

# Экологические проблемы биохимии и технологии

УДК

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

*Т.В. Пилипенко, Л.П. Нилова, Н.И. Пилипенко*

В работе обоснована возможность использования электрофизических методов для идентификации и контроля качества растительных масел. Приведены результаты исследования образцов различных растительных масел по определению их жирнокислотного состава, основных физико-химических показателей (вязкость, показатель преломления, кислотное и перекисные числа) и электрофизических характеристик. Было установлено, что значения характеристической частоты колебаний электромагнитного поля не могут быть использованы для идентификации масел по сырью, но имеют высокую корреляционную зависимость с перекисными числами.

*Ключевые слова: растительные масла, жирнокислотный состав, перекисные числа, диэлектрическая проницаемость, характеристическая частота колебаний электромагнитного поля.*

Концепция оптимального питания, лежащая в основе современных представлений о питании и здоровье, предусматривает необходимость нового подхода к составу и свойствам продуктов питания, которые должны не только удовлетворять потребностям организма человека в пищевых веществах и энергии, но и обеспечивать его всем спектром необходимых макро- и микронутриентов, способствуя профилактике алиментарно-зависимых заболеваний, сохраняя здоровье и долголетие.

Современные требования науки о питании привели к появлению новых групп продуктов с новым составом и свойствами. Эти изменения связаны с пониманием роли питания в жизни человека, взаимосвязи качества пищи и болезней цивилизации, а также с новыми условиями труда и изменением ритма жизни, нарастанием экологических проблем. Анализ рынка растительных масел России показал, что за последние годы изменились не только физические объемы продукции, но и структура производства и ассортимент продукции. Так, при сохраняющемся приоритете подсолнечного масла, наблюдается существенное увеличение доли рапсового и других видов масел, причем аналитики прогнозируют дальнейшее увеличение их доли на рынке. Несомненный научный интерес представляют

растительные масла повышенной пищевой ценности, которые содержат в своем составе различные биологически активные компоненты.

Одной из важных проблем, связанных с качеством масла, получаемого из семян масличных культур, является повышение устойчивости масла к автоокислению с целью предотвращения накопления токсичных продуктов окисления в процессе его переработки, во время хранения и при непосредственном использовании. Опасность интенсивного окисления и значительного снижения качества масел возникает на всех этапах – начиная от особенностей сорта сырья и заканчивая хранением на предприятиях торговли и общественного питания. К основным показателям качества масла относится состав жирных кислот и наличие в масле сопутствующих веществ, таких как естественные антиоксиданты, например, фитостерины, сквалены и токоферолы [1].

Глубина гидролитического распада жиров определяется содержанием свободных жирных кислот и характеризуется величиной кислотного числа жира (КЧ). Высокомолекулярные жирные кислоты, из которых в основном состоят триглицериды жидких растительных масел, не имеют вкуса и запаха, а

потому увеличение их содержания при гидролизе не изменяет органолептических показателей жира. Перекисное число (ПЧ) характеризует процесс окисления масел под воздействием кислорода воздуха. Автокаталитическое окисление жиров атмосферным кислородом в той или иной степени происходит уже при их получении и переработке. Глубина окислительных процессов и скорость окисления находятся в прямой зависимости от количества входящих в жиры глицеридов полиненасыщенных жирных кислот и от степени их ненасыщенности. В результате воздействия кислорода воздуха на жиры происходит накопление различных продуктов распада, ухудшающих их органолептические свойства.

По величине перекисного числа определяют степень свежести масла и его пригодность к использованию. В соответствии с ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию» показатели кислотного и перекисного числа являются показателями безопасности масел и жиров [2].

Методы определения кислотных и перекисных чисел во многом зависят от квалификации исследователя, качества реактивов, требуют значительного времени и не позволяют осуществлять оперативный контроль качества сырья, растительных масел на этапах рафинации и при реализации готового продукта. Разработка нового метода оперативной диагностики растительных масел позволит не только оценивать качество продукта, но и устанавливать прогнозируемое время хранения жидких растительных масел. Электрофизические свойства пищевых продуктов, в том числе и растительных масел, зависят от их химического состава. Натуральные растительные масла не являются химически чистыми веществами, а представляют собой смесь разнообразных по составу органических веществ.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Определить химический состав растительных масел.
2. Определить основные физико-химические показатели растительных масел.
3. Определить удельные электрофизические показатели различных видов растительных масел.
4. Установить возможную корреляционную взаимосвязь удельных электрофизических показателей с химическим составом и показателями качества растительных масел [3].

