

РЕФРАКТОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СЕЛЕКТИВНОСТИ МАСЛЯНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Нечипоренко А.П., Нечипоренко У.Ю., Плотникова Л.В., Мельникова М.И.,
Успенская М.В.

Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
пр. Кронверкский, 49, г. Санкт-Петербург, 197101, РФ; e-mail: allanech2513@yandex.ru,
od@mail.ifmo.ru

Поступила в редакцию: 02.05.2018

Аннотация. Методом рефрактометрии проведено исследование показателя преломления, йодного числа и относительного процента жирности серии промышленных растительных масел, их купажей и масляных экстрактов сухого измельченного лекарственного растительного сырья (травы зверобоя, чистотела и корня одуванчика). Показано влияние природы, соотношения и порядка смешивания компонентов на оптические свойства моделируемых масляных композиций. Отмечена селективность как индивидуальных масел-экстрагентов, так и их купажей в отношении растительного сырья разной природы и его анатомических частей.

Ключевые слова: растительные масла, масляные купажи, масляные экстракты, растительное сырье, метод рефрактометрии.

Как известно, основным критерием идентификации растительных масел, оценки их пищевой и биологической ценности является жирно-кислотный состав триглицеридов. Примерно 75 % растительных масел состоит, в основном, из триглицеридов четырех карбоновых кислот (ненасыщенной пальмитиновой, мононасыщенной олеиновой, полиненасыщенных линолевой и линоленовой). Подавляющее большинство триглицеридов являются разнокислотными (смешанными) [1, 2]. Обычно одна-две кислоты в структуре триглицеридов доминируют, и эта особенность является основой классификации растительных масел по йодному числу, характеризующему степень их ненасыщенности.

Способность масел растворять липофильные (жирорастворимые) вещества является основой традиционных технологий получения масляных экстрактов из лечебного и пряно-ароматического растительного сырья, давно и широко используемых в различных отраслях пищевой промышленности, косметологии, фармацевтической и медицинской практике [3-5]. Наряду с геной инженерией и работами селекционеров по созданию масличных культур с заданным жирно-кислотным составом, в последние полтора-два десятилетия эффективным технологическим приемом коррекции жирно-кислотного состава растительных масел считается их купажирование (получение смесей) с использованием в качестве основы оливкового и льняного, обеспечивающих основное содержание жирных кислот ω -6 и ω -3 [6-8]. В качестве дополнительных, корректирующих добавок рекомендуются – кукурузное, виноградное, кедровое, горчичное, кунжутное, подсолнечное масла.

Из инструментальных методов одним из ведущих в масложировой промышленности остается рефрактометрия [9]. Величина рефрактометрического показателя преломления является критерием качества масел, в состав которых входит определенный набор жирных кислот, каждая из которых обладает характерным для нее показателем преломления и йодного числа. Отсутствие литературных данных по исследованию купажей растительных масел, быстро входящих в сферу производства, а также появление новых технологий производства и новых видов промышленной продукции, предопределило цель данной работы – сравнительное исследование методом рефрактометрии экстрактивной способности природных жирных масел и их купажей в отношении растительного сырья разной природы.

Объектами исследования являлись растительные масла промышленного производства, их двухкомпонентные купажи и масляные экстракты измельченных ($< 0,5$ мм) образцов травы зверобоя продырявленного, чистотела большого и корня одуванчика. В качестве экстрагентов использованы масла I-III групп, классифицированных по йодному числу (таблица). Выбор экстрагентов осуществлялся на основании предварительного анализа серии масел на цифровом рефрактометре АВВЕМАТ-200 фирмы Anton Paar GmbH (США) для натриевой линии спектра $\lambda = 589$ нм с модулем автоматического термостатирования исследуемого образца, и основан на их доступности и максимальном различии по оптическим показателям в пределах одной группы. Модельные системы двухкомпонентных купажей составлялись из масел разных групп при объемном соотношении компонентов 1:1.

Масляные вытяжки получали горячей экстракцией на водяной бане при 90 °С в течение 1 час, при соотношении массы сухого сырья и экстрагента – $m(g)/V(мл) = 5/50$ и последующем выдерживании в течение 5 месяцев. Перед измерением растворы экстрактов центрифугировали. В таблице представлены рефрактометрические показатели (показатель преломления – n_D , йодное число – ИЧ, процент относительной жирности – %) для выборки жирных растительных масел из расширенной серии (22 наименования) с отнесением их к соответствующей группе (I-III) согласно классификации [1] по йодному числу, базирующейся на содержании доминирующей ненасыщенной кислоты: I – олеиновой, II – линолевой, III – линоленовой.

