

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н.П. ОГАРЕВА»

Институт физики и химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ





Зав. кафедрой  
к. х. н., доцент.

 А. В. Долганов  
(подпись)

«22» июня 2020 г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПАЛЬМОВОМ  
МАСЛЕ**

Автор дипломной работы	 (подпись)	04.06.2020	А. П. Иванов
Обозначение дипломной работы	ДР-02069964-04.05.01-09-20		
Специальность	04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия		
Руководитель работы	 (подпись)	11.06.2020	Е. В. Окина
канд. хим. наук, доц.			
Нормоконтролер	 (подпись)	06.06.2020	А. В. Шабарин
канд. хим. наук, доц.			
Рецензент	 (подпись)	13.06.2020	Л. В. Фомина
канд. хим. наук, доц.			

Саранск

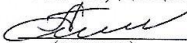
2020

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н.П. ОГАРЕВА»

Институт физики и химии  
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой  
к. х. н., доцент.

  
(подпись) А. В. Долганов

« 22 » 06 2020 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

(в форме дипломной работы)

Студент Иванов Алексей Петрович

1 Тема «Определение глицидиловых эфиров в пальмовом масле»

Утверждена приказом №878-с от 13.02.2020

2 Срок предоставления работы к защите 29.06.2020

3 Исходные данные для дипломной работы: анализ литературных источников, научных статей и публикаций; постановка целей и задач исследования.

4 Содержание дипломной работы

4.1 Введение

4.2 Аналитический обзор

4.3 Экспериментальная часть

4.4 Заключение

4.5 Список использованных источников

Руководитель работы

  
(подпись)

13.02.2020

Е. В. Окина

Задание принял к исполнению

  
(подпись)

13.02.2020

А. П. Иванов

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 62 страницы, 20 рисунков, 13 таблиц, 69 использованных источников.

ФЛУОРИМЕТРИЯ, ПАЛЬМОВОЕ МАСЛО, ГЛИЦИДИЛОВЫЕ ЭФИРЫ, СПЕКТР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ.

Цель исследования – количественное флуориметрическое определение глицидиловых эфиров в пальмовом масле.

Методы исследования – флуориметрический, потенциометрический.

Полученные результаты – в результате исследования были изучены люминесцентные характеристики пальмового масла, оценена возможность количественного анализа глицидиловых эфиров в пальмовом масле с использованием флуориметрического метода анализа, разработана методика сорбционно-флуориметрического определения глицидиловых эфиров в растительном сырье.

Степень внедрения – поисковые исследования (частичная).

Область применения – изучение возможности использования флуориметрического метода анализа для количественного и полуколичественного определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле.

Эффективность – простота выполнения, высокая селективность и чувствительность.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПАЛЬМОВОМ МАСЛЕ	6
1.1 Общая информация о пальмовом масле	6
1.2 Физические свойства и химический состав пальмового масла	8
1.3 Содержание токсичных веществ в пальмовом масле	11
1.3.1 Глицидиловые эфиры: получение, физические и химические свойства	13
1.4 Методы анализа пальмового масла	17
1.4.1 Качественный анализ пальмового масла	17
1.4.2 Количественный анализ пальмового масла	21
1.5 Методы анализа глицидиловых эфиров в пальмовом масле	23
1.6 Люминесцентный анализ органических соединений	27
ГЛАВА 2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПАЛЬМОВОМ МАСЛЕ	30
2.1 Приготовление растворов реагентов и их стандартизация	30
Встряхивание сорбента с раствором проводили на универсальном встряхивателе WU-4.	30
2.2 Изучение люминесцентных свойств нерафинированного пальмового масла	31
2.3 Изучение люминесцентных свойств рафинированного технического пальмового масла	37
2.4 Сорбционно-флуориметрическое определение глицидиловых эфиров в пальмовом масле	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	57

## ВВЕДЕНИЕ

Глицидиловые эфиры жирных кислот – вредные примеси, формирующиеся в процессе высокотемпературной обработки (выше 230°C), растительных масел и жиров. При попадании в пищеварительный тракт глицидиловые эфиры (ГЭ) преобразуются в генотоксичный канцероген глицидол, способствующий возникновению онкологических заболеваний и мутаций ДНК клетки.

В последние годы были проведены значительные исследования по разработке методов определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле. Были разработаны прямые и косвенные методы определения, единственным недостатком которых является сложность используемого оборудования и токсичность реагентов.

Поэтому разработка высокочувствительных, селективных и простых методов определения глицидиловых эфиров в растительном сырье является актуальной задачей исследования.

Целью работы является изучение возможности использования флуориметрического анализа для определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле.

# **Глава 1. Теоретические аспекты изучения глицидиловых эфиров в пальмовом масле**

## **1.1 Общая информация о пальмовом масле**

Пальмовое масло получают из масличной пальмы (*Elaeis guineensis* – от греческих слов *elaion* – маслина и *guineensis* – гвинейская). На сегодняшний день разработана единая технология производства пальмового масла. Она включает в себя следующие стадии:

1) Получение свежих фруктов масличной пальмы – свежие фрукты собирают и в течение 24 часов передают на завод для дальнейшей переработки.

2) Стерилизация – процесс удаления сора и насекомых с помощью перегретого пара, который в свою очередь в дальнейшем улучшает экстракцию масла.

3) Обмолот – процесс отделения свежих фруктов.

4) Вываривание – процесс термической обработки фруктов, прошедших обмолачивание. Основная цель термической обработки – улучшение высвобождения масла из растительной клетки. Обычно для обработки данного типа обработки используется паровой котел, состоящий из цилиндрического сосуда с паровым нагревом, снабженного валом с множеством лопастей для перемешивания.

5) Экстракция – процесс выделения сырого пальмового масла из фруктов. Данный процесс происходит с помощью прессования на шнековом экструдере.

6) Промывка – процесс очистки сырого пальмового масла от примесей. Данный процесс осуществляют в вертикальной ёмкости, куда подается сырое пальмовое масло и достаточное количество чистой воды. Далее смесь воды и пальмового масла отправляют на центробежный

сепаратор, для отделения воды с водорастворимыми примесями от пальмового масла. Остаток влаги удаляется сушкой.

7) Очистка (рафинирование) – последовательно идут несколько процессов: обработка перегретым паром, отбеливание, дезодорирование [14,24,37].

Выделяют 2 вида пальмового масла. Одно производится из пальмовых ядер (пальмоядровое), другое – из мякоти ствола пальмы.

Пальмоядровое масло является более дорогим, по сравнению с маслом из мякоти ствола, так как его обработка более затратная и происходит по более сложной технологии. Пальмоядровое масло принадлежит к лауриновой группе масел, поскольку в его жирнокислотном составе лауриновая кислота доминирует. Данный вид масла применяется для производства высококачественных косметических и моющих средств, средств личной гигиены и в продуктах питания [30].

Пальмовое масло из мякоти ствола получило более широкое применение по сравнению с пальмоядровым, и в основном используется в пищевой промышленности. Это связано с его уникальными физико-химическими свойствами, обеспечивающими способность оставаться в твердом и полутвердом состоянии при комнатной температуре, в отличие от большинства масел растительного происхождения [30]. Эти свойства позволили рассматривать пальмовое масло как естественный заменитель частично гидрогенизированных растительных масел, содержащих большое количество высокоуровневых трансизомеров жирных кислот, которые вызывают неблагоприятные последствия для здоровья, связанные с повышенным риском развития заболеваний сердца [18], увеличением системного воспаления [31,32] и нарушением функций эндотелиальных клеток [21]. Также данный вид масла используется в качестве смазочного материала, биотоплива и компонентом для более дешевых косметических средств и средств личной гигиены (мыла, зубная паста) [64].

В настоящее время пальмовое масло является лидером по объему производства среди растительных масел, его доля составляет 38%. Ведущие роли в производстве пальмового масла принадлежат странам Восточной Азии, Западной и Центральной Африки. Почти 85% производства пальмового масла сосредоточено в 2 странах – Индонезии и Малайзии, 54% и 31% соответственно. Самыми крупными потребителями пальмового масла являются Индонезия и Индия. Около 80% пальмового масла идет в пищу, остальное на прочие технические нужды человека [27,53].

## **1.2 Физические свойства и химический состав пальмового масла**

Натуральное пальмовое масло имеет красно-оранжевый цвет, запах и вкус, свойственный плодам масличной пальмы, консистенция полутвёрдая, температура плавления 33-39 °С. Техническое пальмовое масло, полученное вследствие химической обработки натурального, имеет часто более светлый цвет (от светло-желтого до белого). Запах, вкус, консистенция и температура плавления также изменяются в зависимости от способа химической обработки и дальнейшего назначения масла [27].

Основой пальмового масла являются насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, в приблизительном соотношении 1:1. Ненасыщенные жирные кислоты в свою очередь делятся на мононенасыщенные и полиненасыщенные, соотношение которых 4:1 соответственно.

Основной насыщенной жирной кислотой пальмового масла является пальмитиновая кислота. Она является основной жирной кислотой в природе и является неотъемлемой частью продуктов животного происхождения и овощей. В животных организмах пальмитиновая кислота – конечный продукт синтеза жирных кислот из ацетил-КоА. Из ненасыщенных жирных кислот в



пальмовом масле преобладают олеиновая (мононенасыщенная) и линолевая (полиненасыщенная) жирные кислоты (таблица 1) [38].

Таблица 1 – Жирно кислотный состав пальмового масла

Жирная кислота	Тип жирной кислоты	Содержание, %
Пальмитиновая (16:0)	Насыщенная	44,3
Олеиновая (18:1)	Ненасыщенная	39,0
Линолевая (18:2)	Ненасыщенная	10,5
Стеариновая (18:0)	Насыщенная	4,6
Миристиновая (14:0)	Насыщенная	1,1
Лауриновая (12:0)	Насыщенная	0,2
Прочие кислоты (16:1, 18:3)	Насыщенная/ненасыщенная	0,3

Ещё одним важнейшим компонентом пальмового масла являются глицериновые эфиры, которые в комбинации с жирными кислотами образуют триацилглицериды. За счёт того, что каждый триацилглицерид обладает своими физико-химическими свойствами и своей температурой плавления, формируются так называемые фракции. Выделяют 2 основные фракции пальмового масла (таблица 2):

1) Олеин – жидкая фракция с температурой плавления 19-24 °С. При температуре 20-25 имеет кремообразное состояние, с уменьшением температуры постепенно становится твёрдым. Данная фракция в основном используется в продуктах питания и для жарения.

2) Стеарин – твердая фракция с температурой плавления 47-54 °С. Данная фракция используется в производстве дешёвых продуктов питания, косметических средств и средств гигиены.

Таблица 2 – Характеристики фракций пальмового масла

Фракции пальмового масла	Скользкая точка плавления (SMP)	Иодное число	Содержание твёрдых жиров при 20 °С
Пальмовое масло	33-39 °С	50-55	26 %
Пальмовый олеин	19-24 °С	56-62	0-9 %
Пальмовый стеарин	47-54 °С	28-45	25-71 %

В настоящее время во многих отраслях производства предпочитают использовать именно твёрдую стеариновую фракцию, из-за того что с ней легче работать. В промышленности придумали способ, в ходе которого масло из жидкого состояния переходит в твёрдое – этот способ называется гидрогенизация. Процесс гидрогенизации (гидрирование) происходит при пропускании водорода под давлением через масло, нагретое до высокой температуры. В течение всего процесса ненасыщенные жиры переходят в насыщенные, теряя при этом все свои полезные для человека свойства. Также в процессе гидрогенизации всегда есть жиры, не успевшие перейти из ненасыщенных в насыщенные, тем самым образуется новая конфигурация – так называемая, «транс-конфигурация». По всем физико-химическим показателям она термодинамически выгоднее, чем «цис-конфигурация».

Помимо жирных кислот и глицериновых эфиров, в состав пальмового масла также входят ряд фитонутриентов, включая  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -токотриенолы,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - токоферолы (витамин E), каротиноиды, фосфолипиды и гликолипиды. Большинство из этих соединений являются полезными для человека, в основном за счёт антиоксидантной активности [35,36].

Токотриенолы и токоферолы являются природными антиоксидантами, защищающими пальмовое масло от окисления. В основном они встречаются в нерафинированном пальмовом масле, но в небольшом количестве остаются и в рафинированном продукте [40]. Также помимо защиты от окислительного стресса, данные соединения играют важную роль в предупреждении клеточного старения и атеросклероза.

Кроме витамина Е в нерафинированном пальмовом масле велико содержание каротиноидов – предшественников витамина А. Они также проявляют антиоксидантную активность. По количеству каротиноидов пальмовое масло значительно превосходит другие растительные масла и превосходит даже рыбий жир.

Индекс окислительной устойчивости (Oil Stability Index) [63] – метод, применяемый Американским обществом химиков масложировой промышленности (American Oil Chemists Society (AOCS)), который определяет относительную устойчивость жира или масла к окислению. Этот метод пришел на смену устаревшему методу активного кислорода (МАК), который был трудоёмкий и требовал применения хлорсодержащих растворителей. В ходе исследования (OSI) скорость окисления остаётся низкой до определённого времени, этот период называется индукционным периодом окисления. После индукции скорость начинает резко возрастать. Данный метод в отличие от перекисного и кислотного чисел позволяет предсказать срок хранения растительных масел [26,43].

### **1.3 Содержание токсичных веществ в пальмовом масле**

Пальмовое масло богато не только полезными для организма человека веществами, но и вредными. Среди веществ, которые неблагоприятно влияют на организм человека, наиболее выделяются трансжиры, глицидиловые эфиры и эфиры с содержанием хлора (2-моноклорпропан-1,2-диол и 3-моноклорпропан-1,2-диол). Все эти вещества являются канцерогенами и пагубно влияют на человеческое здоровье.

Трансжиры – это разновидность ненасыщенных жиров, находящихся в транс-конфигурации, то есть имеющих расположение углеводородных заместителей по разные стороны относительно двойной связи «С-С» [7,33].

Трансжиры возникают в ходе гидрогенизации жидких растительных масел, таким образом получая твёрдые и полутвёрдые модификации. Также в настоящее время в промышленности жидкие масла гидрогенизируются с участием такого катализатора как никель, который сам по себе токсичен. Трансжиры не усваиваются организмом, а накапливаются в молочных железах у женщин и железах внутренней секреции у мужчин, тем самым увеличивая риск бесплодия. Трансжиры вредны для организма человека в любых количествах, даже в самых минимальных дозах. Научные исследования говорят о том, что вред здоровью человека происходит при употреблении в пищу трансжиров в количестве от 2% сумарной суточной нормы калорий. В пересчёте на массу – 3-4 грамма трансжиров в сутки [22].

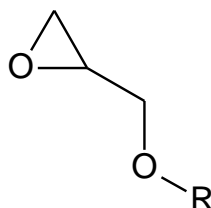
2-Монохлорпропан-1,2-диол и 3-монохлорпропан-1,2-диол имеют похожие свойства и параметры, как глицидиловые эфиры. Они также являются канцерогенами, содержатся в одних и тех же продуктах питания и образуются при практически идентичных условиях (температура, давление).

Допустимая суточная норма 2-монохлорпропан-1,2-диола и 3-монохлорпропан-1,2-диола составляет 2 мкг/кг массы тела. Таким образом, для человека массой 60 кг безопасная суточная норма 120 мкг в день. Превышение нормы потребления этих эфиров существенно повышает шансы развития заболеваний разного типа практически вдвое [6].