Жирнокислотный состав образцов определяли методом газожидкостной хроматографии, физико-химические показатели растительных масел определяли стандартными методами [1].

Определение удельных электрофизических параметров растительных масел проводили в трехкратной повторности при двух с использованием компьютеризованной системы анализа с трехэлектродным емкостным датчиком [4, 5].

Характеристическая частота колебаний частиц данного масла  $F_x$ , соответствующая синусоидальным колебаниям электромагнитного поля, в которое помещена анализируемая проба масла, определяется по пересечению построенных графиков зависимости активных электропроводностей  $G$ , рабочего объема датчика с исследуемым образцом масла от частоты в диапазоне от 1 до 100 кГц при двух температурах (22 и 50 °С).

Характеристическая активная удельная электропроводность, неизменная при различных температурах жидкого масла  $\alpha_{F_x}$ , при характеристической частоте колебаний электромагнитного поля  $F_x$ , определяется выражением:

$$\alpha_{F_x} = G_{F_x} \cdot K \text{ [См/м]},$$

где  $G_{F_x}$  соответствует точке пересечения зависимостей  $G_f$  от частоты колебаний поля при двух температурах. Для данного трехэлектродного датчика  $K = 0,9 \pm 0,1 \text{ м}^{-1}$ .

В качестве объектов исследования были выбраны образцы жидких растительных масел с различным жирнокислотным составом:

образец № 1 – льняное масло «Вологодское» (нерафинированное). Изготовитель: ООО «ТоргКонтракт», Ростовская обл.;

образец № 2 – оливковое масло «Greek Olympic olive oil» (нерафинированное). Изготовитель: компания «Minerva», Греция, Пелопонес;

образец № 3 – масло подсолнечное «Слобода нерафинированное ароматное», нерафинированное вымороженное. Изготовитель: группа компаний «ЭФКО», г. Алексеевка, Белгородская обл.;

образец № 4 – рисовое масло «Basso» рафинированное. Изготовитель фирма «Basso Fedele & Figli S.r.l.» (Италия);

образец № 5 – рапсовое рафинированное дезодорированное вымороженное масло «Российские семена». Изготовитель: ЗАО «Веневский маслозавод», г. Венев, Тульская обл.;

образец № 6 – кукурузное масло «Благо» рафинированное. Изготовитель: ООО «Благо», ОАО «МЖК «Армавирский», г. Армавир.

Результаты определения жирнокислотного состава приведены в табл. 1.

Образцы растительных масел значительно отличались по содержанию полиненасыщенных жирных кислот – линолевой и линоленовой, с которыми напрямую связана интенсивность протекания процессов автоокисления. Самое высокое содержание линоленовой кислоты было в льняном масле, в рапсовом масле его содержание также было весьма значительным – 8,4 % отн. Известно, что увеличение скорости окисления при 110 °С для метиловых эфиров высших жирных кислот возрастает в ряду *олеат*: *линолеат*: *линоленат* в соотношении 11:114:179. Смеси кислот разной степени ненасыщенности окисляются со скоростями, пропорциональными молярной доле каждого компонента и его активности в реакции продолжения цепей. Исходя из этого, по возрастанию предрасположенности

к автоокислению исследованные образцы растительных масел можно расположить в следующей последовательности: льняное, подсолнечное, кукурузное, рапсовое, рисовое и оливковое.

При 20 °С были определены идентификационные показатели растительных масел (вязкость и коэффициент преломления) и показатели безопасности (кислотное и перекисное числа). Для определения стойкости масел к автоокислению масла подвергали нагреванию при температуре 110 °С с доступом воздуха в течение 1 часа.

Результаты определения физических и физико-химических показателей качества образцов растительных масел приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, все образцы масел по физическим и физико-химическим показателям полностью отвечали требованиям, предъявляемым к маслам соответствующего вида.

Выявлена зависимость характеристической частоты от величины кислотного и пере-

Таблица 1

Жирнокислотный состав образцов масел, в % отн.

