

УДК 581.19: 635.25

Л.М. Пузік, д-р с.-г. наук, професор**О.Ф. Чечуй, канд. біол. наук, доцент**Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва
(Харків, Україна)**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕФІРНОГО
ЧИСЛА В ЕФІРНІЙ ОЛІЇ ЧАСНИКУ**

У статті описано методику визначення ефірного числа в олії часнику. Вдосконалено методику визначення числа омилення на прикладі ліпідного екстракту з цибулин і листя часнику. Запропоновано в ході визначення числа омилення в листі рослин як індикатор при титруванні кислотою використовувати метиловий оранжовий. Цю модифікацію доцільно застосовувати для темнозбарвлених ефірних олій. Також удосконалено умови проведення аналізу. Вищезазначену методику визначення ефірного числа рослинних олій можна використовувати для визначення фізико-хімічних показників рослинних олій із інших культур.

Ключові слова: ефірна олія, кислотне число, число омилення, терпенові спирти, ліпіди.

Постановка проблеми. Якість рослинної продукції залежить від вмісту компонентів хімічного складу. Ефірні олії – це сполуки, що належать до різних класів органічних сполук і є сумішами летких і нелетких речовин рослин; це сполуки вторинного обміну речовин класу терпеноїдів. До них входять такі хімічні сполуки, як монотерпени, сесквітерпени, дитерпени, вищі терпени, а також нетерпенові сполуки – ізотіоціанати, органічні сульфіди, індол, ефіри антранілової кислоти, вуглеводні [3]. Наявність ациклічних терпенових спиртів визначає якість найбільш цінних ефірних олій.

Великий інтерес становить хімічна подібність терпенів із фітогормонами та каротиноїдами, які схильні до біохімічних перетворень і окислювальних процесів. Тому важливе значення має аналіз фізико-хімічних показників, а саме: кислотного числа, числа омилення, йодного числа рослинної олії, які характеризують якість рослинної олії на різних стадіях вегетації сільськогосподарських рослин і готової рослинної олії.

Кількість ефірної олії змінюється у великих діапазонах протягом життєдіяльності сільськогосподарської рослини та залежить від таких факторів: вмісту олії в рослині, ґрунтово-кліматичних умов, агротехнічних прийомів технології вирощування, ступеня стиглості, умов і строків зберігання сировини [7]. Максимальний вміст ефірної олії припадає на період повного досягання продуктового органа рослин. Уміст ефір-

ної олії у вегетативних частинах рослин визначають для ранньої діагностики забезпеченості рослин поживними сполуками.

Переважає частина летких компонентів ефірних олій належить до монотерпенів, які є дуже лабільними та схильні до різного роду перетворень, чим і пояснюється різноманіття терпеноїдів: гераніол, нерол, цитронеол, лінонен, цитраль, ліналоол, аліїн тощо, які містяться в троянді, лаванді, лимоні, мелісі, розмарині, часнику та ін. [6].

Так, наприклад, фітонцидні властивості часнику залежать від умісту одного представника терпенів – діалілдисульфїду, що міститься в ефірній олії в цибулинах часнику [8]. Перше повідомлення про виділення з цибулин ефірної олії належить Semmler W. (1982), який визначив ефірну олію як алілпропілдисульфїд (C₃H₅-S-S-C₃H₇) [8]. На сьогодні встановлено, що до складу ефірної олії часнику входять близько 100 компонентів, більшу частину яких складають сірковмісні сполуки, зокрема аліцин [1]. Фітонциди часнику мають антибіотичну властивість, що відрізняє цю овочеву культуру за медичним застосуванням. Ефірні олії є речовинами вторинного обміну, а їх уміст також залежить від ліпідного обміну метаболічних процесів ліпідів, зокрема від умісту тріацилгліцеролів та їх компонентів.

Сучасні методи визначення вмісту ефірної олії в продукції рослинництва потребують дорогих приладів, таких як хроматографічні колонки та пластинки, зворотні холодильники, колби Бюнзена, пікнометри, посудини-запарники та ін. Удосконалення методів визначення ефірного числа олій є досить актуальним завданням для агрономів із метою визначення якості овочевої продукції як під час росту і розвитку рослин, так і під час зберігання та переробки продукції рослинництва.

Метою роботи є вдосконалення методики визначення вмісту ефірного числа і терпенових спиртів в ефірній олії з листя і цибулин часнику.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На цей час існують такі методи отримання і визначення вмісту ефірної олії та її компонентів у продукції рослинництва: метод перегонки з водяною парою, або метод гідродистиляції; екстракційний метод, застосування якого дає змогу отримувати високоякісні продукти з великим виходом олії за рахунок вилучення нелетких речовин; метод газорідкісної хроматографії ефірних олій; метод пропускання ефірної олії через колонку з оксидом алюмінію; метод П. М. Лошкарьова; метод мас-спектрометрії без застосування еталонів компонентів ефірних олій; метод визначення компонентів ефірної олії за інфрачервоним та ультрафіолетовим спектром поглинання [7].

