

УДК 543.544.85:665.35

Г. Н. Ильина, аспирант (БГТУ);
С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
К. П. Колногоров, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);
Е. Д. Скаковский, кандидат химических наук, доцент (ИФОХ НАН Беларуси)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

В статье представлены результаты исследований жирнокислотного состава растительных масел, реализуемых в торговой сети Республики Беларусь хроматографическими и спектральными методами, а также результаты оценки их качественных характеристик с точки зрения современных взглядов на гигиену питания. Выявлено, что в растительных маслах содержатся как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты с одной и двумя двойными связями. При анализе подсолнечных масел было обнаружено два образца, которые по количественному содержанию олеиновой и линолевой кислот не соответствуют требованиям, регламентированным стандартом Кодекса Алиментариус. Среди исследованных образцов оливковых масел также были обнаружены фальсификаты. В связи с этим следует, что при производстве и использовании растительных масел, и особенно их смесей необходимо постоянно контролировать жирнокислотный состав, детальную информацию о котором можно получить при комплексном применении спектральных и хроматографических методов анализа.

This article presents the results of research by chromatographic and spectroscopic methods of fatty acid composition of vegetable oils which sold in the trading network of the Republic of Belarus, it also presents an assessment of their quality characteristics from the standpoint of modern views on food hygiene. It was found, that the vegetable oils include both saturated and unsaturated fatty acids with one or two double bonds. Two samples of sunflower oil was found in the analysis that do not meet the requirements of the quantitative content of oleic and linoleic acids. Quality counterfeits were also found among the tested olive oils. Fatty acid composition must be controlled continuously during production and use of vegetable oils, and especially mixtures thereof. The combination of spectroscopic and chromatographic methods allows obtaining detailed picture of analysis of the fatty acid content in oils.

Введение. Жировые продукты традиционно относятся к базовым продуктам, формирующим рацион питания большинства населения. При правильном выборе и потреблении, жиры играют важную роль в обеспечении здорового питания [1].

По рекомендациям Всемирной Организации Здравоохранения потребление жиров должно обеспечивать калорийность рациона на 15–30%, при этом содержание насыщенных жирных кислот в диете должно составлять не более 10% от общей калорийности, а содержание транс-изомеров жирных кислот (ЖК) – не более 1% от общей калорийности. Крайне важно также наличие и соотношение полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-6 и омега-3 в жировом продукте.

Требования к рациону питания населения в Республике Беларусь гармонизированы с международными принципами здорового питания и определены Санитарными нормами и правилами «Требования к питанию населения: нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Республики Беларусь» (Постановление МЗ Респ. Беларусь № 180 от 20 ноября 2012 г.). При этом одним из путей решения проблемы производства

масложировой продукции, отвечающей современным взглядам на гигиену питания, является производство комбинированных жировых продуктов, в составе которых наряду с животными жирами широко используются различные виды растительных масел. Создание комбинированных жировых продуктов даст возможность существенно обогатить питание полиненасыщенными жирными кислотами при одновременном снижении уровня холестерина, насыщенных жирных кислот и энергетической ценности.

Производство данного вида продукции предъявляет весьма жесткие требования к методам и методикам контроля составов используемых компонентов. При этом традиционные физико-химические показатели, такие как кислотное число, йодное число, перекисное число и другие брутто-характеристики, определяемые простыми способами химического анализа, в настоящее время уже недостаточны для решения технологических вопросов, для оценки качества жировых продуктов, идентификации их натуральности, определения аутентичности сортов масла и т. д. С этой целью, согласно литературным данным, в настоящее время широко используются такие методы как ЯМР-спектроскопия и хроматография [2, 3].

Отражением настоятельной потребности в переходе к использованию современных методов контроля является то, что в последнее время в нашей стране активно вводятся в действие национальные стандарты, гармонизированные с международными стандартами ИСО: СТБ ИСО 15304-2007 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания транс-изомеров жирных кислот в растительных маслах методом газовой хроматографии», СТБ ИСО 5509-2007 «Жиры и масла животные и растительные. Методики получения метиловых эфиров жирных кислот».

В связи с вышесказанным, целью данной работы было изучение жирнокислотного состава растительных масел, реализуемых в торговой сети Беларуси хроматографическими и спектральными методами, а также оценка их качественных характеристик с точки зрения современных взглядов на гигиену питания.

Основная часть. Для анализа были взяты подсолнечные масла:

1 – «Золотая капля», Респ. Беларусь; 2 – «Маслоvia», Украина; 3 – «Золотая семечка», Россия; 4 – «Олейна», Украина; 5 – «Славия», Украина.

Так же был проведен анализ оливковых масел:

1 – Liogarpi, Греция; 2 – CarleOne, Италия; 3 – Maestro de Oliva, Испания; 4 – Grande Oliva, Италия; 5 – Carbonell, Испания; 6 – Carapelli, Италия.

Для записи спектров ЯМР 0,2 мл растительного масла растворяли в 0,3 мл CDCl_3 и помещали в 5-миллиметровую ампулу.

Запись спектров проводили в количественном режиме на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц для ядер ^{13}C .

Для идентификации сигналов компонентов растительных масел и маргаринов были записаны спектры ЯМР ^1H и ^{13}C следующих жирных кислот: линолевой, олеиновой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой.

Анализ метиловых эфиров ЖК проводили с использованием газового хроматографа «Кристалл-Хроматэк 5000.1» с капиллярной колонкой с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 100 м, неподвижной жидкой фазой цианополисилоксан. Для полного разделения метиловых эфиров жирных кислот был подобран режим разделения с программированием температуры (изотермический режим при 140°C в течение 4 мин, затем запрограммированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 180°C с выдержкой при данной температуре 40 мин, затем запрограммированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C с выдержкой при конечной температуре 25 мин; температура испарителя 250°C; время анализа составляет 102,3 мин). Идентификация отдельных компонентов масел осуществлялась при помощи стандартов Restek 35077 и Restek 35079.

Получение метиловых эфиров ЖК осуществлялось по стандартной методике.

На рис. 1 представлен спектр ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 подсолнечного масла, записанный на частоте 500 МГц.

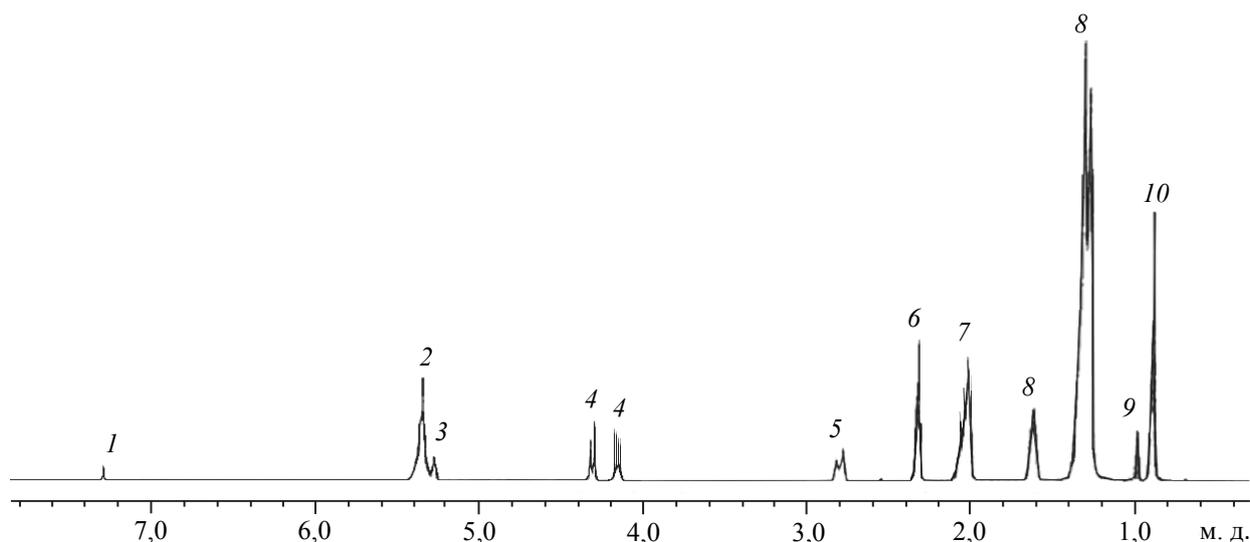


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H раствора подсолнечного масла в CDCl_3 :

- 1 – CHCl_3 в CDCl_3 (используемый растворитель); 2 – атомы Н всех двойных связей;
3 – СН-группы глицерина; 4 – CH_2 -группы глицерина; 5 – CH_2 -группы, расположенные между двойными связями; 6 – CH_2 -группы, соседние с группой COOH ;
7 – CH_2 -группы, соседние с двойными связями; 8 – группы $(\text{CH}_2)_n$;
9 – атомы Н двойных связей линоленовой кислоты; 10 – все CH_3 -группы

Как видно из рис. 1, спектр состоит из ряда мультиплетов. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определялись по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,26$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. В области 5,2–5,4 м. д. наблюдаются сигналы олефиновых протонов и метиленового протона глицеринового остатка; 4,1–4,3 м. д. – область поглощения метиленовых протонов глицерина; 2,6–2,8 м. д. – поглощают метиленовые протоны $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ -остатков линолевой и линоленовой кислот; около 2,3 м. д. – область поглощения всех метиленовых протонов, расположенных рядом с карбоксильной группой; примерно 2,0 м. д. – область поглощения всех метиленовых протонов рядом с двойными связями; около 1,6 м. д. – область следующих метиленовых протонов; 1,2–1,4 м. д. – область поглощения всех оставшихся метиленовых протонов; около 0,95 м. д. – область поглощения метильных протонов линоленовой кислоты, расположенных рядом с двойной связью; 0,8–0,9 м. д. – поглощают все метильные протоны, кроме линоленовой.

Более информативным является спектр ЯМР ^{13}C , представленный на рис. 2.

Спектр ЯМР ^{13}C , приведенный на рис. 2, включает следующие группы сигналов: в области около 173 м. д. поглощают атомы углерода карбоксильных групп; область поглощения двойных связей находится в интервале 127–132 м. д., причем в области около 130,4–130,5 м. д. поглощают C-13 и C-14 углероды эруковой кислоты; углероды глицеринового

остатка поглощают около 69 м. д. (CH) и примерно 62 м. д. (CH_2); метиленовые C-атомы молекулярной цепочки проявляются в области 21–34 м. д. и метильные углероды – около 14 м. д.

Исходя из данных, представленных на рис. 2, видно, что олефиновые углеродные атомы различных жирных кислот имеют отличающиеся химические сдвиги и выходят отдельными сигналами, что в значительной степени позволяет облегчить анализ растительных масел.

Спектральные данные по идентификации отдельных компонентов хорошо согласуются с результатами G. Vlahov, который в работе [3] подробно исследовал состав оливкового масла при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

В работе [4] показано, что результаты, полученные методом ЯМР-спектроскопии, хорошо коррелируют с результатами, полученными газохроматографическим методом. При этом спектральные данные могут использоваться и для количественного расчета содержания жирных кислот в маслах.

В процессе анализа спектров и хроматограмм было идентифицировано порядка 30 жирных кислот, суммарная массовая доля которых составляет от 98,23 до 98,99%. Качественный состав масел для различных образцов стабилен.

В табл. 1 и 2 на основании полученных данных приведен качественный и количественный жирнокислотный состав изученных масел и содержание ЖК в растительных маслах регламентированное стандартом.

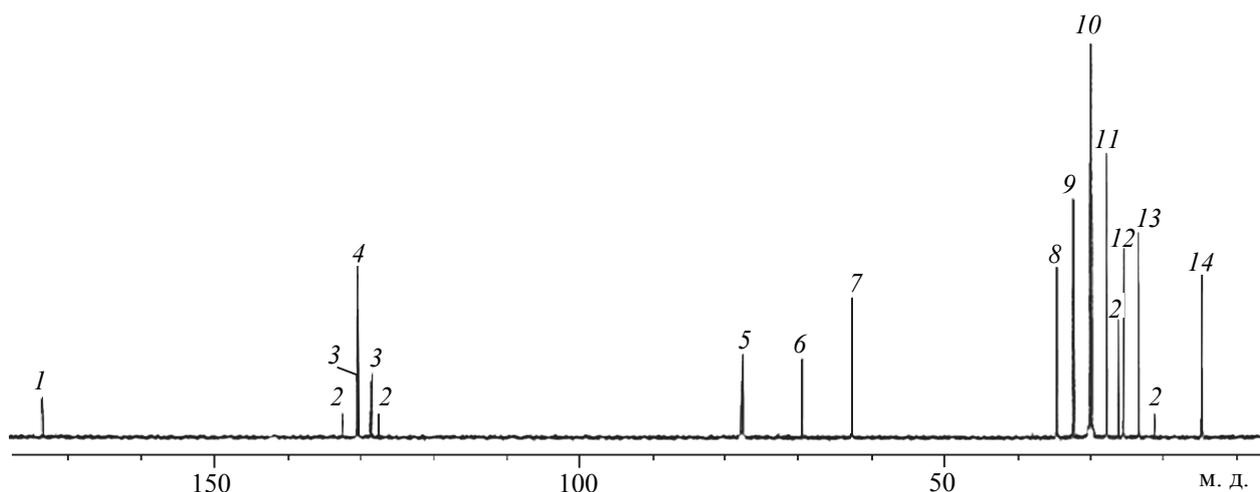


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C раствора подсолнечного масла в CDCl_3 :

- 1 – карбоксильные группы; 2 – характеристический сигнал линоленовой кислоты;
- 3 – характеристический сигнал линолевой кислоты; 4 – характеристический сигнал олеиновой кислоты;
- 5 – характеристический сигнал хлороформа (растворитель); 6 – CH -группа глицеринового остатка;
- 7 – CH_2 -группа глицеринового остатка; 8 – атомы C_2 всех кислот;
- 9 – атомы C_{16} стеариновой, линолевой, олеиновой кислот; 10 – группы $(\text{CH}_2)_n$ всех кислот;
- 11 – атомы C_8 олеиновой, линолевой, линоленовой кислот; 12 – атомы C_3 всех кислот;
- 13 – атомы C_{17} стеариновой, линолевой, олеиновой кислот; 14 – атомы C_{18} всех кислот

Таблица 1

Жирнокислотный состав подсолнечных масел (мас. %)

Тривиальное название ЖК	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	Стандарт
Миристиновая	0,04	0,1	0,07	0,06	0,07	–
Пальмитиновая	13,24	6,24	11,53	6,17	6,8	3–7
Пальмитолеиновая	0,95	0,2	0,8	0,1	0,11	–
Маргариновая	0,09	–	0,06	–	–	–
Стеариновая	2,76	2,98	3,01	3,25	0,02	1–3
Олеиновая	68,73	40,09	72,25	29,7	27,03	14–44
Вакценовая	2,06	0,89	1,84	0,68	0,42	–
Линолевая	10,07	43,8	8,11	58,28	64,06	42–70
Арахидиновая	0,7	0,37	1,08	0,22	0,19	–
Гондоиновая	0,22	2,7	0,24	–	–	–
α -Линоленовая	0,49	–	0,57	0,14	0,19	–
Бегеновая	0,07	0,53	0,08	0,66	0,65	–
Неидентифицированные соединения	0,58	2,1	0,34	0,74	0,46	–

Таблица 2

Жирнокислотный состав оливковых масел (мас. %)

Тривиальное название ЖК	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	Стандарт
Миристиновая	0,08	0,07	0,01	0,02	0,01	0,01	0–1,5
Пальмитиновая	6,53	6,58	10,82	10,47	10,06	10,8	6–16
Пальмитолеиновая	0,08	0,15	0,73	0,75	0,62	0,7	–
Маргариновая	–	0,04	–	0,07	0,07	0,06	–
Стеариновая	4,27	3,44	3,35	2,78	2,19	2,42	1–3,5
Олеиновая	22,68	32,02	74,33	74,48	76,68	74,91	62–85
Вакценовая	0,23	0,73	1,37	1,89	1,82	1,87	–
Линолевая	64,09	53,96	7,45	5,87	5,24	6,04	3–15
Арахидиновая	0,26	0,08	0,54	0,4	0,37	0,42	–
Гондоиновая	0,07	0,17	0,5	0,25	0,24	0,27	–
α -Линоленовая	–	0,1	–	0,63	0,49	0,63	–
Бегеновая	0,71	0,64	0,09	0,36	0,16	0,12	–
Арахидононовая	–	–	0,21	0,7	0,5	0,66	–
Неидентифицированные соединения	0,8	2,02	0,6	1,33	1,55	1,09	–

Из данных таблиц можно сделать вывод, что в растительных маслах содержатся как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты с 1 и 2 двойными связями. Необходимо отметить, что среди исследованных подсолнечных масел было обнаружено два образца (№ 1 и 3), которые по количественному содержанию олеиновой и линолевой кислот не соответствуют требованиям регламентированному стандарту. Среди исследованных оливковых масел также были обнаружены качественные фальсификаты. Образцы № 1 и 2 не соответствуют требованиям стандарта.

Заключение. Таким образом, было установлено, что при производстве и использовании растительных масел, и особенно их смесей необходимо постоянно контролировать жирнокислотный состав. Сочетание спектральных и хроматографических методов позволяет детализировать картину анализа содержания жирных кислот в маслах.

Литература

1. Нечаев А. П. Ключевые тенденции в производстве масложировых продуктов // Продукты и прибыль. 2011. № 2. С. 6–9.
2. ЯМР-анализ масел кедрового ореха (*Pinus sibirica*) и семян сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74, № 4. С. 528–532.
3. Vlahov G. Application of NMR to the study of olive oils // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 1999. Vol. 35, No. 4. P. 295–390.
4. Скаковский Е. Д. Применение спектроскопии ЯМР для анализа растительных масел // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Вып. XIII, Ч. 2. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С. 228–231.

Поступила 25.02.2014