

О.И. Десятникова, Р.А. Стурза, С.Ф. Харитонова, К.М. Попович

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБОГАЩЕННОГО ЙОДОМ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

*Технический университет Молдовы,  
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2068, Республика Молдова*

### **Введение**

Йод представляет собой олигоэлемент (общее его содержание в организме человека колеблется от 15 до 23 мг) и является необходимым для синтеза гормонов щитовидной железы (тироксина – 65%, трийодтиронин – 59%), играющих важную роль в клеточном метаболизме, главным образом в дифференциации тканей головного мозга и костной ткани [1]. Дефицит йода приводит к нарушениям функции щитовидной железы и отрицательно влияет на физическое и психическое развитие человека [2]. Для Молдовы характерна умеренная недостаточность йода [3]. Из исследований, проведенных в последние годы, установлено, что среди детей 8–10 лет 37% страдают заболеваниями зоба I и II степеней [4].

К основным профилактическим мерам по устранению дефицита йода относится йодирование соли и других пищевых продуктов [4]. По последним данным, в республике только 32% семей используют допустимое количество йодированной соли. Для определенных категорий людей (детей, пожилых людей, больных) количество потребляемой соли должно быть снижено. Поэтому для решения проблемы йододефицита необходимы дополнительные разработки.

Употребление рафинированного и дезодорированного подсолнечного масла является предпочтительным среди населения Молдовы. Использование йодированного подсолнечного масла – доступного и недорогого продукта решает проблему йододефицита наряду с другими источниками. Его небольшое количество (0,25–1,0% к массе продукта) может восполнить недостаток йода в организме.

### **1. Материалы и методы исследования**

#### *1.1. Йодирование масла*

Для исследования взято рафинированное и дезодорированное подсолнечное масло местного производства (ГОСТ – 1129-93). Йодированное масло получали введением в 1 литр продукта 1 г кристаллического химически чистого йода (ГОСТ–4159-79). Продукт приобретал темно-коричневый цвет из-за наличия свободного йода. Масло А с общим содержанием йода 1 мг/мл было разбавлено (1:100), вследствие этого получен продукт В, который содержал 10 мг/мл йода. При разведении продукта В (1:10) был приготовлен продукт С с содержанием йода, не превышающим 1 мг/мл, что является намного ниже рекомендуемой нормы.

#### *1.2. Химические показатели масла*

После установления равновесия растительные масла с различным содержанием йода (А, В, С) были представлены в данной статье как объекты изучения. Все измерения выполнялись согласно стандартным методам и нормам (ГОСТ–1129-93) [5]. Состав йодированного масла изучался в динамике в течение трех месяцев. Были измерены показатели качества масла (химические) для определения его стабильности [6].

#### *1.3. Хроматографический анализ*

Содержание жирных кислот в пробах йодированного масла определялось в сравнении с аналогичным исходным. Идентификация была проведена газовой хроматографией/масс-

спектроскопией на газовом хроматографе НРСНЕМ 1 с пламенным ионизирующим детектором FID1, оснащенном устройством для взятия образцов. Жирные кислоты классифицируются в зависимости от длины цепочки и степени ненасыщенности кислот. Условия: начальная температура – 55<sup>0</sup>С; температура в отверстии колонны и на линии перехода – 110<sup>0</sup>С; давление – 10; вентиляция – 10; нагнетание – 1,0 мин, 1 мл. Температура нагнетателя 180<sup>0</sup>С и компоненты растворителя были обнаружены детектором в пламени ионизации при 250<sup>0</sup>С. Жирные кислоты идентифицировались по аналогии с их ближайшими стандартами. Концентрации определялись по площадям вершин с применением стандартного графика исходного масла.

## 2. Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства жиров играют важную роль в технологии производства продуктов питания и зависят от их химического состава и структуры. Подсолнечное масло содержит 99,2% триглицеридов, в которых насыщенные жирные кислоты не превышают 11,3%, мононенасыщенные (олеиновая) присутствуют в количестве 23,8% и полиненасыщенные жирные кислоты (линолевая) составляют 59,8% [7]. Из этого следует, что в подсолнечном масле имеется высокое содержание ненасыщенных жирных кислот и большое количество мест, куда можно присоединить молекулярный йод.

