

И.Н. ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Е.Н. ПИВЕНЬ, канд.техн.наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.А. ДЕМИДОВА, канд.техн.наук, ст.н. сотр., УкрНИИМЖ УААН,
Харьков

ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИРОВ, ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

В статті пропонується всі одиниці вимірювання різних показників складу і якості жирів, а саме: пероксидне число, анізидинове число, епоксидне число, кислотне число та йодне число привести до сучасного рівня – до вираження всіх показників у системі СВ. Також, пропонується метод визначення строку збереження жирів та жировмістивних продуктів у прискорених умовах

В статье предлагается все единицы измерения разных показателей состава и качества жиров, а именно: пероксидное число, анизидиновое число, эпоксидное число, кислотное число, йодное число привести к современному уровню – к выражению всех показателей в системе СИ. Также предлагается метод определения срока хранения жиров и жиросодержащих продуктов в ускоренных условиях

In article all units of measure of different parameters of structure and quality of fats, namely: peroxide number, anizidine number, epoxide number, acid number and iodine number to lead to a modern level - to expression of all parameters in system of SI is offered. Also, the method of definition of a period of storage of fats and fat-containing products in the accelerated conditions is offered

Постановка задачи. Окислительные превращения в жирах приводят к их потерям и ухудшению качества как на стадии добывания и переработки, так и на стадиях хранения и применения. Для использования жиров как пищевых продуктов наиболее важной является самая начальная стадия процесса окисления – окисление в так называемом периоде индукции. На более глубоких стадиях процесса окисления концентрация вредных и опасных для организма человека продуктов окисления становится такою, что жир более нельзя считать пищевым. К таким опасным для человека продуктам окисления относятся, прежде всего, пероксиды, а также карбонилсодержащие соединения, соединения с эпоксидной группой и др. Концентрация этих соединений в жирах определяется такими функциональными числами как пероксидное (ПЧ), анизидиновое (АЧ), эпоксидное (ЭпЧ).

Актуальность и целесообразность исследований. Показатели ПЧ и АЧ, по чисто организационным причинам, относятся в настоящее время к показателям качества жиров, в то время как они должны относиться к показателям безопасности. Показатель ЭпЧ вообще не определяется в жирах и жировых продуктах. В то же время, соединения, содержащие эпоксидную группу в молекуле, достаточно опасны для здоровья человека. Эти соединения накапливаются в окисляющихся жирах на самых начальных стадиях процесса окисления. Реакция эпоксидирования двойных связей гидропероксидами давно известна. В жирах она с высокой вероятностью может протекать и во внутримолекулярном варианте. Нами получены данные о накоплении эпоксидных соединений (а также других продуктов) при окислении различных жиров. Из этих данных следует, что при некоторых условиях (такие условия могут иметь место при переработке жиров) величины эпоксидных чисел лишь немногим уступают величинам пероксидных чисел и выше величины анизидиновых чисел (выраженных в одинаковых единицах). Таким образом, игнорирование такого показателя как ЭпЧ становится совершенно необоснованным. В УкрНИИМЖ НААНУ разработана и утверждена в установленном порядке методика определения эпоксидных соединений в жирах. Настало время вводить этот показатель окисленности жиров в число нормативных. Однако, какая величина этого показателя может быть предельно допустимой, пока не ясно. Ответить на этот вопрос обязаны медики. Но, как и в случае с пероксидным числом и с анизидиновым числом медицинские учреждения, наделённые правом устанавливать граничную величину показателя безопасности, требуют оплаты (и очень большой) за проведение такой работы, а УкрНИИМЖ НААНУ таких средств не имеет. Но если в случае упомянутых чисел мы могли ориентироваться на опыт других стран, то в случае с ЭпЧ такого опыта не имеет, ни одна страна. Таким образом, вопрос о величине предельно допустимого значения ЭпЧ в жирах остаётся открытым.