Наименование жирных кислот	Массовая доля жирных кислот в образцах масел					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Лауриновая C <sub>12:0</sub>	–	–	–	–	–	0,2
Миристиновая C <sub>14:0</sub>	0,7	–	следы	0,3	0,1	0,2
Пальмитиновая C <sub>16:0</sub>	8,6	12,0	6,3	19,7	4,0	8,8
Пальмитолеиновая C <sub>6:1</sub>	Сл.	0,9	0,1	0,3	0,2	0,3
Стеариновая C <sub>18:0</sub>	4,2	2,9	4,5	2,4	2,3	3,4
Олеиновая C <sub>18:1</sub>	12,8	72,0	19,8	43,0	5,5	34,2
Линолевая C <sub>18:2</sub>	16,1	10,7	69,2	32,4	26,7	51,6
Линоленовая C <sub>18:3</sub>	56,5	0,6	0,1	0,7	8,4	1,1
Арахидиновая C <sub>20:0</sub>	0,6	0,5	Следы	0,8	0,6–0,7	0,2
Гондоиновая C <sub>20:1</sub>	–	0,4	–	0,3	1,3	–
Бегеновая C <sub>22:0</sub>	0,2	–	–	–	0,9	–
Эруковая C <sub>22:1</sub>	0,3	–	–	–	0,2	–
Скорость окисления относительная	12098	2118	8124	4291	4663	6455

Таблица 2

Показатели качества исследованных образцов

Номер образца	Показатель преломления при 20 °С	Вязкость при 20 °С, Па·с	КЧ, мг КОН/г	ПЧ, ммоль/кг ½О	
				исходное	после термоокисления
Образец № 1	1,480	0,0438	1,4	5,6	21,5
Образец № 2	1,4668	0,0808	0,65	0,84	3,54
Образец № 3	1,4741	0,0556	1,15	0,32	5,25
Образец № 4	1,4710	0,0766	0,26	0,39	1,15
Образец № 5	1,4720	0,0676	0,22	0,91	7,56
Образец № 6	1,4744	0,0589	0,22	0,48	4,44

кисного чисел, причем влияние величины последнего более выражено. По значениям кислотного и перекисного чисел все образцы исследуемых масел соответствуют требованиям нормативных документов и Федеральному закону № 90-ФЗ от 22.06.2008 «Технический регламент на масложировую продукцию». Самые значительные изменения при нагревании произошли в образце № 1 (льняное масло), как это и предполагалось, а самое незначительное увеличение значений перекисного числа наблюдалось в рисовом масле. Вероятно, это можно объяснить присутствием в рисовом масле  $\gamma$ -оризанола, обладающего антиоксидантными свойствами, содержание которого в исследуемом образце составляло 4%.  $\gamma$ -оризанол состоит из смеси эфирных соединений, полученных реакцией трансферуловых кислот с фитостиролами и тритерпеновыми спиртами [6]. Кроме того, в рисовом масле содержится 35%  $\sigma$  и  $\lambda$ -токотриенолов от общего количества токоферолов. Изменение химического строения токоферолов, сопровождающееся перераспределением плотности электронных связей в гетероциклической части молекулы, приводит к существенной модификации свойств токоферолов. Как результат, в ряду альфа-, бета-, гамма-, дельтатокоферолов происходит инверсия витаминной и антиоксидантной активностей, оцениваемая в следующих отношениях: 1,00/0,40/0,08/0,01 и 1,0/1,3/1,8/2,7, соответственно.

Результаты исследования электрофизических характеристик приведены в табл. 3. Электрофизические характеристики образцов растительных масел – измеренное значение емкости датчика, заполненного исследуемым образцом ( $C_{изм}$ ), и диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) отличались весьма незначительно.

Самые высокие значения  $\epsilon$  были у образца № 1 (льняное масло), а самые низкие – у

образца № 2 (оливковое масло). Это может быть косвенно связано со степенью ненасыщенности жирных кислот, входящих в их состав. При повышении температуры измерения до 50 °С измеренные значения  $\epsilon$  уменьшились. Такие незначительные изменения в значениях  $\epsilon$  и значения характеристической частоты не позволяют идентифицировать растительные масла по исходному сырью.

Графические интерпретации измерения активной проводимости образцов растительных масел в интервале частоты колебаний электромагнитного поля от 35 до 100 кГц приведены на рис. 1–6. После математической обработки результатов измерений были получены уравнения линий тренда. Зависимость активной проводимости от частоты колебаний электромагнитного поля у всех образцов можно описать в виде полиномиальной зависимости второй степени –  $Y_1$  для температуры 22 °С,  $Y_2$  – для 50 °С. При этом величина достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) была достаточно высокой: от 0,9989 до 0,9389.