Таблица 1. Результаты рефрактометрического анализа серии промышленных масел растительного происхождения и их двухкомпонентных купажей

№	Образец	Группа	n_D	ИЧ	%
Растительные масла					
1	Оливковое	I	1,4617	74,8	53,1
2	Персиковое	I	1,4670	105,3	59,8
3	Виноградное	II	1,4681	111,0	62,3
4	Подсолнечное	II	1,4674	107,8	61,0
5	Кедровое	II	1,4681	112,0	62,7
6	Льняное	III	1,4739	147,3	73,0
7	Рыжиковое	III	1,4704	125,7	66,2
Двухкомпонентные масляные купажи (1:1)					
№ 1	Оливковое + льняное	I + III	1,4673	107,4	60,5
№ 2	Подсолнечное + льняное	II + III	1,4705	126,3	67,5
№ 3	Оливковое + подсолнечное	I + II	1,4643	89,0	56,0
№ 4	Льняное – оливковое	III – I	1,4635	85,2	55,6
№ 5	Льняное – подсолнечное	III – II	1,4695	120,5	65,5
№ 6	Подсолнечное – оливковое	II – I	1,4617	70,0	58,1

В таблице 1 представлены рефрактометрические показатели (показатель преломления – n_D , йодное число – ИЧ, процент относительной жирности – %) для выборки (7 наименований) жирных растительных масел из расширенной серии с отнесением их к соответствующей группе (I–III) согласно классификации [1] по йодному числу, базирующейся на содержании доминирующей ненасыщенной кислоты: I – олеиновой, II – линолевой, III – линоленовой. А также данные по исследованию двух- и трехкомпонентных купажированных масляных систем, составленных на основе масел из трех классификационных групп – оливкового, подсолнечного и льняного.

Графическая обработка данных, представленных в таблице (рис. 1), показала линейную зависимость между всеми рефрактометрическими показателями для выборки исследуемых масел. Аналогичная взаимосвязь между показателем преломления и йодным числом наблюдалась для двухкомпонентных купажей. Полученные линейные зависимости увеличения показателя преломления и йодного числа адекватно отражает прирост содержания С=C связей в составе жирных кислот триглицеридов с увеличением степени их ненасыщенности, при переходе исследуемых образцов от группы I к группе III.

Сопоставление данных, полученных для модельных композиций, показывает, что на оптические свойства купажированных систем влияет природа смешиваемых компонентов (рис. 1б). Однако характер изменения оптических свойств купажей говорит о том, что при составлении композиций не происходит механического смешивания масел, а возможно разрушение прежних и формирование новых ассоциатов триглицеридов, изменяющих не только оптические характеристики купажированных систем, но и их физико-химические и биофункциональные свойства. Данные представленные на рисунке 2, дают более наглядное представление о влиянии природы масел на изменение йодного числа модельных двухкомпонентных купажей по сравнению с рефрактометрическими показателями исходных масел (рис. 2а). На двухкомпонентных купажах (рис. 2б и 2в), полученных смешиванием масел в отношении 1:1, исследовалось влияние природы компонентов и порядок их смешивания.