Изложение основного материала. Очень важной представляется проблема наличия различных единиц измерения для выражения концентрации продуктов окисления. Так концентрация гидропероксидов (ПЧ) выражается в $\frac{1}{2}O$ ммоль /кг; концентрация карбонилсодержащих соединений (АЧ) выражается в безразмерных единицах, и представляет собою

в конечном счёте оптическую плотность некоего аналитического раствора, концентрация кислот (КЧ), которую тоже, хотя и достаточно редко, можно причислить к показателям окисленности жира, выражается в мгКОН/г. Из всех перечисленных единиц, только $\frac{1}{2}O$ ммоль/кг является единицей системы СИ. И если единицы КЧ скорее дань традиции, тянувшейся ещё с позапрошлого века (и, безусловно, эти единицы должны быть заменены единицами системы СИ – моль/кг или ммоль/кг), то величину АЧ, с нашей точки зрения, выражать в единицах оптической плотности - недопустимо. Конечно, концентрацию карбонилсодержащих соединений также нужно выражать в современных единицах системы СИ. Следует отметить, что концентрацию кислот, несмотря на всю архаичность единиц её выражения, легко можно пересчитать в моль/кг или ммоль/кг, то с единицами концентрации АЧ дело обстоит гораздо сложнее. Даже знание расчётной формулы для определения АЧ из ДСТУ (к стати приведенной как в методике ИСО так и в ДСТУ ИСО с ошибкой) не дает возможности посчитать концентрацию карбонилсодержащих соединений. Для такого расчёта необходимо провести экспериментальную работу по определению коэффициента экстинции. Вообще-то такая работа была проделана в УкрНИИМЖ УААН и её результаты изложены в [4]. Особенно странным, с точки зрения используемых единиц измерения, представляется такой показатель как тотокс (тотальное число окисления). Для расчёта этого показателя суммируют величину анизидинового числа с удвоенной величиной пероксидного числа. При всей условности этого показателя, и практической направленности, способ его расчёта (просим прощения за резкость) напоминает расчёт незадачливого первоклассника складывающего яблоки и парты! Это не просто неудобно или архаично – это безграмотно!

Среди единиц измерения показателей состава и качества жиров есть ещё одна архаичная единица – единица выражения йодного числа – г $I_2/100г$. Хотя она и не относится к единицам показателей окисленности жиров, однако и в измерении степени ненасыщенности жиров (а она меняется в ходе окисления) следует применять современный подход.

Без всякого сомнения, в единицах измерения различных показателей состава и качества жиров необходимо прийти к современному уровню – к выражению всех показателей в системе СИ.

Представляется, что проблема определение срока хранения жиров и жиродержащих продуктов в ускоренных условиях весьма интересна как с практической, так и с теоретической точек зрения. Очень важны исследования, призванные установить связь между периодом индукции окисления (а это и есть гарантированный срок хранения жирового продукта) и составом этого жирового продукта. При этом определение самого периода индукции должно осуществляться в модельных условиях ускоренным методом. В настоящее время к наиболее распространённым методам определения периода индукции окисления жиров можно отнести три из них. Первый – это наиболее известный, старый, но и наиболее трудоёмкий метод, так называемый, метод активного кислорода с большим числом модификаций и вариантов. Сущность метода в окислении образца жира воздухом (или кислородом) в условиях повышенной температуры. При этом отбираются пробы, в пробах анализируются как правило, первичные продукты окисления – гидропероксиды. По графику зависимости величины пероксидных показателей от времени определяют период индукции. Второй метод – волюметрический (газометрический), реализуемый на специальной установке. Его сущность заключается в измерении количества кислорода, поглощаемого навеской окисляемого вещества в закрытой термостатируемой ячейке, при повышенной температуре и атмосферном давлении. График зависимости поглощения кислорода образцом жира от времени позволяет определить период индукции, а также скорость окисления на начальном этапе процесса. Третий метод, реализуемый на приборе «Рансимат» в настоящее время наиболее распространён в Украине и некоторые предприятия МЖП и других отраслей имеют такие приборы.