Известно, что галогены способны насыщать двойные связи жиров. Присоединение галогенов по месту двойных связей возможно по механизму нуклеофильной бимолекулярной замены. Однако скорость насыщения зависит от природы галогена, числа двойных связей, места их расположения в цепи жирной кислоты и структуры триглицеридов.

Установлено, что одновременно с увеличением числа атомов углерода между карбоксильной группой и двойной связью уменьшается вероятность реакции присоединения галогена [8]. Поскольку в состав жирных кислот подсолнечного масла входят двойные связи в позициях -9=10- и -11=12- (линолевая кислота), присоединение йода в этих условиях невозможно.

Активирование двойных связей является результатом взаимопроникновения электронных оболочек п-типа, которые надо рассматривать как одно целое. Это способствует появлению частичных зарядов атомов углеродов δ<sup>±</sup>. Такой же процесс имеет место в молекуле йода:



Для насыщения связей необходим избыток йода, как правило, 100%, и чаще всего реакция проводится в присутствии галогенпроизводных йода (ICl, IBr) [8].

Очевидно, при йодировании подсолнечного масла присоединение йода не может происходить. Фиксирование йода возможно, если он связывается в комплексы типа клатрат (рис.1).

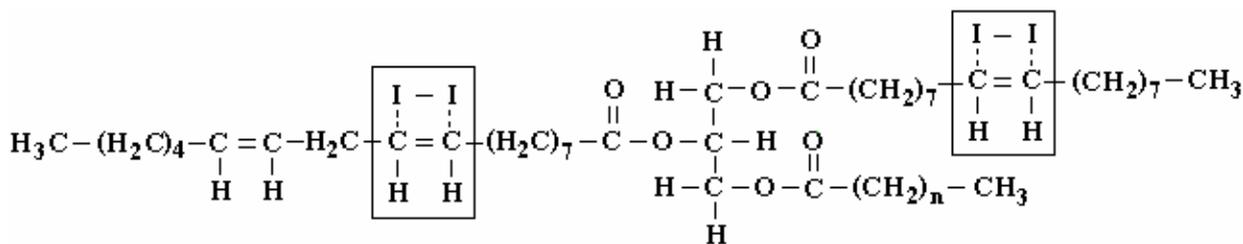


Рис. 1. Фиксирование йода в комплексы типа клатрат

Образование данных комплексов было подтверждено смещением пика поглощения света двойными связями в ультрафиолетовой области (рис. 2).

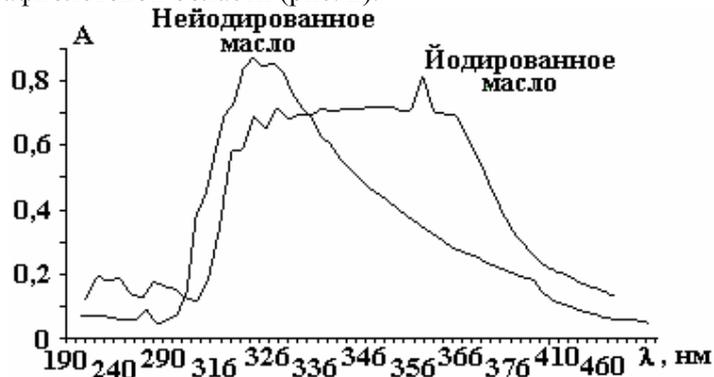


Рис. 2. Спектры светопоглощения растительного масла до и после йодирования

Ненасыщенные жирные кислоты растительного масла размещаются в позиции 2 молекулы глицерина. Линолевая кислота, которая преобладает в масле, сосредоточивается в этой позиции. Олеиновая кислота занимает первую позицию, остальные насыщенные жирные кислоты – третью. Большое число двойных связей в подсолнечном масле свидетельствует о фиксации йода за счет координационных связей и образования химических соединений по типу клатрат. Это придает соединениям высокую стабильность и существенно не изменяет основные показатели качества масла (табл.1).