Для выявления возможности оценивать уровень безопасности растительных масел по их электрофизическим характеристикам были рассчитаны коэффициенты множественной корреляции зависимости между КЧ и  $F_x$ , ПЧ и  $F_x$ , которые составили 0,4338 и 0,9348, соответственно.

Анализируя данные, полученные при исследовании качества различных видов растительных масел, можно сделать следующие выводы.

1. Значения диэлектрической проницаемости и характеристической частоты, в первом приближении, практически не зависят от жирнокислотного состава образцов масел, а, следовательно, от вида сырья, из которого было изготовлено масло и не могут быть использованы для идентификации масел по сырью.

2. Удельные электрофизические характе-

Таблица 3  
Результаты определения электрофизических характеристик образцов масел

Номер образца	При температуре 22 °С		При температуре 50 °С		Характеристическая частота $F_x$ , кГц
	$C_{изм}$ , пФ	$\epsilon$	$C_{изм}$ , пФ	$\epsilon$	
Образец № 1	29,27	3,22	28,45	3,13	92
Образец № 2	28,85	3,10	28,05	3,01	52
Образец № 3	29,33	3,15	28,78	3,09	43
Образец № 4	29,55	3,18	28,56	3,09	48
Образец № 5	29,10	3,12	28,12	3,10	65
Образец № 6	29,30	3,14	27,72	2,99	57

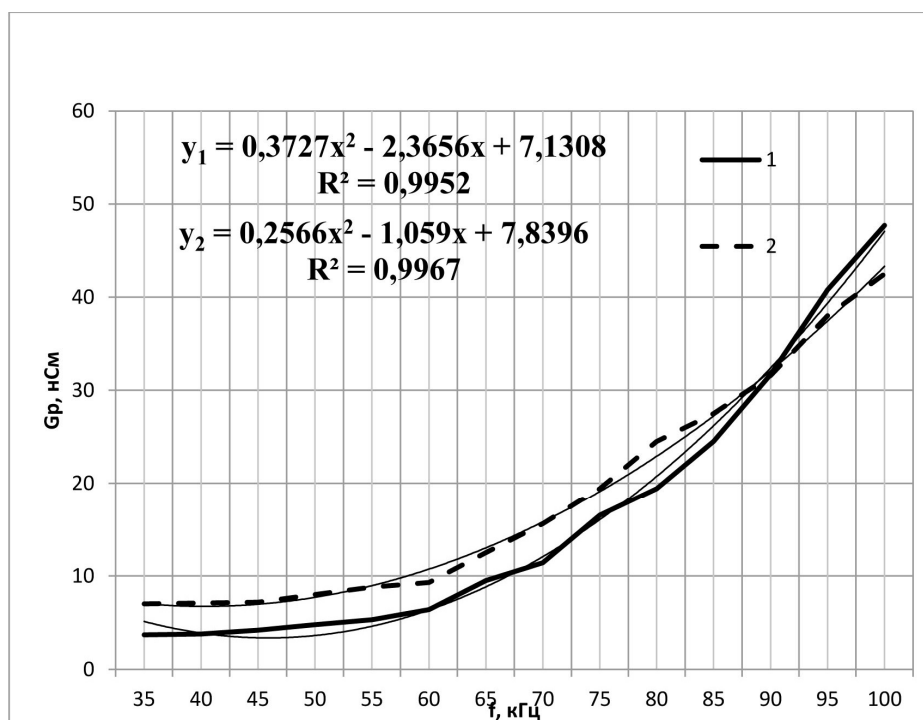


Рис. 1. Зависимость активной проводимости льняного масла от частоты колебаний электромагнитного поля

