

БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.32:66.04

Ж. В. Бондаренко, Г. Г. Эмелло, О. И. Хаванская
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ СМЕСИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Изучено влияние продолжительности термического воздействия (40 и 75°C) на устойчивость к окислению смеси подсолнечного и рапсового масел (соотношение компонентов 55 : 45). Устойчивость к окислению оценена по изменению перекисного и кислотного чисел смеси. Показано, что повышение температуры и увеличение продолжительности термообработки (от 0 до 80 мин) способствуют протеканию окислительных процессов в растительных маслах. Об этом свидетельствует возрастание перекисного и кислотного чисел исследуемых систем. При этом кислотное число купажа растительных масел через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C превышает допустимое значение (0,4 мг КОН/г); перекисное число соответствует предъявляемым требованиям (менее 10 ммоль ½ O/кг) при всех исследованных режимах термообработки.

Хроматографическим методом анализа определен жирнокислотный состав индивидуальных растительных масел и их смеси до и после термообработки. Установлено, что изученная смесь подсолнечного и рапсового масел не обеспечивает рекомендуемое для организма человека соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот. Термообработка в рамках изученных параметров на жирнокислотный состав масел практически не влияет.

Ключевые слова: подсолнечное масло, рапсовое масло, смесь масел, термообработка, окисление, перекисное число, кислотное число, жирнокислотный состав.

Zh. V. Bondarenko, G. G. Emello, O. I. Khavanskaya
Belarusian State Technological University

THE INFLUENCE OF THERMAL PROCESSING ON OXIDATION STABILITY AND FATTY ACIDS COMPOSITION OF VEGETABLE OIL MIXTURE

The effect of thermal influence duration (45, 75°C) on the resistance to oxidation on sunflower and rapeseed oil mixture (ratio of mixture 55:45) has been investigated. It is shown that rise in temperature and an increase in the time of heat treatment (from 0 till 80 minutes) causes the oxidation processes: acid and peroxide numbers of oil mixture are increasing. In the process, the acid number of the blend after 40 minutes of treatment at 40°C and after 20 minutes at 75°C exceeds the permissible value (0,4 mg KOH/g); peroxide value meets the requirements (less than 10 mmol ½ O/kg) under all modes of heat treatment.

Fatty acid composition of individual oils and their mixture before and after heat treatment was set by chromatographic analysis. It was determined that the mixture examined does not provide recommended ratio of fatty acids Omega-6 and Omega-3. Heat treatment under the studied parameters has essentially no effect on the fatty acid composition of oils.

Key words: sunflower oil, rapeseed oil, compound oil, heat treatment, oxidation, peroxide number, acid number, fatty acids composition.

Введение. Растительные масла широко применяются в пищевой промышленности, поскольку содержат в своем составе комплекс ценных биологически активных веществ (БАВ) [1, 2]. Важнейшими из БАВ для организма человека являются полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), среди которых выделяют группу омега-6 и омега-3 кислот (первая двойная связь находится соответственно у шестого

или у третьего атома углерода, считая от концевой метильной группы).

Полиненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая C18:2 (омега-6), линоленовая C18:3 (омега-3), арахидоновая C20:4 (омега-6), относятся также к эссенциальным компонентам питания; в организме данные кислоты не синтезируются и обязательно должны поступать с пищей. Дефицит ненасыщенных жирных

кислот – один из важнейших недостатков в питании современного человека [3, 4].

ПНЖК могут поступать в организм в разных количествах, но для лучшего биологического воздействия необходимо соблюдать соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот в рационе питания человека (5–10) : 1 [5]. Однако ни одно из растительных масел не может обеспечить поступление в организм человека необходимых жирных кислот в нужном количестве и правильном соотношении. Достичь это можно смешением (купажированием) растительных масел, содержащих в составе полиненасыщенные жирные кислоты различных групп. Примеры купажей, сбалансированных по жирнокислотному составу, состоящих из двух и более видов растительных масел, приведены в работах [6–8]. По мнению авторов, полученные ими купажи могут использоваться в качестве как салатного масла, так и жировой основы для майонезов, соусов и других продуктов.

При получении жировых продуктов растительные масла практически всегда подвергаются температурному воздействию. Это повышает интенсивность протекания окислительных процессов, обусловленных присутствием в маслах большого количества ненасыщенных кислот, и отрицательно влияет на показатели качества масел и получаемых с их использованием продуктов.

Основная часть. Цель работы заключалась в изучении влияния продолжительности термического воздействия на устойчивость к окислению и жирнокислотный состав смеси подсолнечного и рапсового масел при соотношении 55 : 45. Указанное соотношение масел в купаже в соответствии с [5] должно обеспечивать близкое к рекомендуемому для употребления соотношение омега-6 и омега-3 кислот.