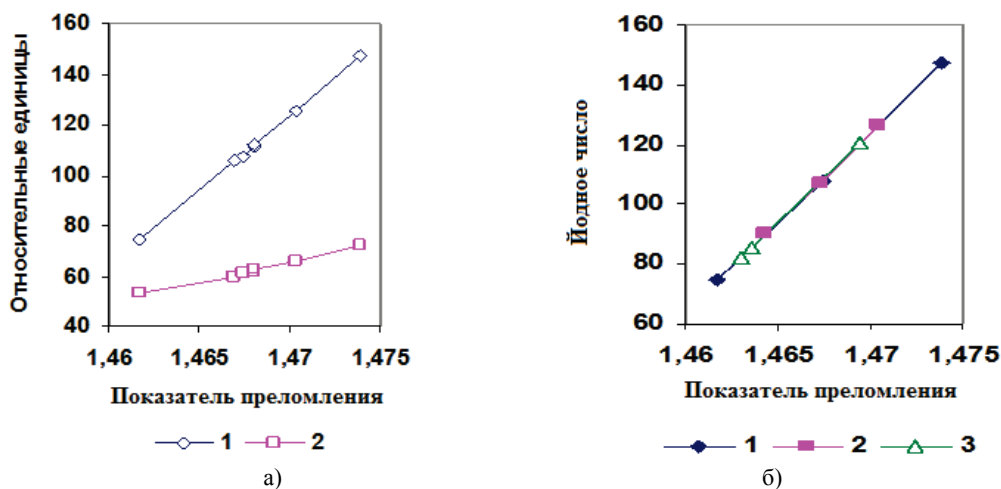


Рисунок 1. Рефрактометрические показатели масел и купажированных систем. Зависимости – а) Масла: 1 – ИЧ = $f(n_D)$, 2 – % (относ.) жира = $f(n_D)$; б) двухкомпонентные купажи: 1 – масла; купажи: 2 – № 1–№ 3; 3 – № 4–№ 6

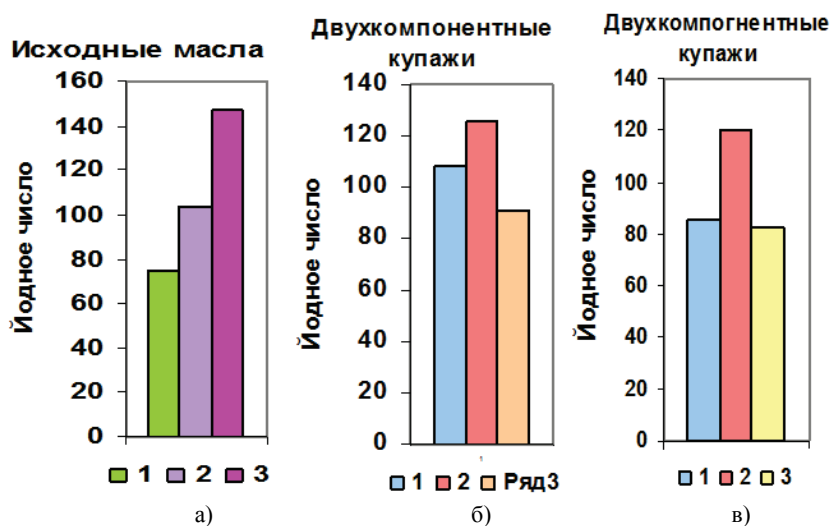


Рисунок 2. Зависимость йодного числа от природы масла и состава купажируемых систем-экстрагентов: а) исходные масла: 1 – оливковое, 2 – подсолнечное, 3 – льняное; двухкомпонентные купажи: б) 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3; в) 1 – № 4, 2 – № 5, 3 – № 6

Наиболее высокое значение йодного числа имели системы, в состав которых входило льняное масло (гр. III). Индивидуальный показатель йодного числа подсолнечного и льняного масел резко понижало присутствие оливкового (гр. I). Однако, как следует из сопоставления данных, при сохранении тенденции, обусловленной составом купажей, порядок смешивания масел заметно проявляется в различии значений йодного числа двухкомпонентных систем.

Данные, полученные для модельных смесей, показали, что на оптические свойства купажируемых масляных систем влияет не только природа компонентов, но и порядок смешивания. Это может говорить о структурно-химических преобразованиях индивидуальных масел в составе купажей, которые обусловлены энергетической целесообразностью формирования новых смешанных триглицеридных надмолекулярных ассоциатов. Причем структурные трансформации, очевидно, не определяются принадлежностью масел к конкретной группе, а скорее связаны с индивидуальным природным различием масел по общему спектру жирных кислот и прочности межмолекулярных связей их триглицеридов, которые проявляются в составе купажей.

Результаты исследования экстрактов травы зверобоя, чистотела и корня одуванчика, полученных при стандартных условиях с использованием в качестве экстрагентов пяти индивидуальных масел из I–III групп, представлены на рисунке 3. Их анализ показал не только индивидуально-избирательные экстрактивные свойства, но и позволил отметить наличие в исследуемых гетерофазных системах масло-растительное сырье второго, противоположно направленного процессов – адсорбции растительным сырьем липофильных компонентов из масел-экстрагентов. Причем процессы адсорбции разным сырьевым материалом по отношению к маслам разной природы также носили избирательный характер.

