

УДК 53.082.6+664.34

Ж. В. Кадолич

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОЛИВКОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

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

*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.*

*Key words:* sunflower oil, electret-thermal analysis, spectra of thermally stimulated currents.

*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.*

### Введение

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. Растительные масла являются важнейшими компонентами пищевого рациона человека: они обеспечивают организм незаменимыми полиненасыщенными жирными кислотами, фосфолипидами, витаминами и другими биологически активными компонентами (таблица 1) [1].

В настоящее время на рынке имеется множество разновидностей растительных масел, из которых наиболее востребованными являются подсолнечное, оливковое и рапсовое. В торговом ассортименте также присутствуют кукурузное, льняное, тыквенное, горчичное и др. масла. Расширение номенклатуры растительных масел обуславливает усиление рыночной конкуренции. Как следствие, можно прогнозировать повышение внимания ко всем аспектам качества этого продукта.

При производстве растительных масел, их разливе, хранении (особенно при нарушении условий хранения) неизбежно протекание целого ряда нежелательных физико-химических процессов, в том числе влекущих за собой накопление в объеме масла продуктов окисления. Последние способствует появлению таких нежелательных привкусов и запахов, как олеистый, салитый, окисленный, металлический, прогорклый и др. Многочисленные экспериментальные и клинические исследования показали, что многие продукты окисления жиров обладают токсичностью, мутагенными, канцерогенными или опухолепромотирующими свойствами. Тем самым, ухудшение качества масел за счет образования продуктов окисления несет существенный вред здоровью потребителей [2, 3].

**Таблица 1 – Функциональные ингредиенты растительных масел**

Ингредиенты	Физиологическое воздействие
Витамины: А (различные формы)  $\beta$ -каротин	Обеспечение роста, улучшение процесса функционирования органов зрения, поддержание в активном состоянии иммунной системы.  Антиоксидантный эффект, снижение риска онкологических заболеваний, улучшение работы иммунной и репродуктивной систем организма, профилактика инфекционных и простудных заболеваний.
Д (различные формы)	Обеспечение усвоения организмом кальция и фосфора, роста развития костей и зубов.
Е (различные формы)	Антиоксидантный эффект, снижение риска ишемической болезни сердца, онкологических заболеваний, поддержание функции мышечной ткани, улучшение функций половых желез.
К	Метаболическая роль – участие в модификации ряда белков свертывающей системы крови и костной ткани.
Полинена- сыщенные жирные кис- лоты	Снижение риска сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, уровня холестерина, повышение устойчивости организма к инфекциям и простудным заболеваниям.
Фосфолипи- ды	Повышение активности антиоксидантных систем организма, нормализация работы печени и мозга, снижение уровня холестерина.
Фитостерины	Антиоксидантный эффект, снижение уровня холестерина.

Известно, что каждому веществу соответствует специфический комплекс электрофизических свойств, параметры которых обусловлены физико-химическим взаимодействием между структурными элементами (молекулами, макромолекулами или надмолекулярными образованиями). Любой электрофизический показатель может быть представлен как результирующий эффект такого взаимодействия. Параметры электрофизических свойств могут изменяться, откликаясь на внешние воздействия (термические, химические, электромагнитные и др.). Также известно, что внешние электрические поля способны изменять сроки хранения пищевых продуктов, сохраняя их физико-химические, органолептические свойства, стабилизируя коллоидную структуру и т.п. [4-8]. 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 электротермического анализа – ЭТА (ГОСТ 25209), также называемый термоактивационной токовой спектроскопией [10].

Методологическая обоснованность применения ЭТА для исследования растительных масел состоит в том, что основные компоненты масел содержат полярные функциональные группы и ненасыщенные химические связи, вследствие чего способны к ионизации, поляризации и переносу электрического заряда в диэлектрической среде. Эти явления также могут происходить вследствие порчи при окислении, внесения загрязнений, нарушений типowego состава и технологии производства масла. Цель работы – экспериментально обосновать высказанную ранее [11-13] гипотезу о том, что электрофизические свойства веществ, входящих в состав растительных масел, являются фактором, определяющим уровень их качества.

### Экспериментальная часть

Популярность на потребительском рынке оливкового масла предопределила выбор исследуемого объекта, в качестве которого 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 [14].

В ходе ЭТА образцы нагревали с постоянной скоростью 2 °С/мин до 120 °С и с помощью компьютерной программы осуществляли запись тока  $I$  в зависимости от температуры  $T$ , получая спектр термостимулированных токов (ТСТ). Для улучшения фиксации анализируемого образца между электродами применяли техническое решение, заключающееся в использовании «носителя» диэлектрической жидкости – электрически инертного порошка  $\text{SiO}_2$  (пробу масла смешивали с навеской  $\text{SiO}_2$  в соотношении 1:2 и проводили анализ полученной массы).