Визначення кислотного числа проводять згідно ДСТУ 4350:2004 [4], числа омилення – згідно з ДСТУ ISO3637:2004 [5]. Кислотне число – це кількість мг КОН, необхідна для нейтралізації вільних жирних ки-

слот, що містяться в 1 г олії. Вільні жирні кислоти утворюються в результаті омилення рослинної олії; цей показник указує на кількість мг КОН, потрібну для омилення зв'язаних та нейтралізації вільних жирних кислот в 1 г олії. Ефірне число розраховують як різницю між числом омилення і кислотним числом олії, що містяться в 1 г рослинної продукції. Аналіз вмісту терпенових спиртів проводять згідно з Авксентеевою [9]. Вищезазначені показники досліджували в ефірній олії з цибулин і листя часнику.

Результати досліджень та обговорення. Дотепер визначення вмісту ефірного числа проводили титруванням загального спиртового екстракту рослин, який містить органічні кислоти, амінокислоти, пептиди, речовини вторинного походження, цукри, мінерні ліпіди.

Ми пропонуємо визначати вміст фізико-хімічних показників олій саме в ліпідному екстракті, тому нижче наводимо метод визначення вмісту ефірної олії в ліпідному екстракті на прикладі ефірної олії з цибулин і листя часнику. Технологія приготування рослинної олії рослин, зокрема часнику, така: 1) розтерти в ступці 3 г подрібненого рослинного матеріалу, додати 10 мл суміші хлороформ-етанол у співвідношенні 1:1 за об'ємом; 2) ретельно перемішати і поставити на водяну баню при температурі 30 °С на 30 хв, помішуючи через кожні 5 хв; 3) перелити 5 мл надосадової рідини в колбу на 25 мл; 4) додати до пробірки з осадом 5 мл суміші хлороформ-етанол у співвідношенні 2:1 за об'ємом, перемішати; 5) поставити на водяну баню при температурі 30 °С на 30 хв, помішуючи через кожні 5 хв; 6) перелити 5 мл надосадової рідини в ту саму колбу, у яку перелили першу порцію гомогенату; 7) процедуру повторити ще раз; 8) об'єм екстракту довести до риски (до 25 мл); 9) додати 3 мл 0,5 М КСІ, перемішати і дати відстоятися при кімнатній температурі для розділення фаз: нижньої фази – ліпідно-хлороформної (ця фаза потрібна для аналізу, оскільки містить майже всі ліпіди), середньої – білкової та верхньої – водно-метанолової. Скляним шприцем із довгою голкою слід обережно відділити нижню фазу, заміряти її об'єм і помістити в склянку з темного скла.

Визначення кислотного числа в ліпідному екстракті проводили після випаровування розчинника, а встановлення числа омилення – у тих самих зразках, у яких визначали кислотне число. Тобто за стандартними методами визначення цих показників рекомендовано аналіз окремих наважок рослини, а ми пропонуємо визначати кислотне число та число омилення в одній наважці, причому саме в ліпідній фракції.

Визначення кислотного числа ліпідного екстракту ефірної олії за стандартної методикою передбачає титрування зразків 0,2 Н розчином КОН. Як індикатор використовують спиртовий розчин фенолфталеїну 0,1 %, а також розводять олію в абсолютному етиловому спирті.

Пропонуємо використовувати розчин цього луку 0,5 Н, тобто більшої концентрації, а також зменшувати концентрацію етилового спирту до 80 %, що знизить витрати спирту в ході аналізу. Не наводимо техніку приготування реактивів для аналізу, оскільки її детально описано в стандарті. Визначення кислотного числа в ліпідному екстракті краще здійснювати після випаровування розчинника, тобто хлороформу. Кислотне число потрібно розраховувати в мг КОН / мг ліпідів, що містяться в 1 г рослинної продукції.

Визначення числа омилення ліпідного екстракту ефірної олії за стандартної методикою. У колбу на 50 мл додають 0,5 г олії та 0,5 мл води, в обидві пробірки додають по 15 мл 0,5 Н КОН. Колби з корками ставлять на киплячу водяну баню на 30 – 40 хв при слабкому кипінні. Потім до прозорого розчину додають 15 мл води, за допомогою мікробюретки – 2–3 краплі фенолфталеїну та ретельно перемішують. Потім титрують отриманий розчин 0,5 Н НСІ до зникнення рожевого забарвлення. Кислотне число добре визначати в ефірній олії з листя.

Удосконалення цього методу полягає в такому: у ході визначення числа омилення ефірної олії з листя рослин доцільно проводити знебарвлення хлорофілу за допомогою додавання цинкового пилу; як індикатор доцільно використовувати спиртовий розчин метилового оранжевого при титруванні кислотою, але в тій самій концентрації, у якій застосовують спиртовий розчин фенолфталеїну. Крім того, за стандартною методикою рекомендовано проводити кип'ятіння зразків, а ми пропонуємо цю процедуру проводити при температурі на більше 55 °С.

Ефірна олія, отримана з листя і цибулин часнику, містить 8,67 та 14,13 мг КОН / мг ліпідів в 1 г тканини відповідно, уміст терпенових спиртів – 2,07 та 0,34 % відповідно.