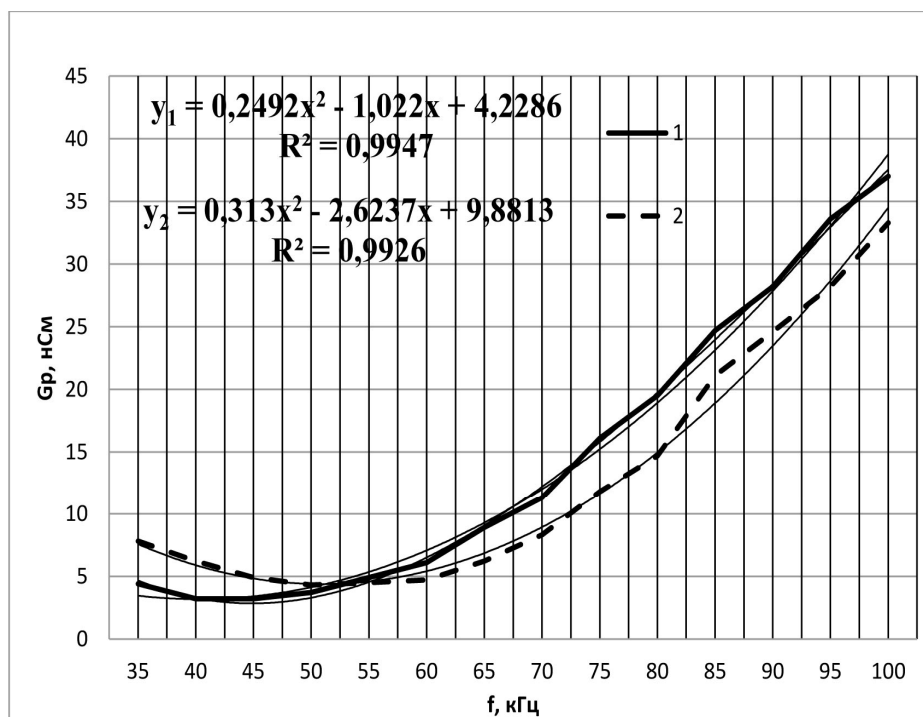


Рис. 2. Зависимость активной проводимости оливкового масла от частоты колебаний электромагнитного поля

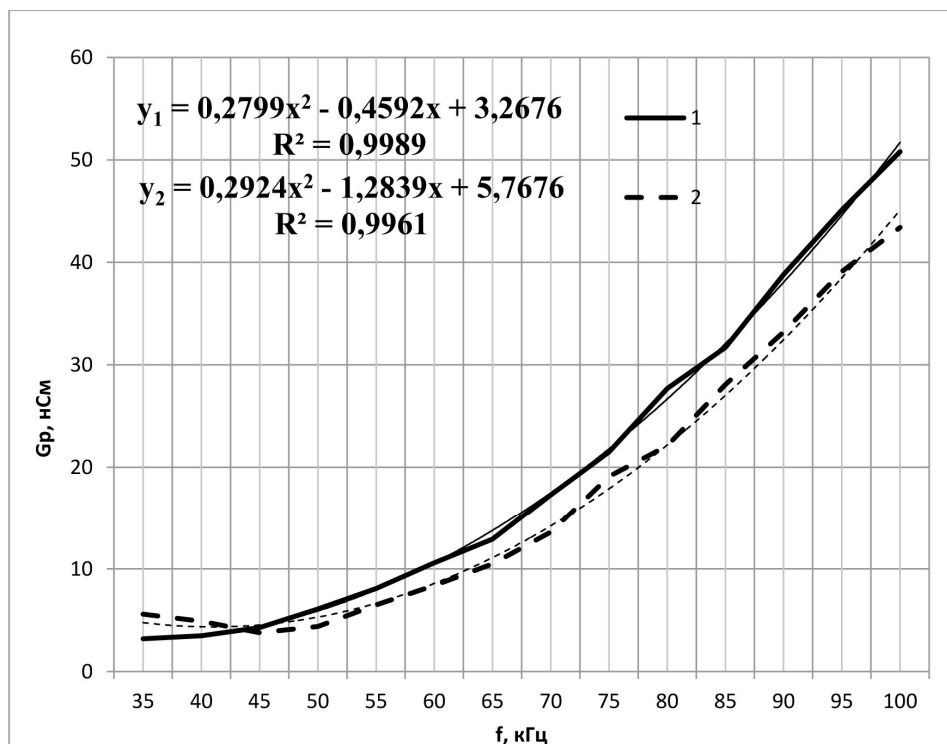


Рис. 3. Зависимость активной проводимости подсолнечного масла от частоты колебаний электромагнитного поля