До начала исследований часть образцов масла была подвергнута:

1) термической обработке на воздухе с медлен-

ным доведением образца до кипения и с последующим его охлаждением (моделирование условий жарки);

2) естественной порче в процессе длительного хранения образца (2 года после заявленного изготовителем срока годности) при комнатной температуре без доступа воздуха.

### Результаты и их обсуждения

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 60-75 °С и одиночный пик менее 1 пА вблизи 85 °С. В то же время спектр термообработанного масла имеет отличия: в низкотемпературном диапазоне фиксируются два пика интенсивностью до 1 пА вблизи 40 и 50 °С соответственно, в то время как пики в высокотемпературных областях вырождаются.

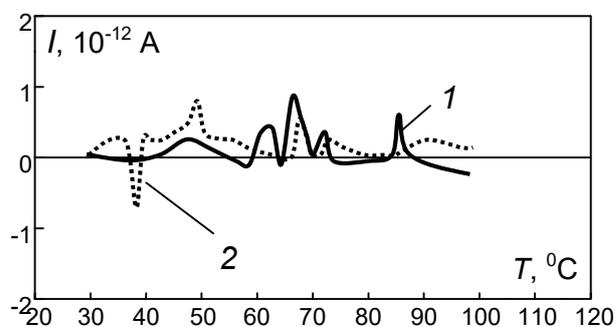


Рис. 1 – Спектры ТСТ оливкового масла (усреднение по 6 повторам): 1 – исходный образец; 2 – образец после термообработки

Интерпретация спектров ТСТ может быть построена на основе представлений об ассоциатах триглицеридов жирных кислот [11-13]. Оливковое масло содержит главным образом олеиновую кислоту и линолеовую кислоту, а также малые количества линоленовой кислоты и витаминов (таблица 2). Известно, что соотношение и концентрация жирных кислот может меняться в довольно широких пределах в зависимости от климатических условий выращивания оливок и др. факторов [14, 15]. Предположительно, нагрев образца стимулирует при разных температурах разрушение ассоциатов, объединяющих триглицериды кислот. Вероятен также разрыв глицеридных связей с отрывом не связанных в какие-либо координированные структуры молекул ненасыщенных жирных кислот. Эти деструктивные процессы сопровождаются образованием в образце масла свободных носителей заряда – электрически заряженных фрагментов – и их движением в диэлектрической среде, что дает электрофизический отклик, выраженный в виде токового сигнала.

Среднетемпературную экстремальную область на спектре ТСТ (рисунок 1) можно сопоставить с откликом на деструкцию малостабильных ассоциатов, составленных триглицеридами мононенасыщенной олеиновой кислоты, а высокотемператур-

ную – более стабильных ассоциатов, составленных триглицеридами полиненасыщенных кислот. Термообработка масла ведет к частичному разрушению ассоциатов, причем их «осколки» еще менее стабильны, вследствие чего их деструкция даёт отклик в виде пиков ТСТ при более низких температурах.

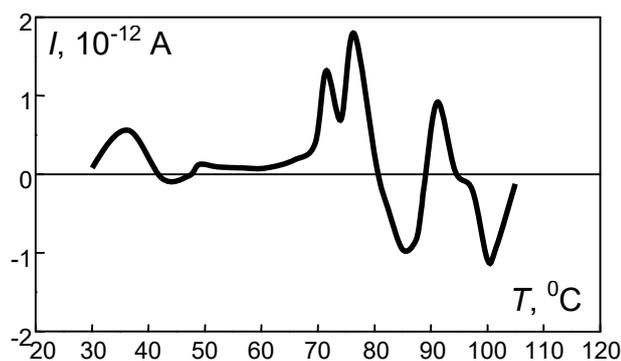
**Таблица 2 – Жирнокислотный состав оливкового масла [15]**

Жирные кислоты	Содержание, % по массе
Насыщенные	9-12
Ненасыщенные:	
– олеиновая	64-85
– линолевая	4-12 (иногда до 20)

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

- 1) о частичном расщеплении триглицеридов с образованием свободных ненасыщенных кислот;
- 2) об окислении молекул триглицеридов по ненасыщенным связям;
- 3) вследствие этого – об изменении структуры ассоциатов триглицеридов;
- 4) 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 электрофизической картины.



