

УДК 665.347.8

*М.Л. Кушнир, В.В. Манк, О.В. Черваков, Т.Г. Филинская, В.И. Бортницкий,
Е.Н. Комлякова, А.А. Филинская*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАФИНИРОВАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Национальный университет пищевых технологий, г. Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

В статье приведены результаты исследований термической стабильности рафинированного подсолнечного масла, подтвержден механизм его окисления. Рассмотрены изменения показателей качества при термической обработке.

Введение

В последнее время одной из основных проблем маслично-жирового производства является разработка способов предотвращения окисления растительных масел. В результате их контакта с кислородом воздуха образуются продукты окисления, высокое содержание которых негативно влияет на здоровье человека. Поэтому производству стабильных к окислению растительных масел уделяется все больше внимания. Традиционно качество растительных масел оценивают по их органолептическим и физико-химическим показателям, перечень которых приведен в государственных стандартах.

На сегодняшний день в жирах контролируют, в основном, наличие свободных жирных кислот, а также первичных и вторичных продуктов их окисления – содержание пероксидов и альдегидов, соответственно. Существует еще один важный показатель накопления продуктов окисления – эпоксидное число, поскольку эпоксиды также являются канцерогенными веществами. В связи с этим предлагается нормировать их содержание в растительных маслах пищевого назначения [1].

Уже разработан ряд технологических приемов, которые обеспечивают снижение уровня окисления на этапах переработки масличных семян и получения масла [2]. Тем не менее, проблема защиты жиров от окислительной порчи, невзирая на пристальное внимание к ней со стороны исследователей, далека от своего решения.

Из приведенного возникает необходимость жесткого контроля качества пищевых жиров, разработки новых технологических приемов, которые способствовали бы созданию жировых продуктов, стойких к окислению.

В данной работе с использованием традиционных аналитических методов, а также метода масс-спектрометрии нами была оценена стабильность подсолнечного масла в условиях непрерывной аэрации и нагрева при наиболее распространенных температурах его получения и переработки.

Экспериментальная часть

Определение качественных показателей исходного и термически обработанного подсолнечного масла: кислотное число (К.ч.), перекисное число (П.ч.), эпоксидное число (Э.ч.) и йодное число (Й.ч.), проводилось по методикам, изложенным в работах [3,4,5,6]. Тонкослойная бумажная хроматография проводилась по методике, приведенной в работе [7].

Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре МХ-1321, обеспечивающем определение летучих продуктов термодеструкции в диапазоне массовых чисел 1-4000. Образцы нагревались до температуры 400°C при программированной скорости нагрева (6±0,1)°С/мин.

В качестве исходного сырья для исследования процессов, которые происходят при окислении, использовали масло подсолнечное рафинированное, дезодорированное, вымороженное марки «П» со следующими показателями качества: К.ч. – 0,57 мгКОН/г, П.ч. – 1,15 ½О ммоль/кг, Э.ч. – 1,1% и Й.ч. – 126,9 г I₂/100 г.

Обсуждение результатов

Исследование термоокислительной стабильности подсолнечного масла

Технологические процессы приготовления пищи с использованием растительных масел предусматривают использование высоких температур

ных режимов. Исходя из наиболее распространенных приемов обработки пищевых продуктов (варка, тушение, запекание и жарка), а также получения и рафинации растительных масел, были взяты значения температур, которые при этих приемах используются. Так, например, жарка продуктов с добавлением жира осуществляется при температуре 140–150°C. Продукты, предварительно смазанные жиром, обрабатываются в жарочном шкафу при температуре 90–220°C. Во фритюре растительное масло разогревают до температуры 160–180°C [8]. Исходя из этого, для оценки термической стабильности подсолнечного масла нами были выбраны температуры 60, 90, 120 и 180°C.

Исследование стабильности проводили по методу, который основан на том, что пробу масла помещали в специальную аэрируемую пробирку, затем нагревали до заданной температуры и пропускали через нее поток воздуха в течение заданного периода времени.

Зависимость показателей качества рафинированного подсолнечного масла в частности от температуры и продолжительности нагрева приведены на рис. 1–3.