Число омыления йодированного масла незначительно отличается от его значения в контрольной пробе, и, следовательно, молекулярная масса триглицеридов не меняется в процессе йодирования. Незначительное увеличение числа омыления, содержащего 1 мг I/1мл масла (проба А), можно объяснить возможным химическим взаимодействием йода с гидроксидом (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики йодированного масла

Физико-химические показатели	Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Максимально допустимые значения
		1	10	100	1000	
Йодное число (20 <sup>0</sup> С)	134±1	131±1	130±2	129±1	127±2	119–135
Показатель преломления	1,474±±0,001	1,475±±0,002	1,476±±0,001	1,476±±0,001	>1,700	1,472–1,476
Число омыления, мг КОН/г масла	193±3	191±2	195±2	196±1	198±2	181–198
Содержание свободных жирных кислот, % к олеиновой кислоте	0,245±±0,005	0,245±±0,004	0,275±±0,003	0,285±±0,003	0,360±±0,005	Максимум 0,4
Перекисное число, мэкв/кг	10,0±0,2	8,9±0,1	9,8±0,2	10,9±0,1	23,0±0,3	Максимум 12
Влажность и летучие вещества, % (максимум)	0,100±±0,005	0,05±±0,005	0,06±±0,005	0,100±±0,005	0,100±±0,005	0,100

Показано, что йодное число, определенное экспериментально для йодированного масла, уменьшается постепенно, в зависимости от количества вводимого йода, варьируя от 134 до 127 (см. табл.).

Согласно данным, содержание свободных жирных кислот возрастает одновременно с увеличением содержания йода в масле. Однако это можно объяснить увеличением расхода определенного количества КОН при взаимодействии его со свободным йодом. Это подтверждается резким увеличением в наиболее концентрированной пробе содержания свободных кислот. Для йодированного масла, содержащего 0,01мг I/1мл масла (проба С), число свободных жирных кислот не отличается от контрольной пробы.

Перекисное число незначительно отличается в пробах масла с небольшим содержанием йода (образцы В, С) от контрольной, в то время как для масла с содержанием йода 1 мг I/1 мл (проба А) оно намного превышает максимально допустимое значение и увеличивается при хранении. Это объясняется присутствием свободного йода в йодированном масле в пробе А. Приведенные данные не влияют на пищевые показатели масла и существенно не изменяют его пищевые и органолептические показатели масла (табл. 1).

Полученные результаты газовой хроматографии/масс-спектрологии всех проб йодированного масла показывают, что содержание основных жирных насыщенных и ненасыщенных кислот изменяется незначительно при умеренных температурах (табл. 2).

Например, содержание пальмитиновой кислоты, которая составляет 6,46% масла, в йодированных пробах при 18<sup>0</sup>С практически остается постоянным и незначительно изменяется при 140<sup>0</sup>С по отношению к нейодированному маслу.

То же самое наблюдается и у стеариновой кислоты, что составляет 3,37%. Содержание этой кислоты остается без изменения и после термической обработки.

Таблица 2. Содержание (в %) жирных кислот в йодированном подсолнечном масле

№ п/п	Вид масла	Содержание йода мг I/мл масла	t, °С	Концентрация кислот, %				
				С 16:0 (пальмитиновая)	С 18:0 (стеариновая)	С 18:1 (олеиновая)	С 18:2 (линолевая)	С 20:0 (арахиновая)
1	Масло исходное	0	18	6,46	3,37	22,37	66,40	0,46
2	1:1000	1	18	6,42	3,38	22,37	66,70	0,56
3	1:100	10	18	6,42	3,37	22,29	66,57	0,75
4	1:10	100	18	6,42	3,37	22,23	66,61	0,63
5	1:1	1000	18	6,41	3,33	22,29	66,77	0,67
1	Масло исходное	0	140	6,56	3,49	22,70	66,53	0,70
2	1:1000	1	140	6,61	3,49	22,74	66,14	-
3	1:100	10	140	6,60	3,59	22,63	66,62	-
4	1:10	100	140	6,48	3,48	22,63	66,37	-
5	1:1	1000	140	6,62	3,51	22,79	66,67	-