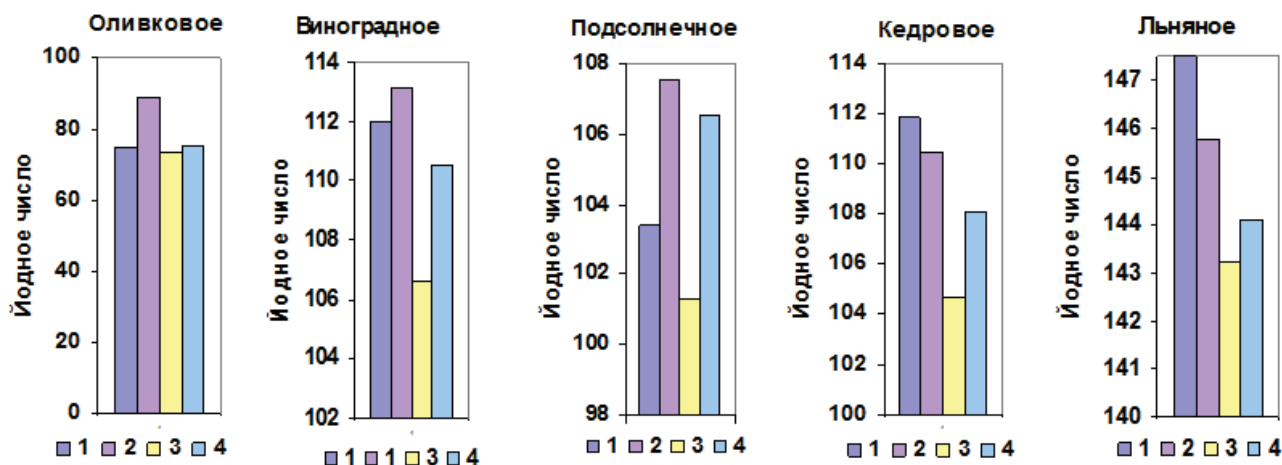


Рисунок 3. Результаты рефрактометрического анализа масляных экстрактов растительного сырья: 1 – масло, 2 – трава зверобоя, 3 – трава чистотела, 4 – корень одуванчика

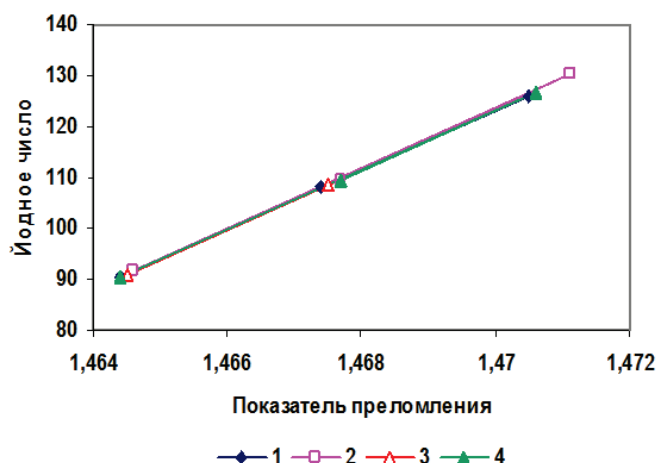


Рисунок 4. Результаты рефрактометрического анализа экстрактов растительного сырья двухкомпонентными масляными купажами: 1 – купажи; экстракты: 2 – травы зверобоя, 3 – травы чистотела, 4 – корня одуванчика

Так в оливковое масло (гр. I) заметно экстрагируются практически только вещества из зверобоя. Интересно сопоставление экстрактов сырья для трех масел, относящихся к группе II – виноградного, подсолнечного и кедрового. Экстрактивный процесс наблюдается для зверобоя в виноградном и подсолнечном маслах, для одуванчика – только в подсолнечном. Для травы чистотела в обоих случаях доминирует процесс адсорбции, что проявляется в снижении йодного числа его экстракта по сравнению с маслом-экстрагентом. Примечательно, однако, что в случае кедрового масла, с оптическими показателями достаточно близкими к виноградному, экстракция не наблюдалась ни из одного сырьевого образца. Аналогичная ситуация имела место и для льняного масла (гр. III).