Таким чином, запропоновано вдосконалений метод визначення вмісту ефірного числа рослинної олії, який не передбачає використання дефіцитних і дорогих приладів і реактивів, отже адаптований до виконання наукової роботи у вищих навчальних закладах в умовах недостатнього фінансування.

Висновки. У процесі аналізу вмісту ефірної олії з листя рослин перед визначенням числа омилення запропоновано додавати до екстракту з листя рослин цинковий пил для знебарвлення хлорофілу, який заважає процедурі титрування. Отже, у наведеній методиці визначення ефірного числа рослинних олій, отриманих із різних сільськогосподарських культур, запропоновано декілька етапів аналізу:

- 1) отримання ліпідного екстракту з рослинної продукції;
- 2) визначення вмісту загальних ліпідів у ліпідному екстракті;
- 3) визначення вмісту жирних кислот у ліпідному екстракті;
- 4) визначення кислотного числа в ліпідному екстракті;

5) визначення числа омилення в зразках, отриманих після визначення кислотного числа.

Перспективою є визначення вмісту окремих терпеноїдів в ефірних оліях. Удосконалену нами методику встановлення ефірного числа рослинних олій можна застосовувати для визначення фізико-хімічних показників рослинних олій із інших культур, оскільки було з'ясовано ці показники для пшениці, жита, сої. Дані наведемо в наших наступних наукових експериментах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Барабаш О.Ю. Цибуля і часник: хімічний склад і поживна цінність / О.Ю.Барабаш, Л. І. Демкевич. – Київ: Урожай, 1992. – 176 с.

2. Буланкіна Н. І. Методи дослідження ліпідів та вуглеводів: метод. вказ. до спецпрактикуму / Н. І. Буланкіна, С. М. Охрименко, Г. В. Ганусова. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2006. – 50 с.

3. Гуринович Л.К. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Л.К. Гуринович, Т.В. Пучкова. — Москва: Школа косметических химиков, 2005. — 192 с.

4. ДСТУ 4350:2004. Олії ефірні. Метод визначення кислотного числа / розроб. Г. Гаврилов, В. Голоднян, Л. Кузнецова. – [Чинний від 28.11.2004]. – № 236.

5. ДСТУ ISO 3657:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення числа омилення / розроб. Г. Гаврилов, В. Голоднян, Л. Кузнецова. – [Чинний від 28.10.2004]. – № 237.

6. Машанов В.И. Пряно-ароматические растения / В.И. Машанов, А.А. Покровский – Москва:Агропромиздат, 1991. –145 с.

7. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, Н. П. Ярош и др.; под ред. А. И. Ермакова. – 3-е изд., перераб. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – 196 с. 430 с.

8. Снітинський В. В. Часник на фермерському полі та присадібній ділянці / В. В. Снітинський. – Львів: Арал, 2010. – 110 с.

9. Авксентьева О.О. Фізіологія та біохімія рослин: лаборатор. практикум / О.О. Авксентьева та ін. – Харків: ХНУ, 2013. – 150 с.

10. Финдлей Дж. Биологические мембраны / Дж. Финдей, С. Сванс. – Москва, 1990. – 304 с.

Стаття надійшла до редакції 4.05.2017 р.

Л.М. Пузик, д-р с.-х. наук, професор
Е.Ф. Чечуй, канд. биол. наук, доцент
Харьковський національний аграрний
університет ім. В.В. Докучаєва
Харьков, Україна

Усовершенствование методики определения эфирного числа в эфирном масле чеснока

В статье описана методика определения эфирного числа в масле чеснока. Усовершенствована методика определения числа омыления на примере липидного экстракта из луковиц и листьев чеснока. Предложено в ходе определения числа омыления в листьях в качестве индикатора при титровании кислотой использовать метиловый оранжевый. Эту модификацию целесообразно применять в случае темноокрашенных эфирных масел. Также усовершенствованы условия проведения анализа. Усовершенствованную нами методику определения эфирного масла можно использовать для анализа физико-химических показателей растительных масел из других культур.

Ключевые слова: эфирное масло, кислотное число, число омыления, терпеновые спирты, липиды.

L.M. Puzik, doctor of agrarian sciences, professor
H. F. Chechui, candidate of biological sciences, assistant of professor
Kharkiv National Agrarian University named after V.V. Dokuchayev
Kharkiv, Ukraine

Delivery of the methodology is investigable of ester number in the ester oils in garlic

The article describes the technique for determining the ester number in the oil of garlic. An improvement in the method for determining the number of saponification is exemplified by the example of a lipid extract from zibul and garlic leaves. It is suggested to use methyl orange in the determination of the saponification number in leaves as an indicator when titrating with acid, and also improved the conditions for carrying out the analysis. The improved technique for determining the essential oil can be used to analyze the physical-chemical properties of vegetable oils from other crops. This modification is advisable to use in the case of darkened ester oils.

Key words: ester oils, acid number, terpene alcohols, lipids.