Последствия, к которым ведёт употребление 2-монохлорпропан-1,2-диола и 3-монохлорпропан-1,2-диола аналогичные, как и для глицидиловых эфиров. Они поражают генетический аппарат, тем самым передавая все негативные эффекты по наследству будущему поколению.

### 1.3.1 Глицидиловые эфиры: получение, физические и химические свойства

Не менее вредным для организма веществом являются и глицидиловые эфиры, образующиеся наряду с трансжирами при высокой температуре (около 200 °С).



Плоды и семена масличных культур содержат фермент липазу; активность липазы увеличивается с созреванием плода, в то же время активность липазы в семенах остается стабильной. Липаза вступает во взаимодействие с маслом зрелых фруктов, быстро разрушая триглицериды до свободных жирных кислот (FFAs), диглицеридов и моноглицеридов (DAGs и MAGs), в то время как действие липазы в семенах, которые должны храниться, незначителен. Для растительных масел факторами, способствующими образованию 3-МХПД и ГЭ в процессе переработки, являются климат, почва и условия роста растений, генотип растений и методы сбора урожая.

Образование ГЭ начинается примерно при 200°C. Когда содержание диглицеридов превышает 3-4% от общего количества липидов, образование ГЭ увеличивается экспоненциально с увеличением температуры. Глицидиловые эфиры образуются преимущественно из триацилглицеридов. Образование глицидиловых эфиров происходит после внутримолекулярной перегруппировки, удаления жирной кислоты и эпоксида [60].

Впервые о существовании глицидиловых эфиров в растительных маслах было заявлено в середине 2000-х годов [61]. В процессе метаболизма

в организме человека глицидиловые эфиры преобразуются в генотоксичный канцероген глицидол. Как и глицидиловые эфиры, глицидол содержится во всех растительных маслах [11]. Степень токсичности глицидиловых эфиров и глицидола равны.

В процессе производства пищевых продуктов происходят изменения качественных показателей продукта и его состава, вследствие этого могут случайно образовываться различные соединения (контамины). Некоторые из них никак не влияют на человеческий организм, другие же могут воздействовать и порой наносят при этом непоправимый урон здоровью человека. В масличном сырье контаминаты глицидиловых эфиров отсутствуют, но в нём есть прекурсоры этих соединений [54].

Существуют различные способы получения глицидиловых эфиров. Предложен способ получения эпоксидных сложных эфиров или так называемых глицидиловых эфиров взаимодействием моно- или поликарбоновой кислоты с эпоксиалкилгалидом, таким как эпихлоргидрин. Данный способ может быть выполнен в одну стадию, в присутствии соли щелочного металла и кислоты, как раскрыто в US 3178454 [57]. Однако следует знать, что некоторые из кислот, превращаемые в глицидиловые эфиры являются мылообразующими кислотами, что может очень осложнить реализацию данного метода. Осложнения происходят из-за вспенивания в воде и высокой вязкости мыльного геля.

Глицидиловые сложные эфиры также могут быть получены по реакции карбоновой кислоты с эпоксиалкилгалидом. В ходе реакции эпоксиалкилгалид присоединяется к кислотной группе, образуется интермедиат галогидриновый эфир. Затем проходит вторая стадия – замыкание цикла (DHC). Как правило, реакция затем сопровождается одной или несколькими обработками (ADHC) для удаления оставшихся галоген-содержащих функциональных групп [66].

Описан способ получения глицидиловых эфиров жирных кислот [56], включающий контактирование кислоты с избытком эпоксиалкилгалида, в

присутствии катализатора при температуре 70-117 °С (точка кипения эпихлоргидрина), с добавлением водного раствора щелочного соединения. Предпочтительным катализатором является бромид тетраметиламмония, а предпочтительным эпоксиалкилгалидом – эпихлоргидрин (ECH). Отношение эквивалентов эпихлоргидрина к кислоте колеблется в интервале 15:1 – 2:1, обычно используется десятикратный избыток эпихлоргидрина к кислоте. Содержание эпоксидных групп в продуктах, полученных этим способом, составляет около 0,25 экв./100г. Это соответствует чистоте около 87,5%. Данному способу больше 40 лет, но он остается актуальным из-за своей простоты. Например, водяная фаза может быть отделена от дистиллята и избыток эпихлоргидрина может быть легко снова использован без необходимости в дополнительных стадиях дистилляции. Сейчас данный метод пытаются улучшить, чтобы увеличить чистоту и не уменьшить выход глицидиловых эфиров.

Образование глицидиловых эфиров в пальмовом масле может быть минимизировано несколькими способами [23]:

1) С помощью оптимизации процесса дезодорации при уменьшении тепловой нагрузки. То есть необходимо брать минимальную из возможных температур, что увеличит время дезодорации, но сделает конечный продукт более безопасным.

2) Применение двухступенчатой дезодорации. Первая ступень – при высокой температуре, вторая – при низкой температуре. Время протекания второй ступени намного больше, чем первой.

3) Удаление глицидиловых эфиров в глубоком вакууме при высокой температуре (более 250 °С), поскольку они обладают теми же параметрами летучести, что и моноацилглицериды (МАГ).

4) Пост-отбелка глицидиловых эфиров отбелочной глиной. Это даёт очень низкие значения глицидиловых эфиров (<0,5 ppm), при условии что процесс идёт при температуре меньше 230°C.

5) Уменьшение уровня диацилглицеридов в масле. Достигается при ферментативной этерификации свободных жирных кислот на диацилглицериды в сыром или отбелённом пальмовом масле. Этот способ не только уменьшает долю глицидиловых эфиров, но и увеличивает выход масла во время рафинации.

В 2018 году Европейской комиссией принято изменение в указанный регламент в части нормирования содержания глицидиловых эфиров жирных кислот (в пересчете на глицидол) в следующих видах продукции:

- для растительных масел и жиров, предназначенных для непосредственного употребления в пищу и для использования в качестве ингредиента в пищевых продуктах, – не более 1,0 мг/кг (с 19.09.2018);

- для растительных масел, предназначенных для производства детского питания и продуктов на основе обработанных злаков, – не более 0,5 мг/кг (с 19.09.2018);

- для детских смесей жидких (порошка) – не более 0,01 (0,075) мг/кг до 30.06.2019; 0,006 (0,05) с 01.07.2019

Источники глицидола в продуктах питания разнообразны. Это высокие концентрации в низкокачественном пальмовом масле, используемом недобросовестными производителями продуктов питания.

Пальмовое масло применяется при изготовлении маргарина, заменителей молочного жира (ЗМЖ), эквивалентов масла какао, плавленых сыров, сырковых масс, в процессе выпечки, значительно удешевляя и продлевая срок хранения изготовленных продуктов. Также пальмовое масло используют для приготовления специальных жиров, таких как начиночные жиры, жиры для глазури, шортенинги (кондитерские жиры), жиры для жарки, топленое масло, спреды, наливные маргарины, майонезы (и особенно майонезные соусы), кондитерские жиры, суповые смеси.

Также ГЭ содержатся в фильтр-пакетах для чая, кофе, трав, бумажных фильтрах. Глицидол образуется в них из клеящих смол, используемых в производстве нерастворимой бумаги [25].



## **1.4 Методы анализа пальмового масла**

### **1.4.1 Качественный анализ пальмового масла**

В настоящее время существует множество методов качественного анализа пальмового масла, но не все они практичны и экономически выгодны. У каждого из них есть свои плюсы и минусы, поэтому выбор метода определяется объектами исследования и результатами, которые необходимо получить. Отсутствие универсального метода качественного анализа пальмового масла делает актуальным поиск новых, более экспрессных методов анализа, которые легко можно применить даже в самых небольших лабораториях.

Один из методов качественного определения пальмового масла – ферментативно-алкалометрический. Данный способ позволяет различить пальмовое и сливочное масла. Метод заключается в ферментативном гидролизе масла с последующим титриметрическим определением количества выделившихся жирных кислот с визуальным фиксированием точки эквивалентности. Титрантом является водный раствор гидроксида натрия ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ), индикатором – фенолфталеин. В качестве фермента в данном методе применяется панкреатическая липаза [12].

Помимо качественного определения, данным способом также можно изучить влияние активности фермента, pH-среды, температуры и времени на гидролиз пальмового и сливочного масел. Особенностью этого способа является использование неоптимальных условий проведения расщепления липидов, что позволяет снизить скорость реакции для установления тонких различий гидролиза жиров различного состава [13].

В ходе алкалометрического титрования продуктов расщепления липидов могут возникнуть трудности на стадии фиксирования точки эквивалентности из-за мутности титруемого раствора. В этом случае

титрование следует проводить, сверяя окраску с контрольным образцом. Для его приготовления в один из образцов после гидролиза добавляют 0,5 мл сернокислого кобальта 2,5 масс. % [19,51]. Предлагаемый метод является одним из самых экономичных и простых в исполнении. Также существенным плюсом данного метода является то, что работа ведется при низких и удобных показателях температуры, в интервале 17-27 °С.

Широкое применение в качественном анализе пальмового масла нашли методы термического анализа. Основными методами термического анализа являются: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА). Чаще всего они используются для качественного анализа пальмового масла в эмульсионных масложировых продуктах (сметана, майонез).

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет качественно определять наличие жиров немолочного происхождения по температуре плавления в области 30-50°С. Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа помимо качественного состава можно исследовать и количественное содержание основных компонентов жировых продуктов [17,41].

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии реализуется на дифференциальном сканирующем калориметре, чаще всего модели Shimadzu DSC-60 (Япония) в диапазоне температур от -70 до +90°С.

Ниже представлен пример кривой ДСК (рисунок 1) при исследовании жировых продуктов (сметана) [8,44,52,65].

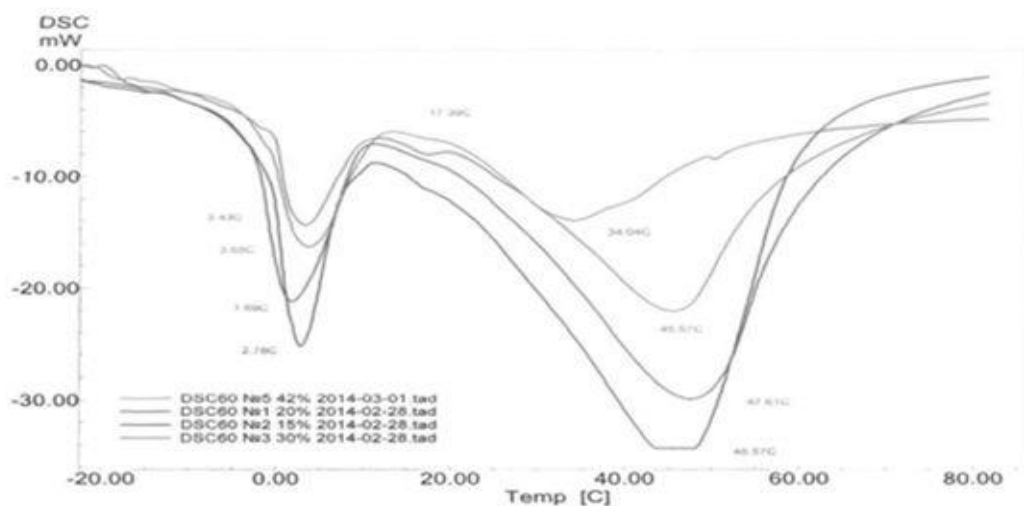


Рисунок 1 – Кривая ДСК жировых продуктов (сметана)

Термогравиметрический и дифференциально-термический также довольно часто применяются в химическом анализе, но на порядок реже чем ДСК. Свою актуальность они приобретают тогда, когда помимо качественного анализа ведется ещё и количественное определение содержания пальмового масла. Они проводятся на термоанализаторе, чаще всего это Shimadzu TGA/DTA-60 (Япония). Диапазон температур существенно отличается от метода ДСК и составляет от 20 до 500°C. Эти процессы также ведутся в атмосфере азота. Скорость нагрева образцов, расход газа и масса навески аналогичны методу ДСК (10 град/мин, 40 см<sup>3</sup>/мин, 5 мг). Объекты исследования – эмульсионные жировые продукты различной степени жирности [49,65].

Еще один метод, которым можно определить наличие растительного масла (в том числе и пальмового), основан на определении природы вещества по цвету свечения флуоресцентного излучения. Он базируется на фундаментальном свойстве люминесценции в ультрафиолетовых лучах многих органических веществ. Молочный жир будет флуоресцировать различными оттенками жёлтого цвета, а растительные жиры – фиолетово-голубым. Этот метод воплощен в таких несложных приборах, как флюориметр, люминоскоп и спектрофлуориметр [59].

Люминесцентный метод анализа нашёл применение в различных областях науки и техники. В сельском хозяйстве и пищевой промышленности люминесценция используется для определения доброкачественных и недоброкачественных продуктов. Анализ осуществляется с помощью визуальных наблюдений и количественного определения компонентов с использованием флуоресценции.

Люминесцентный метод исследования масел и жиров основан на свойстве определённого вида жира люминесцировать в потоке УФ-лучей.

Кусочек пробы масла или жира помещают в кювету, которую переносят в смотровую камеру прибора. Для определения вида масла пользуются таблицей 3.

Таблица 3 – Цвета растительных масел при дневном свете и в УФ излучении

Вид масла	Цвет при дневном свете	Цвет в ультрафиолете
Оливковое	Светло-желтый	Серо-голубой
Кукурузное	Желтый	Голубой
Подсолнечное нерафинированное	Желто-коричневый	Желто-серый
Подсолнечное рафинированное	Бледно-желтый	Серый с розовым оттенком
Рапсовое	Светло-желтый	Молочно-голубой
Пальмовое	Оранжевый	Фиолетовый

Минеральные масла (технические) дают яркую сине-сиреневую люминесценцию, поэтому даже небольшая добавка минерального масла к растительным маслам меняет исходный цвет люминесценции [16,46].

#### 1.4.2 Количественный анализ пальмового масла

Наиболее распространенными методами количественного анализа растительных масел, в том числе и пальмового, являются методы, основанные на определении констант (чисел) молочного жира. Одно из них – Число Рейхарта-Мейселя, которое характеризует содержание в 5 г жира низкомолекулярных водорастворимых летучих жирных кислот (таблица 4).

Таблица 4 – Соотношения метиловых эфиров жирных кислот

Соотношение метиловых эфиров жирных кислот молочного жира	Границы соотношения массовых долей метиловых эфиров жирных кислот в молочном жире
Пальмитиновой (C <sub>16:0</sub> ) к лауриновой (C <sub>12:0</sub> )	5,8 – 14,5
Стеариновой (C <sub>18:0</sub> ) к лауриновой (C <sub>12:0</sub> )	1,9 – 5,9
Олеиновая (C <sub>18:1</sub> ) к миристиновой (C <sub>14:0</sub> )	1,6 – 3,6
Линолевой (C <sub>18:2</sub> ) к миристиновой (C <sub>14:0</sub> )	0,1 – 0,5
Суммы олеиновой и линолевой к сумме лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой	0,4 – 0,7

Молочный жир в отличие от растительных содержит большое количество капроновой и масляной кислот, поэтому значение числа Рейхарта-Мейселя имеет достаточно высокое значение. Оно колеблется в интервале от 20 до 37 и зависит от многих внешних факторов (сезон года, климатическая зона, период лактации, условия содержания и кормления

животных). Значение числа Рейхарта-Мейселя у молочного жира всегда выше, чем у растительного, что позволяет использовать этот показатель для определения фальсификации жировой фазы продуктов.