Результаты исследования экстрактивных свойств двухкомпонентных масляных купажей № 1-3 представлены на рисунках 4 и 5. Линейная зависимость на рисунке 4, показывает, что экстракты по показателям йодного числа, как и в случае индивидуальных масел, группируются вблизи купажа-экстрагента, но располагаются несколько выше.

Гистограммы на рисунке 5, иллюстрирующие данный эксперимент, наглядно показывают более высокую, но разную эффективность купажей-экстрагентов по сравнению с индивидуальными маслами. Во все рассматриваемые купажируемые системы опять же лучше всего извлекаются липофильные компоненты из травы зверобоя. В отношении травы чистотела и корня одуванчика масляные композиции более избирательны. Если в рассматриваемом ряду купажей относительная экстракция из корня одуванчика заметно падает, то для травы чистотела несколько возрастает. Следует отметить, что все масляные экстракты травы зверобоя и чистотела, в том числе и те, для которых наблюдался процесс адсорбции компонентов экстрагента, были интенсивно окрашены в зеленый цвет – цвет извлекаемого хлорофилла.

Экспериментальные факты, полученные в данной работе, свидетельствуют о протекании двух параллельных противоположно направленных селективных процессах – экстракции маслами липофильных компонентов из растительного сырья и адсорбции растительным сырьем компонентов масляных экстрагентов. Это означает, что не только масляному экстракту, но и шроту (продукту растительного сырья после экстрактивного процесса) могут быть целенаправленно приданы нужные свойства.

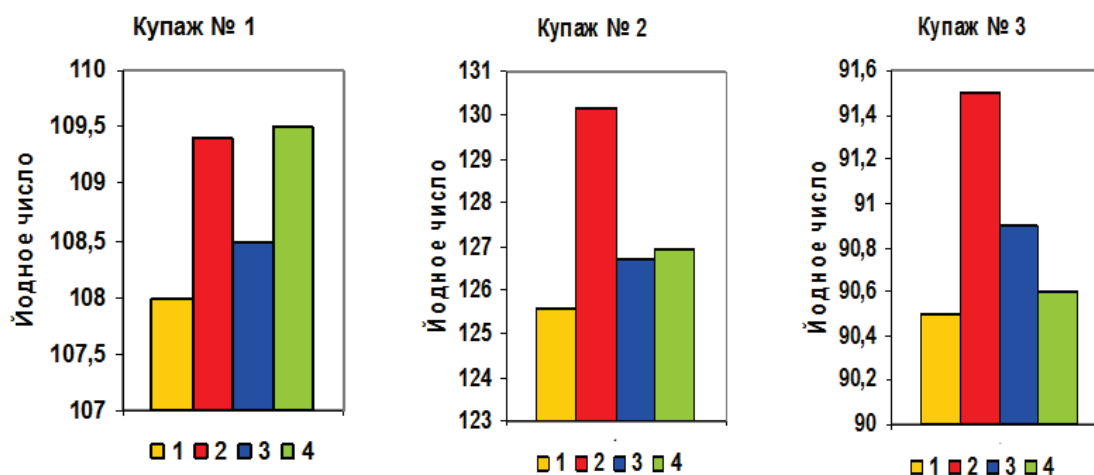


Рисунок 5. Результаты рефрактометрического анализа экстрактов растительного сырья двухкомпонентными масляными купажами (1). Экстракты: 2 – травы зверобоя, 3 – травы чистотела, 4 – корня одуванчика

Полученные данные могут быть полезны не только для пищевых производств, но еще и в большей степени для медицины, косметологии, фармакопеи. Поскольку оптические, а значит реакционные и биохимические свойства масляных купажей и экстрактов, будут различаться так же, как и сами исходные масла, очевидно, следует учитывать природные особенности индивидуальных масел при получении композиций целевого назначения. Актуальность изучаемого вопроса обусловлена недостатком информации в литературе не только о характере «ассоциативных взаимодействий» между купажируемыми маслами, но и между компонентами в составе индивидуальных растительных масел.