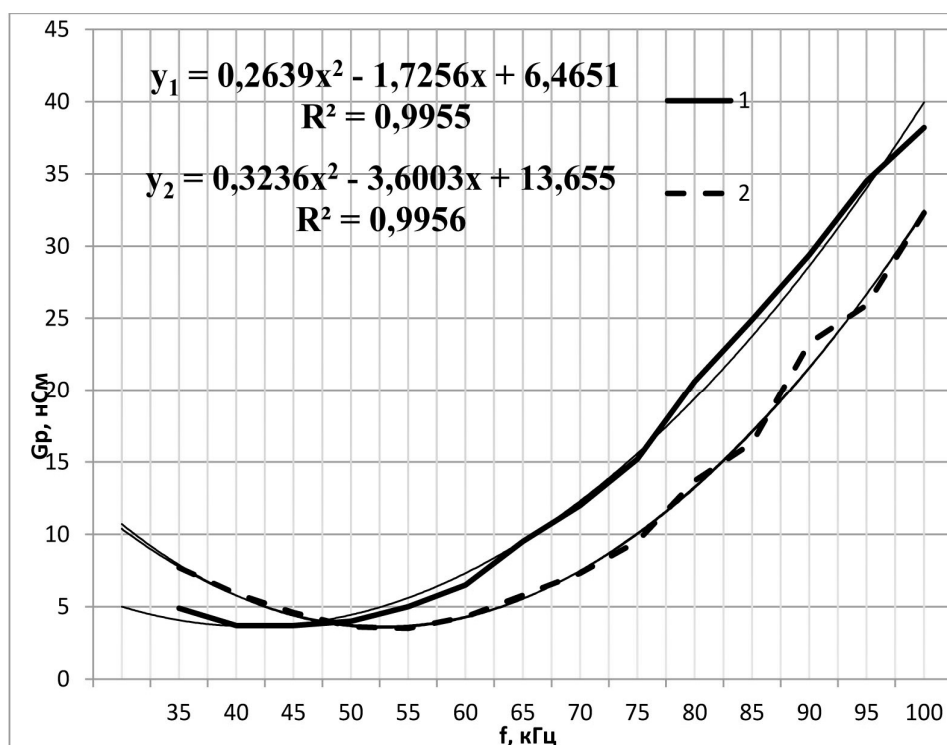


Рис. 4. Зависимость активной проводимости рисового масла «Basso» от частоты колебаний электромагнитного поля

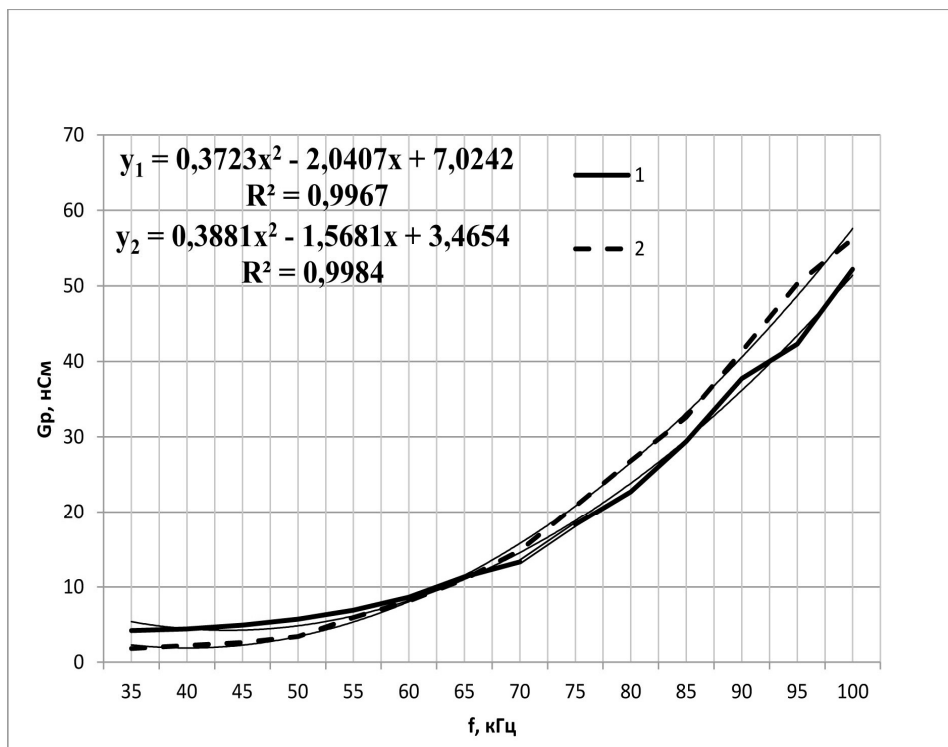


Рис. 5. Зависимость активной проводимости рапсового масла от частоты колебаний электромагнитного поля