Метод определения Числа Рейхарта-Мейселя основан на извлечении жира из навески продукта растворителем (этиловым или петролейным эфиром), отгоне растворителя и высушивании жира. Значение Числа Рейхарта-Мейселя для маргарина 0,5-0,6, а для сливочного масла 18-35. Данная методика аттестована и рекомендуется к использованию при производственном контроле масел, спредов и сырных продуктов [15,50].

Еще одна константа, по которой можно определить количественное содержание растительных жиров (в том числе и пальмового) – йодное число. Оно характеризует содержание ненасыщенных жирных кислот в жире и выражается в граммах йода, присоединенного по месту разрыва двойных связей в молекулах жирных кислот (таблица 5).

Таблица 5 – Йодные числа молочных и растительных жиров

Жир	Йодное число, г йода/100 г жира
Молочный	25-46
Растительное масло:	
Подсолнечное	125-136
Соевое	120-140
Рапсовое	84-103
Кокосовое	7-12
Пальмовое	46-58
Пальмоядровое	15-20

Данный метод количественного определения растительных жиров имеет один существенный недостаток, который несколько его обесценивает. Дело в том, что тропические масла (пальмовое и пальмоядровое) имеют довольно близкие значения йодных чисел к молочному жиру. Тем не менее,

эффективность данного метода в идентификации молочного жира может быть повышена, если применять не йодное число, а его соотношение с числом Рейхарта-Мейсля (таблица 6). В этом случае будет учитываться сразу два признака отличия растительных жиров от молочного жира – количество непредельных соединений и содержание водорастворимых летучих жирных кислот [47].

Таблица 6 – Соотношение йодного числа к числу Рейхарта-Мейсля различных видов жиров

Жир	Соотношения йодного числа к числу Рейхарта-Мейсля
Молочный	2,5
Растительное масло:	
Подсолнечное	754,2
Соевое	356,7
Кукурузное	88,1
Рапсовое	509,6
Пальмовое	90,8

Определение йодного числа растительных масел можно провести несколькими способами: метод Кауфмана, метод Гюбля, метод Вийса [49].

### 1.5 Методы анализа глицидиловых эфиров в пальмовом масле

Совместное определение 3-монохлорпропандиола (3-МХПД(3-МСПД)), 2-монохлорпропандиола (2-МХПД(2-МСПД)) и глицидола (Gly) проводится на газовом хроматографе, оснащённом тройным квадрупольным масс-селективным детектором. Хроматографическая колонка заполнена фазой 5%-

фенил-метилполисилоксан, размер колонки – 30м·0,25мм·0,25мкм, унос подвижной фазы – минимальный. Образец масла растворяют в тетрагидрофуране и в полученный раствор добавляют внутренний стандарт (пентадейтерированный двузамещённый эфир 3-МХПД и пентадейтерированный глицидиловый эфир). Сложные эфиры глицидола превращаются в однозамещенные сложные эфиры 3-монобромпропандиол путём добавления подкисленного раствора бромида натрия. После завершения реакции органическую фазу, содержащую 2-МХПД, 3-МХПД и 3-МБПД, отделяют и выпаривают досуха. Далее полученный осадок растворяют в тетрагидрофуране и запускают процесс кислотной переэтерификации с добавлением кислотного спиртового раствора. Выдерживают 16 часов при температуре 40<sup>0</sup>С. Затем смесь нейтрализуют и удаляют метиловые эфиры жирных кислот, образовавшиеся при переэтерификации. Очищенный образец преобразовывают фенилборной кислотой перед анализом на газовом хроматографе.

Количественное определение сложных эфиров 2-МХПД и 3-МХПД основывается на отношении площадей пиков 2-МХПД/2-МХПД-d5 и 3-МХПД/3-МХПД-d5, а глицидолов – на отношении 3-МБПД/3-МБПД-d5 [48].

Разработан метод адсорбционного определения 3-монохлорпропандиола, 2-монохлорпропандиола и глицидола [67]. В основе данного метода лежит адсорбция молекул 3-МХПД, 2-МХПД и глицидола на поверхность твердого адсорбента. В роли адсорбентов могут выступать пористые угли, органические полимеры, углеродные молекулярные сита, гели кремниевой кислоты, кристаллический натрий и золь-гели из оксида кремния.

Адсорбенты для очистки растительных масел должны: характеризоваться высокой активностью, низкой маслоёмкостью, химической инертностью по отношению к маслу; отделяться от масла технически простыми средствами; не влиять на запах и вкус.



Этот метод хорошо подходит для селективной очистки растительных масел. Различают физическую адсорбцию, вызываемую силами межмолекулярного взаимодействия, и химическую (хемосорбцию), при которой молекулы поглощаемого вещества и поверхностного слоя адсорбента вступают в химическую реакцию.

Метод включает в себя добавление адсорбента в раствор растительного масла. Идет перемешивание суспензии мешалкой в течение определенного времени. Данный способ позволяет количественно определить содержание токсических веществ в исследуемом масле, а также качественно очистить масло от них.

Примером реализации данного метода является очистка растительных масел по патенту [58]. Способ включает обработку растительного масла мелкодисперсным адсорбентом с последующим отделением фильтрацией. Адсорбент содержит 35,0-44,5% мас.% диоксида кремния, 0,5-10,0 мас.% соединений алюминия и воду. Масса адсорбента – 0,2-2,0% от массы масла, размер – 0,001-0,015 мм, время обработки – 20-30 минут, температура – 90-120°C. Недостатки данного способа: необходимость проводить адсорбцию под вакуумом, использование адсорбента с частицами малыми по размеру.

К официальным методам анализа глицидиловых эфиров относят газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектором. Все методы от AOCS довольно похожи по реализации методики, но различаются по набору реагентов и условиям проведения. Чистота и выход продуктов также практически идентичны, то есть все 3 метода являются методами-аналогам [62].

Суть данного метода сводится к экстракции метиловых эфиров жирных кислот, а затем и фенилборных производных 2-МХПД, 3-МХПД и глицидола из раствора растительных масел. По завершению экстракции, экстракт вводят в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором. Фенилборные производные получают путем добавления

фенилборной кислоты к раствору с навеской масла. Приготовление реактивов и проведение работы ведут по методике [28,42].

Разработан метод обнаружения 3-МХПД и глицидиловых эфиров с помощью экранного углеродного электрода в растворах растительных масел и жиров [20]. В исследовании в качестве чувствительной платформы для детектирования был разработан экранный углеродный электрод, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками (MWCNT), наночастицами золота (AuNP) и 3-аминофенилборной кислотой (3-APBA). Обнаружение 3-МХПД идет через продукты комплексообразования 3-МХПД и 3-APBA. Датчик настроен на использование потенциометрических методов. Также данным способом можно определить влияние фосфатного буферного раствора на результаты измерений. Достоинства данного метода: простота, быстрота пробоподготовки, высокая скорость отклика датчика, возможность дальнейшей доработки и оптимизации датчика (сенсора) [39].

Также существует прямой анализ глицидиловых эфиров с использованием газожидкостной хроматографии. Этот метод предполагает долгую обработку пробы перед анализом с экстракцией. Этот метод выполняется с использованием ацетонитрила, с последующей очисткой гептаном и нормальной фазой с полярной колонкой [68].

Описан метод разделения глицидиловых эфиров от 3-хлорпропан-1,2-диола и триацилглицеринов с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с последующим детектированием с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Количественная оценка отдельных глицидиловых эфиров была невозможна из-за отсутствия чистых стандартов. Концентрация эфир-связанного глицидиола в различных образцах жиров и масел оценивалась с использованием метода косвенных различий. Глицидиловые эфиры могут быть обнаружены только в рафинированных, но не в неочищенных или нативных жирах и маслах. Самые высокие концентрации были обнаружены в пальмовом масле и жирах на основе пальмового масла. В образце пальмового масла концентрация глицидилового эфира варьировалась

в соответствии с различными параметрами дезодорации, температурой и временем, в то время как концентрация сложного эфира 3-MCPD была относительно постоянной, что указывает на то, что смягчение глицидиловых сложных эфиров, возможно, может быть достигнуто путем оптимизации параметров рафинирования [69].

## **1.6 Люминесцентный анализ органических соединений**

Люминесцентный анализ (флуориметрия) – метод определения концентрации вещества по интенсивности флуоресценции, которая возникает при облучении вещества излучением. Люминесцентный анализ успешно используется и для исследования органических веществ. Флуоресценция органических соединений охватывает интервал спектральной области от 200 до 830 нм [10].

Качественный люминесцентный анализ основан на различии цвета люминесценции, производимой веществами разной химической природы. Количественный анализ в свою очередь основан на более сложных исследованиях, таких как измерение интенсивности люминесценции [3].

Метод флуориметрии в 10-100 раз чувствительнее адсорбционной спектрофотометрии, но люминесцентными свойствами обладают только определённый ряд соединений: ароматические, гетероциклические и карбонильные соединения, аминокислоты, алкалоиды, стероиды и витамины.

Из-за своей высокой чувствительности и экспрессности люминесцентный метод практически не имеет конкурентов в области анализа органических веществ [5].

Не все органические вещества могут давать тонкоструйные спектры люминесценции, поэтому часто и до сих пор наблюдают лишь широкие полосы люминесценции. Как известно, интенсивность люминесценции в

определенных пределах пропорциональна содержанию люминесцирующей примеси. Так, по собственной люминесценции проводят определение содержания нефтяных и каменноугольных масел, нафтеновых кислот, а также ряда других фракций нефти и битума, что очень важно в поисках нефти [4]. Люминесцентные свойства многих органических веществ хорошо представлены в работе [45], которая может служить руководством в области люминесцентного анализа органических веществ.

Некоторые органические вещества дают очень слабую люминесценцию. В этом случае применяют косвенные методы люминесцентного анализа, использующие тушение органическими веществами люминесценции вводимого реагента. Таким способом можно определять примеси некоторых простых алифатических соединений в водных растворах.

Для получения дискретных спектров органических ароматических молекул необходимо вводить их в кристаллическую, обычно органическую матрицу. Такую систему, состоящую из замороженного кристалла-растворителя и излучающей молекулы, по аналогии с неорганическим кристаллофосфором, можно считать органическим кристаллофосфором. В том и в другом случае используют кристаллическую основу-матрицу и внедрённые в нее активирующие люминесцирующие центры. Главное различие между ними состоит в том, что в органическом кристаллофосфоре силы взаимодействия молекул между собой малы по сравнению с внутримолекулярными силами. Вследствие того, что молекулы примеси могут занимать в матрице различные положения и, следовательно, находиться в окружении различных микрополей, электронные состояния молекул будут различны. Наблюдаемый спектр будет представлять собой совокупность спектров, принадлежащих различным центрам свечения [9].

Связь между структурой и люминесценцией органических соединений долгое время была невыясненной. Долгое время шли попытки связать флуоресцентные свойства с наличием в структуре определённых атомных

групп – люмогенов, но эти попытки не привели к каким-либо положительным результатам. Только спустя десятилетия было установлено, что в соединениях с жесткой (циклической) молекулярной структурой эффективность безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний обычно уменьшена. Число флуоресцирующих соединений среди них значительно больше, чем среди соединений с нежесткой структурой [1,2].

В последние годы достигнуты большие успехи в установлении связи люминесцентных свойств со строением ароматических соединений с гетероатомами. Каша в своей работе [29] указал, что один из основных факторов, определяющих люминесцентные свойства фотоустойчивых молекул, связан с процессом интеркомбинационной конверсии. Он пришел к важному выводу, что отсутствие флуоресценции у молекул с низшим синглетным возбужденным состоянием  $n\pi^*$ -типа обусловлено большой вероятностью интеркомбинационной конверсии из этого состояния [2].

## **Глава 2. Практическое исследование глицидиловых эфиров в пальмовом масле**

### **2.1 Приготовление растворов реагентов и их стандартизация**

В качестве объекта анализа использовались 2 вида пальмового масла: нерафинированное холодного отжима (производство США) и рафинированное техническое пальмовое масло.

Приготовление растворов обоих масел шло по одной и той же схеме. Навеску масла массой 0,08-0,10 г растворяли в мерной колбе на 100,0 мл в 50,0 мл этилового спирта. После растворения отфильтровывали через бумажный фильтр. Из фильтрата готовили растворы с меньшей концентрацией разбавлением исходного раствора. Использование только фильтрата обусловлено свойствами глицидиловых эфиров хорошо растворяться в воде и этиловом спирте.

Для приготовления буферных растворов использовали 1М уксусную кислоту и концентрированный аммиак. К 200 мл 1М раствора уксусной кислоты по каплям добавляем концентрированный аммиак до появления окраски лакмусовой бумаги определенного цвета. Проверку кислотности проводили на рН-метре ЭКСПЕРТ-рН с комбинированным электродом. В конечном итоге были получены буферные растворы с рН=1; 2; 4; 5; 7; 9; 10; 12; 14.

Спектры эмиссии флуоресценции снимали на спектрофлуориметре RF-5301 PC «SHIMADZU».

Навески веществ взвешивали на аналитических весах VIBRA HTR – 120CE.

Встряхивание сорбента с раствором проводили на универсальном встряхивателе WU-4.

## 2.2 Изучение люминесцентных свойств нерафинированного пальмового масла

Натуральное нерафинированное пальмовое масло содержит в большом количестве каротиноиды, которые представляют собой производные изопрена, классифицирующие на две подгруппы: каротины – углеводородные производные изопрена ( $\zeta$ -каротин, нейроспорин, ликопин,  $\beta$ -каротин,  $\gamma$ -каротин,  $\delta$ -каротин,  $\alpha$ -каротин и др.) и ксантофиллы – кислородсодержащие производные каротинов (лютеин, зеаксантин, астаксантин и др.). Они имеют изопреноидную структуру, т.е. имеют переменное число сопряженных двойных связей (рисунок 2).

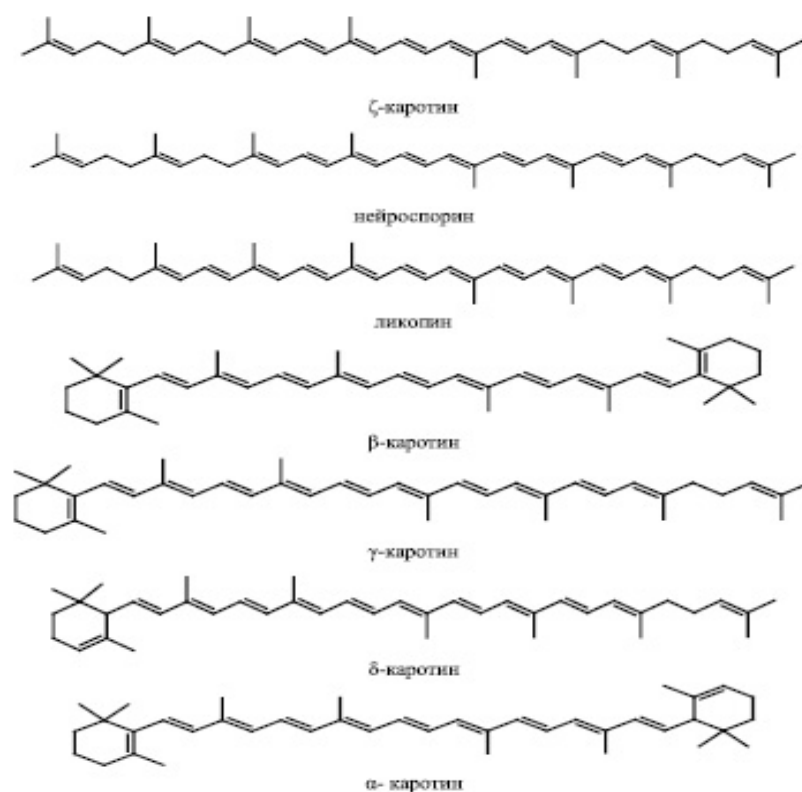


Рисунок 2 – Структура некоторых каротиноидов

Наличие в составе пальмового масла значительного количества каротиноидов (нейроспорин, ликопин, каротины), содержащие полиеновую

цепь не менее чем из семи двойных связей позволяет предположить их способность к флуоресценции.