Для исследований использовали рафинированные дезодорированные масла марки П (Республика Беларусь). Предварительно были определены основные физико-химические показатели исходных растительных масел и смеси, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели масел

Наименование показателя	Рапсовое масло	Подсолнечное масло	Купаж
Кислотное число, мг КОН/г	0,40	0,22	0,27
Число омыления, мг КОН/г	192,7	188,5	–
Перекисное число, ммоль 1/2 O/кг	2,44	2,86	2,57
Цветное число, мг J ₂ /г	14,3	8,7	–

Из табл. 1 видно, что анализируемые системы соответствуют требованиям, предъявляемым в пищевым маслам по кислотному (не более 0,4 мг КОН/г) и перекисному (не более 10 ммоль 1/2 O/кг) числам [9–10]. Число омыления и цветное число сопоставимы с данными, приведенными в литературе [2].

Устойчивость к окислению масел оценивали по изменению кислотного и перекисного чисел. Перекисное число характеризует содержание пероксидов и гидропероксидов, которые образуются на первой стадии окисления жиров (первичные продукты окисления), а кислотное число – содержание свободных жирных кислот, являющихся одними из вторичных продуктов окисления растительных масел [1]. Определенные показатели проводили в соответствии с методикой, приведенной в [11].

Термообработку растительных масел и купажа проводили при температуре 40 и 75°C в условиях непрерывного перемешивания на магнитной мешалке фирмы ИКА RCT (Германия, 650 мин⁻¹). Температура и продолжительность термообработки (20, 40, 60 и 80 мин) выбраны с учетом производственных режимных параметров. На рис. 1 представлены зависимости перекисного числа анализируемых систем от продолжительности термообработки.

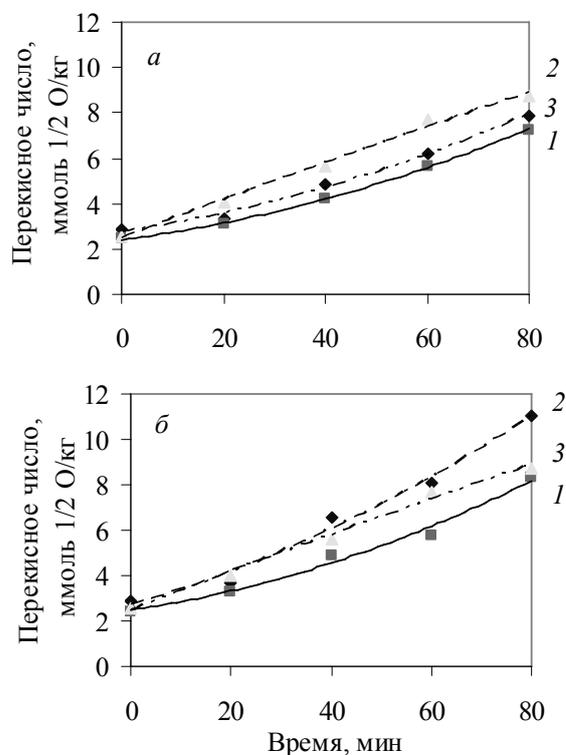


Рис. 1. Зависимость перекисного числа рапсового (1), подсолнечного (2) масел и их смеси (3) от продолжительности термообработки при температуре 40 (а) и 75°C (б)

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры и продолжительности термического воздействия перекисное число возрастает для всех систем. Наиболее значимо этот показатель увеличивается для подсолнечного масла: при температуре 40°C через 80 мин он повышается в 3,1 раза, а при 75°C – в 3,9 раз по сравнению с купажем и рапсовым маслом: при аналогичных условиях перекисное число возрастает для купажа в 3,0 и 3,3 раза и для рапсового масла в 2,9 и 3,2 раза соответственно.

Следует отметить, что после термообработки при температуре 40°C (20–80 мин) перекисное число индивидуальных масел и их смеси не превышает требования стандарта. К аналогичному результату привела термообработка рапсового масла и купажа при температуре 75°C (20–80 мин). Значение перекисного числа подсолнечного масла после 80 мин термической обработки при 75°C составило 11,02 ммоль $1/2$ O/kg, что не соответствует требованиям, предъявляемым к растительным маслам пищевого назначения.