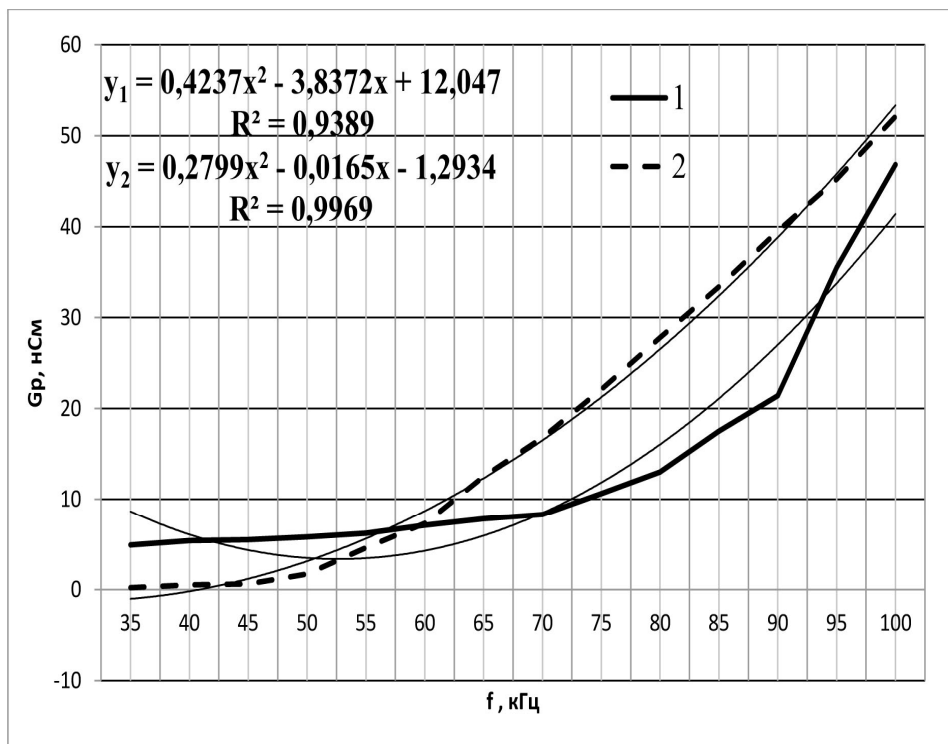


Рис. 6. Зависимость активной проводимости кукурузного масла от частоты колебаний электромагнитного поля

2. Удельные электрофизические характеристики тесно связаны с окислительными изменениями, происходящими в маслах при производстве и хранении. Установлена высокая корреляционная зависимость между значениями перекисных чисел и характеристической частотой.

Это весьма важно для контроля качества и безопасности растительных масел, особенно на современном этапе, когда производство масел сосредоточено на крупных маслоперерабатывающих предприятиях, оснащенных современным оборудованием, на которых определение показателей окисленности масел производится инструментальными лабораторными методами, не позволяющими осуществлять оперативный контроль качества сырья и готовой продукции.

### **Литература**

1. Пилипенко, Т.В. *Товароведение и экспертиза пищевых жиров* / Т.В. Пилипенко – СПб.: ГИОРД, 2006. – 384 с.

2. ТР ТС 024/2011 *Технический регламент на масложировую продукцию*.

3. Пилипенко, Т.В. *Использование электрофизических методов при производстве и контроле качества пищевых продуктов* / Т.В. Пилипенко, Н.И. Пилипенко, И.Ю. Потороко // *Товаровед продовольственных товаров*. – 2012. – № 4. – С. 33–37.

4. *Способ определения рода жидкостей: патент РФ на изобретение № 2383010 от 27.02.10 Бюл. № 6.* / С.В. Усиков, Н.В. Астратьева, Л.К. Васильева, А.С. Усиков, Ю.Н. Карташов, В.В. Фоменко.

5. *Способ контроля качества (безопасности) растительных масел и расплавленных жиров: патент РФ на изобретение № 2507511 от 20.02.2014 Бюл. № 5* // А.Г. Воловей, В.С. Мехтиев, Н.В. Панкова, Р.Л. Перкель, Т.В. Пилипенко, А.С. Усиков, О.А. Фузова.

6. Нилова, Л.П. *Масло из рисовых отрубей – ценный источник функциональных ингредиентов антиоксидантного действия* / Л.П. Нилова, К.Ю. Маркова, Т.В. Пилипенко // *Товаровед продовольственных товаров*. – 2012. – № 12. – С. 34–42.