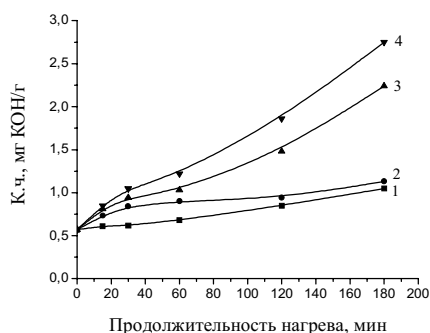


Рис. 1. Зависимость К.ч. рафинированного подсолнечного масла от продолжительности нагрева при, °C: 1 – 60; 2 – 90; 3 – 120; 4 – 180

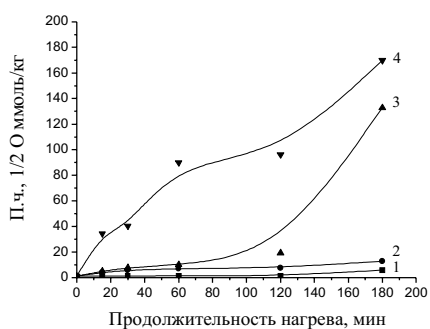


Рис. 2. Зависимость П.ч. рафинированного подсолнечного масла от продолжительности нагрева при, °C: 1 – 60; 2 – 90; 3 – 120; 4 – 180

Общим для поведения приведенных зависимостей есть то, что при нагреве масла при 60°C и 90°C качественные показатели меняются плавно

и незначительно, тогда как при 120°C и 180°C наблюдается сильный рост показателей с увеличением продолжительности нагрева. Если значение К.ч. исходного масла находится в нормативных пределах, то нагревание его в течение часа при 60°C приводит к повышению этого показателя до уровня 0,68 мг КОН/г, который не отвечает требованиям ДСТУ 4492-2005. Повышение температуры до 90°C и выше уже через 30 мин приводит к существенному повышению значения К.ч. (рис. 1).

Термическая обработка масла при температурах 60°C и 90°C в течение 180 мин приводит к повышению значения П.ч. до 8 и 12 1/2 ммоль/кг, соответственно.

Интенсивное образование гидропероксидов начинается через 80 мин при 120°C и практически сразу через 5–10 мин при 180°C.

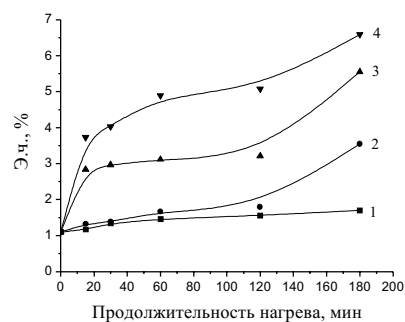


Рис. 3. Зависимость Э.ч. рафинированного подсолнечного масла от продолжительности нагрева при, °C: 1 – 60; 2 – 90; 3 – 120; 4 – 180

Анализ Э.ч. показал, что существенный рост значений наблюдается при 90°C после 110 мин нагрева и практически сразу в условиях нагрева при 120 и 180°C. Таким образом, можно считать, что подсолнечное масло длительное время не подвергается порче при его нагревании при 90°C.

С использованием масс-спектрометрии был проведен анализ продуктов разложения рафинированного подсолнечного масла исходного и предварительно прогретого при температуре 90°C.

По данным масс-спектрометрических исследований (кривая 1, рис. 4) выделение летучих фрагментов из исходного масла наблюдается при температурах выше 170°C. Для масла, термически обработанного при 90°C (кривая 2, рис. 4), выделение летучих фрагментов наблюдается уже при температуре ~75°C. Более длительная обработка при этой температуре способствует тому, что летучие начинают выделяться только через 150 мин нагрева.

В табл. 1 приведены данные по составу летучих продуктов, которые выделяются из исходного и термически обработанного масла при комнатной температуре (25°C) в условиях вакуума.

Состав летучих зависит от предыстории под-

Удельная интенсивность выделения ионных фрагментов из образцов масла в вакууме при температуре 25°C

| m/z | Ионный фрагмент | Удельная интенсивность I, arb.u | | |
|-----|------------------|---------------------------------|---|--|
| | | Исходное масло | Масло после термической обработки (15 мин при 90°C) | Масло после термической обработки (120 мин при 90°C) |
| 17 | ОН* | – | 0,0675 | 0,1709 |
| 18 | H ₂ O | 0,0603 | 0,3936 | 0,9491 |
| 28 | СО | 0,1510 | 0,2253 | 0,3264 |
| 32 | O ₂ | – | – | 0,0401 |
| 44 | СО ₂ | – | 0,0282 | 0,1195 |

готовки образца масла. До термической обработки масло содержит только воду (m/z=17, 18) и СО (m/z=28). Термическая обработка при 90°C в условиях аэрации способствует увеличению содержания в масле воды и СО. Кроме того, после термической обработки при 90°C в масле появляются СО₂ (m/z=44) и О₂ (m/z=32). Полученные результаты свидетельствуют о хорошей адсорбционной способности к вышеуказанным газам, которые, вероятно, вносятся в масло при продувке воздухом.

