

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОЛИВКОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Предложено расширить номенклатуру способов оценки свойств растительных масел за счет метода электретно-термического анализа. Установлено, что оливковое масло, являющееся жидкой диэлектрической средой, в процессе линейного нагрева демонстрирует спектры термостимулированных токов. Характер спектров для образцов, ранее термообработанных или доведенных до состояния естественной порчи, существенно иной. Процессы деполаризации в оливковом масле могут являться результатом разрушения полярных координированных структур, образованных с участием триглицеридов ненасыщенных жирных кислот.

It was propose to enlarge the nomenclature of evaluation procedure for vegetable oils by the method of electret-thermal analysis. It was been obtained, that olive oil, that is a liquid dielectric medium, demonstrates the spectra of thermally stimulated currents in the course of its linear heating. The character of the spectra for samples, that early thermally treated or reduce to natural spoiling condition, is considerable different. The depolarization processes in olive oil can be result of destruction of polar coordinated structures, formed with participation of the triglycerides of unsaturated fatty acids.

Ключевые слова: оливковое масло; электретно-термический анализ; спектр термостимулированных токов.

Key words: olive oil; electret-thermal analysis; spectra of thermally stimulated currents.

Масложировая промышленность вырабатывает широкий ассортимент пищевых жиров, среди которых значимый удельный вес занимают растительные масла, представляющие собой смесь триглицеридов жирных кислот и сопутствующих им веществ.

В настоящее время на рынке появилось множество разновидностей растительных масел, из которых наиболее востребованными являются подсолнечное, оливковое и рапсовое. В ассортименте также присутствуют кукурузное, льняное, тыквенное, горчичное и другие масла. Один из важнейших аспектов потребительских свойств растительных масел – их экологическая безопасность. Надлежащее качество масел определяет совокупность физических, химических свойств и органолептических показателей, а также отсутствие признаков окислительной порчи и вредных (мутагенных и опухолепромотирующих) продуктов окисления [1].

Необходимость повышения безопасности продуктов питания и предотвращения попадания на продовольственный рынок фальсифицированной и (или) некачественной продукции обусловили необходимость совершенствования классических методов анализа с целью повышения их точности, а также адаптации известных физических методов к объектам продовольственной направленности. Тот факт, что растительное масло представляет собой жидкую диэлектрическую среду, позволяет предположить взаимосвязь его качества с электрофизическими свойствами, эффективным методом для исследования которых является метод электретно-термического анализа (ЭТА), также называемый термоактивационной токовой спектроскопией [2; 3].

Методологическая обоснованность применения ЭТА (ГОСТ 25209) для исследования растительных масел состоит в следующем. Растительное масло представляет собой типичную диэлектрическую жидкость (диэлектрическая проницаемость 2-3, удельное электрическое сопротивление свыше $1 \cdot 10^{10}$ Ом · м) и является веществом достаточно однородным в химическом отношении. Основными компонентами растительных масел являются триглицериды жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.). Молекулы этих веществ имеют ненасыщенные химические связи и кислородсодержащие группы, которые способны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. За счет этих взаимодействий между молекулами триглицеридов формируются координационные связи, объединяющие их в малостабильные надмолекулярные образования – ассоциаты, которые являются системами со связанным электрическим зарядом, способным высвободиться при ЭТА.

Цель работы состоит в иллюстрации возможностей метода ЭТА в отношении популярного на потребительском рынке пищевого продукта – оливкового масла.

В качестве исследуемой пробы использовали образец масла оливкового нерафинированного «Deguste» Extra Virgin (Испания). В группу Extra Virgin входит оливковое масло первого холодного отжима с кислотным числом не более 1,6 мг КОН/г и перекисным числом не более 20 мэкв/кг [4].

В процессе проведения ЭТА образцы нагревали с постоянной скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 120°C и с помощью компьютерной программы осуществляли запись тока I в зависимости от температуры T , получая спектры термостимулированных токов (ТСТ). Для улучшения фиксации анализируемого образца между электродами применяли техническое решение, заключающееся в использовании «носителя» диэлектрической жидкости – электрически инертного порошка SiO_2 (пробу масла смешивали с навеской SiO_2 в соотношении 1 : 2 и проводили анализ полученной массы).