**Пилипенко Татьяна Владимировна.** Кандидат технических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный торгово-экономический университет, pilipenko\_t\_w@mail.ru

**Нилова Людмила Павловна.** Кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой экспертизы потребительских товаров, Санкт-Петербургский государственный торгово-экономический университет, nilova\_l\_p@mail.ru

**Пилипенко Николай Иванович.** Кандидат технических наук, проректор по СПО, Санкт-Петербургский государственный торгово-экономический университет, pilipenkonikiv@gmail.com

*Поступила в редакцию 27 апреля 2014 г.*



## POSSIBLE USE OF ELECTROPHYSICAL METHODS FOR IDENTIFICATION AND CONTROL OF VEGETABLE OILS QUALITY

**T.V. Pilipenko**, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics,  
St. Petersburg, Russian Federation

**L.P. Nilova**, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics,  
St. Petersburg, Russian Federation

**N.I. Pilipenko**, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics,  
St. Petersburg, Russian Federation

The possible application of electrophysical methods for identification and control of vegetable oils quality is justified in the paper. The results of the study on samples of various vegetable oils regarding their fatty acid content, main physical and chemical indicators (viscosity, refractive index, acid and peroxide numbers) and electrical characteristics are given. It's found out that the rates of characteristic oscillation frequencies of the electromagnetic field can not be used to identify oil according to raw materials, but they have high correlation dependence with peroxide numbers.

*Keywords: vegetable oils, fatty acid content, peroxide numbers, dielectric constant, characteristic oscillation frequency of the electromagnetic field.*

### References

1. Pilipenko T.V. *Tovarovedenie i ekspertiza pishchevykh zhиров* [Merchandising and Examination of Edible Fat]. St. Petersburg, GIOR Publ., 2006. 384 p.
2. TR TS 024/2011 *Tekhnicheskiy reglament na maslozhировuyu produkciyu* [TS 024/2011 Technical Regulations for Fat and Oil Products].
3. Pilipenko T.V., Pilipenko N.I., Potoroko I.Yu. [Using of Electrophysical Methods of Producing and Controlling Food Products Quality]. *Tovaroved prodovol'stvennykh tovarov* [Expert on Merchandising Food Products]. 2012, no. 4, pp. 33–37. (in Russ.)
4. Usikov S.V., Astrat'eva N.V., Vasil'eva L.K., Usikov A.S., Kartashov Yu.N., Fomenko V.V. *Sposob opredeleniya roda zhidkostey: patent RF na izobretenie № 2383010 ot 27.02.10 Byul. № 6*. [Method of Determining the Kind of Liquids: Patent of the Russian Federation № 2383010 of 27.02.10. Bulletin № 6].
5. Volovey A.G., Mekhtiev V.S., Pankova N.V., Perkel' R.L., Pilipenko T.V., Usikov A.S., Fuzova O.A. *Sposob kontrolya kachestva (bezopasnosti) rastitel'nykh masel i rasplavlennykh zhиров: patent RF na izobretenie № 2507511 ot 20.02.2014 Byul. № 5* [Method of Controlling the Quality (Safety) of Vegetable Oils and Melted Fats: Patent of the Russian Federation № 2507511 of 20.02.2014. Bulletin № 5].
6. Nilova L.P., Markova K.Yu., Pilipenko T.V. [Oil from Rice Bran as a Valuable Source of Functional Ingredients with Antioxidant Effect]. *Tovaroved prodovol'stvennykh tovarov* [Expert on Merchandising Food Products]. 2012, no. 12, pp. 34–42.

**Pilipenko Tatyana Vladimirovna**, Candidate of Science (Engineering), professor, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics. Home tel.: +7 (812) 598 19 50, mobile phone: +79117456847. E-mail: pilipenko\_t\_w@mail.ru

**Nilova Lyudmila Pavlovna**, Candidate of Science (Engineering), associate professor, head of the Department of Examination of Consumer Goods, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics. Home tel.: +7 (812) 735 79 37, mobile phone: +79215549415. Email: nilova\_1\_p@mail.ru

**Pilipenko Nikolai Ivanovich**, Candidate of Science (Engineering), Vice President for Secondary Professional Education, Saint-Petersburg State University of Trade and Economics. Tel.: +79219104625. E-mail: pilipenkonikiv@gmail.com

*Received 27 April 2014*