У линолевой кислоты, которая составляет 66,4% масла, наблюдается такая же закономерность. Будучи ненасыщенной кислотой, она содержит две двойные связи в своей молекуле и в процессе йодирования изменяется незначительно для всех проб йодированного растительного масла. Незначительное колебание наблюдается при температуре 140<sup>0</sup>С, что, однако, не позволяет говорить о каких-то существенных изменениях физико-химических свойств этой кислоты в процессе обогащения масла йодом.

Установлено, что основные показатели качества йодированного масла в процессе хранения (3 месяца) изменяются незначительно (табл. 3).

Значения чисел омыления изменяются незначительно и остаются в пределах нормы для данного продукта. Однако при максимальных концентрациях йода (1000 мг/мл) наблюдается небольшая разница предельно допустимых значений как чисел омыления, так и содержания свободных жирных кислот.

Значения йодных чисел и показателей преломления изменяются незначительно в каждой пробе йодированного масла различной концентрации. В случае его максимальных концентраций (1000 мг/мл), где наблюдается присутствие свободного йода, показатели преломления нельзя определить на протяжении всего срока хранения продукта вследствие его темной окраски.

Показатели перекисных чисел практически не изменяются. Для проб с содержанием йода 1–100 мг/мл они остаются в допустимых пределах для подсолнечного масла. При предельной концентрации вводимого йода (1000 мг/мл) было замечено даже незначительное уменьшение показаний перекисного числа к соответствующему полученному значению продукта сразу же после йодирования.

Влажность и содержание летучих веществ отличаются незначительно для всех исследуемых проб при изучении физико-химических характеристик продукта. Проведенные исследования позволяют утверждать, что показатели качества подсолнечного масла в результате обогащения его йодом значительно не изменяются, и это позволяет применять данный метод для добавления йодированного масла в различные пищевые продукты.

#### Выводы

1. Осуществлено йодирование подсолнечного масла, дважды рафинированного и дезодорированного при разведении. Изучены физико-химические и органолептические показатели йодированного масла. Установлено, что в процессе йодирования и хранения (3 месяца) они незначительно изменяются по отношению к исходному составу масла.



Таблица 3. Изменение физико-химических свойств йодированного масла в процессе хранения

Физико-химические показатели	После одного месяца хранения					После двух месяцев хранения					После трех месяцев хранения				
	Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл			
		1	10	100	1000		10	100	1000	1000		10	100	1000	1000
Число омыления, мг КОН/г масла	193 ± 1	191 ± 4	195 ± 2	196 ± 3	198 ± 5	191 ± 1	191 ± 2	194 ± 3	196 ± 2	198 ± 3	193 ± 2	194 ± 1	196 ± 3	197 ± 2	200 ± 3
Содержание свободных жирных кислот, % к олеиновой кислоте	0,250 ± ± 0,005	0,250 ± 0,005	0,255 ± 0,007	0,285 ± 0,008	0,365 ± 0,006	0,250 ± ± 0,005	0,255 ± 0,005	0,285 ± 0,007	0,320 ± 0,006	0,385 ± 0,007	0,245 ± ± 0,004	0,245 ± 0,007	0,330 ± 0,005	0,370 ± 0,004	0,410 ± ± 0,008
Йодное число (20 <sup>0</sup> С)	132 ± 2	131 ± ± 1	130 ± ± 1	128 ± ± 2	127 ± ± 1	131 ± 1	131 ± ± 1	129 ± ± 2	128 ± ± 2	126 ± ± 2	131 ± ± 1	130 ± ± 2	130 ± ± 2	127 ± ± 3	125 ± ± 3
Показатель преломления	1,475 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,476 ± 0,002	1,477 ± 0,002	>1,700	1,475 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,477 ± 0,002	1,478 ± 0,002	>1,700	1,476 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,477 ± 0,002	1,478 ± 0,002	>1,700
Перекисное число, мэкв/кг	10,0 ± 0,2	9,9 ± ± 0,2	10,1 ± ± 0,3	10,9 ± ± 0,2	23,0 ± ± 0,5	8,9 ± 0,2	8,9 ± ± 0,1	9,2 ± ± 0,2	10,8 ± ± 0,2	22,9 ± ± 0,4	9,2 ± ± 0,2	8,1 ± ± 0,2	8,5 ± ± 0,2	9,3 ± ± 0,3	22,7 ± ± 0,6
Влажность и летучие вещества, % (максимум)	0,100 ± 0,007	0,050 ± 0,005	0,060 ± 0,005	0,095 ± 0,005	0,090 ± 0,008	0,097 ± 0,003	0,099 ± 0,006	0,111 ± 0,008	0,097 ± 0,007	0,109 ± 0,010	0,093 ± ± 0,004	0,089 ± 0,005	0,105 ± 0,003	0,099 ± 0,009	0,105 ± ± 0,011