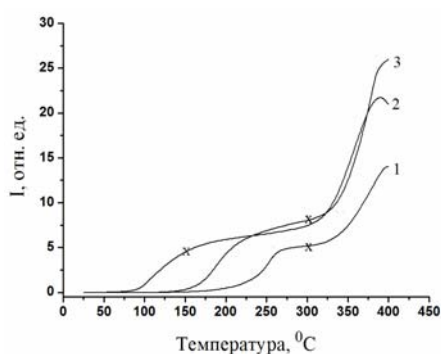


Рис. 4. Температурная зависимость изменения общего ионного тока летучих продуктов термодеструкции рафинированного подсолнечного масла:

1 – исходное масло; 2 – термически обработанное масло при 90°C 15 мин; 3 – термически обработанное масло при 90°C 120 мин

Также были получены масс-спектры, снятые в условиях, при которых наблюдалось интенсивное выделение летучих продуктов из исследуемых образцов. Эти условия на рисунке отмечены звездочками: 150°C (образец № 2) и 300°C (образцы № 1–3).

Так в образце № 2, предварительно прошедшего термическую обработку 15 мин при 90°C, при 150°C наряду с H₂O, СО, СО₂, О₂ фиксируется появление вторичных продуктов разложения подсолнечного масла: остатки жирных кислот (m/z=42 и m/z =84) и альдегид акриловой кислоты – акролеин (m/z=56) (табл. 2).

Это может свидетельствовать о возможности прохождения деструктивных процессов в масле в присутствии кислорода воздуха уже при температурах выше 90–100°C.

Выделяющийся продукт вторичного разложения масла – акролеин – является чрезвычайно опасным токсичным веществом, сильно раздражающий слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Его появление снижает потребительские свойства подсолнечного масла.

При температуре 300°C в масс-спектрах исследуемого образца № 2 наблюдается более высокое содержание продуктов разложения масла (осколки m/z=42, 56 и 84), чем это наблюдалось при 150°C (табл. 3). В то же время, следует отметить, что в исходном масле (образец № 1) в этих условиях снятия масс-спектров акролеин отсутствует. Кроме того, длительная (120 мин) обработка масла при 90°C приводит к снижению содержания в нем низкомолекулярных продуктов разложения за счет их испарения (например, T_{кип} акролеина=52,7°C; T_{кип} гексана=68°C) в условиях термообработки при 90°C.

Опираясь на данные литературы и полученные нами результаты, был подтвержден механизм окисления подсолнечного масла. При окислении подсолнечного масла происходят следующие реакции. Это, безусловно, гидролиз и, как следствие, увеличение К.ч.

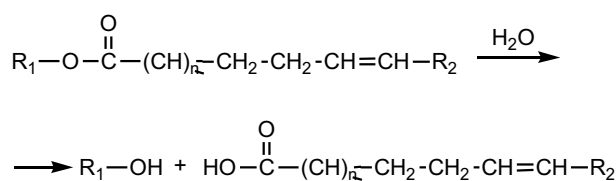


Таблица 2

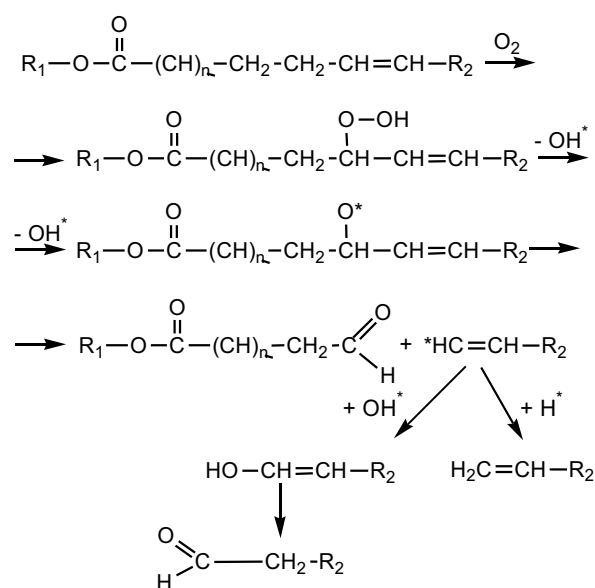
Удельная интенсивность выделения ионных фрагментов из образцов подсолнечного масла в вакууме при 150°C

| m/z | Ионный фрагмент | Удельная интенсивность I, arb.u |
|-----|---|---|
| | | Масло после термической обработки (15 мин при 90°C) |
| 17 | ОН* | 0,0501 |
| 18 | H ₂ O | 0,2817 |
| 28 | СО | 0,3253 |
| 32 | O ₂ | 0,0430 |
| 42 | CH ₃ -CH ₂ -CH* | 0,0864 |
| 44 | СО ₂ | 0,1375 |
| 56 | CH ₂ =CHCHO | 0,0166 |
| 84 | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH* | 0,0293 |