В связи с этим были изучены спектры эмиссии флуоресценции пальмового масла в интервале длин волн 220-750 нм. Спектры эмиссии снимали с использованием ксеноновой лампы в качестве источника возбуждения (ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High)).

Установлено, что спектр флуоресценции нерафинированного пальмового масла (рисунок 3) представляет собой широкую полосу с  $\lambda_{\max}=399$  нм ( $\lambda_{\text{возб}}=352$  нм), интенсивность люминесценции равна 97,15 (рисунок 3). Анализируя литературные источники можно предположить, что положение максимумов люминесценции указывает на то, что свечение вероятно вызвано  $\alpha$ -каротином ( $\lambda_{\max} = 377$  и 399 нм). Сравнение электронных спектров анализируемых соединений позволяет прийти к заключению о том, что чем длиннее система сопряженных связей, тем сильнее bathochromное смещение максимумов поглощения. При этом результаты, полученные многими исследователями, позволяют предположить, что за максимумы поглощения каротиноидных извлечений из природных объектов [3, 9, 18, 21], возможно, ответственно не индивидуальное соединение, а сумма каротиноидов, что скорее всего наблюдается и в случае данных флуориметрического анализа пальмового масла.



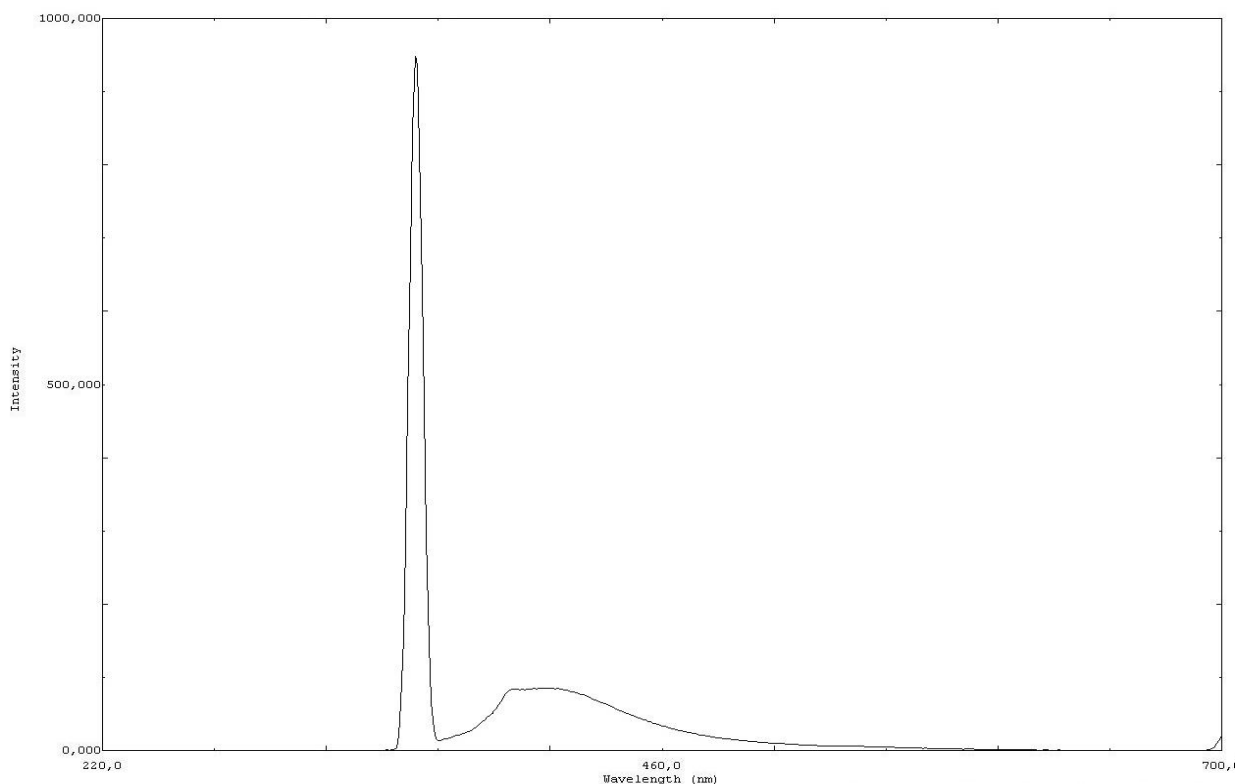


Рисунок 3 – Спектр возбуждения и эмиссии флуоресценции нерафинированного пальмового масла в диапазоне 220-700 нм ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л;  $\lambda_{\text{возб}} = 352\text{нм}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 399$  нм; ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High))

Доказано, что на положение и интенсивность спектров поглощения каротиноидов значительное влияние будет оказывать рН раствора. Поэтому следующим этапом исследования было изучение зависимости спектров флуоресценции нерафинированного пальмового масла при различных значениях рН.

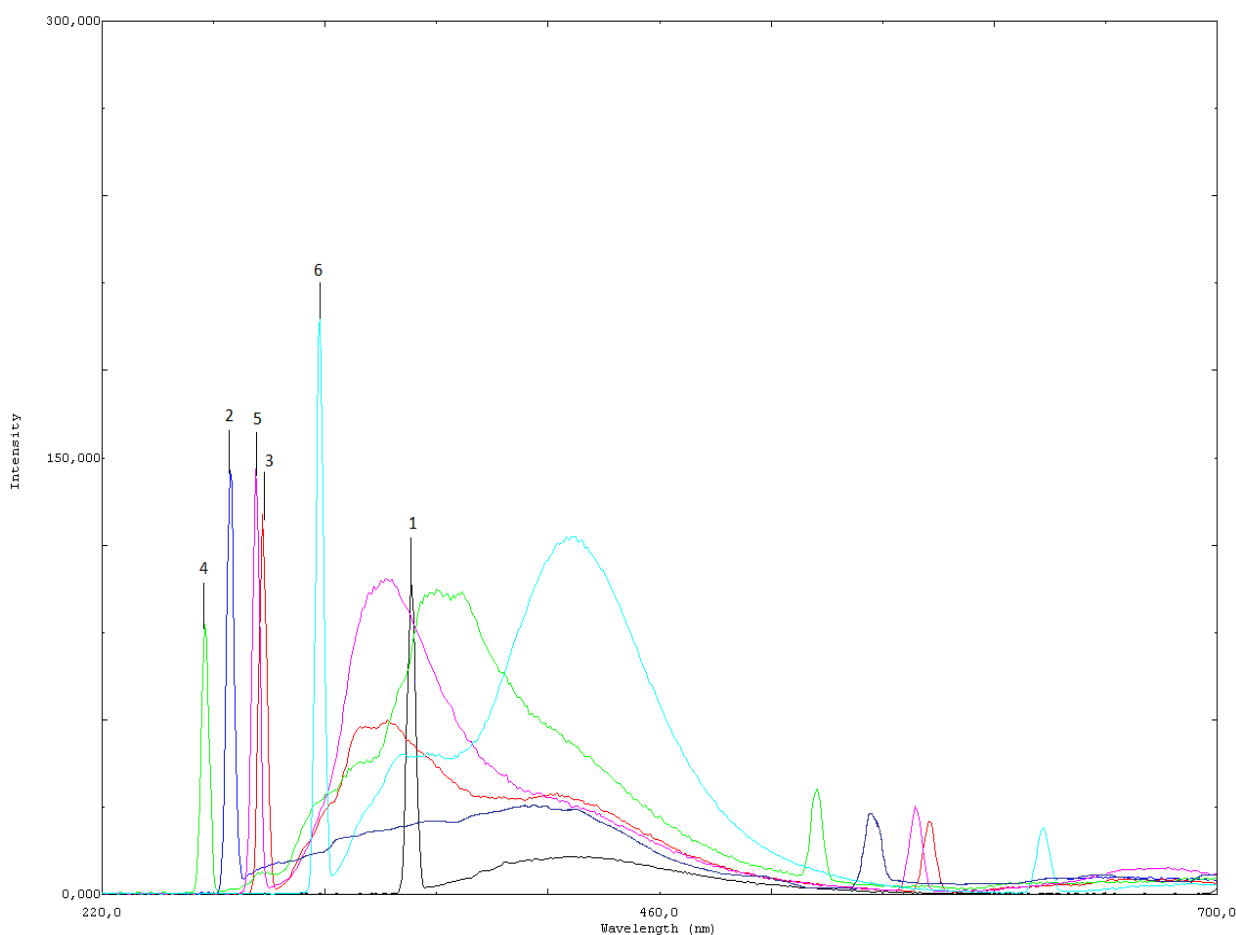


Рисунок 4 – Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции нерафинированного пальмового масла ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л) в зависимости от различных значений pH: 1 – pH 2 ( $\lambda_{\text{возб}} = 352$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 412$  нм); 2 – pH 4 ( $\lambda_{\text{возб}} = 274$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 409$  нм); 3 – pH 5 ( $\lambda_{\text{возб}} = 288$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 335$  нм); 4 – pH 7 ( $\lambda_{\text{возб}} = 263$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 362$  нм); 5 – pH 9 ( $\lambda_{\text{возб}} = 285$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 335$  нм); 6 – pH 10 ( $\lambda_{\text{возб}} = 316$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 414$  нм); ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High)

Из анализа (рисунок 4) спектров возбуждения и эмиссии флуоресценции можно сделать вывод, что в кислой среде люминесценция, вызванная каротиноидами значительно уменьшается (таблица 7). Это подтверждается литературными данными, в которых указано, что при контакте с кислотами каротиноиды крайне нестабильны. Это вызывает реакции циклизации или изомеризации, что сказывается на положении спектров возбуждения и люминесценции.

Установлено также, что в щелочной среде характер спектров значительно меняется: наблюдается гипсохромный сдвиг как спектров

возбуждения, так и спектров флуоресценции, при этом интенсивность люминесценции значительно повышается (до 122). На основе представленных результатов можно предположить, что в щелочной среде люминесценция пальмового масла вызвана не каратиноидами, а производным токола (витамином E), растворы которых интенсивно флуоресцируют с максимумом возбуждения 295 нм и излучения 320-340 нм [74]. Таким образом, варьированием рН возможно селективное флуориметрическое определение состава пальмового масла (рисунок 5).

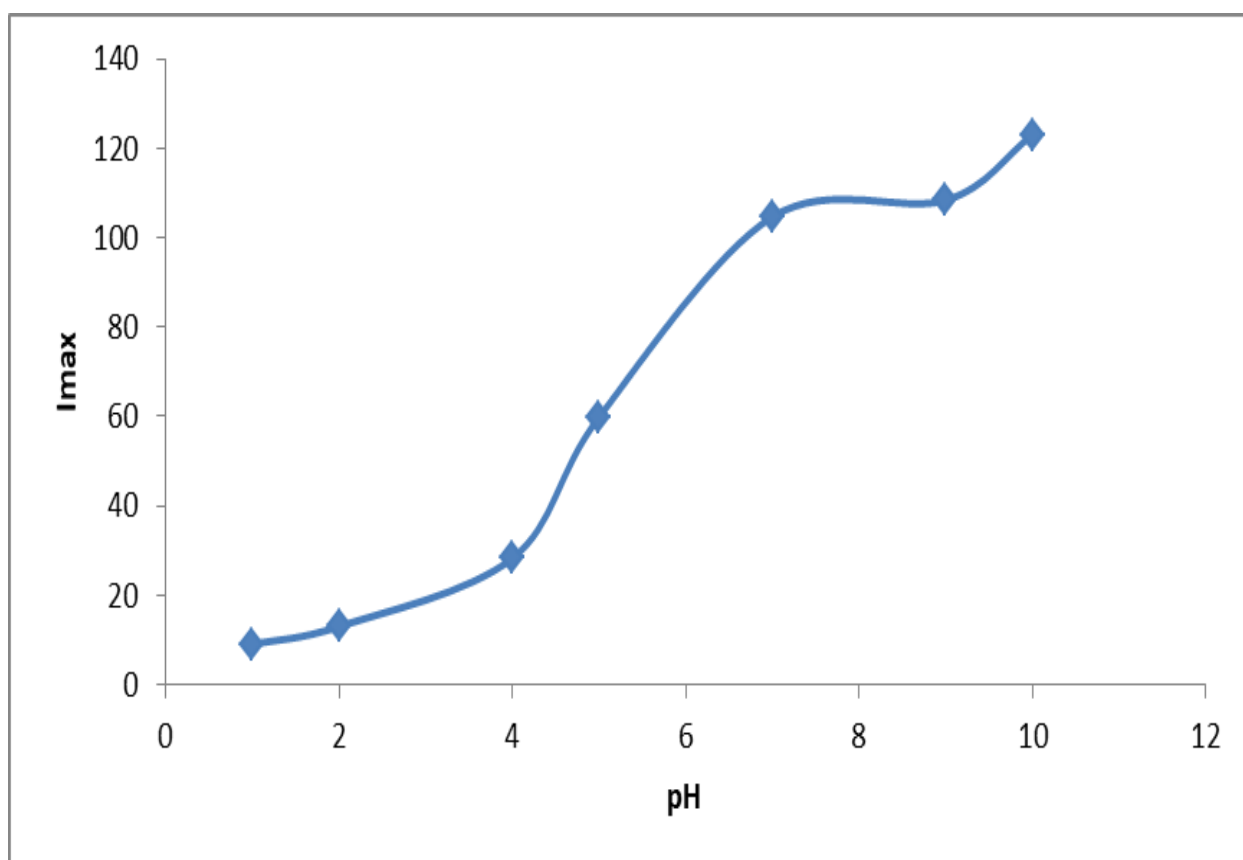


Рисунок 5 – График зависимости интенсивности флуоресценции от рН для нерафинированного пальмового масла ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л; ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High))

Таблица 7 – Люминесцентные характеристики нерафинированного пальмового масла

рН	Интенсивность люминесценции	Площадь пика	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм
2	13,07	462,57	352	412
4	28,31	568,26	274	409
5	59,88	486,55	288	335
7	104,68	377,67	263	362
9	108,38	575,10	285	335
10	122,96	769,42	316	414

Исследована зависимость интенсивности флуоресценции нерафинированного пальмового масла в зависимости от концентрации масла в этиловом спирте (г/л). Установлено, что функциональная зависимость интенсивности от концентраций наблюдается в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  г/л. При концентрациях выше  $10^{-3}$  происходит концентрационное гашение, вызванное безызлучательной потерей энергии возбужденными частицами. При концентрациях ниже чем  $10^{-7}$  г/л интенсивность значительно снижается, раствор практически перестаёт люминесцировать (уравнение градуировочного графика:  $y = -16,499x + 111,01$ ).

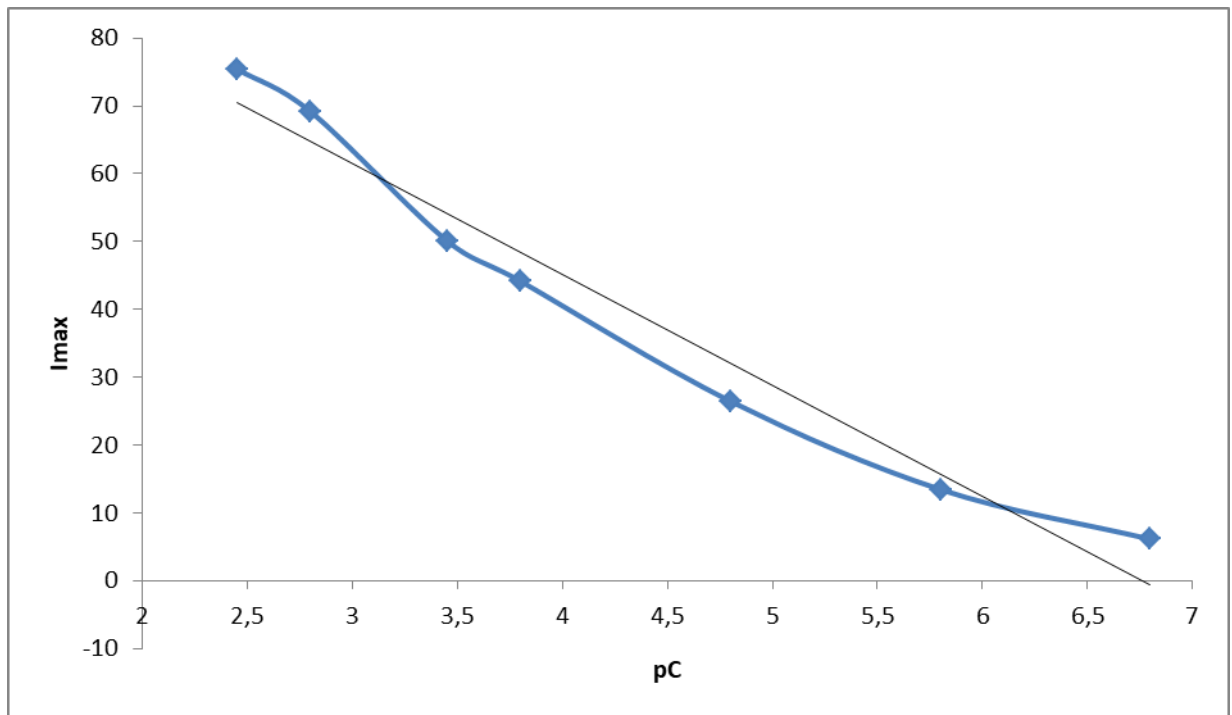


Рисунок 6 – Градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции от  $pC$  для нерафинированного пальмового масла ( $\lambda_{\text{возб}} = 285$  нм;  $\lambda_{\text{люм}} = 335$  нм;  $pH = 9$ ; ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High))

Таким образом, даже если учитывать, что флуоресценция вызвана суммой каротиноидов, наблюдается градуировочная зависимость интенсивность флуоресценции от концентрации нерафинированного пальмового масла.

### 2.3 Изучение люминесцентных свойств рафинированного технического пальмового масла

Масло пальмовых плодов – это сложная смесь из жирных кислот и эфиров глицерина. Ввиду того, что каждая из составляющих отличается собственными физическими и химическими свойствами, масло образуется из нескольких фракций. Жидкая меняет агрегатное состояние при  $+19 - +24^{\circ}\text{C}$  и

называется олеином (растворяется в этаноле, но не растворяется в воде). Твёрдую называют стеарином, и она переходит в жидкую форму при +47°-+54°С. Существуют также средняя фракция и суперолеин, нерастворимые в спирте [73].

Рафинация растительных масел под воздействием высоких температур приводит к возникновению глицидиловых эфиров, хорошо растворимых в воде и этиловом спирте. Обычные пищевые жиры относятся к триглицеридам. Однако под воздействием фермента липазы триглицериды могут расщепляться на ди-, моноглицериды и свободные жирные кислоты. Чем глубже заходит данный процесс, тем больше в жировом продукте ди-, моноглицеридов и свободных жирных кислот, и тем меньше полноценных триглицеридов. При этом качество жирового продукта уменьшается, и увеличивается содержание в нём различных веществ, способных при изменении условий внешней среды (температура, давление, солнечный свет, изменение газового состава окружающей среды и т.д.) образовывать различные токсические продукты. Масло масличной пальмы имеет самое высокое по сравнению со всеми иными растительными жирами содержание свободных жирных кислот и моно и диглицеридов, что в дальнейшем ведёт к повышенной концентрации в них глицидола.

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что в пальмовом масле могут содержаться глицидиловые эфиры 5-7 насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (рисунки 7-13):

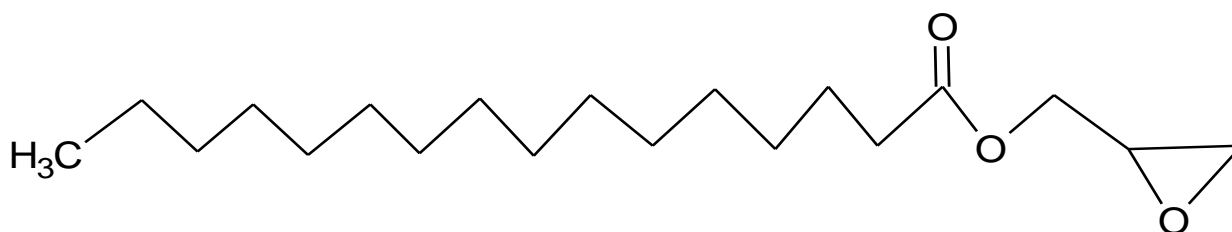


Рисунок 7 – Глицидиловый эфир пальмитиновой кислоты



Рисунок 8 - Глицидиловый эфир олеиновой кислоты

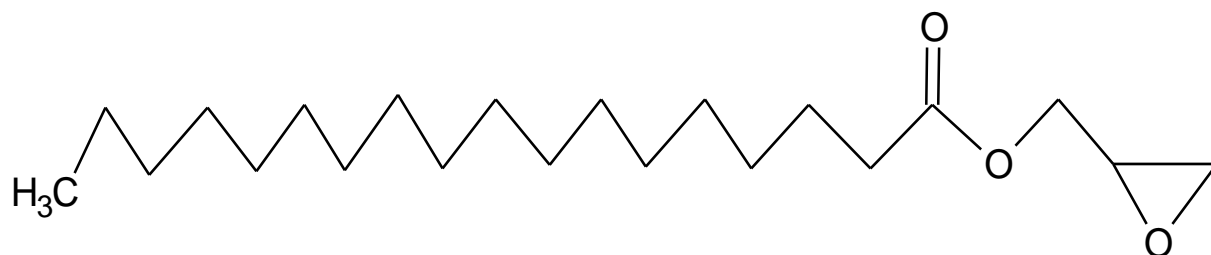


Рисунок 9 - Глицидиловый эфир стеариновой кислоты

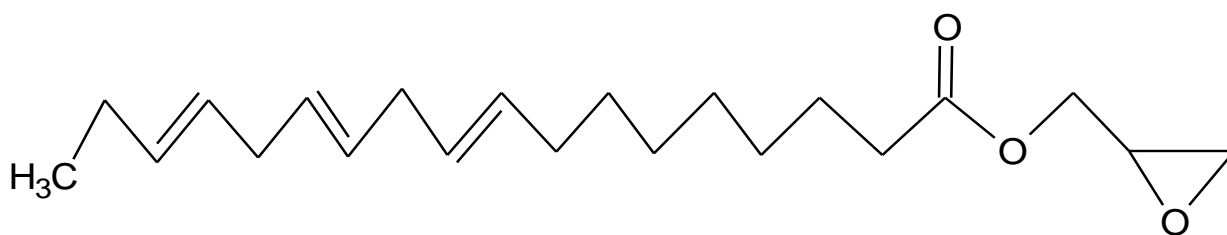


Рисунок 10 - Глицидиловый эфир линоленовой кислоты

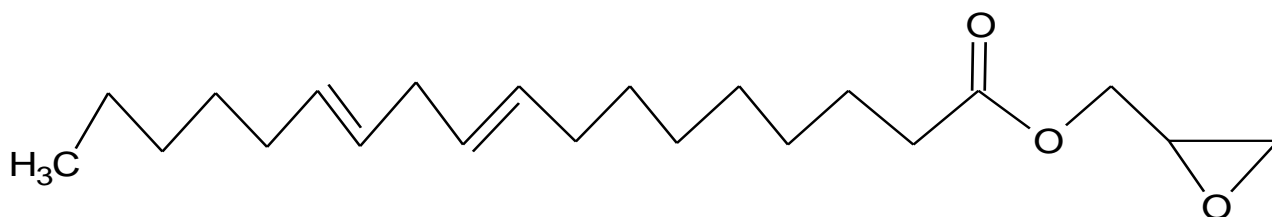


Рисунок 11 - Глицидиловый эфир линолевой кислоты

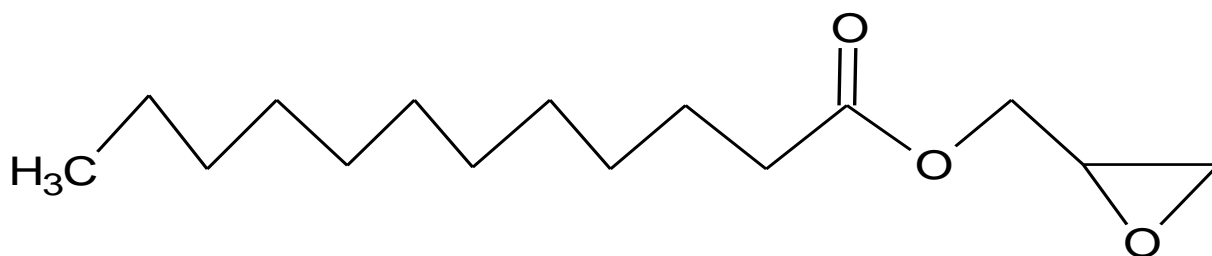


Рисунок 12 - Глицидиловый эфир лауриновой кислоты

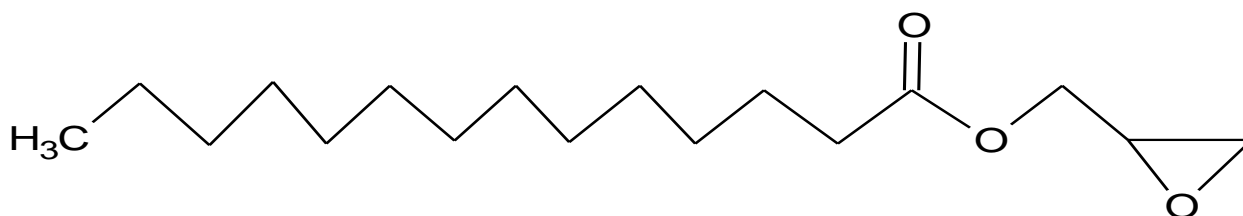


Рисунок 13 - Глицидиловый эфир миристиновой кислоты

На рисунке 14 представлен спектр возбуждения и эмиссии флуоресценции рафинированного технического пальмового масла. Установлено, что длина волны возбуждения наблюдается в более коротковолновой области, где каротиноиды уже не поглощают, а положение максимума флуоресценции при 413 нм говорит о том, что производные витамина Е также не отвечают за люминесценцию. При этом из анализа литературы выявлено, что поглощение глицидиловых эфиров 5-7 жирных кислот происходит при длине волны 310 нм [69], поэтому спектр люминесценции раствора с максимумом при 413 нм (длина волны возбуждения 312 нм) позволила нам сделать вывод, что полученный спектр флуоресценции характерен именно для глицидиловых эфиров жирных кислот (рисунок 14). При этом можно предположить, что вероятно спектр принадлежит пяти или семи глицидиловым эфирам доминирующих жирных кислот (пальмитиновой, линоленовой, линолевой, олеиновой, стеариновой, лауриновой и миристиновой кислот).



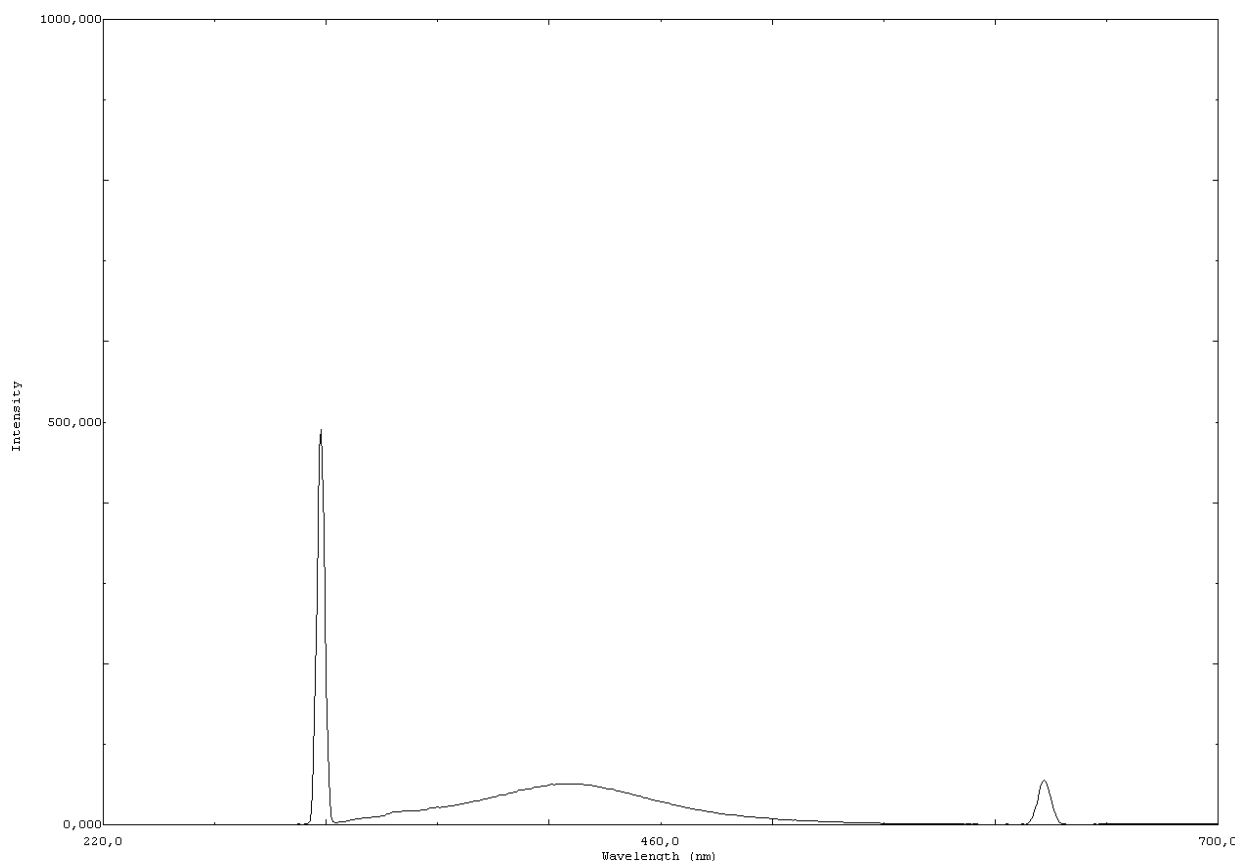


Рисунок 14 – Спектр возбуждения и эмиссии флуоресценции рафинированного технического пальмового масла в диапазоне 220-700 нм ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л;  $\lambda_{\max 1} = 413$  нм;  $\lambda_{\max 2} = 623$  нм;  $\lambda_{\text{возб}} = 312$  нм; ширина щели 3; чувствительность – высокая)

Изучено влияние рН на положение и интенсивность спектров поглощения глицидиловых эфиров рафинированного технического пальмового масла (рисунок 15). По приведенным спектрам поглощения видно, что максимальное значение интенсивности рафинированного технического пальмового масла наблюдается в щелочной среде. В кислой среде интенсивность флуоресценции значительно уменьшается, наблюдается гипсохромный сдвиг и переход в коротковолновую область спектра, что видимо связано с тем, что люминесценция связана с производными токола (витамином Е), растворы которых интенсивно флуоресцируют с максимумом возбуждения 295 нм и изучения 320-340 нм.