До исследований часть образцов масла была подвергнута:

- термической обработке на воздухе с доведением до кипения и последующим охлаждением (моделирование условий жарки);
- естественной порче в процессе длительного хранения образца (2 года после заявленного изготовителем срока годности) при комнатной температуре без доступа воздуха.

Установлено, что в ходе ЭТА исходные образцы оливкового масла демонстрируют спектры ТСТ (рисунок 1), имеющие две области локализации токовых пиков, которые можно отнести к экстремальным: групповая область интенсивностью 1 пА в диапазоне $60\text{--}70^\circ\text{C}$ и одиночный пик менее 1 пА вблизи 85°C . В то же время спектр термообработанного масла имеет отличия: в низкотемпературном диапазоне фиксируются два пика интенсивностью до 1 пА при 40 и 50°C , в то время как пики в высокотемпературных областях вырождаются.

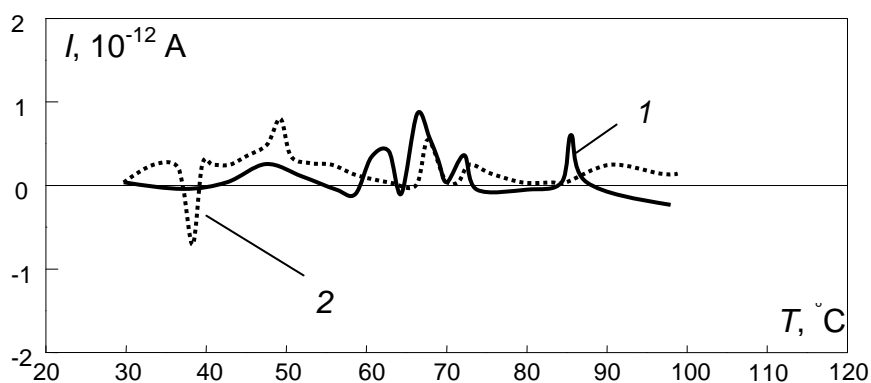


Рисунок 1 – Спектры ТСТ оливкового масла (усреднение по шести повторам)
(1 – исходный образец; 2 – образец после термообработки)

Интерпретация спектров ТСТ может быть построена на основе представлений о роли ассоциатов триглицеридов в формировании связанного заряда. Оливковое масло содержит главным образом олеиновую кислоту (до 84%, мононенасыщенную) и линолевую кислоту (7–13%, полиненасыщенную), а также малые количества линоленовой кислоты (полиненасыщенной) и витаминов [4]. Предположительно, нагрев образца стимулирует при разных температурах разрушение ассоциатов, объединяющих триглицериды конкретных кислот. Вероятен также разрыв глицеридных связей с отрывом молекул ненасыщенных жирных кислот. Все эти процессы сопровождаются образованием свободных носителей заряда – электрически заряженных фрагментов

– и их движением, что дает электрофизический отклик, интерпретируемый в виде токового сигнала. Ранее установлено, что это явление характерно для многих разновидностей растительных масел [5]. Среднетемпературную экстремальную область на спектре ТСТ (см. рисунок 1) можно сопоставить с откликом на деструкцию малостабильных ассоциатов, составленных триглицеридами мононенасыщенной олеиновой кислоты, а высокотемпературную – более стабильных ассоциатов, составленных триглицеридами полиненасыщенных кислот. Предварительная термообработка масла ведет к частичному разрушению ассоциатов, причем их «осколки» еще менее стабильны и дают отклик в виде пиков ТСТ при более низких температурах.

На основе результатов органолептической оценки образцов оливкового масла, доведенного до состояния глубокой естественной порчи, сделан вывод о существенных изменениях свойств: зафиксированы специфический ярковыраженный запах и привкус олифы. Также визуально зафиксировано помутнение, отмечено наличие хлопьеобразной взвеси и осадка. Это может косвенно свидетельствовать:

- о частичном расщеплении триглицеридов с образованием свободных ненасыщенных карбоновых кислот;
- об окислении молекул триглицеридов по ненасыщенным связям;
- об изменении структуры ассоциатов триглицеридов;
- об агломерации ассоциатов с измененной структурой в более крупные коллоидные образования (твердая фаза, взвешенная в жидкости).

