений к.ч. свидетельствует о старении масла и не пригодности его использования в пищевых целях без дополнительной обработки. Повышение температуры ускоряет деструкцию, снижение вязкости и рост кислотных чисел масла [6].

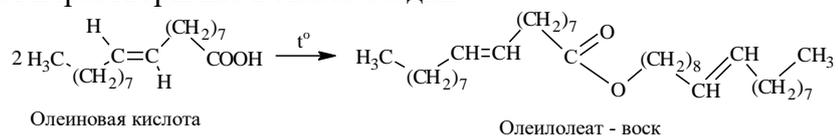
Начальное значение й.ч. лежит в допустимых пределах стандарта – 131 г I₂/100г, однако находится ближе к верхней границе нормы, что говорит о достаточном содержании полиненасыщенных жирных кислот: олеиновой и линолевой. Значения й.ч., которые представлены в таблице, уменьшаются более чем на 60% (от 131 до 80 гI₂/100г масла). Это говорит о значительном уменьшении концентрации ненасыщенных

кислот. Наибольшие потери претерпевает линолевая кислота, которая активно участвует в реакции изомеризации и полимеризации. Олеиновая кислота изомеризуется значительно меньше [7]. Возможно, это связано с разрывом и окислением кратных связей в молекуле триглицеридов. В результате чего, образуются продукты окислительной деструкции – гидрокси- и оксокислоты, которые в свою очередь повышают значения к.ч.



Число омыления используемого масла до начала нагрева незначительно выше – 202 мг КОН/г, что не соответствует требованиям стандарта (186-194 мгКОН/г). Этот показатель является характеристикой средней молекулярной массы смеси свободных жирных кислот и кислот, входящих в состав глицеридов исследуемого жира. На величину ч.о. оказывают влияние неомыляемые вещества, свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, а также посторонние примеси [6]. Возможно небольшое превышение значения числа омыления говорит о незначительном добавлении к растительному маслу животного жира, в состав которого входят в основном насыщенные жирные кислоты.

По полученным данным видно, что с течением времени число омыления уменьшается с 202 до 172 мг КОН/г, что свидетельствует о разрыве эфирных связей триглицеридов с дальнейшей окислительной деструкцией эфирных групп в молекуле триглицеридов с образованием восков и диольных липидов, которые менее подвержены омылению и образуют нерастворимые в масле осадки.



Из сказанного выше следует, что подсолнечное масло, используемое для приготовления блюд в известной сети ресторанов быстрого питания, изначально имеет низкое качество, т.к. используется нерафинированное сырое масло, которое до начала эксплуатации хранилось не менее полугода. При повышенной температуре и длительном нагревании происходят процессы глубокого окисления, что приводит к образованию продуктов деструкции, что значительно понижает показатели качества масла и невозможности его дальнейшего использования без дополнительной обработки.

Список литературы

1. Нечаев А. П., Траубенберг С. Е., Кочеткова А. А. и др. Под ред. А. П. Нечаева. Пищевая химия, Издание 4-е, испр. и доп. - СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
2. Самойлов А.В. // Масла и жиры. 2016. № 3–4. С.20–21. ГОСТ 31933-2012
3. ГОСТ 5475-69
4. ГОСТ 5478-2014
5. А.Н.Лисицын, В.Н.Григорьева, Т.Б.Алымова, Журавлёва Л.Н. // Масложировая промышленность. 2007. № 4. С. 2–5.
6. А.Н.Лисицын, В.Н.Григорьева, Т.Б.Алымова и др. // Масложировая промышленность- № 2 - 2010 - С.18–19.

DYNAMICS OF OXIDATION OF LIPIDS OF VEGETABLE ORIGIN

I.Y. Egorova, N.V. Verolainen

Tver state University
Department of organic chemistry

The article presents the results of the study of the processes of oxidation of vegetable oil during prolonged heating, the characteristics of the object under study acid and iodine numbers, the number of saponification. At elevated temperature and prolonged heating, deep oxidation processes occur, which leads to the formation of degradation products and significantly reduces the quality of the oil.

Keywords: *vegetable oils, oxidation, thermal degradation, indicators*

Об авторах:

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, Egorova.IU@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru