

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ПИЩЕВЫХ МАСЛАХ

This article deals with use of Fourier transform infrared spectroscopy for the analysis of oils. This method has been applied for the determination of the free fatty acid concentration in commercial oil samples of different types and origins.

В настоящее время большое внимание, особенно за рубежом, стало уделяться использованию для контроля качества продуктов питания инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье ИКС). Особенно широко этот метод применяется для определения таких характеристик пищевых жиров и масел, как степень ненасыщенности (йодное число), число омыления, содержание влаги, соотношение цис- и транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот, перекисное число, содержание витаминов, фосфолипидов, а также кислотное число (содержание свободных жирных кислот) [1-3].

Кислотное число является одним из важных показателей качества пищевых жиров и масел, характеризующим содержание в них свободных жирных кислот, окисление которых приводит к прогорканию масел вследствие образования пероксидов и гидропероксидов кислот.

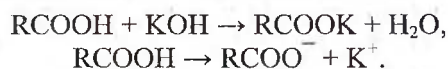
Целью данной работы является исследование потенциальных возможностей метода Фурье ИКС для определения кислотного числа растительных масел. Используемая методика предполагает экстракцию свободных жирных кислот из матрицы пищевых масел 25%-ным раствором толуола в изопропанол; их дальнейшее депротонирование и оценку интенсивности полосы асимметричных валентных колебаний образующихся карбоксилат-ионов на частоте 1570 см⁻¹.

В качестве эталона использована относительно доступная олеиновая кислота, имеющая ИК-спектр, типичный для всего гомологического ряда жирных кислот. Характеристические полосы поглощения олеиновой кислоты в ИК-диапазоне приведены в табл. 1.

Наиболее интенсивной в ИК-спектре олеиновой кислоты, количественные определения содержания свободных кислот по которой были бы

наиболее чувствительными и точными, является сравнительно узкая полоса при частоте 1720 см⁻¹, принадлежащая валентным колебаниям карбонильной группы карбоксила. Однако это же значение максимума имеют полосы поглощения, обусловленные изменением колебательного состояния сложноэфирной группы С=О – группы триглицеридов, а также карбонильных групп альдегидов и кетонов, которые могут в свободном виде содержаться в растительных маслах.

Это делает практически невозможным проведение прямого определения кислотного числа по интенсивности полосы 1720 см⁻¹. Решением данной проблемы может служить проведение реакции депротонирования, для чего осуществляется выделение свободных жирных кислот из матрицы жидкостей, например экстракцией 1%-ным раствором КОН в метаноле [4]. При экстракции этим экстрагентом свободные жирные кислоты образуют калиевые соли, которые в растворе диссоциируют, образуя депротонированные фрагменты – карбоксилат-ионы:



При этом поглощение карбонильных групп карбоксилат-ионов смещается с 1720 см⁻¹ до 1570 см⁻¹, что приводит к эффективному устранению возможных спектральных помех.

Для замедления омыления триглицеридов при проведении реакции депротонирования свободных жирных кислот использован комплексный растворитель: раствор 0,1 М КОН в смеси толуола и изопропанола, взятых в соотношении 1 : 3. Оптимальное количество ароматического углеводорода – 25%. Время экстракции карбоксилат-производных ограничивалось 5 секундами и подерживалось строго постоянным.

Таблица 1

Характеристические полосы поглощения ИК-спектра олеиновой кислоты

Группа атомов	Характеристическая частота поглощения, см ⁻¹
-CH ₃	1475-1450 – асимметричные деформационные колебания 2972-2862 – валентные колебания
-CH ₂	772-730 – маятниковые колебания 2936-2843 – валентные колебания 1475-1450 – симметричные деформационные колебания
-HC=CH- (цис-)	772-730 – маятниковые колебания
-C=C-	1660-1630 – валентные колебания
-OH	2600 – валентные колебания 875-960 – деформационные внеплоскостные колебания
-C=O	1720-1700 – валентные колебания
-C-C-	1050-950 – валентные колебания
-CH ₂ -CH=C-	1420-1412 – деформационные колебания
-CH ₂ -CO-	1445-1405 – деформационные колебания

Для установления концентрационной зависимости интенсивности аналитической спектральной полосы были получены образцы масла с известным содержанием свободных жирных кислот путем ввода в очищенное подсолнечное масло определенной навески (0–5%) олеиновой кислоты.

Для получения матрицы, не содержащей свободные жирные кислоты, 100 мл растительного масла трижды обрабатывали 100 мл водного раствора 0,02 н КОН. В результате этой обработки свободные жирные кислоты переходили в растворимую в воде депротонированную форму. Затем образцы масла трижды промывали дистиллированной водой (по 100 мл). Для освобождения от остаточной воды масло центрифугировали 30 мин при 6000 об⁻¹ и отделяли верхний органический слой. В очищенное масло вводили навески олеиновой кислоты, величина которых обеспечивала достижение содержания 0–5%, подвергали образцы процедуре депротонирования, описанной выше, и определяли поглощение образцов при 1570 см⁻¹. Увеличение содержания олеиновой кислоты приводит к постепенному усилению интенсивности спектральной полосы с максимумом при 1570 см⁻¹.

Величины поглощения на этой полосе, измеренные для образцов подсолнечного масла с добавленными определенными количествами олеиновой кислоты, были в дальнейшем использованы для построения калибровочного графика, приведенного ниже.

Линейность градуировочного графика проявляется в диапазоне концентраций олеиновой кислоты от 0 до 2,5%. При более высоких значениях содержания олеиновой кислоты линейность зависимости поглощения излучения с частотой 1570 см⁻¹ от содержания карбоксилат-ионов олеиновой кислоты нарушается.



Рисунок. Зависимость поглощения растительного масла на частоте 1570 см⁻¹ от содержания в нем олеиновой кислоты

Определение содержания свободных жирных кислот в натуральных (неочищенных от свободных жирных кислот) образцах растительных масел проводили, используя разработанную ИКС-методику, с применением Фурье ИК спектрометра Nexus фирмы NICOLET. Все растительные масла, проанализированные в данном исследовании, были приобретены в торговой сети г. Минска. Содержание свободных жирных кислот определяли по градуировочному графику. Все процедуры подготовки образцов и измерений повторяли три раза. Значение определяемого параметра вычисляли как среднеарифметическое из трех определений.

Для проверки правильности определения в навески по 20 г анализируемых проб растительного масла ввели 0,5; 1,0 и 1,5 мас. % олеиновой кислоты и повторили определение содержания. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Содержание свободных жирных кислот в исследованных образцах растительных масел

Наименование марки масла	Производитель	Количество введенных дополнительно свободных жирных кислот, %	Содержание свободных жирных кислот, определенное методом Фурье ИКС	
			Поглощение на частоте 1570 см ⁻¹	Мас. %
Масло подсолнечное «IDEAL» рафинированное дезодорированное вымороженное	ЗАО «Чумак», Украина	0	0,0408	0,10±0,02
		0,5	0,0796	0,56±0,02
		1	0,1265	1,10±0,02
		1,5	0,1673	1,58±0,03
Масло подсолнечное «Слобода» нерафинированное вымороженное 1-го сорта	ОАО «ЭФКО», Россия	0	0,0449	0,12±0,02
		0,5	0,0805	0,60±0,02
		1	0,1285	1,14±0,02
		1,5	0,1745	1,64±0,03
Масло соевое «Goccia d'oro» рафинированное	F. LLI RUATA S. P. A., Италия	0	0,0653	0,37±0,025
		0,5	0,1071	0,89±0,025
		1	0,1570	1,40±0,025
		1,5	0,1980	1,87±0,035

Результаты измерений показали, что по содержанию свободных жирных кислот исследованные образцы отвечают гигиеническим требованиям к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов [5], в соответствии с которыми обсуждаемый показатель не должен превышать 4,0 мг КОН/г. Процентное содержание свободных жирных кислот равно половине кислотного числа. Таким образом, определяемые показатели полностью соответствуют указанным требованиям.

Если проанализировать данные, полученные при исследовании образцов натуральных масел с добавлением известных количеств олеиновой кислоты, необходимо отметить очень хорошее систематическое совпадение экспериментально полученных значений с расчетными данными. Предложенная методика определения кислотного числа обладает значительно более высокой чувствительностью, точностью и, особенно, экспрессностью.

Литература

1. Canada M., Medina A., Lendl B. Определение свободных жирных кислот в пищевых маслах методом Фурье ИКС в системе проточно-

инжекционного анализа // *Appl. Spectrosc.* – 2001. – Т. 55. – № 3. – С. 356–360.

2. Van de Voort F. R., Ismail A. A., Sedman J. Быстрый автоматизированный метод определения в маслах и жирах цис- и транс-изомеров с помощью Фурье ИКС // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* – 1995. – Т. 72. – № 8. – С. 873–880.

3. Li Hui, Van de Voort F. R., Ismail A. A., Sedman J., Cox R., Simard C., Buijs H. Распознавание пищевых масел и количественное определение их йодного числа методом ИКС в ближней области спектра с использованием преобразования Фурье // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* – 2000. – Т. 77. – № 1. – С. 29–36.

4. Van de Voort F. R. ИК-спектроскопия с трансформацией Фурье – новый метод анализа масел // *INFORM: Int. News Fats, Oils and Relat. Mater.* – 2000. – Т. 11. – № 6. – С. 614–620.

5. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Санитарные правила и нормы СанПиН 11 63 РБ 98. – Взамен Медикобиологических требований и санитарных норм качества продовольственного сырья и пищевых продуктов, утвержденных МЗ СССР от 01.08.89; Введ. 01.08.99. – Минск: Госстандарт РБ, 2000. – 220 с.