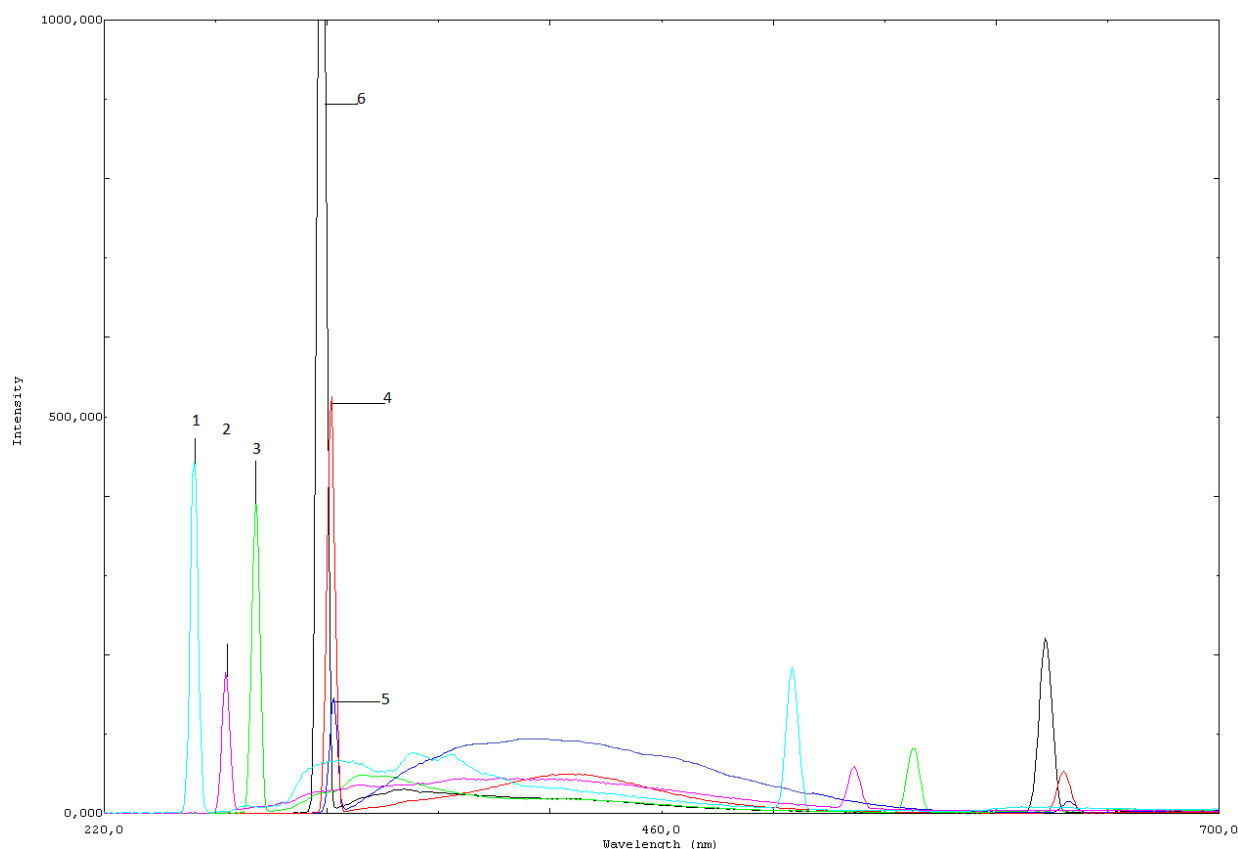


Рисунок 15 – Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции рафинированного технического пальмового масла ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л) в зависимости от различных значений рН: 1 – рН 2 ( $\lambda_{\text{возб}} = 257$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 326$  нм); 2 – рН 4 ( $\lambda_{\text{возб}} = 271$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 328$  нм); 3 – рН 5 ( $\lambda_{\text{возб}} = 284$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 320$  нм); 4 – рН 7 ( $\lambda_{\text{возб}} = 316$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 418$  нм); 5 – рН 9 ( $\lambda_{\text{возб}} = 317$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 416$  нм); 6 – рН 10 ( $\lambda_{\text{возб}} = 312$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 322$  нм); ширина щели возбуждения и эмиссии равна 3, чувствительность – высокая(High)

Таблица 8 - Люминесцентные характеристики рафинированного технического пальмового масла

рН	Интенсивность люминесценции	Площадь пика	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм
2	26,06	1870,31	257	326
4	36,10	685,07	271	328
5	48,56	1636,55	284	320
7	53,79	2184,21	316	418
9	96,51	564,36	317	416
10	30,32	5585,20	312	322

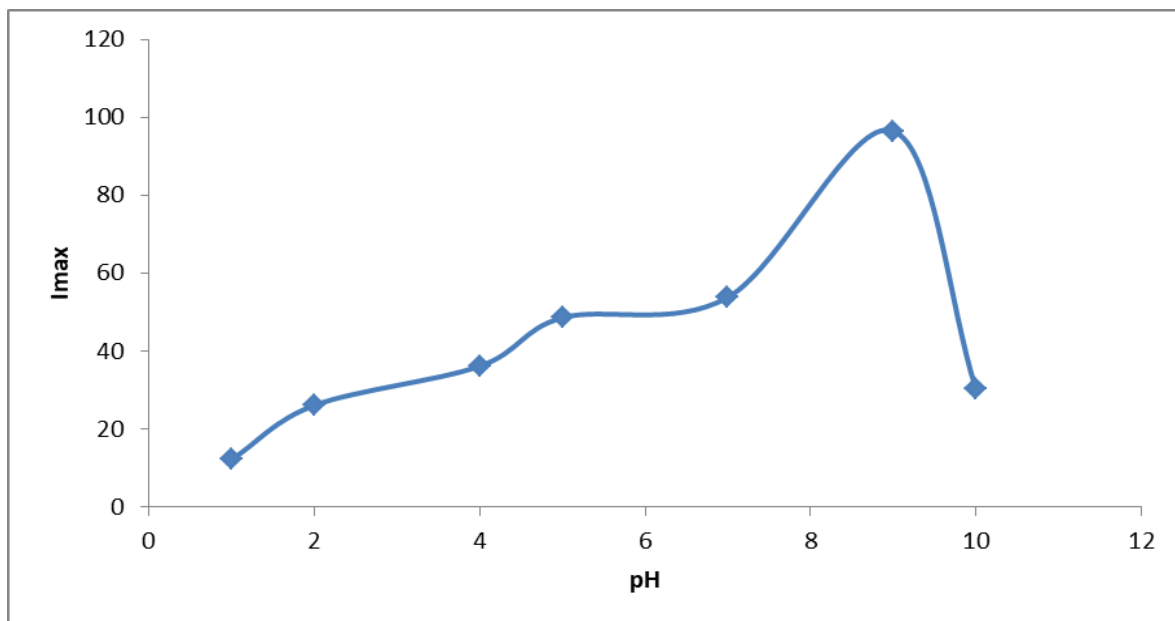


Рисунок 16 – График зависимости интенсивности от pH для рафинированного технического пальмового масла ( $C = 1,6 \cdot 10^{-3}$  г/л; ширина щели 3; чувствительность – высокая)

Исходя из представленных данных (рисунки 15-16, таблица 8), для дальнейших исследований флуоресцентных характеристик технического пальмового масла необходимо создавать щелочную среду с pH 9.

Для разработки количественного определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле было целесообразно исследовать зависимость интенсивности флуоресценции рафинированного масла в зависимости от концентрации его в этиловом спирте (г/л).

Установлено, что функциональная зависимость интенсивности флуоресценции от концентраций (рисунок 17) наблюдается в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  г/л. При концентрациях выше  $10^{-3}$  происходит концентрационное гашение, вызванное безызлучательной потерей энергии возбужденными частицами. При концентрациях ниже, чем  $10^{-7}$  интенсивность значительно снижается, раствор практически перестаёт люминесцировать (уравнение градуировочного графика:  $y = -18,415x + 145,5$ ).

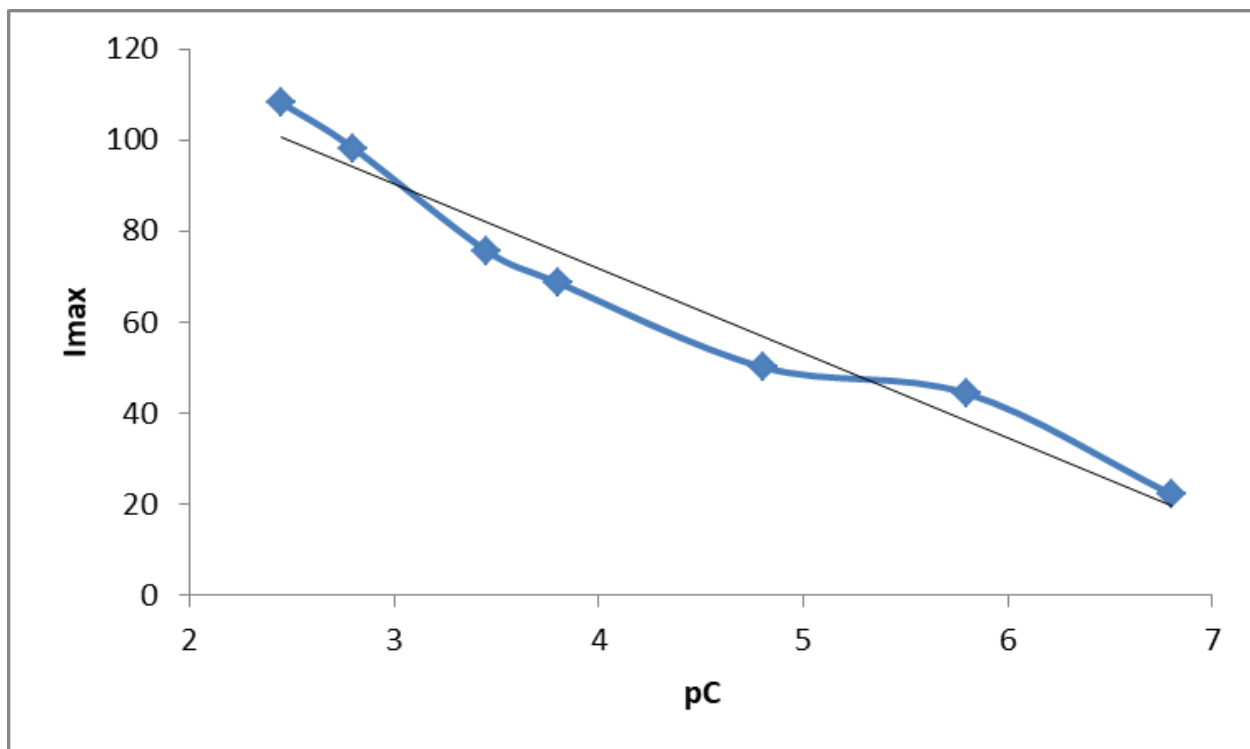


Рисунок 17 – Градуировочный график зависимости интенсивности от рС для рафинированного технического пальмового масла ( $\lambda_{\text{возб}} = 317$  нм;  $\lambda_{\text{люм}} = 416$  нм; рН 9; ширина щели 3, чувствительность – высокая)

#### 2.4 Сорбционно-флуориметрическое определение глицидиловых эфиров в пальмовом масле

Флуориметрический метод анализа, характеризующийся как один из наиболее чувствительных и селективных, получил достаточно широкое распространение при определении низких концентраций органических и неорганических веществ. Предварительное сорбционное концентрирование и последующее люминесцентное определение веществ в фазе сорбента позволяет устранить мешающее влияние матричных компонентов, повысить селективность определения и снизить относительный предел обнаружения.

В настоящее время сорбционно-флуориметрические методы активно внедряются в практику количественного анализа, так как обладают большой чувствительностью, для большинства определяемых веществ предел обнаружения не превышает 3-10 мкг/мл. В настоящей работе изучена возможность разработки тест-метода анализа на глицидиловые эфиры, основанного на концентрировании сорбцией с последующим определением в фазе сорбента неразрушающим люминесцентным методом. Это позволяет упростить методику определения, сохранить концентрат, а при необходимости определить в нем компонент арбитражным методом.

Процесс сорбции представляет собой поглощение одной средой – жидкостью или твёрдым телом других окружающих сред. Вещество, поглощающее окружающую среду является сорбентом, а вещество которое поглощается – сорбатом. Матрица сорбентов должна характеризоваться механической прочностью частиц, отсутствием собственной окраски и люминесценции.

В качестве сорбентов были изучены следующие носители: Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0,06-0,16 мм, удельная поверхность 270 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 12 нм), аэрогель на основе силикагеля, бумага фильтровальная различных марок, алюминиевая пластинка для хроматографии, канцелярский клей различных марок (таблица 10).

Способ получения аэрогеля:

- 1) Приготовление суспензий разных концентраций (растворитель – 10 мл воды).

Таблица 9 – Данные для приготовления суспензий разных концентраций аэрогеля ( $t_{\text{выд}} = 24$  часа)

№ образца	Массы навесок силикагеля, г	C, г/л
1	0,0023	0,23
2	0,0052	0,52

3	0,0083	0,83
4	0,0132	1,32
5	0,0200	2,00
6	0,0305	3,05
7	0,0508	5,08
8	0,0803	8,03
9	0,1807	18,07

2) Замораживание. В холодильник на 24 часа при -20 °С.

3) Сушка. В сушильном шкафу при 80-90 °С. Полученные тонкие пластины аэрогеля далее подвергали люминесценции.

Изучение люминесцентных свойств носителей различной природы (таблица 9) позволило выбрать для дальнейших исследований силикагель, ввиду отсутствия у него люминесцентного излучения, а также наличия высокой сорбционной емкости и хороших механических свойств.

Также не обладали люминесценцией аэрогели на основе силикагеля, но из-за своей низкой механической прочности их использование было невозможным.

Таблица 10 – Люминесцентные характеристики используемых носителей и связующих

Носитель	Интенсивность люминесценции	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм
Силикагель	Не люминесцирует	-	-
Аэрогель	Не люминесцирует	-	-
Хроматографическая пластина	1000	254	648

Фильтровальная бумага	1000	364	662
Силикат натрия	731	314	414
Клей канцелярский силикатный	825	430	750
Стекло предметное	41,12	310	355

Основными физико-химическими свойствами сорбентов являются следующие параметры сорбции: степень сорбции –  $R, \%$ ;  $pH_{\text{опт}}$ ; сорбционная ёмкость сорбента – СЕС, мкг/г; время и температура сорбции. Эти свойства играют определяющую роль в разработке методики сорбционно-флуориметрического определения глицидиловых эфиров.