Сущность метода заключается в продувании кислорода (или воздуха) через термостатируемую ячейку и фиксации времени появления летучих продуктов окисления в отходящих из ячейки газах. Все три метода дают разные результаты для одного и того же образца жира. Особенно отличаются результаты первого и третьего методов и эти различия тем больше чем ниже температура эксперимента. Ещё хуже то, что ни один из методов не позволяет рассчитать период индукции окисления при комнатной и более низкой температуре по результатам испытаний в условиях относительно высокой температуры (70 °С – 120 °С). Обычно оп-

ределяют период индукции исследуемого образца жира и образца весьма близкого к нему по жирнокислотному составу, но с известным сроком хранения (контроль). Если период индукции исследуемого образца жира больше (или равен) периода индукции образца с известным сроком хранения, то считают, что срок хранения исследуемого образца при любой температуре будет не меньше, чем контрольного. Хорошо известно [1,2], что длительность периода индукции подчиняется выражению: $\tau = [\text{InH}]/V_i$; где τ – период индукции; $[\text{InH}]$ – концентрация ингибиторов в жире; V_i – скорость инициирования из всех источников. Скорость инициирования зависит от скорости распада гидропероксидов и образования свободных радикалов по реакции: $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot + \cdot\text{OOH}$.

При этом скорость радикалообразования за счёт распада гидропероксидов, как и скорость реакции $\text{RH} + \text{O}_2$ косвенно учитывает и концентрацию металлов переменной валентности, и их природу, и наличие и концентрацию иных примесей. Скорость радикалообразования при распаде гидропероксидов жиров может быть определена экспериментально для различных концентраций этих соединений при различных температурах и для различных жиров. Хотя в литературе [3] имеются сведения о скорости распада гидропероксидов метиловых (иногда этиловых) эфиров различных жирных кислот, но эти сведения получены для высоко чистых веществ, да к тому же не ацилглицеролов и могут быть использованы в расчёте периода индукции жиров лишь как оценочные. Для практических нужд необходимо установить скорость радикалообразования как за счет реакции распада гидропероксидов, так и для реакции $\text{RH} + \text{O}_2$ для образцов жиров с различным жирнокислотным составом, при различных температурах, со стандартными показателями качества да ещё и при вариации этих показателей. В рамках изучения этой проблемы нами было показано, что существует корреляционная зависимость (с высоким коэффициентом корреляции) между периодом индукции и жирнокислотным составом жира, весьма простого вида:

$$\tau = C_0 + C_1[1/\text{RH1}] + C_2[1/\text{RH2}] + C_3[1/\text{RH3}] + C_4[1/\text{RH4}]$$

где: $C_0; C_1; C_2; C_3; C_4$ – эмпирические коэффициенты; $\text{RH1}; \text{RH2}; \text{RH3}; \text{RH4}$ – содержание жирных кислот в исследуемом жире насыщенных,

мононенасыщенных, диненасыщенных и триненасыщенных соответственно. Эта зависимость была получена при одной температуре и при практически одинаковых значениях $[InH]$ и $[ROOH]$ для всех образцов исследованных жиров.

Выводы. Таким образом, полная формула для расчёта периода индукции по данным состава жира при различных температурах должна включать в себя ещё и зависимость от $[InH]$, $[ROOH]$ и $t^{\circ}C$. Однако полученная нами зависимость периода индукции от жирнокислотного состава даёт все основания утверждать, что теоретический расчёт периода индукции с приемлемой точностью возможен.

Список литературы: 1. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Денисов Е.Т., Мицкевич В.И., Агабеков В.Е. – Минск.: Наука, 1975. – 336 с. 2. Денисов Е.Т., Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е. Денисов, Г. Ковалев - М.: Химия, 1983. – 272 с. 3. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Денисов Е.Т. - М.: Наука, 1971. – 711 с. 4. Демидов И.Н. Образование карбонилсодержащих соединений на начальных стадиях окисления подсолнечного масла / Демидов И.Н. Олійно-жировий комплекс. - 2003, № 3, с. 49–50.

Поступила в редколлегию 23.06.11