**Рис. 2 – Спектр ТСТ оливкового масла (усреднение по 6 повторам), подвергнутого окислению**

Группы пиков имеются в низкотемпературном (35 °С, 0,5 пА), среднетемпературном (70-80 °С, до 2 пА) и высокотемпературном (90-95 °С, 1 пА) диапазонах. Возникают также пики отрицательной полярности (1 пА) при 85 и 100 °С. Можно предположить, что следствием порчи явилась перестройка структуры ассоциатов: отщепление кислот привело к повышению химической активности остатков, за счет чего ассоциаты получили возможность кооперирования в более крупные образования с заметно большим количеством связанного заряда. Этот заряд в

ходе ЭТА релаксирует в широком диапазоне температур, т.е. значительно менее предсказуемо. Поэтому подобное рисунку 2 видоизменение спектра ТСТ можно считать маркером порчи оливкового масла.

## Заключение

Поскольку оценка качества пищевых продуктов – сложная аналитическая задача, при ее решении следует не только правильно выбрать метод анализа, но и учесть особенности состава, физико-химической структуры и свойств продукта, которые в значительной мере определяют параметры, регистрируемые в ходе лабораторного эксперимента. До сих пор отсутствовало должное внимание к электрофизическим свойствам объектов продовольственной сферы. В настоящей работе путем использования метода термоактивационной токовой спектроскопии показана взаимосвязь химического состава и электрофизических свойств оливкового масла. Процедура оценки качества масла может быть осуществлена путем сравнения спектра ТСТ с характеристическим спектром исходного продукта.

## Литература

1. Петрова, С.Н. Влияние условий хранения на качественные показатели подсолнечного и льняного масел / С.Н. Петрова, О.О. Маланина // Масложировая промышленность. – 2012. – № 1. – С. 16-18
2. Лисицын, А.Н. Научные принципы получения экологически безопасных масложировых продуктов / А.Н. Лисицын, В.Н. Григорьева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 12. – С. 40-42
3. Забежинский, М.А. Продукты окисления жирных кислот пищи и опухолевый рост / М.А. Забежинский, В.Н. Анисимов // Вопросы онкологии. – 1998. – Т. 44, № 1. – С. 23-25
4. Галиханов М.Ф. Активный упаковочный материал для яблок / М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – № 2. – С. 163-167.
5. Галиханов, М.Ф. Активная упаковка масла / М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев, А.Ю. Крыницкая // Пищевая промышленность. – 2005. – № 7. – С. 18.
6. Галиханов, М.Ф. Бактреиостатическая упаковка для мясных продуктов / М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев // Пищевая промышленность. – 2006. – № 12. – С. 42.
7. Галиханов, М.Ф. Активная упаковка для хлебобулочных изделий / М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, А.Ю. Крыницкая Р.Я. Дебердеев // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – № 5. – С. 59-63.
8. Крыницкая, А.Ю. Влияние «активного» упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах / А.Ю. Крыницкая, А.Н. Борисова, М.Ф. Галиханов, М.А. Сысоева, В.С. Гамаюрова // Пищевая промышленность. – 2011. – № 1. – С. 27-29.
9. Galikhanov, M. Effect of active packaging material on milk quality / M. Galikhanov, A. Guzhova, A. Borisova // Bulgarian Chemical Communications. – 2014. – Т. 46. – С. 142-145.
10. Гороховатский, Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М.: Наука, 1991. – 248 с.

11. Кадолич, Ж.В. и др. Электретно-термический анализ как метод идентификации растительных масел // Актуальные проблемы теории и практики экспертизы товаров: материалы II Международной научно-практической интернет-конференции, 18-20 марта 2015 г., Полтава, Украина / Полтавский университет экономики и торговли. – Полтава: ПУЕТ, 2015. – С. 168-172
12. Кадолич, Ж.В. и др. Взаимосвязь жирнокислотного состава и электрофизических свойств пальмовых масел // Вестник технологического университета. – 2015. – №6. – Т.18. – С. 7-10
13. Кадолич, Ж.В. Тенденции производства и контроля качества растительных масел / Ж.В. Кадолич, С.В. Зотов, Е.А. Цветкова // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2013. – №2(20). – С.74-78
14. Елисеева Л.Г. и др. Товароведение однородных групп продовольственных товаров: учебник для бакалавров; под ред. д-ра техн. наук, проф. Л.Г. Елисеевой. – М.: Дашков и К, 2014. – 930 с.
15. Бухарева, Э.Ф. Товароведение пищевых жиров, молока и молочных продуктов: учебник / Э.Ф. Бухарева, Т.П. Ильенко-Петровская, Г.В. Твердохлеб. – М.: Экономика, 1985. – 296 с.

---

© **Ж. В. Кадолич**, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения Учреждения образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», Гомель, Республика Беларусь. E-mail: Cilodak@mail.ru.

© **Zh. V. Kadolich**, assistant professor, Ph. D. (Tech.), assistant professor of the chair of commodity research, Belarus Trade and Economic University of Consumer's Cooperation, Gomel, Belarus. E-mail: Cilodak@mail.ru.