Список литературы / References:

1. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты. *Технология, стандартизация, свойства*, М.: Русский врач, 2004, 264 с. [Shikov A.N., Makarov V.G., Ryjenkova V.E. Vegetable oils and oils extracts. *Technology, standardization, properties*, Moscow: Russian doctor, 2004, p. 264. (In Russ.)]
2. Прокопенко Л.Г., Бойняжева Л.И., Павлова Е.В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах. *Масложировая промышленность*, 2009, № 2, с. 11-12. [Prokopenko L.G., Boynayeva L.I., Pavlova E.V. Polyunsaturated fatty acids in vegetable oils. *Fat and oil industry*, 2009, no. 2, pp. 11-12. (In Russ.)]
3. Леонова М.В., Климошкин Ю.Н. *Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья: учебно-методическое пособие*. Самара, Самар. гос. техн. ун-т, 2012, 118 с. [Leonova M.V., Klimochkin Yu.N. *Extraction methods for manufacturing medicines of plant raw materials: a teaching aid*. Samara, Samara state technical university, 2012, p. 118. (In Russ.)]
4. Паромчик И.И. Пряно-ароматические и лекарственные растения в технологиях получения биологически активных добавок и CO₂-экстрактов. *Мясная индустрия*, 2009, № 3, с. 45-49. (Paromchik I.I. Spicy-aromatic and medical plants in the technologies of obtaining biologically active additives and CO₂-extracts. *Meat industry*, 2009, no. 3, pp. 45-49. (In Russ.)]
5. Мизина П.Г. Фитопленки в фармации и медицине. *Фармация*, 2000, № 5, с. 38-40. [Mizina P.G. Phytofilms in pharmacy and medicine. *Pharmacy*, 2000, no. 5, pp. 38-40. (In Russ.)]
6. Степычева Н.В., Фудько А.А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом. *Химия растительного сырья*, 2011, № 2, с. 27-33. (Stepycheva N.V., Fudko A.A. Blended vegetable oils with optimized fatty oils composition. *Chemistry of plant raw materials*, 2011, no. 2, pp. 27-33. (In Russ.)]
7. Никонович С.Н., Тимофеев Т.И., Спильник И.В., Скакалин Е.В. Новые типы растительных масел «идеального» состава. *Известия вузов. Пищевая технология*, 2005, № 2-3, с. 108-109. (Nikonovich S.N., Timofejenko T.I., Spilnik I.V., Skakalin Ye.V. New types of vegetable oils with «perfect» composition. *High school proceedings. Food technology*, 2005, no. 2-3, pp. 108-109. (In Russ.)]
8. Табакаева О.В., Каленик Т.К. Обогащенные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом. *Масложировая промышленность*, 2007, № 2, с. 34-35. (Tabakayeva O.V., Kalenik T.K. Enriched vegetable oils with optimized fatty acids composition. *Fat and oil industry*, 2007, no. 2-3, pp. 108-109. (In Russ.)]
9. Глазырина Ю.А., Сараева С.Ю., Козицина А.Н., Герасимова Е.Л., Матерн А.И. *Оптические методы в фармацевтическом анализе: лабораторный практикум*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ГУ, 2015, 96 с. (Glazyrina Yu.A., Sarayeva S.Yu., Kozicyn A.N., Gerasimova Ye.L., Matern A.I. *Optical methods in pharmacological analysis: laboratory practice*. Ekaterinburg: Ural State university publishing house, 2015, p. 96. (In Russ.)]

REFRACTOMETRY IN THE STUDY OF SELECRIVITY OF VEGETABLE EXTRACTANTS

Nechiporenko A.P., Nechiporenko U.Yu., Melnikova M.I., Plotnikova L.V., Uspenskaya M.V.

Research University of information technologies, mechanics and optics

Kronverskiy Av., 49, St. Petersburg, 197101, Russia; e-mail: allanech2513@yandex.ru,
od@mail.ifmo.ru

Abstract. The refraction index, iodine number and relative percentage of fat content of a series of industrial vegetable oils, their blends and oil extracts of dry crushed medicinal plant raw materials (St. John's wort, celandine and dandelion root) were studied by the method of refractometry. The influence of the nature, ratio and mixing order of components on the optical properties of the simulated oil compositions is shown. The selectivity of both individual extractant oils and their blends with respect to vegetable raw materials of different nature and its anatomical parts was noted.

Key words: vegetable oils, oil blends, oil extracts, vegetable raw materials, refractometry method.