2. Значения йодного числа, показатели преломления, число омыления и количество летучих веществ йодированного масла в определенном интервале концентраций йода (от 1 мг до 100 мг I/100 мл масла) существенно не изменяются по сравнению с исходными показателями.

3. Состав жирных кислот в триглицеридах исходного и йодированного масла был исследован методом газовой хроматографии/масс-спектрологии. Установлено, что даже в случае максимальных концентраций йода (1 мг I/мл масла) количество основных ненасыщенных жирных кислот ( $C_{18:1}$ ,  $C_{18:2}$ ) не изменяется. Таким образом, показано отсутствие присоединения йода за счет ковалентных связей с разрывом двойных, которые являются стабильными в температурном интервале от 18 до 140 °C.

4. Результаты хроматографического анализа свидетельствуют о том, что присоединения йода по бимолекулярному нуклеофильному механизму не происходит. Йод фиксируется по месту двойной связи с образованием  $\pi$ -комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jaffiol C., J.C. Manderschild, F. De Boisvilloliers. Carences nutritionnelles en iode, Cahiers nutritionnel et diét, 1995.
2. Hotărâre despre Programul național de eradicare a maladiilor iododeficitare până în anul 2004, Monitorul oficial al Republicii Moldova, 12 martie 1998.
3. Alimentația și starea nutrițională a populației din Republica Moldova. Consultări și recomandări, UNICEF, Biroul pentru Republica Moldova, 2000.
4. Elimination of Iodine Deficiency Disorders in Central and Eastern Europe // Proceedings of a Conference held in Munich, Germany, 1997 WHO/UNICEF/ICCIDD, 1998, 168 pag.
5. ГОСТ- 1129 – 93. Подсолнечное масло. Технические условия.
6. Арутюнян Н.С. Лабораторный практикум по технологии переработки жиров. М., ВО Агропромиздат, 1991.
7. Ciobanu D. Chimia produselor alimentare-investigații analitice. Tehnica-INFO, Chișinău, 2002.
8. Karlreskind. Manuel des corps gras, Vol.1,2, Technique et documentation, Lavoisier, 1992.

Поступила 05.04.06

#### Summary

Sunflower oil takes up the biggest specific weight among edible fats used in nutrition in the Republic Moldova. Manufacturing and consumption of sunflower oil fortified with iodine as well as derivative products on it basis is a perspective direction for elimination of alimentary dependent iodine deficiency disorders. In order to reveal the influence of iodination process on the indexes of quality of sunflower oil, and for determination of its oxidative stability there were determined physical and chemical parameters of studied product. As the result of the study a high stability of sunflower oil fortified with iodine during storage was demonstrated.