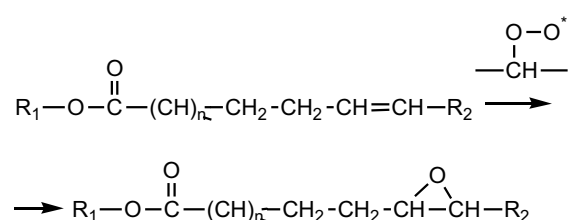
Удельная интенсивность выделения ионных фрагментов из образцов подсолнечного масла в вакууме при 300°С

| m/z | Ионный фрагмент | Удельная интенсивность I, arb.u | | |
|-----|---|---------------------------------|---|--|
| | | Исходное масло | Масло после термической обработки (15 мин при 90°С) | Масло после термической обработки (120 мин при 90°С) |
| 17 | ОН* | 0,0893 | 0,0983 | 0,1225 |
| 18 | H ₂ O | 0,5183 | 0,5798 | 0,6600 |
| 28 | CO | 0,1138 | 0,3525 | 0,3300 |
| 32 | O ₂ | – | 0,0371 | 0,0430 |
| 42 | CH ₃ -CH ₂ -CH* | 0,0255 | 0,0556 | 0,0323 |
| 44 | CO ₂ | 0,1029 | 0,0814 | 0,1375 |
| 56 | CH ₂ =CHCHO | – | 0,0354 | 0,0166 |
| 84 | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH* | – | 0,0663 | – |

В то же время наблюдается повышение П.ч., что может быть обусловлено образованием гидропероксидов. При этом в первую очередь окисляется группа –CH₂–, которая расположена возле двойной связи. В дальнейшем гидропероксиды распадаются с образованием низкомолекулярных соединений с ненасыщенными связями, альдегидов и кетонов.



Возможность образования таких продуктов подтверждено и нами с использованием данных масс-спектрометрического анализа. Образующиеся в ходе окисления масла гидропероксиды участвуют в реакциях синтеза соединений с эпоксидными группами согласно ниже приведенной схеме.



Процесс образования эпоксидных производных сопровождается исчезновением двойных связей, что подтверждено полученной зависимостью изменения Й.ч. рафинированного подсолнечного масла от продолжительности нагрева при температуре 180°С, которая представлена на рис. 5.

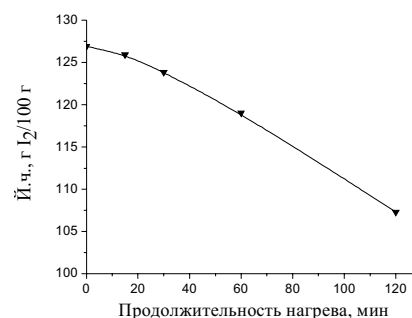


Рис. 5. Зависимость Й.ч. рафинированного подсолнечного масла от продолжительности нагрева при температуре 180°С

Таким образом, в результате проведенной работы были проанализированы характерные температуры для тепловой обработки растительных масел, при которых происходят значительные изменения в составе. С учетом данных температур (60, 90, 120 и 180°С) и продолжительности нагрева, были исследованы изменения качественных показателей рафинированного дезодорированного вымороженного подсолнечного масла.

Проблема, связанная с ухудшением качества подсолнечного масла в условиях его термической обработки может быть решена за счет проведения технологических процессов его переработки в инертной атмосфере или использовании антиоксидантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 18848-73. Масла растительные. Показатели качества. Термины и определения. – Введ. 01.07.1974. – М.: Госстандарт, 1974. – 15 с.
- Ушакова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1988. – 152 с.

3. *ДСТУ 4350:2004*. Олії. Методи визначання кислотного числа. – Введ. 01.10.05. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 8 с.

4. *ДСТУ ISO 3960 – 2001*. Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання пероксидного числа. – Введ. 28.12.05. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 11 с.

5. *Технический анализ* / Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Г.Ю. и др. – М.: Высш. шк., 1967. – 464 с.

6. *ГОСТ 5475-69*. Масла растительные. Методы определения йодного числа. – Введ. 01.01.1970. – М.: Госстандарт, 1970. – 23 с.

7. *Шталь Э.* Хроматография в тонких слоях. – М.: МИР, 1965. – 508 с.

8. *Ковалев Н.И., Куткина М.Н., Крайцова В.А.* Технология приготовления пищи. – М.: Деловая литература, 2001. – 552 с.

Поступила в редакцию 23.01.2013