Полученные данные свидетельствуют о накоплении во всех системах первичных продуктов окисления, которыми являются неустойчивые перекисные соединения различных типов. При окислении насыщенных жирных кислот образуются насыщенные гидропероксиды, а при окислении ненасыщенных жирных кислот, присутствующих в растительных маслах в большем количестве, – ненасыщенные гидропероксиды. Гидропероксиды неустойчивы; они превращаются во вторичные продукты окисления – оксиды и эпоксисоединения, спирты, альдегиды и др. Вторичными продуктами окисления жиров являются и кислоты, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи молекул триглицеридов [1], поэтому было определено кислотное число исследуемых систем. Полученные данные представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что термообработка анализируемых масел в рамках исследуемых параметров приводит к увеличению их кислотного числа. При этом во всем временном интервале кислотное число рапсового масла превышает допустимое значение независимо от температуры обработки. Для подсолнечного масла при 40°C показатель даже после 80 мин термообработки соответствует предъявляемым требованиям, а при 75°C после 40 мин выходит за рамки допустимых значений. Кислотное число купажа через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C составляет более 0,4 мг КОН/г.

Различное значение перекисного и кислотного чисел в индивидуальных маслах и их смеси, по нашему мнению, может быть связано с различным количеством присутствующих в них

ненасыщенных жирных кислот, более подверженных окислению, а также с различным содержанием токоферолов, которые являются сопутствующими компонентами растительных масел и относятся к природным антиоксидантам. В процессе очистки растительных масел основное количество токоферолов удаляется, но в незначительных количествах они могут присутствовать в маслах и влиять на их окисление.

Увеличение кислотного числа растительных масел может происходить в связи с увеличением содержания в них кислот, образующихся в процессе окисления триглицеридов. Поэтому был изучен жирно-кислотный состав растительных масел до и после термического воздействия (75°C, 80 мин). Содержание жирных кислот в маслах определяли хроматографическим методом анализа в соответствии с [12]. Полученные данные приведены в табл. 2.

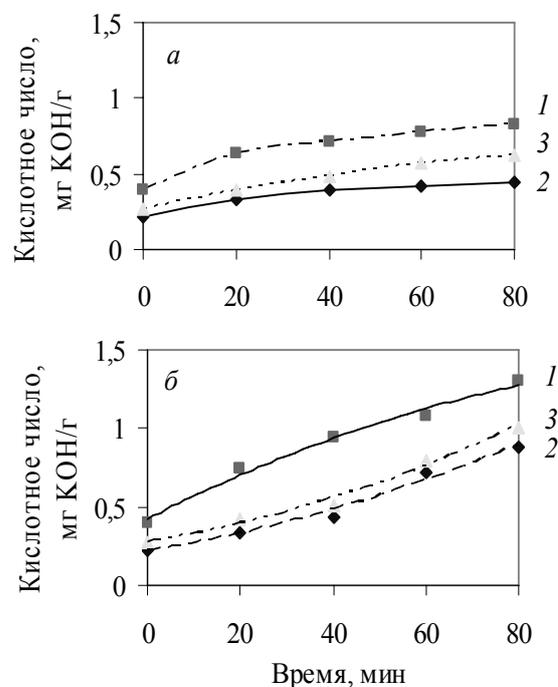


Рис. 2. Зависимость кислотного числа рапсового (1), подсолнечного (2) масел и их смеси (3) от продолжительности термообработки при температуре 40 (а) и 75°C (б)

Из табл. 2 видно, что основное количество ненасыщенных жирных кислот в анализируемых системах составляют олеиновая и линолевая кислоты. На их долю до термообработки в купаже, рапсовом и подсолнечном маслах приходится соответственно 86,29, 85,19 и 86,63%. Общее содержание ненасыщенных жирных кислот после термообработки снизилось для рапсового, подсолнечного масла и купажа соответственно на 0,79, 0,41 и 0,49%.

Таблица 2

Содержание жирных кислот в растительных маслах (%)

Жирные кислоты	Рапсовое масло		Подсолнечное масло		Купаж	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Октановая	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Декановая	0,01	–	–	0,01	–	–
Лауриновая	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
Миристиновая	0,07	0,07	0,08	0,10	0,09	0,07
Пентадекановая	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Пальмитиновая	5,83	5,88	6,64	7,24	6,69	6,05
Пальмитолеиновая	0,12	0,11	0,09	0,09	0,02	0,10
<i>Цис</i> -10-пентадеценная	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Стеариновая	3,07	3,17	3,89	3,86	3,51	3,39
Олеиновая	31,27	31,10	23,52	23,93	26,97	26,72
Линолевая	53,92	53,32	63,21	62,45	59,32	58,84
Гамма-линоленовая	–	0,02	–	–	0,01	–
Альфа-линоленовая	2,64	2,68	0,16	0,15	1,11	1,24
<i>Цис</i> -11,14-эйкозадиеновая	0,02	0,03	–	–	0,02	0,02
Эруковая	0,15	0,16	–	–	0,06	0,06
Неидентифицированные соединения	2,81	3,39	2,34	2,09	2,12	3,39

При этом соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот практически не изменилось и составило: для рапсового масла 20 : 1; для подсолнечного – 60 : 1; для купажа – 53 : 1, что значительно отличается от рекомендуемого (5–10) : 1.