Сорбцию проводили в статическом режиме. В серию колб ёмкостью 50 мл помещали навеску сорбента с массой 0,1 г, определённое количество спиртового раствора пальмового масла, такое же количество буферного раствора и встряхивали 60 мин при комнатной температуре на шуттель-машине до установления сорбционного равновесия. После установления равновесия жидкость декантировали, а сорбент высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем раствор и сорбент подвергали люминесценции. По полученным значениям вычисляли степень сорбции и строили графики зависимости (рисунок 18, таблица 11). Степень сорбции вычисляется по формуле:

$$R = \frac{g_n - g_{\phi}}{g_n} \cdot 100\%,$$

где  $g_n$  и  $g_{\phi}$  – масса ГЭ в пробе и фильтрате соответственно, мкг;  $R$  – степень сорбции, %.

Таблица 11 – Данные сорбционного извлечения глицидиловых эфиров из рафинированного технического пальмового масла ( $t_{\text{изв}} = 100$  мин;  $\text{pH} = 9$ )

$C_{\text{исх}}$ (г/л)	$C$ (г/л) в фильтрате	$R$ , %	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$	94,19	312	413
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	95,64	317	416
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	93,12	317	416
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	92,55	317	416
$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	92,05	317	416

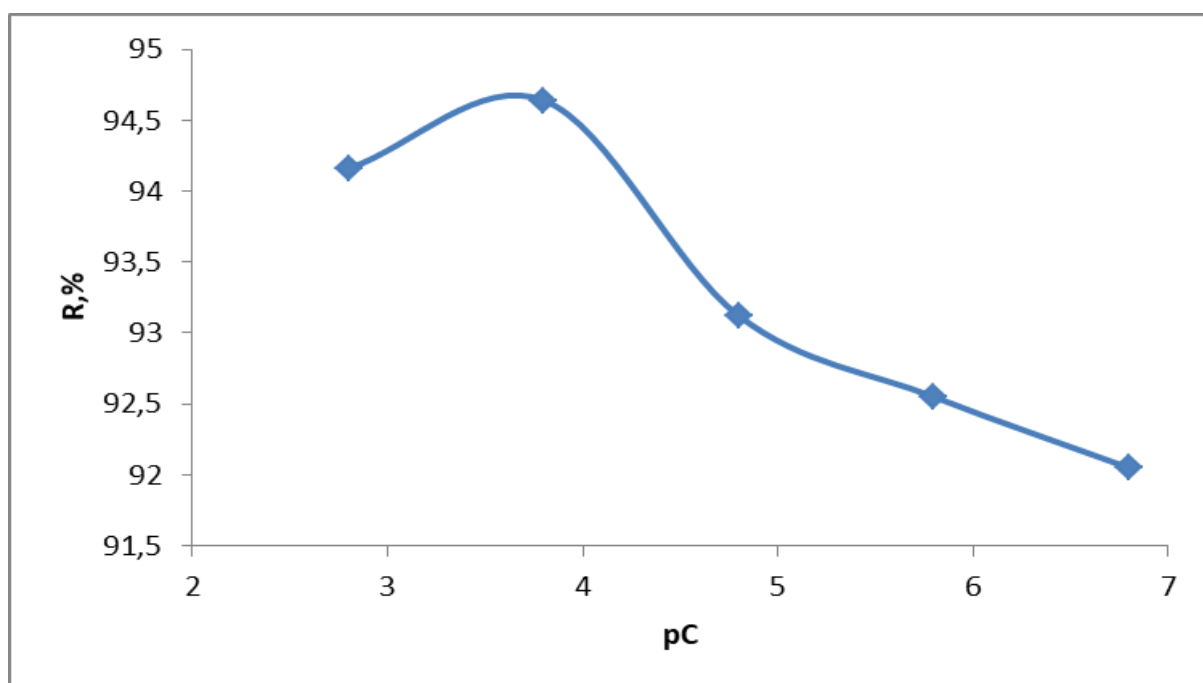


Рисунок 18 - График сорбционного извлечения глицидиловых эфиров из рафинированного технического пальмового масла различной концентрации ( $\text{pH} = 9$ ; ширина щели 3, чувствительность – высокая)

Изучена зависимость степени извлечения от времени контакта фаз. Для этого в колбах на 50 мл готовили серию растворов, содержащих одинаковое количество сорбента (0,1г), буферного раствора (5 мл) и исследуемого



раствора пальмового масла (5 мл) с одной и той же концентрацией. Растворы встряхивали при комнатной температуре в течение 30, 60, 90, 120, 150, 180 мин. Затем все растворы отфильтровывали, сухой остаток высушивали, а фильтрат подвергали люминесценции. По полученным значениям вычисляли степень сорбции и строили графики зависимости степени сорбции от времени контакта сорбции (рисунок 19, таблица 12).

Исходная концентрация пальмового масла во всех растворах была равна  $1,6 \cdot 10^{-5}$  г/л. Остаточную концентрацию в фильтрате определяли по градуировочному графику (рисунок 17).

Таблица 12 – Данные изменения зависимости степени извлечения глицидиловых эфиров с течением времени (рН = 9,  $C_{исх} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  г/л)

t, мин	$C_{ост}$ , г/л	R, %
30	$6,53 \cdot 10^{-6}$	59,2
60	$4,57 \cdot 10^{-6}$	71,4
90	$1,38 \cdot 10^{-6}$	91,4
120	$2,57 \cdot 10^{-7}$	98,4
150	$2,29 \cdot 10^{-7}$	98,55
180	$2,09 \cdot 10^{-7}$	98,7

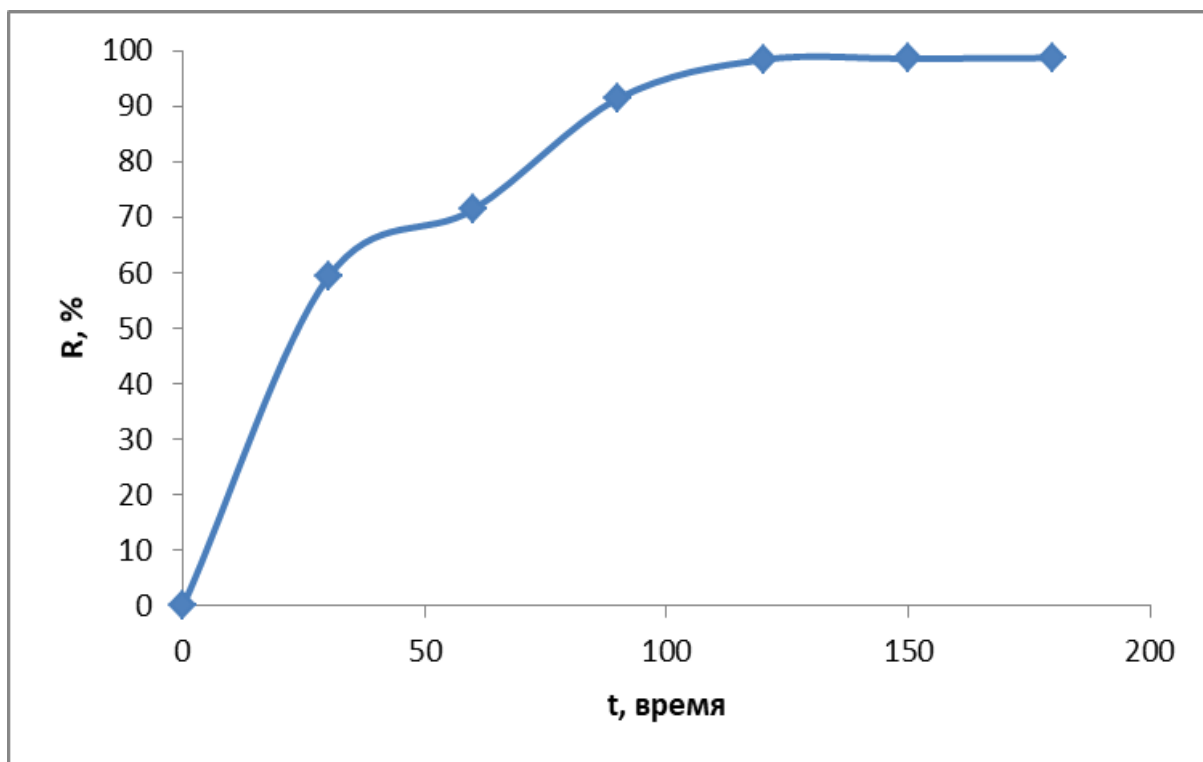


Рисунок 19 – Зависимость степени сорбции от времени контакта фаз  
 ( $C_{исх}=1,6 \cdot 10^{-5}$  г/л; pH = 9;  $\lambda_{возб} = 317$  нм;  $\lambda_{люм} = 416$  нм)

При увеличении времени контакта с поверхностью носителя сорбция постепенно увеличивается. Как видно из приведенной зависимости для максимального извлечения глицидиловых эфиров необходимо примерно 100-120 минут.

При разработке методики сорбционно-флуориметрического определения глицидиловых эфиров необходимо установить зависимость интенсивности флуоресценции глицидиловых эфиров от концентрации в фазе сорбента. Для этого на стеклянную пластину тонким слоем наносили бесцветный силикатный клей, затем высушенный силикагель с адсорбированными глицидиловыми эфирами, устанавливали на спектрофлуориметре оптимальные параметры снятия спектров. Результаты определения представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты флуориметрического определения глицидиловых эфиров в фазе сорбента

$C_{исх}$ (г/л)	$C_{в\ фазе\ сорбента}$ (г/л)
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$
$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$

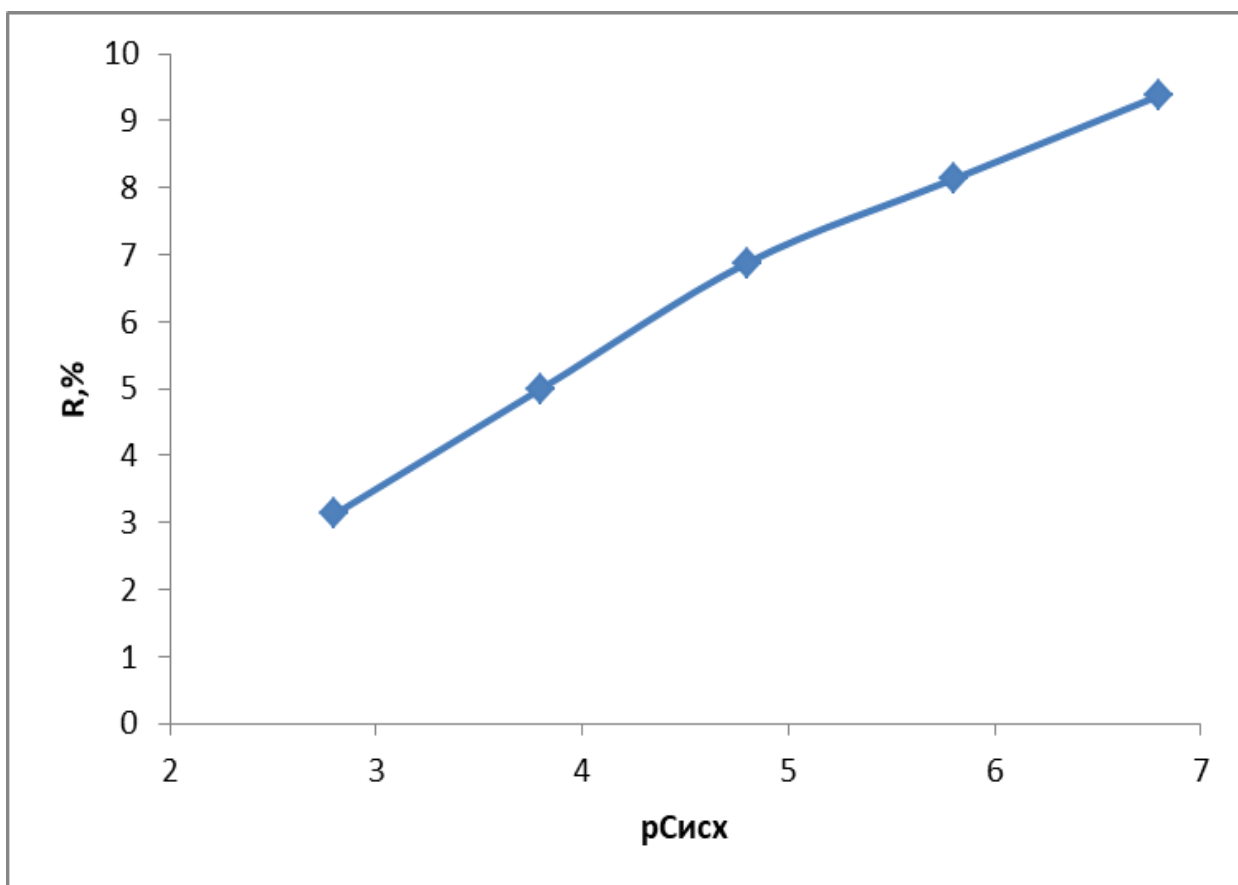


Рисунок 20 – Зависимость сорбции глицидиловых эфиров на силикагеле от концентрации ( $pH = 9$ )

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что сорбционно-флуориметрический метод определения глицидиловых эфиров

можно использовать при тест-определении не только количественного содержания ГЭ в пальмовом масле, но и сделать вывод о наличии этих токсичных соединений в растительном сырье. По сравнительной оценке интенсивности люминесценции пробы с интенсивностью люминесценции стандартных образцов можно возможно определение содержания глицидиловых эфиров в образце пальмового масла.

## Заключение

Глицидиловые эфиры жирных кислот – один из самых мощных промышленных канцерогенов. Глицидиловые эфиры формируются в процессе высокотемпературной обработки (выше 230°C) растительных масел и жиров. При попадании в пищеварительный тракт глицидиловые эфиры расщепляются до свободного глицидола, который содержится во всех рафинированных растительных маслах. В техническом пальмовом масле, который ввозится в Россию в мегаколичествах и используется в пищевых продуктах наряду с пищевым пальмовым маслом, содержится критически опасный уровень глицидиловых эфиров. Поэтому перспективными являются тест-методы для предварительной полуколичественной или количественной оценки присутствия химического компонента в образце, а также для проведения предварительного анализа пальмового масла.

В настоящее время большинство методов, разработанных для количественного определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле, являются различными вариантами высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии. Основная причина этого - высокая селективность, достигнутая в ходе разделения ВЭЖХ. Это позволяет проводить анализ достаточно сложной матрицы растительных масел. Однако используемый в анализе метод требует большого количества токсичных органических растворителей (метанол, толуол, изооктан), что делает использование хроматографических методов неоправданным в некоторых случаях.

Люминесцентный анализ полностью отвечает требованиям экспресс-метода благодаря высокой селективности и скорости определения. Чувствительность люминесцентных методов исключительно велика. Они позволяют обнаружить нанogramмы люминесцирующего вещества, что во много раз превосходит чувствительность химического и абсорбционного методов. Флуоресцентная спектроскопия имеет хороший потенциал в

отношении количественного определения глицидиловых эфиров. Важными преимуществами являются простота определения, низкое потребление реагентов, хорошая чувствительность, а во многих случаях и возможность выполнения аналитической процедуры в виде полуколичественного теста с обнаружением сигнала невооруженным глазом. Таким образом, при возросшем интересе к пальмовому маслу, этот простой и достаточно точный метод приобретают особую актуальность.