Анализ спектров ТСТ образцов масла в состоянии порчи (рисунок 2) позволяет судить о существенном изменении картины высвобождения заряда.

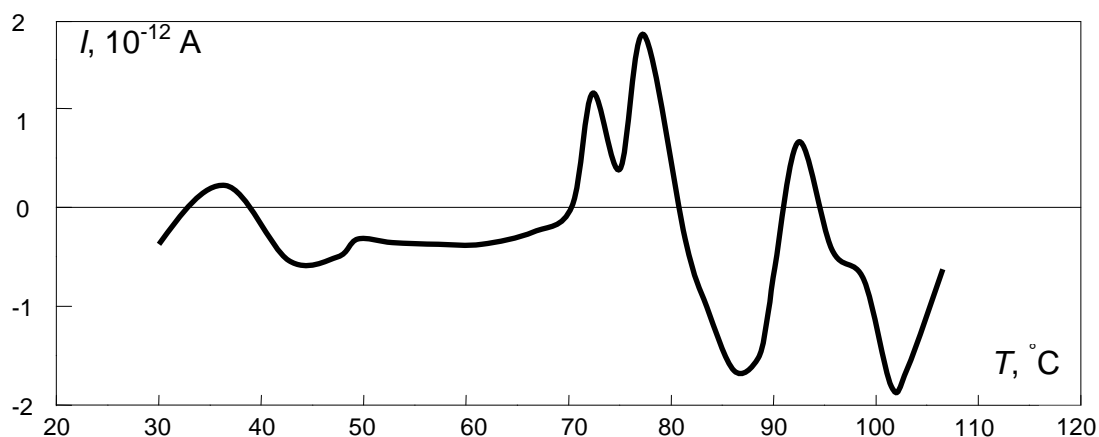


Рисунок 2 – Спектр ТСТ оливкового масла (усреднение по шести повторам), подвергнутого окислению

Группы токовых пиков имеются в низкотемпературном (35°C, 0,5 пА), среднетемпературном (70–80°C, до 2 пА) и высокотемпературном (90–95°C, 1 пА) диапазонах. Кроме того, возникают токовые пики отрицательной полярности (1 пА) с максимумами при 85 и 100°C. Можно предположить, что следствием порчи явилась коренная перестройка структуры ассоциатов: отщепление свободных кислот привело к повышению химической активности остатков, за счет чего ассоциаты получили возможность взаимного кооперирования в образования с большей молекулярной массой и заметно большим количеством связанного заряда, релаксирующего в ходе ЭТА менее предсказуемо.

Таким образом, получены новые данные по электрофизическим свойствам оливкового масла. Целесообразно считать метод ЭТА перспективным для оценки качества этого вида масла. Процедура оценки может быть экспериментально осуществлена путем сравнения фактического спектра ТСТ с характеристическим спектром исходного продукта. В частности, по расположению токовых пиков могут быть идентифицированы следы термообработки (см. рисунок 1) или наличие продуктов естественной порчи (см. рисунок 2). Получение спектра ТСТ, отличного от характеристического, может считаться основанием для отнесения анализируемого масла к непрошедшему контролю. Соответственно, это является основанием для повторения всего цикла качественной товароведной экспертизы данной партии масла по другим показателям, утвержденным в установленном порядке.

Список использованной литературы

1. **Качество** и безопасность пищевых продуктов : учеб. пособие / З. В. Ловкис [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2010. – 398 с.
2. **Возможности** термоактивационной токовой спектроскопии при изучении электрофизических свойств материалов / А. Г. Кравцов [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2006. – № 2, Т. 11. – С. 104–108.
3. **Гороховатский, Ю. А.** Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский. – М. : Наука, 1991. – 248 с.
4. **Товароведение** однородных групп продовольственных товаров : учеб. / Л. Г. Елисеева [и др.] ; под ред. Л. Г. Елисеевой. – М. : Дашков и К^о, 2014. – 930 с.
5. **Электретно-термический** анализ как метод идентификации растительных масел / Ж. В. Кадолич [и др.] // *Актуал. проблемы теории и практики экспертизы товаров : материалы II Междунар. науч.-практ. интернет-конф., Полтава, 18–20 марта 2015 г.* / Полтав. ун-т экономики и торговли. – Полтава, 2015. – С. 168–172.