Заключение. Выбранная для исследований на основании литературных данных композиция подсолнечного и рапсового масел не обеспечила желаемое соотношение омега-6 и омега-3 кислот. Поскольку количественный состав жирных кислот растительных масел зависит от различных факторов (сорт растения, условия произрастания, степень зрелости семян и др.), можно сделать вывод о необходимости обязательного предварительного определения жирнокислотного

состава масел перед купажированием. Термообработка смеси подсолнечного и растительного масел (соотношение 55 : 45) приводит к повышению ее перекисного и кислотного чисел. В исследованном временном интервале после термического воздействия при температурах 40 и 75°C перекисное число купажа соответствует требованиям, предъявляемым к пищевым маслам, в то время как кислотное число смеси через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C превышает допустимое значение. Полученные данные свидетельствуют также о необходимости введения антиоксидантов для стабилизации растительных масел, подвергаемых термическому воздействию.

Литература

1. Тютюнников Б. Н., Гладкий Ф. Ф., Бухштаб З. И. Химия жиров. М.: Колос, 1992. 448 с.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
3. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова [и др.]. М.: ДеЛи принт, 2009. 396 с.
4. Нечаев А. П., Кочеткова А. А. Растительные масла функционального назначения // Масложиворая промышленность. 2005. № 3. С. 20–21.
5. Степычева Н. В., Фудько А. А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 27–33.
6. Табакаева О. В., Каленик Т. К. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом // Масложиворая промышленность. 2007. № 1. С. 21–22.
7. Прокопенко Л. Г., Бойняжева Л. И., Павлова Е. В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах // Масложиворая промышленность. 2009. № 2. С. 11–12.
8. Специализированные смеси растительных масел функционального назначения / С. Н. Никонич [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. 2005. № 2–3. С. 73–75.
9. Масло рапсовое. Технические условия: ГОСТ 31759–2013. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
10. Масло подсолнечное. Технические условия: ГОСТ Р 52465–2005. Введ. 29.12.2005. М.: Стандартинформ, 2011. 21 с.

11. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян [и др.]; под ред. Н. С. Арутюняна, Е. П. Корненой. СПб.: ГИОРД, 2004. 264 с.

12. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418–96. Введ. 01.01.1998. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 5 с.

References

1. Tyutyunnikov B. N., Gladkiy F. F., Bukhshtab Z. I. *Khimiya zhirov* [Chemistry of fats]. Moscow, Kolos Publ., 1992. 448 p.

2. O'Brayen R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeneniye* [Fats and oils. Production, structure and properties, application.] St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 752 p.

3. Ipatova L. G. *Zhirovye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyy vzglyad* [Fatty products for healthy food. Modern view]. Moscow, DeLi print Publ., 2009. 396 p.

4. Nechaev A. P., Kochetkova A. A. Vegetable oils of a functional purpose. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2005, no. 3, pp. 20–21 (In Russian).

5. Stepycheva N. V., Fud'ko F. F. The blended vegetable oils with the optimized fat and acid structure. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2011, no. 2, pp. 27–33 (In Russian).

6. Tabakaeva O. V., Kalenik T. K. Vegetable oils with the optimized composition of fatty acids. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2007, no. 1, pp. 21–22 (In Russian).

7. Prokopenko L. G., Boynyzheva L. I., Pavlova E. V. Polyunsaturated fatty acids in vegetable oils. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2009, no. 2, pp. 11–12 (In Russian).

8. Nikonovich S. N., Timofeenko T. I., Spil'nik I. V., Skakalin E. V. Specialized mixtures of vegetable oils of a functional purpose. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [Limes of higher education institutions. Food technology], 2005, no. 2–3, pp. 73–75 (In Russian).

9. GOST 31759-2013. Oil rape. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 20 p. (In Russian).

10. GOST R 52465-2005. Sunflower oil. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 21 p. (In Russian).

11. Arutyunyan N. S., Kornena E. P., Marpovshchuk E. V., Mosyan A. K., Arisheva E. A. *Laboratornyy praktikum po khimii zhirov* [Chemistry of fats. Laboratory practical work]. St. Petersburg, GIORД Publ., 2004. 264 p.

12. GOST 30418-96. Vegetable oils. Method of definition of composition of fatty acids. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification Publ., 1998. 5 p. (In Russian).

Информация об авторах

Бондаренко Жанна Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bondarenko_zhanna@belstu.by

Эмелло Галина Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Хаванская Оксана Игоревна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Bondarenko Zhanna Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenko_zhanna@mail.ru

Emello Galina Gennad'yevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Khavanskaya Oksana Igorevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 18.02.2016