Первым этапом работы необходимо было научно обосновать условия количественного определения глицидиловых эфиров. Для этого были изучены люминесцентные характеристики натурального нерафинированного и рафинированного пальмового масла. В связи с этим были изучены спектры эмиссии флуоресценции пальмового масла в интервале длин волн 220-750 нм. Наличие в составе пальмового масла значительного количества каротиноидов (нейроспорин, ликопин, каротины), содержащих полиеновую цепь не менее чем из семи двойных связей позволяет предположить, что полученный спектр флуоресценции с  $\lambda_{\max} = 399$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 352$  нм) обусловлен именно их наличием. Из анализа литературных источников можно сделать вывод, что свечение вероятно вызвано z-каротином ( $\lambda_{\max} = 377$  и 399 нм) в сумме с другими каротиноидами.

Доказано, что на положение и интенсивность спектров люминесценции значительное влияние будет оказывать pH раствора. По приведенным спектрам поглощения видно, что максимальное значение интенсивности флуоресценции наблюдается в щелочной среде. При этом наблюдается гипсохромный сдвиг как спектров возбуждения, так и спектров флуоресценции. На основе представленных результатов и литературных данных можно предположить, что в щелочной среде люминесценция пальмового масла вызвана не каротиноидами, а производным токола (витамином E), растворы которых интенсивно флуоресцируют с максимумом возбуждения 295 нм и излучения 320-340 нм.

Исследование зависимости интенсивности флуоресценции нерафинированного пальмового масла в зависимость от концентрации масла в этиловом спирте (г/л) показало, что функциональная зависимость наблюдается в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  г/л (уравнение градуировочного графика:  $y = -16,499x + 111,01$ ).

Следующим этапом работы было изучение возможности использования флуориметрического анализа для определения глицидиловых эфиров в рафинированном техническом пальмовом масле.

Установлено, что спектр возбуждения и эмиссии флуоресценции наблюдается в более коротковолновой области, где каротиноиды уже не поглощают, а положение максимума флуоресценции при 413 нм говорит о том, что производные витамина Е также не могут отвечать за люминесценцию. При этом из анализа литературы выявлено, что поглощение глицидиловых эфиров 5-7 жирных кислот происходит при длине волны 310 нм [69], поэтому можно предположить, что именно глицидиловые эфиры вызывают люминесценцию раствора с максимумом при 413 нм (длина волны возбуждения 312 нм). Показано, что максимальное значение интенсивности рафинированного технического пальмового масла наблюдается в щелочной среде с рН 9. В кислой среде интенсивность флуоресценции значительно уменьшается, это может быть связано с тем, что за люминесценцию уже отвечают не глицидиловые эфиры, а производные токола (витамина Е).

Установлена функциональная зависимость интенсивности флуоресценции от концентраций рафинированного пальмового масла с линейной зависимостью в диапазоне концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  г/л (уравнение градуировочного графика:  $y = -18,415x + 145,5$ ).

Изучена возможность разработки сорбционно-флуориметрического анализа глицидиловых эфиров, основанного на концентрировании сорбцией с последующим определением в фазе сорбента неразрушающим люминесцентным методом. Изучены люминесцентные свойства носителей различной природы, что позволило выбрать для дальнейших исследований

силикагель, ввиду отсутствия у него люминесцентного излучения, а также наличия высокой сорбционной емкости и хороших механических свойств. Установлено, что сорбционное извлечение глицидиловых эфиров может достигать 95% при времени контакта 100-120 минут, рассчитанное не только по остаточной концентрации ГЭ в фильтрате, но и в фазе сорбента.

Таким образом, флуориметрический метод анализа с предварительным концентрированием можно использовать не только для оценки содержания глицидиловых эфиров в пальмовом масле, но и для количественного определения на стадии предварительных исследований, что позволит разработать дальнейшую стратегию анализа качества пальмового масла.

По результатам работы сделаны следующие краткие выводы:

1. Изучены люминесцентные характеристики нерафинированного и рафинированного пальмового масла.

2. Установлено, что в нерафинированном пальмовом масле люминесценцию вызывает  $\alpha$ -каротин и другие каротиноиды. Изменение характера спектров флуоресценции в щелочной среде вызывает наличие в пальмовом масле производных витамина Е.

3. Изучены спектры флуоресценции технического пальмового масла. Показано, что люминесценцию вызывают глицидиловые эфиры с  $\lambda_{\text{люм}}=413$  нм. Максимальная интенсивность наблюдается при рН 9.

4. Наблюдается линейная функциональная зависимость  $I_{\text{фл}}$  от  $\rho\text{С}$  (глицидиловых эфиров) в диапазоне концентраций  $10^{-4} - 10^{-7}$  г/л ( $y = -18,415x + 145,5$ ).

5. Показана возможность сорбционно-флуориметрического анализа глицидиловых эфиров, основанного на концентрировании сорбцией на силикагеле с последующим определением в фазе сорбента.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М.: Химия. – 1972. – 504 с.
2. Арзамасцев А. П. Фармацевтическая химия : учеб. пособие для вузов / А. П. Арзамасцев. – М.: ГЭОТАР-МЕД. – 2004. – 636 с.
3. Беккер Ю. Спектроскопия: учебник / Ю. Беккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
4. Беликов В. Г. Анализ лекарственных веществ фотометрическими методами. Опыт работы отечественных специалистов // Фармация. – 2000. – Т. 49, № 1. – С. 23-25.
5. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия в 2 ч : учеб. пособие / В. Г. Беликов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МЕДпресс-информ, 2007. – С. 624.
6. Бессонов В.В. Всё, что ни делается, всё к худшему // Масла и жиры. – 2019. – № 5-6. – С. 10.
7. Бессонов В.В. Трансизомеры жирных кислот: риски для здоровья и пути снижения потребления // Вопросы питания. – 2016. – Т. 85, № 3. – С 6-8.
8. Буданина Л.Н. Применение методов термического анализа для идентификации состава эмульсионных жировых продуктов / Л.Н. Буданина, А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 40. – № 1. – С. 103 – 108.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М.: Химия. – 1976. – Т.2. – 480 с.
10. Левшин Л. В. Люминесценция и ее измерения / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
11. Нестерова Е. А. Проблема контаминантов процесса // Отношение отрасли. – 2019. – Выпуск № 5. – С. 217.
12. Никулина А.В. Применение ферментативно-алкалиметрического способа для идентификации сливочного и пальмового масел. / А.В. Никулина, Т.

- И. Парыгина, Т. А. Кучменко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. - №80. – С. 240-244.
13. Никулина А.В. Применение ферментативно-алкалометрического способа для идентификации сливочного и пальмового масел. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. - №80. – С. 240-244.
  14. О'Брайен Р.Д. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р.Д. О'Брайен. - М.: Профессия, 2007. – 167 с.
  15. Охрименко О. В. Анализ и уточнение методики определения числа Рейхарта-Мейссля молочного жира // Молочнохозяйственный вестник. – 2014.
  16. Парамонова Т.Н. Методы оценки качества продовольственных товаров. – М.: Экономика. – 1988. – 19с
  17. Ali M.A.R. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by differential scanning calorimetry // Am. J. Oil Chem. Soc. – 1994. – №71. – P. 299–302.
  18. Ascherio A. Trans fatty acids and coronary heart disease // N. Engl. J. Med. – 1999. – Vol. 340. – P. 1994-1998.
  19. Bangun P. Physicochemical properties of palm stearin and palm mid fraction obtained by dry fractionation // AGRITECH. – 2009. – Vol. 29. – P. 154–158.
  20. Deore B. Saccharide imprinting of poly (aniline boronic acid) in the presence of fluoride. // Analyst. – 2003.
  21. de Roos N.M. Replacement of dietary saturated fatty acids by trans fatty acids lowers serum HDL cholesterol and impairs endothelial function in healthy men and women // Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol. – 2001. – Vol. 21. – P. 1233-1237.
  22. Dorgan J.F. Effects of dietary fat and fiber on plasma and urine androgens and estrogens in men: A controlled feeding study // Am. J. Clin. Nutr. – 1996. – Vol. 64. – P. 850-855.

23. Gibon V. Oil Modification: Solution of Problem for 3-MCPD/GE Mitigation // Euro Fed Lipid. – 2017.
24. Harris R. A Survey of Palm Oil and Palm Kernel Extraction Equipment manufactured in Europe, Central and West Africa and Latin America. Final Technical Report on FAO Project // International Coffee Organization. – 1995.
25. Hooper K. Regulation of priority carcinogens and reproductive or developmental toxicants // Am. J. ind. Med. – 1992. – Vol 22. – P. 793–808
26. Jiyeon Chuna. Tocopherol and tocotrienol contents of raw and processed fruits and vegetables in the United States diet // Journal of Food Composition and Analysis – 2006.
27. Khosla P. A supplement on palm oil - why? // J. Am. Coll. Nutr. – 2010. – Vol. 29. – P. 237-239.
28. Kuhlmann J. Analysis MCPD in oil containing food // AOCS. – 2012.
29. Lewis G.N. Phosphorescence in Fluid Media and the Reverse Process of Singlet-Triplet Absorption // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. – 1945. – Vol. 67, № 6. – P. 994—1003.
30. Montoya C. Genetic architecture of palm oil fatty acid composition in cultivated oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) compared to its wild relative *E. oleifera* (H.B.K) cortes // PLoS ONE. –2014. – Vol. 9, N 5.
31. Mozaffarian D. Trans fatty acids and cardiovascular disease // N. Engl. J. Med. – 2006. – Vol. 354. – P. 1601-1613.
32. Mozaffarian D. Trans fatty acids and systemic inflammation in heart failure // Am. J. Clin. Nutr. – 2004. – Vol. 80. – P. 1521-1525.
33. Mozaffarian D. Trans fatty acids: effects on metabolic syndrome, heart disease and diabetes // Department of Epidemiology, Harvard School of Public Health. – 2009.
34. Nagy K. Food Additives and Contaminants // AOCS – 2011. – Vol. 28 – P. 1492-1500.

35. Oguntibeju O.O. Red palm oil: nutritional, physiological and therapeutic roles in improving human wellbeing and quality of life // Br. J. Biomed. Sci. – 2009. – Vol. 66. – P. 216-222.
36. Ong A.S. Palm oil: a healthful and cost-effective dietary component // Food Nutr. Bull. – 2002. – Vol. 23. – P. 11-22.
37. Poku K. Oil Palm Smallholder Development: Processing Technology Mission Report presented on FAO Project // International Coffee Organization. – 1998.
38. Read W.W. Human milk lipids. Changes in fatty acid composition of early colostrum // Am. J. Clin. Nutr. – 1965 Sept. – Vol. 17, N 3. – P. 177-179.
39. Springsteen G. A detailed examination of boronic acid–diol complexation. // Tetrahedron. – 2002.
40. Sundram K. Palm fruit chemistry and nutrition // Asia Pac. J. Clin. Nutr. – 2003. – Vol. 12. – P. 355-362.
41. Tan C.P. Differential Scanning Calorimetric Analysis of Edible Oils: Comparison of and Chemical Composition Thermal Properties // JAOCS. – 2000. – V. 77, № 2. – P. 143-155.
42. Weisshaar R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils // Eur J Lipid Sci Technol. – 2010. – №112. – P. 158–65.
43. Tod A. Collaborative Study of the Oil Stability Index Analysis // JAOCS. – 1993.
44. Zaliha O. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation // Food Chemistry. – 2004. – №86. – P. 245–250.
45. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / под редакцией И. П. Алимарина, В. М. Иванова. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1987. – 208 с.
46. Спектральные методы анализа, используемые в пищевой промышленности: учеб. пособие для студ. вузов / под ред. В. В. Кириллова. – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2006. – 20с.
47. ГОСТ Р ИСО 3961-2010. Жиры и масла животные и растительные. Определение йодного числа. – Введ. 01.01.12. – 2012.

48. ГОСТ Р ИСО 18363-3-2019. Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания сложных эфиров жирных кислот монохлорпропандиолов (МХПД) и глицидола с применением ГХ/МС.
49. ГОСТ 5475-69. Масла растительные. Методы определения йодного числа. – Введ. 01.01.70. – 1970.
50. ГОСТ Р 52100-2003. Методика выполнения измерений массовой доли немолочных жиров в разновидностях коровьего масла (сливочного и топленого) с комбинированной жировой фазой. – Введ. 01.07.04. – 2004.
51. ГОСТ Р 54669-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности. – Введ. 01.01.13. – 2013.
52. GOST R 52971-2008. Maslo toplenoe i zhir molochnyy. Tekhnicheskie usloviya [State Standard R 52971-2008. Melted butter and milk fat. Specifications]. // Moscow, Standartinform Publ. – 2009. – P. 19.
53. CXS 210-1999. Стандарт на поименованные растительные масла. – Введ. 01.01.99. – 1999. – С. 28 – 42.
54. CXC 79-2019. Code of practice for the reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDes) and glycidyl esters (Ges) in refined oils and food products made with refined oils. – Введ. 01.01.19. – 2019. – С. 10.
55. RU2245902C2. Способ адсорбционной очистки растительных масел и саломаса. – Введ. 11. 03. 2003. – 2003.
56. US 3075999. Способ получения глицидиловых эфиров жирных кислот. – Введ. 01.05.90. – 1990.
57. US 3178454. Способ получения глицидиловых эфиров разветвлённых монокарбоновых кислот. – Введ. 20.08.15. – 2015.
58. Пятачков А.А. Способ адсорбционной очистки растительных масел и саломаса. // Патент РФ № 2245902. – 2005. – Бюл. № 4.
59. Аппаратура для люминесцентного анализа. [Электронный ресурс]. – URL: <http://fccland.ru> – (Дата обращения – 1 марта 2020).
60. Глицидиловые эфиры [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.wikipedia.org> – (Дата обращения – 1 марта 2020).

61. Глицидол [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.wikipedia.org>. – (Дата обращения – 1 марта 2020).
62. A Novel Method for The Automatic Sample Preparation and Quantification of 2-MCPD-, 3-MCPD and Glycidylesters in Edible Oils and Fats [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.researchgate.net>. – (Дата обращения – 1 марта 2020).
63. Official Methods of Analysis of AOCS, Cd 12b-92, «Oil Stability Index» [Электронный ресурс]. – URL: [http: // https://www.aocs.org](http://https://www.aocs.org). – (Дата обращения – 1 марта 2020).
64. Palm Oil Production by Country in 1000 MT - Country Rankings [Электронный ресурс]. – URL: [http: // www.indexmundi.com](http://www.indexmundi.com). – (Дата обращения – 1 марта 2020).
65. Liquid fraction and dropping point of palm oils. [Электронный ресурс]. – URL: <http://cn.mt.com> (Дата обращения – 1 марта 2020).
66. RU2515897C2. Способ получения глицидиловых эфиров разветвлённых монокарбоновых кислот. – Введ. 20. 05. 2014. – 2014.
67. RU2059970C1. Способ количественного определения массовой доли жира и жирных кислот в мыльном растворе. – Введ. 10.05.1996. – 1996.
68. Compendium of food additive specifications // FAO JEFCA Monographs. – 2016. – P. 992.
69. Сложный эфир жирной кислоты и глицидола в рафинированных жирах и масле // Lipid Science and Technology. – 2010. – P. 773.